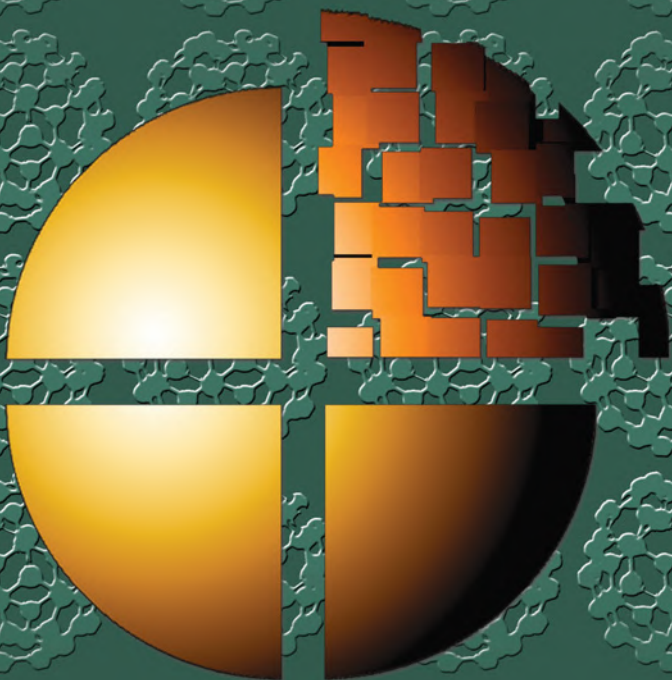


Р. А. Андриевский

НАНОМАТЕРИАЛЫ НА МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ ОСНОВЕ В ЭКСТРЕМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ



Лаборатория
ЗНАНИЙ

Р. А. Андриевский

НАНОМАТЕРИАЛЫ НА МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ ОСНОВЕ В ЭКСТРЕМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ

2-е издание, электронное

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
2020

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. — 2-е изд., электрон. — М. : Лаборатория знаний, 2020. — 105 с. — (Нанотехнологии). — Систем. требования: Adobe Reader XI ; экран 10". — Загл. с титул. экрана. — Текст : электронный.

ISBN 978-5-00101-932-9

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

Деривативное издание на основе печатного аналога: 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.

ISBN 978-5-00101-932-9

© 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; $1 \text{ нм} = 10^{-9} \text{ м}$) 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 находящихся 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 уже. 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 наноматериалов.

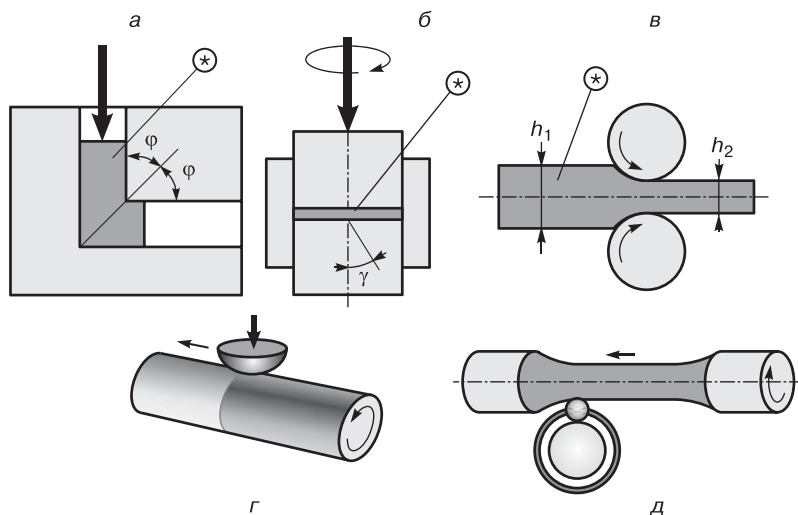


Рис. В.1. Условные схемы некоторых методов ИПД: *а* — равноканальное угловое прессование (РКУП, φ — угол наклона каналов); *б* — кручение при высоких давлениях (КВД, γ — угол поворота пуансона); *в* — многократная пакетная прокатка (МПП, звездочками отмечены образцы в начальном состоянии, h_1 и h_2 —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

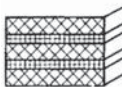

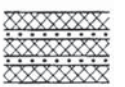



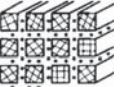
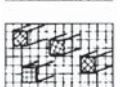



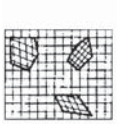
Форма	Однофазный состав	Многофазный состав		
		Статистическое распределение		Матричное распределение
		Идентичные границы	Неидентичные границы	
Пластинчатая				
Столбчатая				
Равноосная				

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, микроэлектроннографию, 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 $d = 50\text{--}100$ нм составляет всего несколько процентов и меняется мало. При $d = 0\text{--}10$ 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

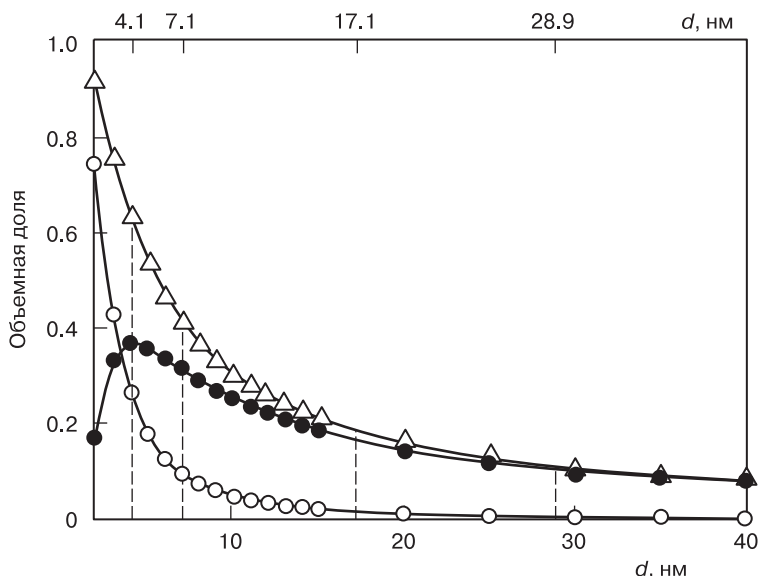


Рис. В.3. Влияние размера зерна на объемную долю поверхностей раздела: ● — МЗГ; ○ — ТС; Δ — суммарная доля МЗГ и ТС

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 $\sim 10^\circ$. 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

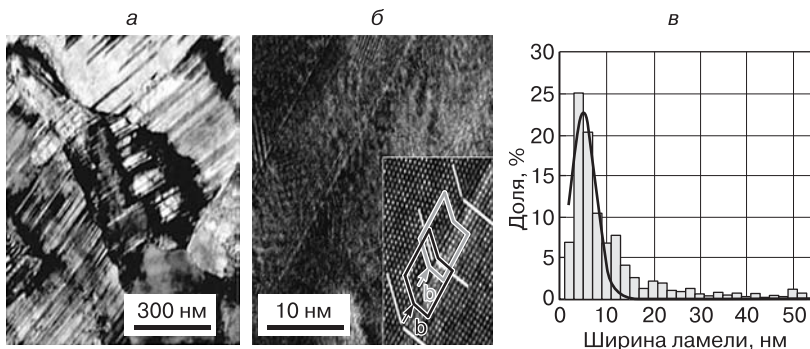


Рис. В.4. ПЭМ (а) и ВРПЭМ (б) поперечные изображения электроосажденной пленки Cu, а также распределение по размерам ширины ламелей (в)

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-

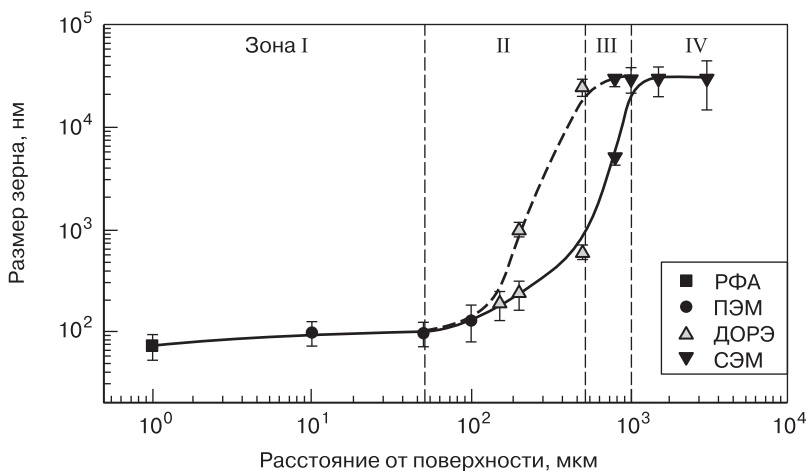


Рис. В.5. Распределение размера зерен по глубине для образца титана, обработанного по схеме, показанной на рис. В.1, д, по данным различных методов исследования (РФА, ПЭМ, ДОРЭ и СЭМ). Данные о размере зерен в поперечном направлении представлены сплошной кривой, в продольном направлении — штриховой кривой

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. $\sim 12\%$ 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.

Дополнительная литература

5. *Misra A., Thilly L.* Structural metals at extremes // *MRS Bull.* — 2010. — V. 35. — P. 965–972.
6. *Коч К., Овидько И., Сил С., Венрек С.* Конструкционные нанокристаллические материалы. Научные основы и приложения / пер. с англ. под ред. *М. Ю. Гуткина.* — М. : ФИЗМАТЛИТ, 2012. — 448 с.
7. *Фортов В. Е.* Лекции по физике экстремальных состояний вещества. — М. : Изд. дом МЭИ, 2013. — 236 с.
8. *Андриевский Р. А.* Наноматериалы для экстремальных условий // *Химия и жизнь.* — 2013. — № 6. — С. 2–5.
9. *Андриевский Р. А., Рагуля А. В.* Наноструктурные материалы : учебное пособие. — М. : Изд. центр «Академия», 2005. — 192 с.
10. *Валиев Р. З., Александров И. В.* Объемные наноструктурные металлические материалы: получение, структура, свойства. — М. : Академкнига, 2007. — 398 с.
11. *Рагуля А. В., Скороход В. В.* Консолидированные наноструктурные материалы. — Киев : Наукова Думка, 2007. — 374 с.
12. *Алымов М. И.* Порошковая металлургия нанокристаллических материалов. — М. : Наука, 2007. — 169 с.
13. *Гусев А. И.* Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. — М. : ФИЗМАТЛИТ, 2009. — 416 с.
14. *Рыжонков Д. И., Левина В. В., Дзидзигури Э. Л.* Наноматериалы : учебное пособие. — М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2010. — 365 с.
15. Наноструктурные покрытия / под ред. *А. Кавалейро и Д. де Хоссона* ; пер. с англ. под ред. *Р. А. Андреевского.* — М. : Техносфера, 2011. — 752 с.
16. *Головин Ю. И.* Основы нанотехнологий. — М. : Машиностроение, 2012. — 656 с.
17. *Глезер А. М., Пермякова И. Е.* Нанокристаллы, закаленные из расплава. — М. : ФИЗМАТЛИТ, 2012. — 360 с.
18. *Глезер А. М., Шурыгина И. А.* Аморфно-нанокристаллические сплавы. — М. : ФИЗМАТЛИТ, 2013. — 450 с.
19. *Хасанов О. Л., Двилис Э. С., Бикбаева З. Г.* Методы компактирования и консолидации наноструктурных материалов и изделий : учебное пособие. — М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2013. — 269 с.
20. *Estrin Y., Vinogradov A.* Extreme grain refinement by severe plastic deformation: a wealth of challenging science // *Acta Mater.* — 2013. — V. 61. — P. 782–817.
21. *Иванов М. Б. и др.* Исследование структурно-фазового состояния медицинских титановых сплавов методами аналитической электронной микроскопии // *Завод. лабор.* — 2012. — Т. 78. — № 1. — С. 43–54.

22. Сигов А. А. Методы получения и исследования наноматериалов и наноструктур. Лабораторный практикум по нанотехнологиям : учебное пособие. — М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2013. — 184 с.
23. Lu L. *et al.* Revealing the maximum strength in nanotwinned copper // Science. — 2009. — V. 323. — P. 607–610.
24. Wang Q. *et al.* Gradient nano microstructure and its formation in pure titanium produced by surface rolling treatment // J. Mater. Res. — 2014. — V. 29. — P. 569–577.
25. Штремель М. А. Прочность сплавов. Часть I. Дефекты решетки : учебник для вузов. — М. : Изд-во МИСИС, 1999. — 384 с.
26. Штремель М. А. Прочность сплавов. Часть II. Деформация : учебник для вузов. — М. : Изд-во МИСИС, 1997. — 527 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 зернограницной 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

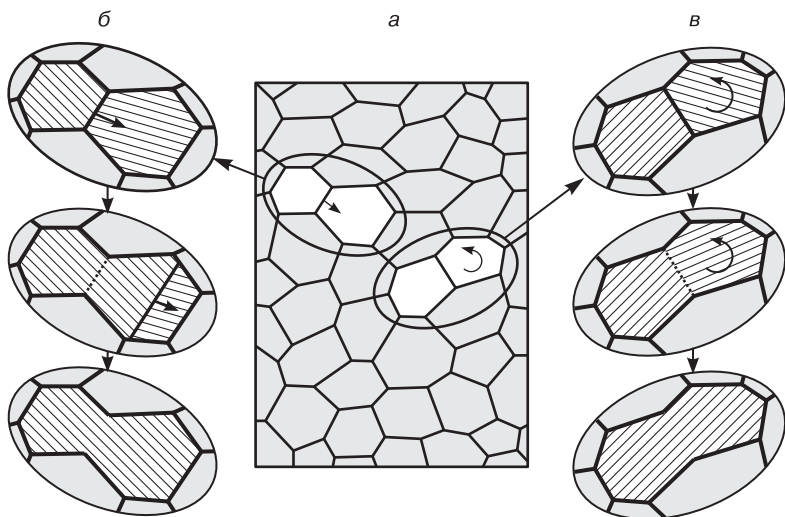


Рис. I.1. Механизмы роста зерен: начальное состояние (а); миграция и слияние (б); ротация и слияние (в)

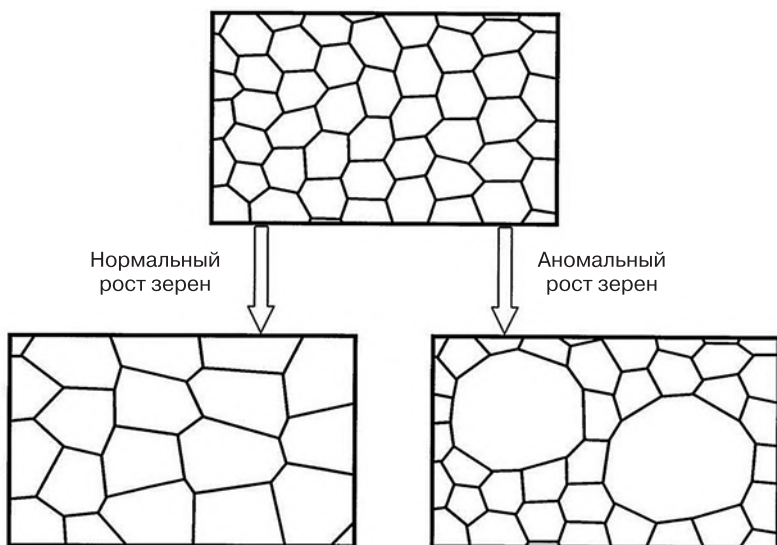


Рис. I.2. Схемы нормального и аномального роста зерен

своих мелких соседей (рис. 1.2), 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.

1.2. Теоретические подходы и моделирование

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

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

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:

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

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 [1.2]. Так, показано, например, что влияние тройных стыков и четверных точек на скорость перемещения границы может быть описано следующим выражением:

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

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/м²) 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 А + В (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 °С (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

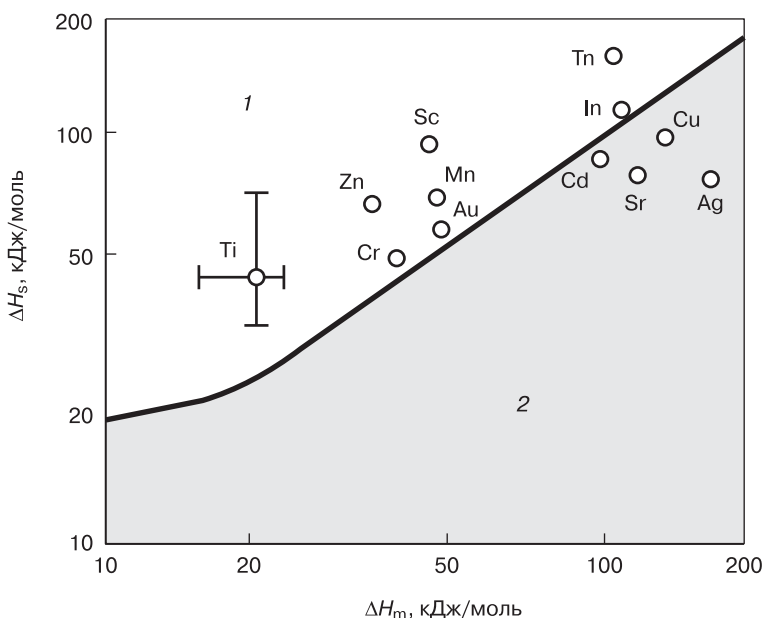


Рис. I.3. Карта стабильности сплавов W при 1100 °C: 1 — область наносплавов; 2 — область крупнокристаллических сплавов. Кружочки — экспериментальные данные

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, °C	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-

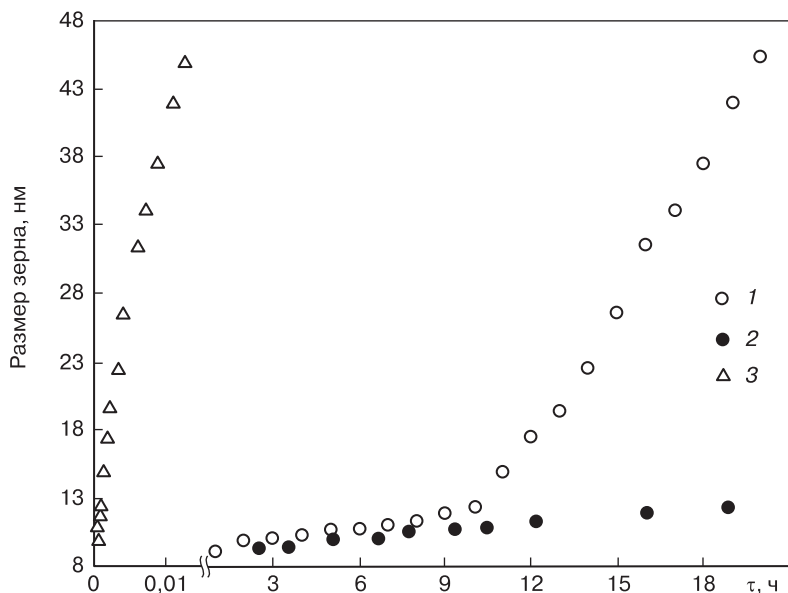


Рис. 1.4. Кинетика роста зерен нанокристаллического Pd при 20 °C: 1 — экспериментальные данные; 2 — расчетные данные с учетом задерживающей роли тройных стыков; 3 — расчетные данные без учета роли тройных стыков

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. В.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 [1.2]), 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-

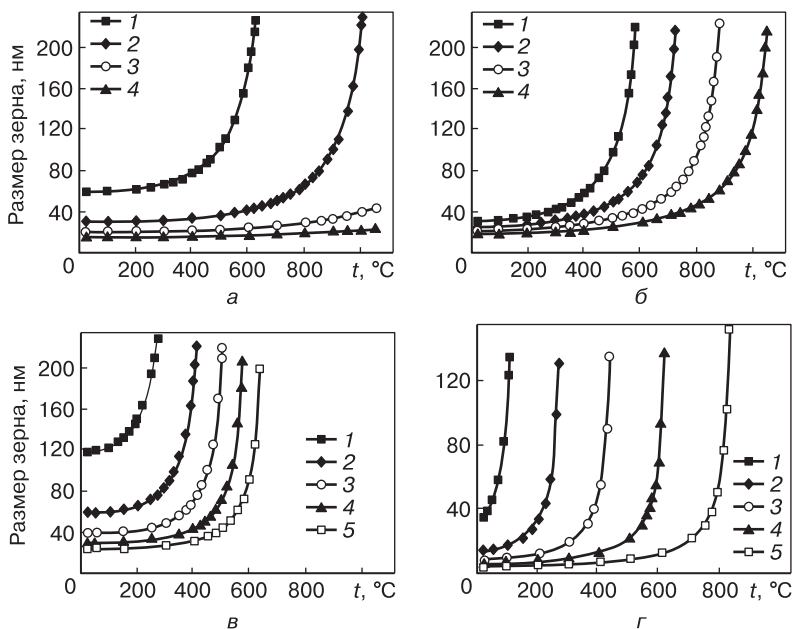


Рис. I.5. Влияние температуры и состава (ат. %) на величину зерна сплавов различного состава: *а* — Fe–Zr (1 — 2Zr, 2 — 4Zr, 3 — 6Zr, 4 — 8Zr); *б* — Cu–Zr (1 — 4Zr, 2 — 5Zr, 3 — 6Zr, 4 — 7Zr); *в* — Cu–Nb (1 — 1Nb, 2 — 2Nb, 3 — 3Nb, 4 — 4Nb, 5 — 5Nb); *г* — Ni–W (1 — 5W, 2 — 10W, 3 — 15W, 4 — 20W, 5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

го размола ($t = -196^\circ\text{C}$) 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, $^\circ\text{C}$ (гомологическая температура)	Размер нанозерен, нм		Микротвердость, ГПа
	Cu	Ta	
20 ($0.22T_{\text{пл}}$) — исходное состояние	6.7	6	4.8
540 ($0.6T_{\text{пл}}$)	21 ± 4	22 ± 5	~3.6
770 ($0.77T_{\text{пл}}$)	54 ± 9	37 ± 9	н/о
900 ($0.87T_{\text{пл}}$)	111 ± 26	42.5 ± 25	3.4
1040 ($0.97T_{\text{пл}}$)	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.

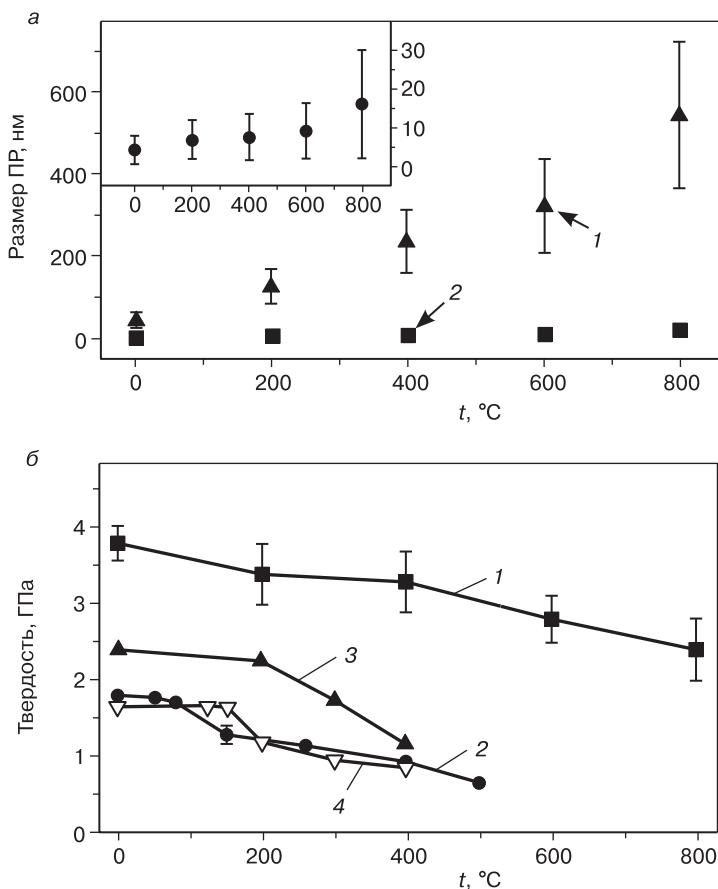


Рис. I.6. Влияние температуры отжига на размер поверхностей раздела (ПР) (а) и твердость различных наноструктур Cu (б). а: 1 — размер зерна; 2 — ширина ламели (на вставке это представлено в укрупненном масштабе). б: 1 — нанодвойниковая структура; 2–4 — обычные методы получения наноматериалов

Кроме легирования и влияния включений, важную роль в подавлении роста зерен играют и сами по себе свойства поверхностей раздела, которые можно регулировать при получении наноматериалов. На рис. I.6 приведены температурные зависимости размера зерен, ширины ламельных промежутков и твердости образцов меди, полученных как традиционными методами изготовления

наноматериалов, так и образованием нанодвойниковой структуры путем напыления [I.2, I.5]. Как видно из рисунка, в отличие от значительного увеличения размера зерна с температурой в случае обычной наноструктуры изменение ширины ламелей в нанодвойниках проявляется весьма слабо, и образцы характеризуются сохранением высокой твердости в отожженном состоянии. Высокая термическая стабильность нанодвойниковых малоугловых границ связывается с их низким значением граничной энергии, которая примерно на порядок ниже величины, характерной для обычных высокоугловых границ. Важно, что кроме превосходных характеристик твердости (прочности) образцы меди с нанодвойниковой структурой также обладают хорошей электропроводностью и износостойкостью, что имеет немаловажное значение для многих приложений.

Аналогичные преимущества нанодвойниковой структуры выявлены для никеля и композита Cu/Nb. Так, многослойная наноструктура Cu/Nb, получаемая методом МПП, характеризуются поверхностью раздела $\{551\} \langle 111 \rangle \text{Cu} \parallel \{112\} \langle 111 \rangle \text{Nb}$ и двойниковой деформацией. Падение твердости в результате отжига при 500 °С для этой системы составило менее 1.5% (с 4.13 до 4.06 ГПа), что превосходит все известные данные для таких нанокомпозитов [I.2, I.6].

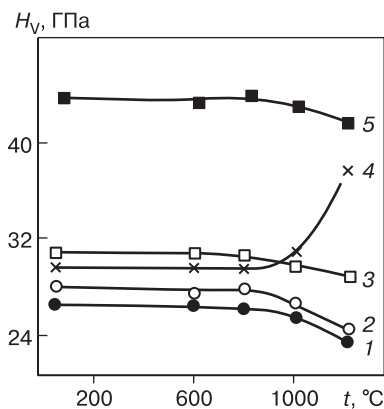


Рис. I.7. Изменение твердости нитридных пленок с ростом температуры: 1 и 2 — однослойные пленки ZrN и TiN; 3 и 5 — многослойные пленки TiN/ZrN (3 — 10 слоев, 5 — 20 слоев); 4 — однослойная легированная пленка (Ti, Zr)N

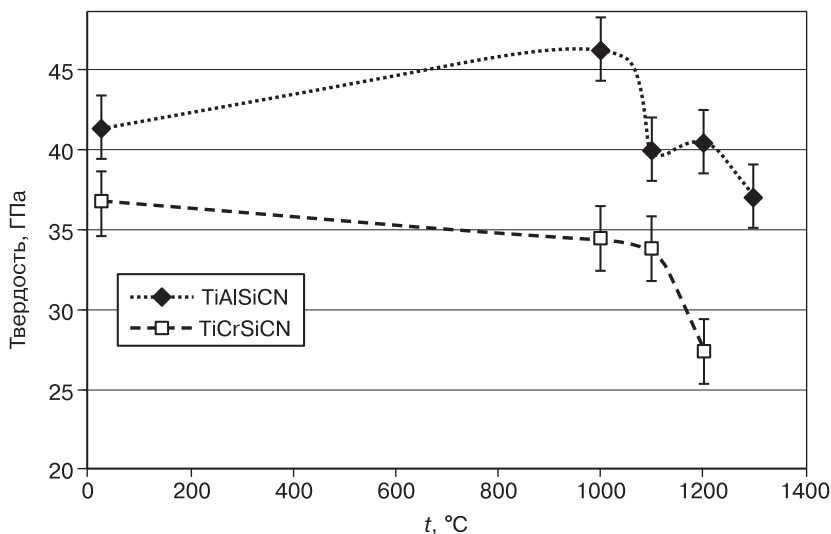


Рис. I.8. Влияние температуры на твердость покрытий TiSiCN, легированных алюминием и хромом

Исследования одно- и многослойных нитридных пленок и покрытий также выявили немало примеров высокой термической стойкости материала [I.2]. На рис. I.7 показано влияние температуры на твердость различных нитридных пленок с одинаковой общей толщиной (около 2 мкм). Эти данные свидетельствуют о том, что увеличение числа слоев (т. е. повышение доли поверхностей раздела в общем объеме) приводит к повышению твердости и термической стойкости. Однослойная легированная пленка (Ti, Zr)N при нагреве претерпевает спинодальный распад с образованием высокодисперсных выделений и обнаруживает увеличение твердости с ростом температуры, проявляя качества так называемых «умных» (*smart*) материалов, т. е. материалов, приспособляющихся к условиям окружающей среды.

Еще более высокая термическая стабильность обнаружена в случае сложнелегированных нитридных покрытий (рис. I.8) [I.7], включая последние на основе высокоэнтропийных сплавов [I.8].

I.4. Перспективы применения

В наибольшей степени возможности высокотемпературного применения наноматериалов пока практически реализованы преиму-

щественно к пленкам и покрытиям на основе тугоплавких соединений. Эти наноматериалы используются в качестве режущего инструмента, а также применяются при обработке давлением и в узлах трения. Важную роль в продвижении новых инструменталь-

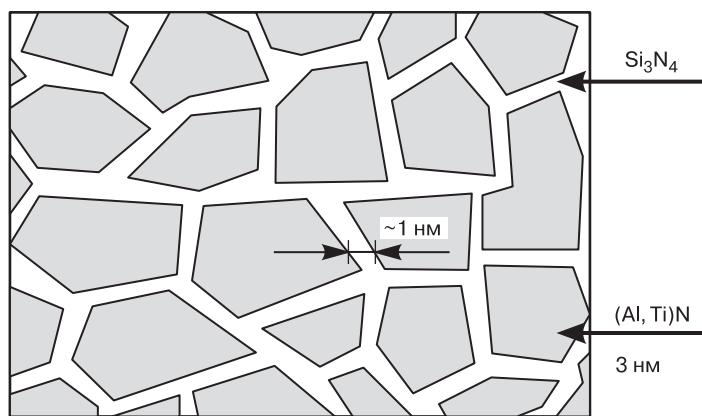
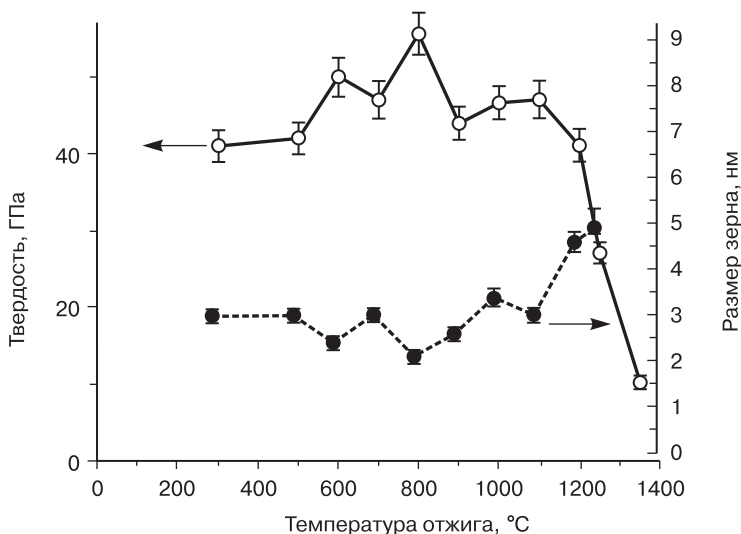
*a**б*

Рис. I.9. Структура сверхтвёрдого нанокompозита пс-(Al,Ti)N/a-Si₃N₄ (*a*) и влияние температуры отжига на твердость и размер зерна (*б*)

ных наноматериалов сыграли исследования С. Вепрека; его работа [I.9], опубликованная более 15 лет назад и посвященная поиску новых сверхтвердых материалов, имела большой резонанс (индекс цитирования — свыше 800). Для предложенного композитного покрытия на основе нанокристаллитов $(Al,Ti)N$, упорядоченных в матрице аморфного нитрида кремния ($nc-(Al,Ti)N/a-Si_3N_4$), обладающего высокими твердостью, износостойкостью, термической стабильностью и сопротивлением окислению (рис. I.9), было налажено промышленное производство, технология которого неоднократно совершенствовалась [I.10].

Основные требования, предъявляемые к инструментальным материалам, можно сформулировать следующим образом: сохранение в высокотемпературных условиях высоких показателей твердости и прочности, значительная износостойкость, сопротивление окислению и стабильный коэффициент трения. Этим требованиям удовлетворяют покрытия $TiSiCN$ с легирующими добавками Al и Cr (см. рис. I.8), исследованные Д. М. Штанским и сотр. [I.7].

В настоящее время широко проводятся исследования общемашиностроительных материалов типа сталей и титана, направленные на сравнение разных методов получения в них термически стабильных наноструктур (РКУП, КВД, МПП, ИП и др.). В результате таких поисков можно ожидать появления новых материалов для изготовления электрических контактов, жаропрочных изделий, высокотемпературных сенсоров и др. Обширный анализ возможностей стабилизации роста зерен с помощью термодинамического подхода опубликован авторами [I.11].

Вопросы для самопроверки

1. За счет чего при нагреве происходит рост зерен? Охарактеризуйте типы перемещения межзеренных границ.
2. Как можно затормозить рост зерен (кинетический и термодинамический подходы)?
3. Как используется приближение регулярных растворов для оценок термической стабильности наноматериалов?
4. Перечислите основные приемы торможения роста зерен при нагреве наноматериалов.
5. Какие типы наноструктур наиболее термостабильны? Перечислите методы получения этих наноструктур.
6. Что такое «аномальный» рост зерен?

7. Для каких разновидностей наноматериалов в наибольшей степени изучена термостабильность?

Основная литература

- I.1. Коч К., Овидько И., Сил С., Вепрек С. Конструкционные нанокристаллические материалы. Научные основы и приложения / пер. с англ. под ред. М. Ю. Гуткина. — М.: ФИЗМАТЛИТ, 2012. — 448 с.
- I.2. Андриевский Р. А. Термическая стабильность консолидированных металлических наноматериалов // Успехи химии. — 2014. — Т. 83. — № 4. — С. 365–375.

Дополнительная литература

- I.3. Gottstein G., Shvindlerman L. S., Zhao B. Thermodynamics and kinetics of grain boundary triple junctions in metals: recent developments // Scr. Mater. — 2010. — V. 62. — P. 914–917.
- I.4. Понов А. М. Вычислительные нанотехнологии : учебное пособие. — М.: КНОРУС, 2014. — 312 с.
- I.5. Anderoglu O. et al. Thermal stability of sputtered Cu films with nanoscale growth twins // J. Appl. Phys. — 2008. — V. 103. — P. 094322 (1–6).
- I.6. Zheng S. et al. High-strength and thermally stable bulk nanolayered composites due to twin-induced interfaces // Nature Commun. — 2013. — V. 4. — P. 1696–1703.
- I.7. Shtansky D. V. et al. Comparative investigation of Al- and Cr-doped TiSiCN coatings // Surf. Coat. Technol. — 2011. — V. 205. — P. 4640–4648.
- I.8. Фирстов С. А. и др. Термическая стабильность сверхтвердых нитридных покрытий на основе высокоэнтропийных многокомпонентных сплавов Ti-V-Zr-Nb-Hf // Порошковая металлургия. — 2015. — № 9–10.
- I.9. Veprek S. The search for novel superhard materials // J. Vac. Sci. Technol. A Vac. Surf. Films. — 1999. — V. 17. — P. 2401–2420.
- I.10. Вепрек С., Вепрек-Хейнман М. Г. Д. Концепция создания сверхтвердых нанокомпозитов с высокой термической стабильностью: получение, свойства, промышленные применения. Наноструктурные покрытия / под ред. А. Кавалейро и Д. де Хоссона ; пер. с англ. под ред. Р. А. Андриевского. — М.: Техносфера, 2011. — С. 412–480.
- I.11. Saber M., Koch C. C., Scattergood R. O. Thermodynamic grain size stabilization models: an overview // Mater. Rev. Lett. — 2015. — V. 3. — P. 65–75.

Глава II

ВЛИЯНИЕ ОБЛУЧЕНИЯ НА СВОЙСТВА НАНОМАТЕРИАЛОВ

II.1. Общая характеристика радиационной стабильности

Общеизвестна важная роль материалов в прогрессе атомной индустрии. Сведения о влиянии облучения на свойства наноматериалов необходимы для создания перспективных реакторов нового поколения (реакторы на быстрых нейтронах, высокотемпературные газовые реакторы, термоядерные реакторы и др.). Условия работы материалов в этих устройствах предполагают длительную эксплуатацию в радиационных полях, при высоких температурах и значительных нагрузках, а также в коррозионных средах, поэтому новые материалы для нужд ядерной и термоядерной энергетики должны обладать высокой стабильностью.

Простейшая картина возникновения радиационных дефектов в обычном металле предполагает, что при его бомбардировке нейтронами и высокоэнергетическими ионами происходит смещение атомов из узлов кристаллической решетки; первично выбитые атомы, сталкиваясь с другими атомами, порождают ветвящиеся последовательности атомных соударений — *каскады смещений*. При облучении возникают так называемые *пары Френкеля* в виде межузельных атомов и вакансий, а также их комплексы (кластеры) в виде петель и вакансионных нанопор. Точечные радиационные дефекты могут аннигилировать при встрече или удаляться по границам раздела, которые в данном случае функционируют как стоки. Основные осложнения, связанные с влиянием радиационного облучения на материал, — снижение пластичности (радиационный наклеп) и охрупчивание, возможное увеличение скорости ползучести при высоких температурах, увеличение объема (распухание или свеллинг), трансмутация как результат ядерных реакций либо радиоактивного распада.

Сведений о природе радиационных процессов в нанообъектах пока накоплено не так много, как для обычных крупнокристаллических материалов [II.1], свойства радиационных дефектов в наноматериалах.

териалах лишь начинают изучаться [II.2, II.3]. Из общих соображений и имеющихся экспериментальных данных следует по крайней мере четыре сценария поведения наноматериалов под облучением.

1. Наличие значительного количества поверхностей раздела (типа границ зерен и тройных стыков), которые могут функционировать как стоки для удаления радиационных дефектов, приводит к повышению стабильности наноматериалов по сравнению с таковой для обычных крупнозернистых материалов.

2. Радиационные дефекты могут способствовать аннигиляции наноструктуры и ее переходу в аморфное состояние.

3. Облучение может приводить к рекристаллизационным процессам, что будет накладывать свой отпечаток на описанные выше первый и второй варианты развития событий.

4. Наконец, трансмутационные процессы должны приниматься во внимание при облучении содержащих уран (плутоний) и бор наноматериалов (например, в последнем случае за счет ядерных реакций происходит обеднение состава по бору и при превышении некоторой критической величины суммарного объема гелиевых пор возникает свеллинг).

Кроме того, нужно также различать особенности поведения под облучением массивных (объемных) образцов и тонких пленок, металлических и ионно-ковалентных объектов и принимать во внимание неодинаковую проникающую способность ионов и нейтронов. Облучение ионами на ускорителях, по сравнению с нейтронным облучением (реакторные эксперименты), не дает полной картины радиационных повреждений, но в силу меньшей трудности осуществления и большей экономичности получило широкое распространение в современной исследовательской практике.

Таким образом, изучение поведения наноматериалов в условиях облучения требует учета многих факторов. Общую продолжительность облучения выражают количеством нейтронов (ионов) на единицу площади (флюенс), а результативность облучения обозначают числом смещений на атом (сна).

II.2. Экспериментальные результаты

Одно из первых исследований, выявивших роль поверхностей раздела как стоков радиационных дефектов, было выполнено на примере нанокристаллических образцов ZrO_2 и Pd при облучении ио-

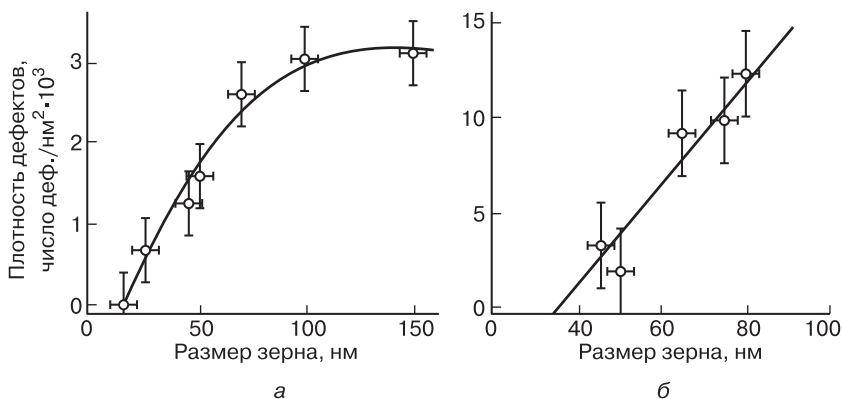


Рис. II.1. Влияние размера нанокристаллитов на концентрацию радиационных дефектов в оксиде циркония (а) и палладии (б), облученных ионами Kr (ZrO₂ — энергия $E = 4$ МэВ, доза — 3–8 сна; Pd — $E = 0.24$ МэВ, доза — 110–210 сна) [П.3]

нами Kr. На рис. II.1 показана зависимость плотности радиационных дефектов от размера зерен в облученных образцах. Как видно из этих данных, при размере зерен менее 15 нм (ZrO₂) и 30 нм (Pd), дефекты не обнаруживаются, т. е. они выходят по межзеренным границам за пределы образцов и (или) регенерируют на поверхностях раздела. Различие в размерах бездефектных зерен ZrO₂ и Pd отражает более высокую диффузионную подвижность точечных дефектов в палладии, по сравнению с оксидом циркония.

К настоящему времени исследования облученных наноматериалов расширились, включая не только использование ускорителей, но и облучение нейтронами в реакторных условиях. В табл. II.1 приведены результаты по облучению наноматериалов [П.3]. Для сравнения в этой же таблице содержится информация по облучению крупнокристаллических материалов. Как следует из этих данных, для различных по природе связи консолидированных нанообъектов (сложный оксид MgCa₂O₄, интерметаллид TiNi, полупроводниковый карбид кремния SiC, дисперсноупрочненный вольфрам, наноструктурная хромистая сталь) зафиксировано положительное влияние наноструктуры на результаты облучения ионами и нейтронами: отсутствует аморфизация и радиационное упрочнение, в меньшей степени проявляется блистеринг (шелушение поверхности). Аналогичные результаты

Таблица II.1

Влияние облучения ионами на ускорителях
и нейтронами в реакторных условиях на наноматериалы

Объект	Размер зерна, нм	Условия облучения				Результат воздействия
		Частица	E, МэВ	T, К	Доза (сна) или флюенс (част./см ²)	
MgCa ₂ O ₄	4–12	Kг	0.3	100	12–96 сна	Нанокристаллы устойчивы к аморфизации
	~10 ⁴					При дозе облучения 12 сна начинается аморфизация
TiNi	31 ± 6	Ag	1.5	293	0.2–5,6 сна	Аморфизация не наблюдается
	8 · 10 ⁴					При дозе облучения 0.4–2.5 сна начинается аморфизация
SiC (кубический политип 3C)	36	Au	4	293	10 ¹³ –10 ¹⁵ ион/см ²	При дозе облучения 10 ¹⁴ ион/см ² начинается аморфизация
	~10 ³					При дозе облучения 10 ¹³ ион/см ² наблюдается аморфизация

Окончание табл. II.1

Объект	Размер зерна, нм	Условия облучения				Результат воздействия
		Частица	E , МэВ	T , К	Доза (сна) или флюенс (част./см ²)	
W + 0.3% TiC	50–200	He	3	823	до $2 \cdot 10^{19}$ ион/см ²	При дозе облучения $2 \cdot 10^{19}$ ион/см ² наблюдается блистеринг
	W, несколько микрометров					При дозе облучения $2 \cdot 10^{18}$ ион/см ² наблюдается блистеринг
W + 0.5% TiC	50–200	Нейтро- ны	>1	873	$2 \cdot 10^{20}$ нейтр./см ²	Радиационное упрочнение не наблюдается
	W, несколько микрометров					Твердость повышается на 20%
Нанострукту- рная ферритная сталь 14YWT	~500 (зерна), 2–5 (включе- ния)	Нейтро- ны	>0.1	573–900	1.5	Незначительный радиационный наклеп и небольшое уменьшение пластичности

получены при исследовании нанокристаллических образцов никеля, меди, железа и хромоникелевой нержавеющей стали (см., например, [П.3]).

Весьма показательны и данные по ионному облучению многослойных пленок, состоящих из несмешивающихся металлов типа Cu/V, Cu/Nb и др. Меняя число слоев при неизменной общей толщине пленок, нетрудно проследить влияние поверхностей раздела на изменение свойств при облучении. На рис. П.2 представлены данные по изменению набухания и твердости многослойных пленок Cu/V общей толщиной ~ 2 мкм, облученных ионами

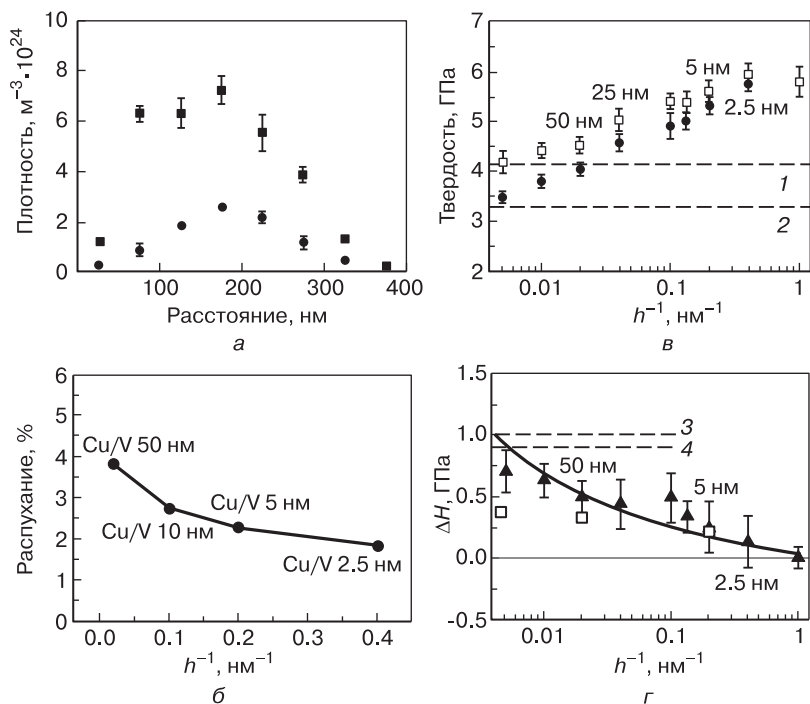


Рис. П.2. Изменение плотности гелиевых пор по сечению многослойных пленок Cu/V (а, ■ — толщина монослоя $h = 50$ нм, ● — $h = 2.5$ нм); набухание (б), твердость (в) и изменение твердости при облучении (г, ΔH) как функции от обратной величины h . На рисунке в линии 1 и 2 соответствуют твердости облученных и исходных пленок при оценке из аддитивных соображений; линии 3 и 4 (рис. г) — твердости индивидуальных пленок V и Cu толщиной 1 мкм [П.2]

He ($E = 50$ кэВ, флюенс — $6 \cdot 10^{16}$ ионов/см²). Отчетливо видно, что уменьшение толщины индивидуальных слоев (т. е. увеличение количества стоков радиационных дефектов по поверхностям раздела) приводит к снижению свеллинга и радиационного охрупчивания. Похожие результаты были получены при ионном облучении и других многослойных пленок (Cu/Nb, W/ZrO₂, Ta/Ti, Ag/Ni, CN/AlTiN и др.), в которых поверхности раздела не являются чисто металлическими (например, нитридные пленки, пленки металл–оксид).

Положительные результаты по влиянию наноструктуры на повышение радиационной стойкости побудили интерес к созданию наносталей, предназначенных для применения в атомных реакторах нового поколения. Легированные стали, дисперсно упрочненные оксидами, давно исследуются во многих странах, но с применением наноструктурного подхода удалось значительно повысить не только их механические свойства, но и радиационную стойкость.

В табл. II.2 приведены результаты испытаний сталей ODS-EUROFER и 14YWT. Первая марка — это усовершенствованный европейский вариант дисперсно упрочненной оксидами ферритно-мартенситной стали, изготавливаемой совместным размолотом распыленного порошка с добавками оксида иттрия (0.2–0.3 масс. %) с последующей консолидацией путем горячего изостатического прессования с горячей прокаткой при 1100 °С и закалкой. Сталь 14YWT разработана в Национальной лаборатории Окриджа (США) — это наноструктурная ферритно-мартенситная сталь (Fe + 14% Cr + 3% W + 0.4% Ti), порошки которой совместно с добавкой наночастиц Y₂O₃ (0.3 масс. %) также подвергаются высокоэнергетическому размолу, но консолидируются путем горячей экструзии при 850 °С с последующей многократной горячей прокаткой. За счет режимов консолидации удалось создать матричную структуру с субмикронным размером зерен, близкую к нанокристаллической (размер зерен составляет от 100 до 1000 нм, отношение длины зерен к их ширине — 1–5, размер оксидных включений — 2–5 нм).

Согласно данным табл. II.2, образцы наноструктурной стали 14YWT имеют преимущество по механическим свойствам перед крупнокристаллическими образцами ODS-EUROFER, как в исходном, так и в облученном состоянии. Особенно важным кажется ма-

Таблица II.2

Предел текучести (σ_T), предел прочности (σ_B), относительное общее удлинение (δ), вязкость разрушения (K_{IC}) при комнатной температуре и температура хрупко-пластичного перехода ($t_{ХП}$) сталей ODS-EUROFER и 14YWT ($E > 0.1$ МэВ, доза — 1.5 сна, $T = 573$ К) [П.3]

Сталь	Состояние	σ_T , МПа	σ_B , МПа	δ , %	K_{IC} , МПа · м ^{0.5}	$t_{ХП}$, °С
ODS-EUROFER	Исходное	966	1085	11.7	160	–115
	Облученное	1243	1254	7.1	180	–30
14YWT	Исходное	1435	1564	12.0	180	–188
	Облученное	1560	1641	7.4	225	–175

лое влияние облучения на температуру хрупко-пластичного перехода и высокое значение вязкости разрушения, что объясняют хорошей когезией оксидных нановключений типа $Y_2Ti_2O_7$ и Y_2TiO_5 с матрицей. По данным ВППЭМ (рис. П.3), радиус этих нановключений в стали 14YWT после облучения ионами Ni ($E = 5$ МэВ, доза — до 100 сна) меняется незначительно, оставаясь на уровне 1.3–1.4 нм [П.4].

Метод атомно-зондовой томографии позволил установить, что перераспределение кремния, никеля и хрома на границах зерен в облученных хромоникелевых наносталих происходит в меньшей мере, чем в структурах крупнокристаллических аналогов [П.5].

Во многих работах отмечается, что под влиянием облучения наблюдается рост зерна. Так, в случае наноструктурных метал-

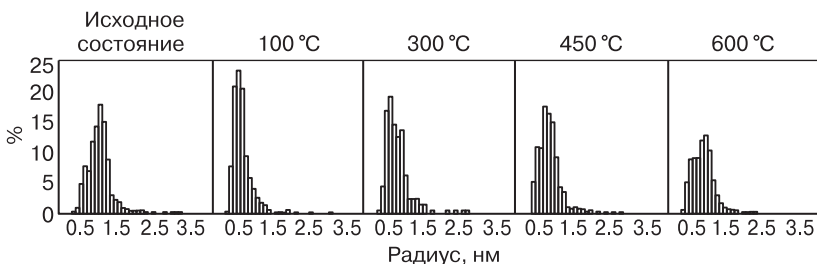


Рис. П.3. Гистограмма распределения размеров оксидных нановключений в стали 14YWT

лических пленок на основе Au, Pt, Cu, Zr и Zr–Fe показано, что на температурной зависимости размера зерен материала, подвергающегося действию облучения ионами Ar ($E = 0.5$ МэВ) и Kr ($E = 0.5$ – 1 МэВ) можно выделить три области: чисто термическую (на рост зерна в основном влияет температура), термически индуцируемую (сумма термических и радиационных воздействий) и низкотемпературную (термическое воздействие незначительно) [II.6]. Температура перехода от низкотемпературного интервала к смешанному интервалу зависит от объекта, но в среднем по гомологической шкале колеблется от $0.15 T_{пл}$ до $0.20 T_{пл}$.

Согласно теории радиационно-индуцируемого роста зерен, предполагающей образование при облучении термических пиков в каскадах и субкаскадах, изменение размера зерен может быть описано соотношением типа

$$d^n - d_0^n \sim KF\tau, \quad (5)$$

где $n \approx 3$, F — интенсивность пучка (ион/ $\text{м}^2 \cdot \text{с}$), τ — время, K — параметр, зависящий от подвижности зерен и движущей силы, d и d_0 — текущий и начальный размер зерна.

Аморфизация нанокристаллических объектов в результате облучения детально исследована на примере поведения наночастиц в инертных матрицах. В табл. II.3 приведены некоторые из этих данных [II.3]. Следует отметить поведение оксида циркония: кристаллические наночастицы ZrO_2 аморфизируются под действием сравнительно небольшой дозы облучения ионами Хе, тогда как монокристалл оксида сохраняет кристаллическое состояние даже при больших дозах. Как видно из данных табл. II.3, размерные эффекты наблюдаются также в случае меди и кобальта, а наночастицы золота в исследованном интервале размеров не аморфизируются.

Целесообразно отметить роль нанодвойниковой структуры в повышении радиационной стабильности наноматериалов. Показательно, например, что уменьшение ширины ламелей в двойниках пленок Ag, облученных ионами Kr ($E = 1$ МэВ, доза — 1 сна, $t = 20^\circ\text{C}$), приводит к снижению плотности радиационных дефектов в виде тетраэдрических ошибок упаковки, измеряемых *in situ* методами ВРПЭМ [II.7]. Наличие двойников в структуре карбидо-

Таблица II.3

**Результаты влияния ионного облучения на поведение
нанокристаллических частиц в аморфной матрице SiO₂**

Объект	Размер зерна, нм	Условия облучения				Результат воздействия
		Ион	<i>E</i> , МэВ	Доза, сна,	Флюенс, ион/м ²	
ZrO ₂ /SiO ₂	~3	Xe	1	~0.8		Аморфизация
	Массивный монокристалл ZrO ₂	Xe	0.4	680		Сохранение кристаллического состояния
Cu/SiO ₂	~2,5	Sn	5	0.16		Аморфизация
	~8	Sn	5		10 ¹⁹	Сохранение кристаллического состояния
Co/SiO ₂	3.7 ± 1.0	Au	9		10 ¹⁷	Аморфизация
Au/SiO ₂	3	Xe	1	~0.8		Сохранение кристаллического состояния
	3–5	Sn	2.3		10 ¹⁹ –10 ²⁰	Сохранение кристаллического состояния

кремниевых пленок также сопровождается уменьшением количества радиационных нарушений [II.8].

II.3. Теоретические подходы и моделирование

И. А. Овидько и А. Г. Шейнерман предложили теоретическую модель, описывающую радиационно-индуцируемую аморфизацию нанокристаллических объектов [II.9]. Образование пар Френкеля в виде межузельных атомов и вакансий рассматривалось для случаев высоко- и низкоэнергетического взаимодействия: первый вариант предусматривал образование межузельных атомов и вакансий как на границах нанозерен, так и внутри них; по второму

варианту вакансии возникали только на границах, а межузельные атомы появлялись внутри нанозерен.

Эволюция поведения радиационных дефектов анализировалась для следующих этапов: 1) радиационно-индуцированная генерация дефектов; 2) абсорбция дефектов поверхностями раздела; 3) аннигиляция межузельных атомов и вакансий; 4) образование стабильных кластеров из точечных дефектов. В случае высокоэнергетических взаимодействий первый и второй этапы считались преобладающими. В зависимости от размера нанозерен на основе энергетических соображений была выделена область преимущественной аморфизации. Развитая система поверхностей раздела, с одной стороны, способствует повышению свободной энергии системы и снижает энергетический барьер аморфизации, а с другой стороны, способствует удалению радиационных дефектов, предотвращая аморфизацию, что приводит к повышению радиационной стабильности наноматериалов.

Энергетический подход был также предложен в работе [П.10], в которой описывается качественная картина изменения свободной энергии в зависимости от размера зерен (рис. II.4), и сделан вывод о том, что для каждого материала существует свой оптимальный

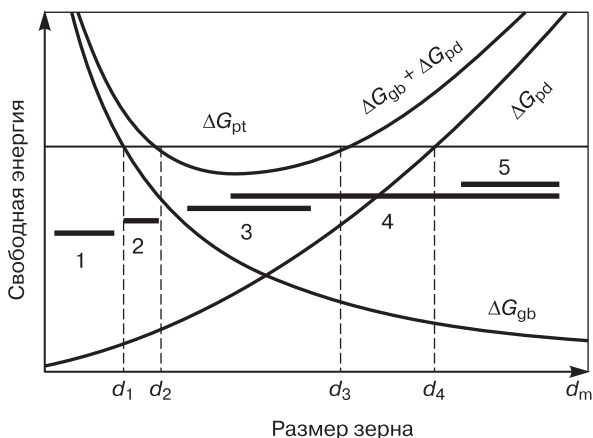


Рис. II.4. Схема, иллюстрирующая влияние размера зерна на переход из кристаллического состояния в аморфное: ΔG_{gb} , ΔG_{pd} — свободные энергии границ зерен и точечных дефектов; ΔG_{pt} — энергетический барьер аморфизации

интервал размера зерен, обеспечивающий удаление радиационных дефектов и сопротивление аморфизации. При этом можно выделить пять энергетических зон:

1. $d < d_1$ (переход в аморфное состояние возможен и без облучения);
2. $d_1 < d < d_2$ (переход в аморфное состояние инициируется слабым облучением);
3. $d_2 < d < d_3$ (облучение не может приводить к аморфизации);
4. $d_3 < d < d_4$ (облучение приводит к аморфизации);
5. при $d > d_4$ вклад ΔG_{pd} начинает быть все более превалирующим, поскольку поверхности раздела при увеличении размера зерен сокращаются (см. рис. В.3) и роль МЗГ в удалении радиационных дефектов снижается. При некотором размере d_m преобладающей является аннигиляция дефектов путем объемной рекомбинации.

События в зонах 1, 4 и 5 качественно подтверждаются экспериментальными данными (см., например, рис. II.1). Особенности радиационного дефектообразования в нанокристаллах, внедренных в твердотельную матрицу, рассмотрены также в работе [II.11]. Показано, что аморфизация кристаллических нанокластеров в инертных матрицах может быть либо ускоренной (случай радиационной повреждаемости), либо замедленной (случай радиационной стойкости). Осуществление одного из этих вариантов зависит от ситуации на границе раздела «нанокластер – матрица»: если превалируют сжимающие напряжения, то реализуется аморфизация наночастиц, при растягивающих же напряжениях дефектообразование замедляется и кристаллическое состояние при облучении сохраняется.

Хотя на качественном уровне многие результаты изложенных теоретических подходов [II.9–II.11] подтверждаются данными табл. II.3, более точные прогнозы сделать трудно в связи с многообразием факторов влияния и отсутствием достоверной информации, а также многими допущениями в теоретических моделях.

Для описания поведения наноматериалов при облучении широко используются методы математического моделирования, с помощью которых прослеживаются радиационно-стимулированный рост зерен, развитие каскадов смещений, роль поверхностей раздела как стоков и другие явления. Ознакомиться с результатами этих исследований можно, обратившись к монографии [II.3].

II.4. Перспективы применения

Выше уже был приведен пример исследовательских разработок в области наносталей применительно к созданию радиационно-стойких оболочечных материалов для быстрых реакторов нового (IV) поколения. Также можно упомянуть о покрытиях из карбида кремния SiC на топливных микрочастицах UO_2 , которые используются для удержания осколков деления в высокотемпературных газовых реакторах. Высокой радиационной стойкостью отличаются матричные композиты SiC/SiC, получаемые методом химического осаждения.

На рис. II.5 показаны результаты влияния нейтронного облучения при 200–650 °C на теплопроводность ($t = 20$ °C) и свеллинг газофазных композитов SiC/SiC [II.12]. Как видно из приведенных данных, изменение теплопроводности и свеллинга стабилизируется при сравнительно небольших дозах облучения, и эти характеристики остаются постоянными вплоть до значений 30–40 сна, что дает основание рассматривать карбидокремниевые композиты в качестве перспективных материалов для новых реакторов деления и синтеза. В частности, обсуждается применение данных композитов для изготовления деталей первой стенки (бланкета) в Меж-

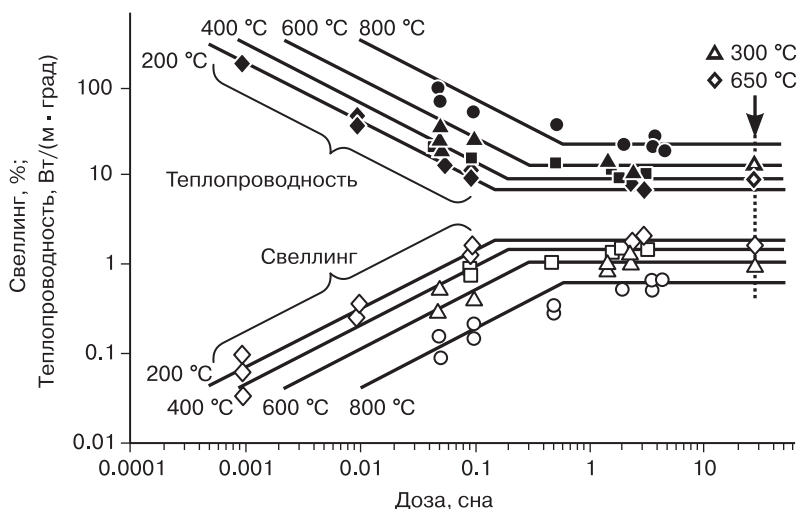


Рис. II.5. Влияние облучения на свеллинг и теплопроводность композитов SiC/SiC

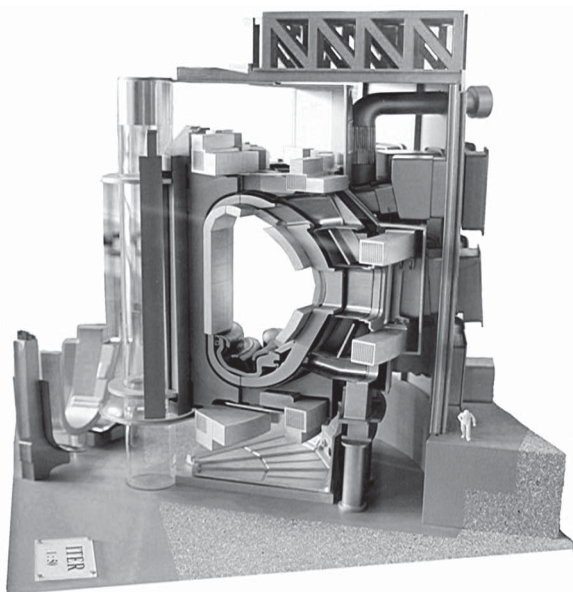


Рис. П.6. Макет реактора ИТЭР в сечении (человеческая фигура справа внизу приведена для сравнения)

дународном экспериментальном термоядерном реакторе (ИТЭР), строящемся в настоящее время в Кадараше (Франция) с участием стран Европейского союза, Индии, Китая, Республики Корея, России, США, Японии, Канады и Казахстана. На рис. П.6 показан макет этого реактора. В тороидальной камере ИТЭР два ядра дейтерия и трития сливаются с образованием ядра гелия (α -частица) и высокоэнергетического нейтрона:



В blankets происходит улавливание высокоэнергетических нейтронов с их замедлением, при этом выделяющееся тепло отводится стенкой вакуумной камеры и системой охлаждения. Это наиболее напряженный в тепловом и радиационном отношении узел ИТЭР (общий нейтронный поток достигает $3.7 \cdot 10^{21} \text{ м}^{-2}$, а температура для осуществления термоядерного синтеза должна составлять в импульсе около 10^8 К [П.13]).

Вольфрам как самый тугоплавкий малоактивируемый металл с высокими характеристиками теплопроводности и прочности также считается перспективным облицовочным материалом для

бланкета. С использованием наноструктурного подхода удалось снизить размер зерна W до 50–200 нм, уменьшить хрупкость и повысить технологическую пластичность вольфрама, т. е. обеспечить возможность изготовления из него изделий [II.14]. Однако проблема получения больших по размеру продуктов из SiC и W окончательно не решена.

Условия ресурсных радиационных испытаний, свидетельствующих о положительном влиянии наноструктурирования материалов, постепенно ужесточаются. Так, облучение ионами Fe ($E = 3.5$ МэВ, $t = 500$ °С, доза — до 80 сна) образцов аустенитной нержавеющей стали 304L в крупнокристаллическом состоянии ($d \approx 35$ мкм) и после РКУП ($d \approx 100$ нм) показало значительное снижение свеллинга у наноструктурных объектов (рис. II.7), причем высокие механические свойства наноструктурных образцов сохраняются вплоть до 500–600 °С [II.15].

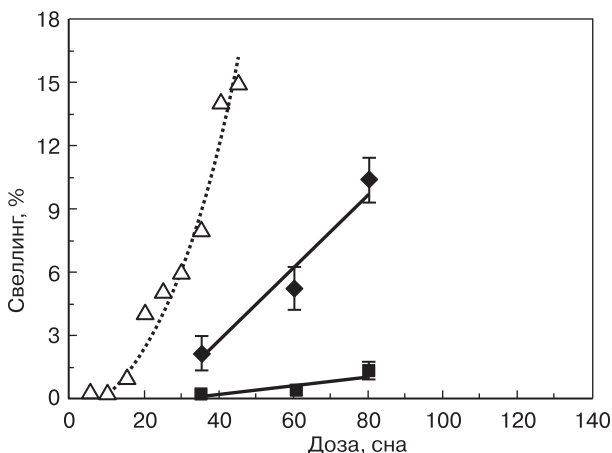


Рис. II.7. Влияние дозы облучения при 500 °С на свеллинг нержавеющей аустенитной стали 304L: Δ — облучение нейтронами крупнозернистых образцов; \blacklozenge — облучение ионами Fe крупнозернистых образцов; \blacksquare — облучение ионами Fe наноструктурных образцов

Таким образом, результаты [II.15] свидетельствуют о перспективах применения наноструктурных аустенитных сталей в качестве конструкционных компонентов в водо-водяных энергетических реакторах типа ВВЭР и топливных оболочек для быстрых реак-

торов. Как следует из вышеизложенного, сфера возможного использования наноматериалов в атомной технике довольно широка, поэтому дальнейшие разработки в этой области весьма актуальны.

Вопросы для самопроверки

1. Какие последствия имеет взаимодействие облучения с наноматериалами?
2. Приведите примеры преимущества наноструктур в повышении радиационной стойкости материалов.
3. В чем преимущества многослойных пленок перед однослойными в опытах по влиянию облучения на материалы?
4. Приведите примеры процессов аморфизации нанокристаллов под влиянием облучения.
5. Какие свойства наносталей обуславливают их применение в атомной технике?
6. Какие материалы перспективны для использования в термоядерных реакторах?

Основная литература

- П.1. Вас Г. С. Основы радиационного материаловедения. Металлы и сплавы / пер. с англ. под ред. Н. М. Власова и О. И. Челябиной. — М. : Техносфера, 2014. — 992 с.
- П.2. Андриевский Р. А. Радиационная стойкость наноматериалов // Росс. нанотехнологии. — 2011. — Т. 6. — № 5–6. — С. 34–42.
- П.3. Андриевский Р. А. Основы наноструктурного материаловедения. Возможности и проблемы. — М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2012. — 252 с.

Дополнительная литература

- П.4. Certain A. et al. Radiation stability of nanoclusters in nano structured oxide dispersion strengthened (ODS) steels // J. Nucl. Mater. — 2013. — V. 434. — P. 311–321.
- П.5. Ettienne A. et al. Comparison of radiation-induced segregation in ultrafine-grained and conventional 316 austenitic stainless steels // Ultramicroscopy. — 2011. — V. 111. — P. 659–663.
- П.6. Kaomi D., Motta A. T., Birtcher R. C. A thermal spike model of grain growth under irradiation // J. Appl. Phys. — 2008. — V. 104. — P. 073525 (1–13).
- П.7. Yu K. Y. et al. Removal of stacking-fault tetrahedra by twin boundaries in nanotwinned metals // Nature Commun. — 2013. — V. 4. — P. 1377–1384.

- II.8. *Ishimaru M. et al.* Origin of radiation tolerance in 3C-SiC with nanolayered planar defects // *Appl. Phys. Lett.* — 2013. — V. 103. — P. 033104 (1–4).
- II.9. *Ovid'ko I. A., Sheinerman A. G.* Irradiation-induced amorphization processes in nanocrystalline solids // *Appl. Phys. A.* — 2005. — V. 81. — P. 1083–1088.
- II.10. *Shen T. D.* Radiation tolerance in a nanostructure: is a smaller better? // *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B.* — 2008. — V. 266. — P. 921–925.
- II.11. *Оксенгендлер Б. Л. и др.* Особенности радиационного дефектообразования в нанокристаллах, внедренных в твердотельную матрицу // *Журн. экспер. теорет. физики.* — 2010. — Т. 138. — С. 469–475.
- II.12. *Katoh Y. et al.* Stability of SiC and its composites at high neutron fluence // *J. Nucl. Mater.* — 2011. — V. 417. — P. 400–405.
- II.13. *Zinkle S. J., Snead L. L.* Designing radiation resistance in materials for fusion energy // *Annual Rev. Mater. Res.* — 2014. — V. 44. — P. 241–287.
- II.14. *Wurster S. et al.* Recent progress in R&D on tungsten alloys for diverter structural and plasma facing materials // *J. Nucl. Mater.* — 2013. — V. 442. — P. 181–189.
- II.15. *Sun C. et al.* Superior radiation-resistant nanoengineered austenitic 304L stainless steel for applications in extreme radiation environments // *Scient. Rep.* — 2015. — V. 5. — P. 7801 (1–6).

Глава III

ПОВЕДЕНИЕ НАНОМАТЕРИАЛОВ ПРИ ДЕФОРМАЦИОННЫХ ВОЗДЕЙСТВИЯХ

III.1. Общая характеристика деформационной стабильности

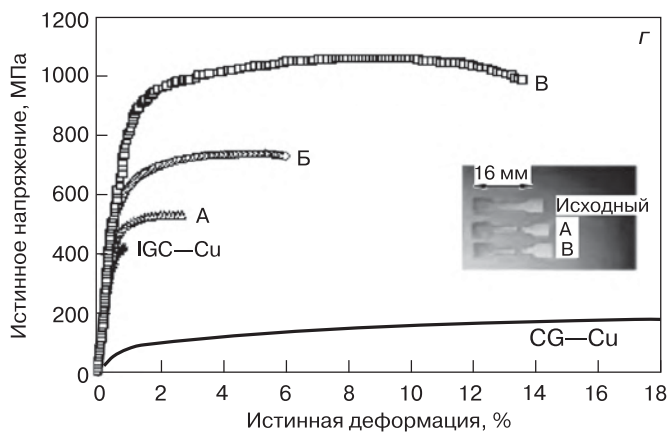
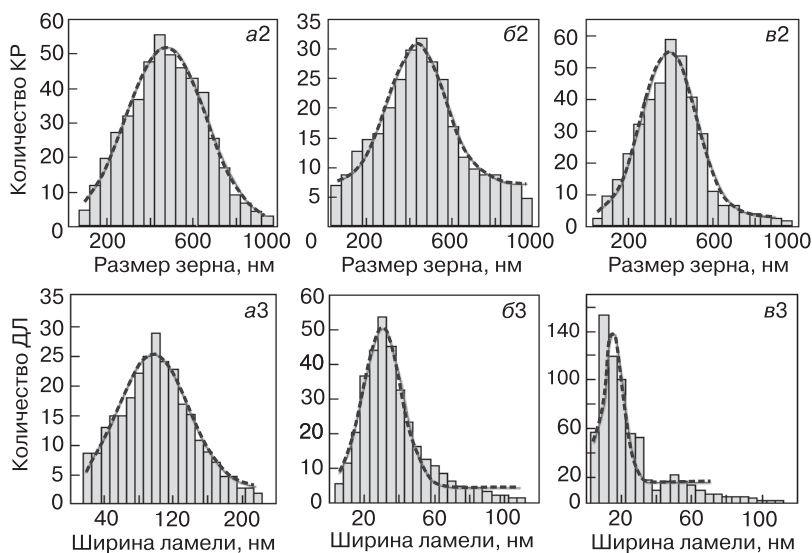
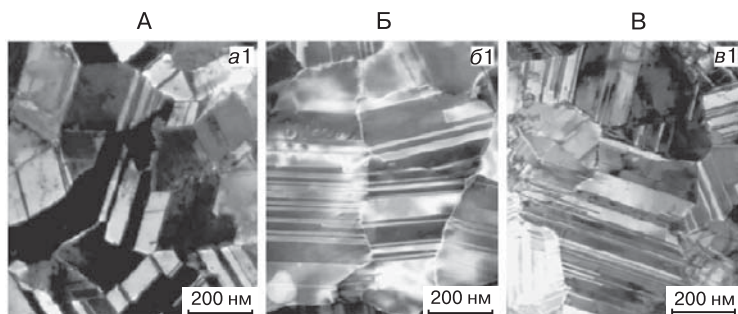
Влияние механических воздействий на наноматериалы многообразно. С одной стороны, это разные методы интенсивной пластической деформации (ИПД) массивных металлов и сплавов для измельчения их структуры (см. рис. В.1), многочисленные приемы консолидации нанопорошков и нанокомпозитов (горячее прессование, горячая экструзия, обработка при высоких давлениях и температурах и др.). С другой стороны, наноматериалы подвергаются деформационным воздействиям в условиях эксплуатации, включая и дополнительное влияние температуры, облучения и коррозионных сред. Поэтому анализ роли особенностей наноструктуры в формировании механических свойств требует специального рассмотрения. Этот анализ был предпринят во многих исследованиях, результаты которых обобщены в обзоре [III.1] и монографиях [III.2, III.3].

Многие из исследований были направлены на выяснение применимости для наноматериалов известного соотношения Холла–Петча, связывающего предел текучести (σ_T) и твердость (H) для поликристаллических материалов с размером зерна (d):

$$\sigma_T = \sigma_0 + K_y d^{-1/2}, \quad H = H_0 + K_H d^{-1/2}, \quad (6)$$

где K_y и K_H — коэффициенты Холла–Петча, а величины σ_0 и H_0 — константы материала, которые могут ассоциироваться с пределом текучести и твердостью монокристалла.

Наиболее распространенная теоретическая трактовка эмпирических соотношений (6) основывается на рассмотрении границ как барьеров для дислокационных сдвигов и передачи сдвига от зерна к зерну. В случае малых размеров нанозерен могут вклю-



чаться и другие (кроме дислокационного) способы деформации (например, скольжение по границам зерен), не подчиняющиеся закону Холла–Петча.

Для нанодвойниковых структур обнаружено, что их прочность определяется шириной ламельных прослоек, причем для таких образцов характерна и высокая пластичность. На рис. III.1 показаны наноструктуры и деформационные характеристики трех образцов меди, у которых средний размер зерна был практически одинаков (~500 нм), но средняя ширина двойниковых ламелей различалась: ~15 нм, ~30 нм и ~100 нм [III.3]. Отчетливо прослеживается значительный рост прочности и пластичности с уменьшением ширины ламелей и общее преимущество этих образцов по сравнению с нанокристаллическим образцом, полученным по обычной порошковой технологии (IGC–Cu), и крупнокристаллической медью (CG–Cu).

Также было показано, что изменение прочности в зависимости от толщины двойниковых наноламелей подчиняется соотношению Холла–Петча (6), т. е. результаты для образцов с двойниковой структурой и образцов типа IFC–Cu укладываются на одну прямую в координатах «прочность – размер зерна (ширина ламели)».

Отмеченная особенность была подтверждена и в случае наноструктурного никеля с более широким интервалом размера зерен. На рис. III.2 показано изменение твердости образцов никеля, полученных разными методами, в зависимости от характерного размера, причем в качестве последнего принимался как обычный размер зерен, так и ширина ламельных прослоек в нанодвойниковых образцах, изготовленных поверхностной высокоскоростной сдвиговой деформацией (см. рис. В.1, з) [III.4]. Как видно из приведенных результатов, все данные по твердости в интервале размеров от нескольких микрометров до 20 нм хорошо согласуются с законом Холла–Петча (6).

◀ **Рис. III.1.** Структура и механические свойства медных образцов А, Б и В с нанодвойниковой структурой: светлопольные изображения в ПЭМ ($a1$, $b1$ и $в1$); распределения кристаллитов (КР) по размерам зерен ($a2$, $b2$ и $в2$) и двойниковых ламелей (ДЛ) по ширине ($a3$, $b3$ и $в3$); диаграмма ($з$) одноосного растяжения образцов А, Б и В, а также обычной нанокристаллической (IGC–Cu) и крупнокристаллической (CG–Cu) меди

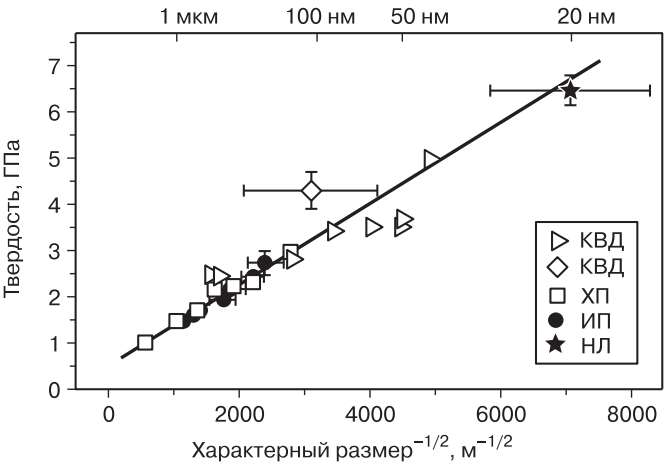


Рис. III.2. Твердость образцов никеля, полученных разными методами: КВД — кручение при высоких давлениях; ХП — холодная прокатка; ИП — измельчение поверхности; НЛ — наноламинантная структура, полученная поверхностной высокоскоростной сдвиговой деформацией

Таблица III.1

Свойства нанокристаллических и нанодвойниковых образцов алмаза и нитрида бора

Объект	Структура		H_V , ГПа	K_{IC} , МПа · м ^{1/2}	$t_{окисл}$, °C
	Размер зерна, нм	Ширина ламели, нм			
BN (нанокристаллическая структура)	~14	—	85	6.8	~1100
BN (нанодвойниковая структура)	—	3.8	~110	12.7	~1300
Алмаз (нанокристаллическая структура)	10–30	—	110–140	5–15	~800
Алмаз (нанодвойниковая структура)	—	~5	175–204	9.7–14.8	~1000

Интересно отметить, что положительное влияние нанодвойниковой структуры наблюдается не только для металлов, но также и в случае типичных сверхтвердых материалов на основе алмаза и кубического нитрида бора. В табл. III.1 приведены данные, иллюстрирующие изменение твердости (H_V), вязкости разрушения (K_{IC}) и температуры начала окисления ($t_{\text{окисл}}$) при переходе от обычной нанокристаллической структуры к нанодвойниковой [III.5, III.6]. Образцы нитрида бора и алмаза с нанодвойниковой структурой получались методом высоких давлений и высоких температур (10–25 ГПа и 1800–2000 °С) с использованием исходных наночастиц с луковичной структурой. Как видно из таблицы, преимущество нанодвойниковых структур вполне очевидно, хотя механизм повышения рассмотренных характеристик применительно к хрупким наноматериалам нуждается в дополнительном уточнении.

III.2. Экспериментальные результаты

III.2.1. Усталостная прочность

Возможности значительного повышения прочности металлических материалов за счет измельчения их структуры методами ИПД вызвали интерес к изучению усталостных характеристик наноматериалов. На рис. III.3 приведены данные усталостных испытаний титана, нержавеющей стали 08X18H10T и меди с обычной структурой и после обработки равноканальным угловым прессованием (РКУП) и отжига [III.7–III.9]. Как видно из рисунка, для обычной базы усталостных испытаний с числом циклов $N = 10^4$ – 10^7 вполне очевидно преимущество образцов, подвергнутых РКУП (в том числе, дополнительно отожженных). Вместе с тем характер зависимостей амплитуды напряжений от числа циклов для разных объектов не идентичен: для титана положительный эффект от РКУП с увеличением N повышается, а для меди и стали — снижается.

Объяснение неодинакового поведения различных металлов и сплавов при усталостных испытаниях представляется достаточно сложным в связи с обилием влияющих факторов (текстура и шероховатость поверхности испытываемых образцов, наличие мало- и высокоугловых границ зерен, содержание примесей, накопление и распространение трещин, рост зерен в процессе испытаний и др.).

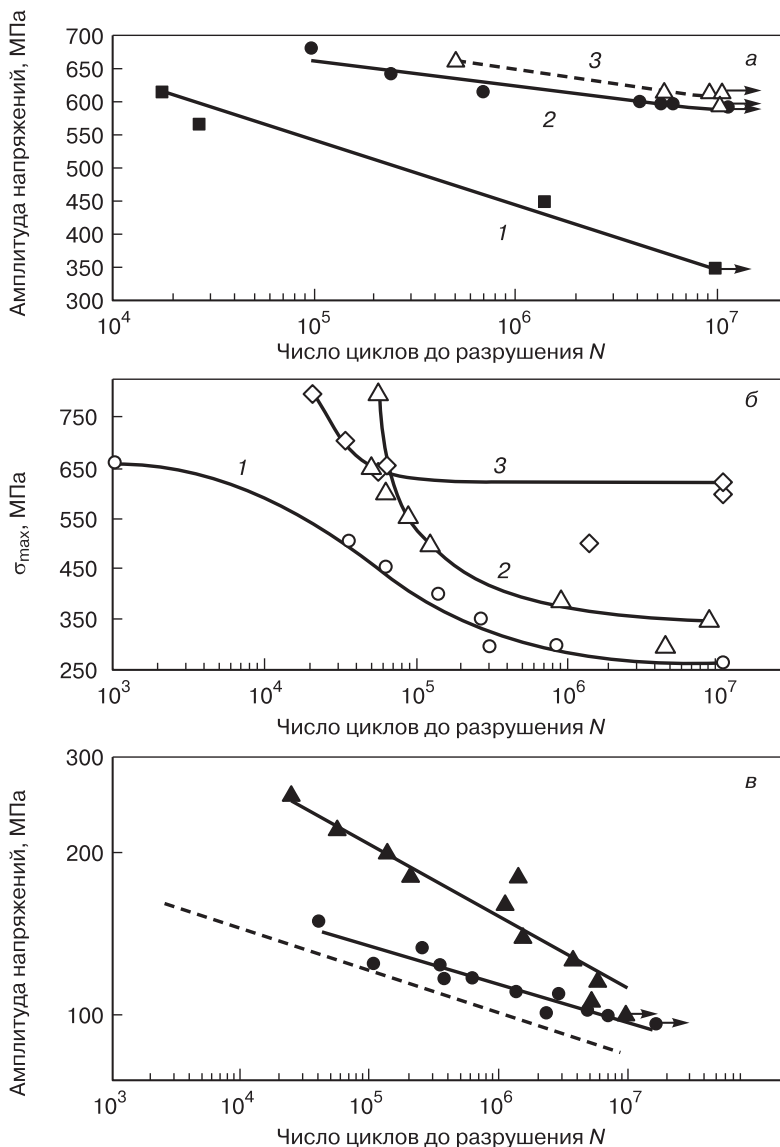


Рис. III.3. Влияние числа циклов на амплитуду напряжений: *a* — Ti (*1* — крупнозернистые образцы, *2* — образцы после РКУП, *3* — образцы после РКУП и отжига при 350 °C); *б* — сталь 08X18H10T (*1* — крупнозернистые образцы, *2* — образцы после РКУП, *3* — образцы после РКУП и отжига при 550 °C); *в* — медь (штриховая линия — крупнозернистые образцы, ● — холоднокатаные образцы, ▲ — образцы после РКУП)

В отличие от РКУП-образцов, образцы меди и нержавеющей стали, подвергнутые градиентному ИП с помощью давящего нако- нечника (см. рис. В.1, *з*), показали более высокие результаты при усталостных испытаниях (рис. III.4) [III.10, III.11]. Если для образ- цов меди и нержавеющей стали после РКУП (см. рис. III.3, *б* и *в*) эффект обработки с увеличением числа циклов снижается, то при ИП положительное влияние сохраняется во всем исследованном ди- апазоне значений N (рис. III.4, *а* и *б*). В случае образцов из нержаве- ющей стали диаметром 3 мм это особенно заметно, поскольку для них отношение длины деформационной зоны к исходному радиусу существенно выше такового для образцов диаметром 6 мм. Отме- ченное преимущество ИП соотносят с образованием значительного количества малоугловых границ при градиентной обработке.

Весьма интересны исследования наноматериалов в условиях высокоцикловой усталости, когда на межзеренных границах может усиливаться трещинообразование [III.12]. Усталостные испытания (в интервале $N = 10^8 - 10^{10}$ циклов) медных образцов после РКУП с размером зерна 300 нм показали, что их усталостная прочность вдвое больше таковой для обычной крупнозернистой меди [III.13]. Вместе с тем, увеличение числа оборотов при КВД (кручение при высоких давлениях, см. рис. В.1, *б*), т. е. повышение уровня дефор-

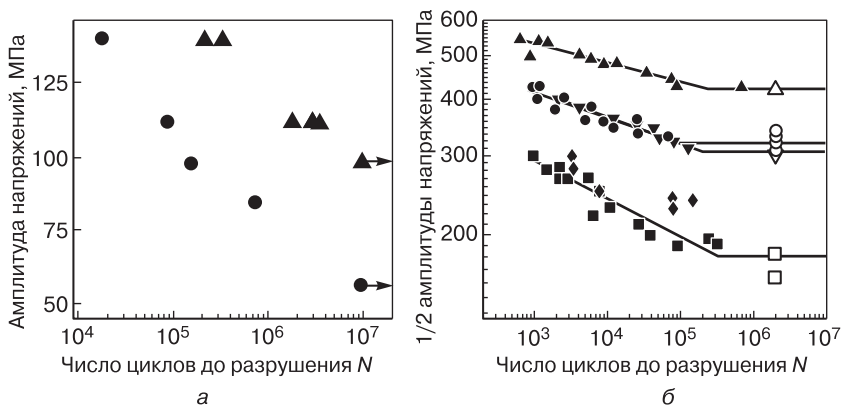


Рис. III.4. Влияние числа циклов на амплитуду напряжений: *а* — Cu (● — исходные крупнозернистые образцы, ▲ — образцы после градиентного ИП); *б* — нержавеющая сталь 316L (■, ♦ — исходные крупнозернистые образцы; ●, ▼ — образцы диаметром 6 мм после градиентного ИП; ▲ — образцы диаметром 3 мм после градиентного ИП)

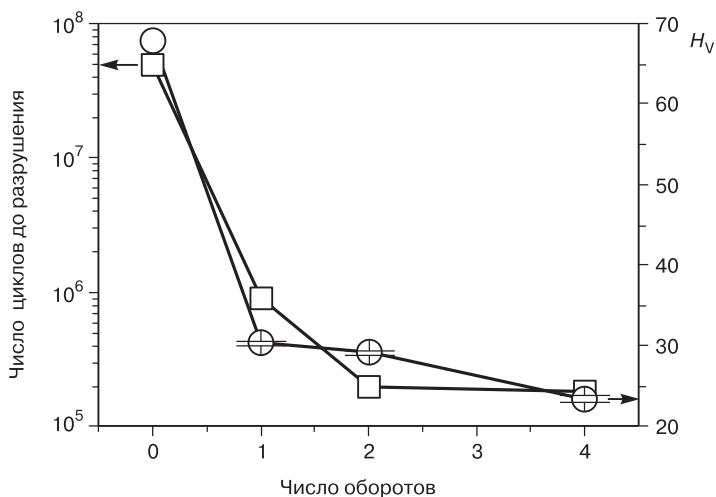


Рис. III.5. Влияние числа оборотов при КВД на число циклов до разрушения и твердость по Виккерсу (H_V) сплава Zn-22Al

мации и уменьшение размера зерна, в сплаве Zn + 22 масс. % Al приводит к снижению числа циклов до разрушения и уменьшению твердости (рис. III.5) [III.14].

Размер зерен в эвтектиoidном сплаве Zn + 22 масс. % Al был следующим: в исходном состоянии $d = 1400$ нм; после одного оборота КВД $d = 400$ нм; после двух оборотов КВД $d = 370$ нм; после четырех оборотов КВД $d = 350$ нм [III.14]. Обращает на себя внимание снижение твердости с уменьшением размера зерна, что характерно для сверхпластичных сплавов [III.1]. Предстоит выяснить, насколько картина снижения усталостной прочности с уменьшением размера зерна, обнаруженная для сверхпластичного сплава Zn + 22 % Al, характерна и для других металлов и сплавов. В целом отметим, что выявление закономерностей поведения наноматериалов при высокоцикловой усталости требует дополнительных исследований.

III.2.2. Фазовые превращения и сегрегация

Метод КВД часто также используется для изучения фазовых переходов и изменения состава наноматериалов при механических воздействиях. На рис. III.6 показана зависимость объема ω -фазы

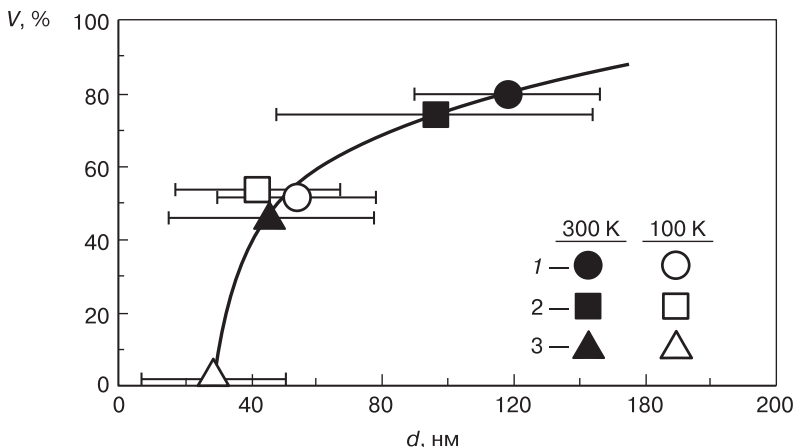


Рис. III.6. Влияние размера зерна на объемную долю ω -фазы, образующейся при превращении $\alpha \rightarrow \omega$ в титане после обработки КВД различных образцов: 1 — массивные образцы; 2 — порошок; 3 — смесь порошка и Al_2O_3 (эта добавка подавляет возможность укрупнения порошка Ti под действием давления)

при превращении $\alpha \rightarrow \omega$ в титане от размера зерен для различных образцов, подвергнутых КВД-обработке при комнатной и азотной температурах ($P = 6$ ГПа, число оборотов $n = 10$) [III.15].

Из данных рисунка следует, что образование ω -фазы значительно снижается с уменьшением размера зерна исходных образцов и температуры КВД. При $d < 30$ нм и $T = 100$ К превращение $\alpha \rightarrow \omega$ подавляется практически полностью, что может быть связано с невозможностью образования зародышей ω -фазы в небольших нанозернах (подобно тому, как это имеет место при подавлении мартенситных превращений при уменьшении размера зерна) [III.3].

Обработка КВД легированных наноматериалов может приводить как к кристаллизации на МЗГ сегрегационных слоев, так и к их аморфизации. Так, в работе [III.16] методами ВРПЭМ обнаружено появление цинковых слоев толщиной около 2 нм на границах алюминиевых зерен в сплаве Al + 30 масс. % Zn после КВД при комнатной температуре.

Интересный случай циклического превращения типа $A \rightarrow H \rightarrow A \rightarrow H \rightarrow A \rightarrow H$ (где A — аморфное состояние, H — нанокристаллическое состояние) наблюдался при КВД металлического

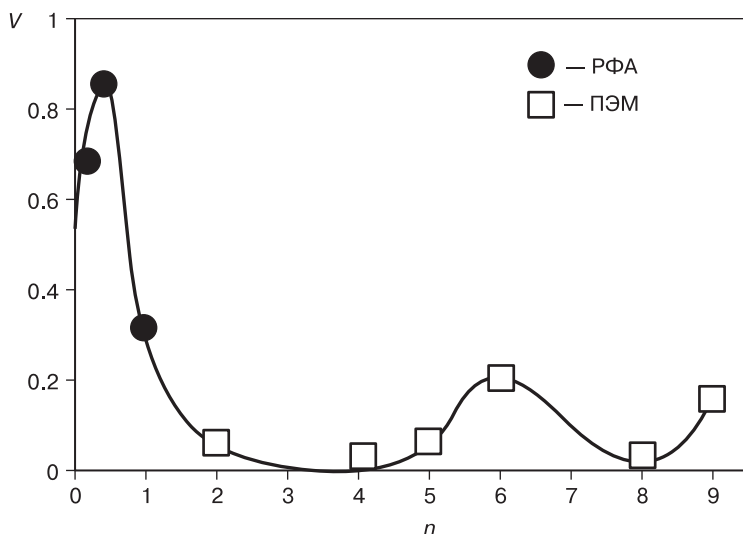


Рис. III.7. Влияние числа оборотов при КВД ($P = 4$ ГПа, $T = 300$ К) на долю кристаллической фазы аморфного металлического стекла $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{25}\text{Cu}_{25}$

стекла $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{25}\text{Cu}_{25}$ [III.17]. Рисунок III.7 демонстрирует изменение объемной доли кристаллической фазы в процессе увеличения числа оборотов при КВД, включая и неполные обороты, на начальной стадии, измеренное в экспериментах РФА и ПЭМ. Видно, что нанокристаллизация аморфной фазы начинает происходить при очень небольших степенях деформации, потом наступает обратный процесс. По мнению авторов [III.17], циклический характер превращений $A \leftrightarrow H$ связан с особенностями диссипации механической энергии, которая «закачивается» в исследуемый образец при КВД. Каналами для этой диссипации могут быть фазовые превращения, реорганизация дефектов и динамическая рекристаллизация, а также тепловые эффекты. Конечный результат (кинетика) будет зависеть от многих факторов температуры, давления, энергетического барьера аморфизации и др.

III.2.3. Другие примеры механических воздействий.

Комбинированные эффекты

Под действием ИПД наблюдается и эволюция наноструктуры. Основные закономерности протекания динамической рекристаллизации при КВД ($T = 293$ К, $P = 4$ ГПа, $n = 0.25-4$) на приме-

ре железоникелевых сплавов (50/50) исследовали А. М. Глезер, В. Н. Варюхин с сотр. [III.18]. С помощью методов ПЭМ и ДОРЭ (дифракция обратно рассеянных электронов) было показано, что формирование в структуре значительного количества высокоугловых границ связано не с деформационной фрагментацией зерен, а с динамической рекристаллизацией. Последняя играет также важную роль в укрупнении зерен в процессе циклической деформации ультрамелкозернистой меди, когда было зафиксировано увеличение зерен с 300 нм до 100 мкм и выявлен ниспадающий характер зависимостей усталостной прочности [III.19], что подтверждают приведенные ранее результаты на рис. III.3, а [III.9].

Отметим еще две особенности поведения наноматериалов при деформационных воздействиях [III.1]. Во-первых, при индентировании в условиях неравномерного объемного сжатия может наблюдаться проявление *пластической деформации* хрупких материалов [III.20]. Изучение характера отпечатков при индентировании дает информацию о возможных особенностях деформации [III.21]. На рис. III.8 показаны поверхности изломов, проходящих через отпечатки индентирования наноструктурных пленок TiN со столбчатой структурой [III.20]. В то время как излом в целом носит характер хрупкого откола (рис. III.8, а), в отдельных местах отчетливо виден изгиб ряда столбцов, что свидетельствует о проявлении пластичности в этих условиях (рис. III.8, б).

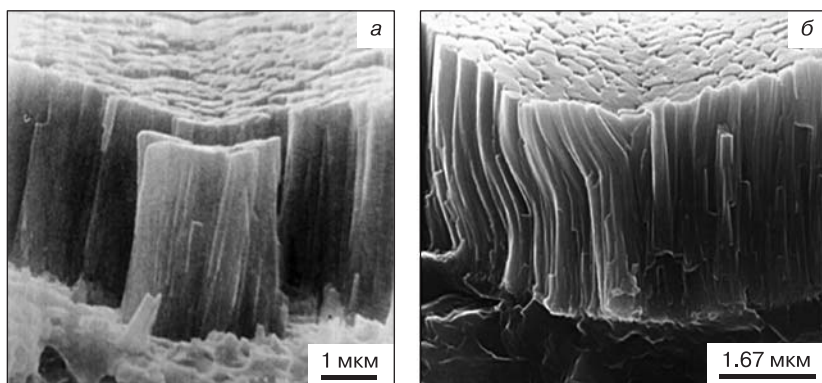


Рис. III.8. Полученные методом ВРСЭМ фрактограммы изломов пленки нитрида титана в районе укола индентором: а — хрупкий скол; б — наличие остаточной пластической деформации

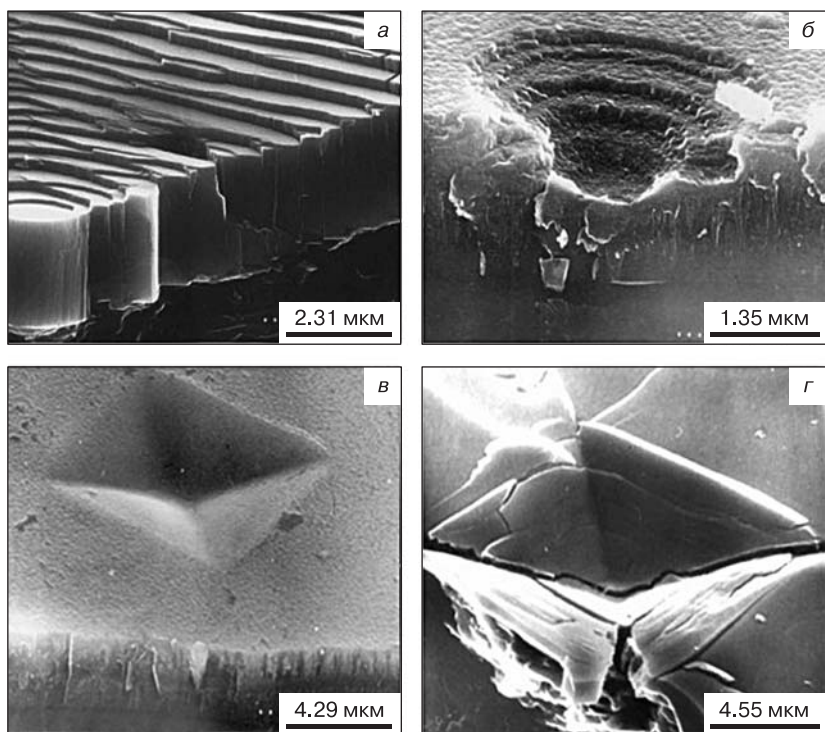


Рис. III.9. Изображения поверхности отпечатков пленок TiB_2 (а и б) и TiN (в и г)

Во-вторых, изучение с помощью ВРСЭМ поверхности отпечатков, образовавшихся после индентирования наноструктурных пленок, позволило выявить два типа деформации: неоднородную (с образованием полос сдвига со ступеньками — пленка TiB_2 на рис. III.9, а и б) и однородную (пленка TiN — рис. III.9, в и г).

Проявление пластичности в хрупких наноматериалах и различия в характере их деформации можно объяснить особенностями столбчатого строения пленок TiN (см. рис. III.8) и связанного с этим скольжения столбов по поверхностям раздела [III.1]. Для пленок TiB_2 большей частью характерно отсутствие столбчатой структуры и их деформация имеет локализованный негомогенный характер.

В последнее время все большее внимание уделяется анализу действия комбинированных экстремальных нагрузок. Так, пове-

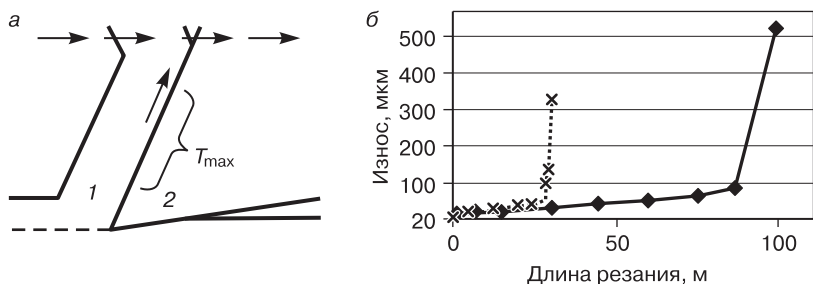


Рис. III.10. Схема узла резания (*a*) (1 — стружка, 2 — резец) и график износа резца от длины резания для однослойного (x) и многослойного (♦) нитридных покрытий с одинаковой общей толщиной (~2 мкм) и размером зерна 40 нм и 20–40 нм соответственно (*б*). На рисунке *a* фигурной скобкой указана область резца, где при резании возникает максимальная температура

дение наноструктурных покрытий в условиях высокоскоростной обработки резанием описано в работе [III.22]. На рис. III.10 схематично показана поверхность раздела «стружка (1) – резец (2)» и график износа боковой поверхности резца в зависимости от длины резания для двух видов нитридных покрытий на основе Ti, Al, Cr, Si и Y. В очаге резания температура может превышать 1000 °С, а давление достигать более 1.5 ГПа. Как видно из данных рис. III.10, *a*, большим преимуществом по длительности эксплуатации, по сравнению с однослойным покрытием, обладает многослойное покрытие. Это связывается с более активным образованием барьерной трибопленки, препятствующей распространению теплового потока и сохранению твердости резца в случае многослойного покрытия TiAlCrSiYN/TiAlCrN.

Исследование такой комплексной технической характеристики, как коррозионное растрескивание под напряжением, было предпринято в работе [III.23] на примере сплава Zr + 2.5 масс. % Nb, широко применяемого в атомной технике. В качестве коррозионной среды использовался 1%-й раствор йода в метаноле; уровень напряжений составлял 0.8 от предела текучести, температура испытаний — комнатная, а их длительность — 50 ч. Ультрамелкозернистая структура образцов (партия I: длина зерен — от 200 до 700 нм, поперечный размер — от 100 до 250 нм) была получена за счет обработки РКУП. Для сравнения изучались

также отожженные рекристаллизованные образцы с длиной зерен 400–1500 нм и поперечным размером 100–400 нм (партии II и III). Результаты исследования представлены в табл. III.2.

Таблица III.2

Количество и диаметр питтингов, глубина зоны зернограницного разрушения ($L_{згр}$), временное сопротивление разрыву (σ_B) и относительное удлинение (δ) ($\Delta\sigma$ и $\delta\Delta$ – изменение прочности и пластичности при испытаниях)

Партия	Длина зерен, нм	Количество питтингов, шт	Диаметр, нм	$L_{згр}$, нм	σ_B , МПа (до/после испытаний)	$\Delta\sigma$, %	δ , % (до/после испытаний)	$\delta\Delta$, %
I	200–700	115 ± 12	5 ± 2	16 ± 5	700/665	5	10/9	10
II	400–1100	62 ± 6	16 ± 6	100 ± 6	680/545	20	15/9	40
III	500–1500	9 ± 5	14 ± 2	81 ± 6	620/510	18	25/17	32

Из анализа данных этой таблицы следует вывод, что образцы партии I обнаруживают меньшие показатели потерь прочности и пластичности, а также глубины зоны зернограницного разрушения, хотя количество коррозионных дефектов (питтингов) у них было больше. По мнению авторов [III.23], несмотря на образование в образцах этой партии большого количества питтинговых дефектов (очевидно, за счет большой протяженности границ зерен как мест зарождения питтингов), их небольшой диаметр обуславливает меньшую протяженность зоны зернограницного разрушения и меньшие потери прочности и пластичности. Однако остается неясным, сохранится ли описанная ситуация при увеличении длительности испытаний (более 50 ч).

Весьма показателен пример многофункциональной нанокompозитной проволоки Cu/Nb, использующейся в соленоидах, создающих импульсные сверхсильные магнитные поля (более 60 Тл) [III.24]. Требования к материалу для этих условий довольно вы-

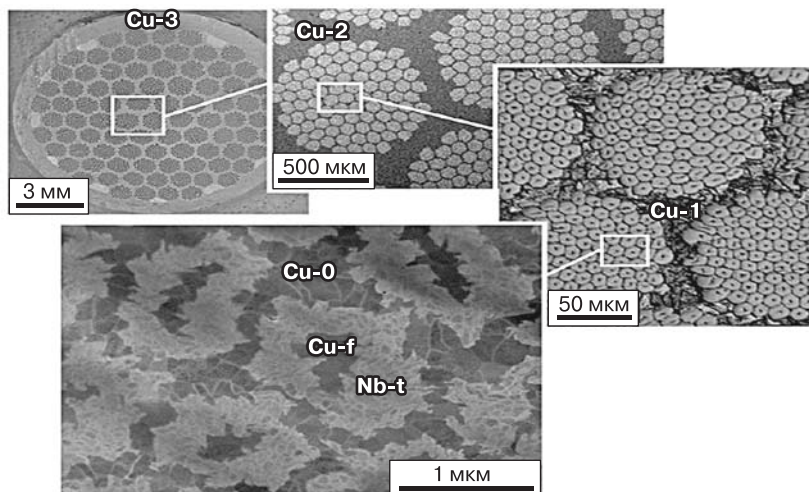


Рис. III.11. Поперечные изображения нанокомпозитной проволоки Cu/Nb. На последнем СЭМ-изображении Cu-f — медное волокно внутри ниобиевой нанотрубки Nb-t, Cu-0 — медная оболочка

соки и включают: прочность — не менее 1 ГПа (чтобы противостоять значительной силе Лоренца, возникающей в магнитных полях); электропроводность — не менее 0.6 от таковой для чистой меди (в целях минимизации омических потерь); рабочий интервал температур — 77–673 К; усталостная долговечность — более 5000 циклов; радиационная стабильность при потоках — более 10^{15} ионов $\text{He}/\text{см}^2$.

Удовлетворяющая этим высоким требованиям структура создается путем сложной обработки методами ИПД, включающими серию повторяющихся операций горячей экструзии, холодной протяжки и др. На рис. III.11 в разном масштабе показано сечение нанокомпозитной проволоки Cu с пучками из нанотрубок Nb (20.8 об. %, диаметр ~140 нм) [III.24]. Как видно из рисунка, структура нанокомпозитной проволоки Cu/Nb имеет сложный иерархический многомасштабный характер, что позволяет успешно противостоять различным экстремальным воздействиям.

Метод МПП (см. рис. В.1, в), состоящий в уменьшении первоначальной толщины слоев пакета на 5–6 порядков (с 2 мм до 20 нм!), эффективно используется для получения многослойных нанокомпозитов Cu/Nb с морфологической структурой зигзаго-

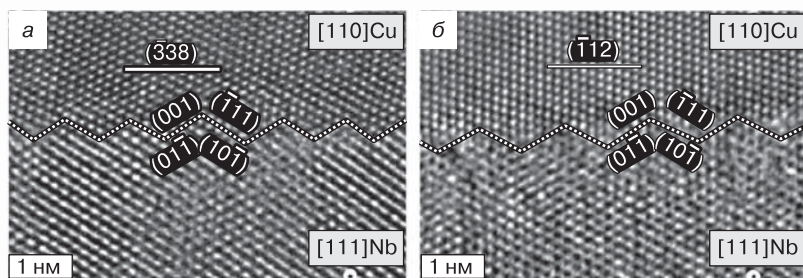


Рис. III.12. ВРПЭМ-снимки поверхностей раздела нанокompозитов Cu/Nb: *a* — $\{338\}\langle 443 \rangle\text{Cu} \parallel \{112\}\langle 110 \rangle\text{Nb}$; *б* — $\{112\}\langle 111 \rangle\text{Cu} \parallel \{112\}\langle 110 \rangle\text{Nb}$

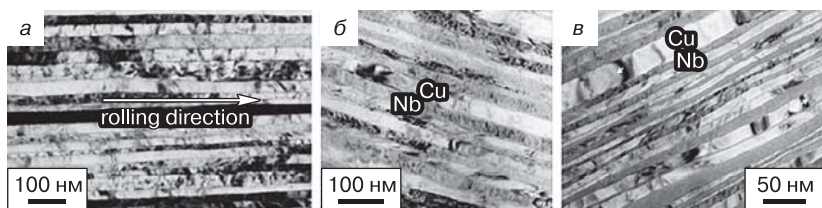


Рис. III.13. ПЭМ-изображения планарной структуры нанокompозитов Cu/Nb: *a* — после обжатия с истинной деформацией ~ 12 ; *б* — после нагрева при $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ с выдержкой 1 ч; *в* — после облучения ионами He (поток — 10^{17} ионов/ cm^2)

образного типа (рис. III.12) [III.25]. В ходе экспериментов показано [III.25], что данные нанокompозиты могут противостоять высоким нагрузкам с величиной истинных деформаций свыше 12, а также нагреву до температур более $0.45T_{\text{пл}}$ и быть радиационно-стойкими при ионном облучении. Как видно из рис. III.13, многослойная структура нанокompозита Cu/Nb с толщиной индивидуальных слоев около 20 нм после экстремальных деформационных, термических и радиационных воздействий сохраняется. В последнем случае зафиксировано практически полное отсутствие гелиевых пор, наличие которых обнаруживается после гелиевого облучения нанокристаллической меди.

III.3. Теоретические подходы и моделирование

Качественно механизм повышения прочности и пластичности наноматериалов рассмотрен в работе [III.26]. На рис. III.14 для сравне-

ния показаны различные условные схемы упрочнения материалов: легирование, введение дисперсных частиц, сопротивление движению дислокаций «дислокациями леса» (*а*), сопротивление движению дислокаций высокоугловыми границами зерен (*б*) и упрочнение в случае когерентных нанодвойников (*в*).

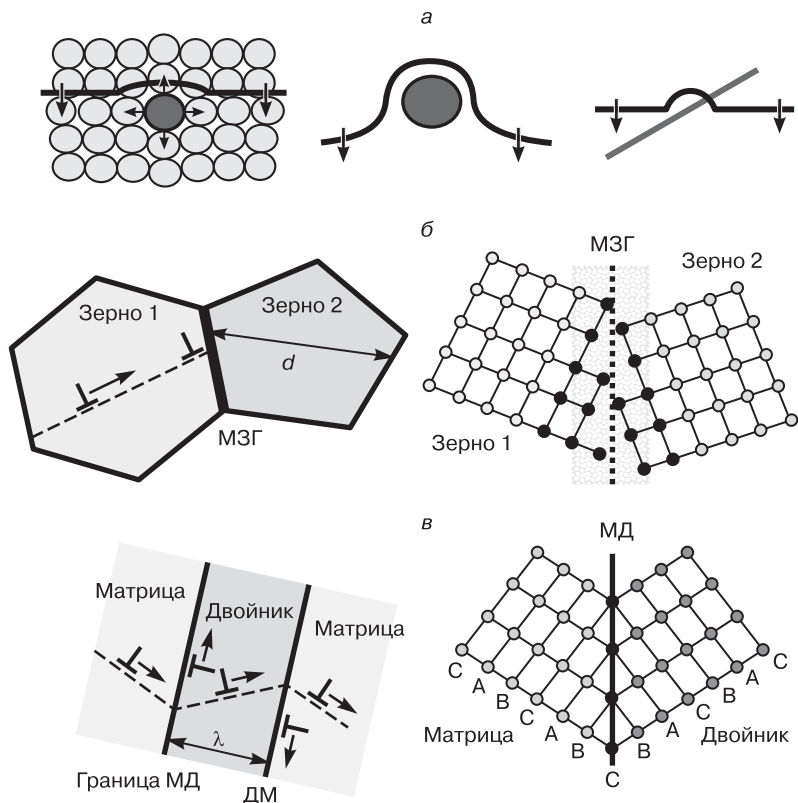


Рис. III.14. Традиционные схемы упрочнения материалов (*а* и *б*) и упрочнение в случае когерентных нанодвойников (*в*)

В отличие от взаимодействия дислокаций с МЗГ, когда происходит нагромождение дислокаций на препятствии их движению (рис. III.14, *б*), на границе «матрица – двойник» (МД) предполагается [III.27] расщепление матричных краевых дислокаций по реакции типа

$$1/2[101] \rightarrow 1/6[\bar{1}21] + 1/3[111]$$

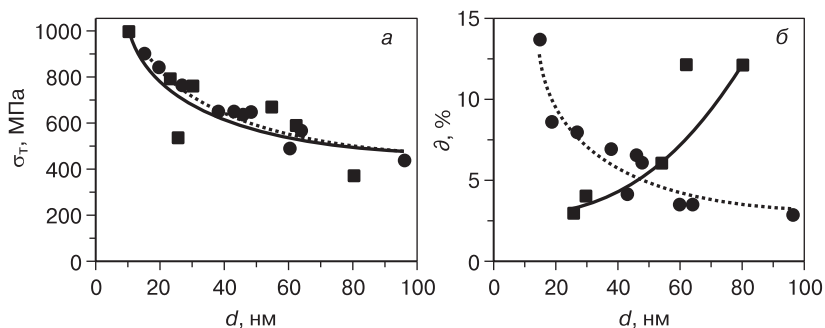


Рис. III.15. Влияние размера зерен (■) и ширины двойниковых ламелей (●) на предел текучести (а) и относительное удлинение до разрыва (б) образцов меди

с образованием частичной дислокации Шокли с вектором Бюргерса $1/6$, скользящей по границе «матрица – двойник», и дислокации Франка с вектором Бюргерса $1/3$, которая пересекает эту границу. Эта ситуация обеспечивает повышение и прочности, и пластичности с уменьшением размера структурных элементов, когда скользящие дислокации ответственны за пластичность, а пересекающие МЗГ — за прочность. На рис. III.15 показано различное влияние величин размера зерна и ширины ламелей двойников на прочность и пластичность образцов меди [III.26].

Ряд новых теоретических результатов в области деформации наноматериалов был недавно получен И. А. Овидько с сотр. (см., например, [III.28–III.30]). Теоретическое рассмотрение роста зерен и коллективной миграции МЗГ при пластической деформации показало [III.28], что под влиянием одноосного напряжения в зависимости от его уровня и межзеренных углов разориентирования могут развиваться процессы устойчивой и неустойчивой миграции. В последнем случае, реализуемом при относительно высоких напряжениях, может наблюдаться либо аннигиляция границ, либо их прохождение сквозь друг друга, что приводит к исчезновению старых зерен и зарождению новых.

На примере объектов с двойниками в случае объемных и пленочных наноструктур рассмотрена эволюция нанотрещин при деформации. Проанализированы такие ситуации, как генерация нанотрещины внутри зерна и на МЗГ, переход двойника в соседнее

зерно и др. [Ш.29]. Применительно к кубическим структурам показано, что в объемных наноматериалах нанотрешины зарождаются на границах двойников толщиной несколько нанометров и интенсивно растут с увеличением толщины двойников, напряжения и угла между двойниковой прослойкой и границей зерна. В пленках равновесная длина нанотрешины существенно уменьшается, если расстояние между двойниковыми ламелями и расстояние от поверхности пленки не превышают в несколько раз толщину двойника.

Формирование магниевых сегрегаций вблизи мало- и высокоугловых границ, возникающих при деформации ультрамелкозернистого сплава Al–Mg, теоретически проанализировано в работе [Ш.30]. Показано, что сегрегационное обогащение границ, отмеченное во многих экспериментальных исследованиях, провоцируется в полях напряжений, образующихся благодаря наличию внешних дислокаций у границ.

Результаты моделирования механических воздействий на наноматериалы методами молекулярной динамики описаны в ряде последних работ (например, [Ш.31–Ш.33]). Оценки сопротивления росту усталостных трещин в наноматериалах, в том числе с использованием методов МД, показали, что затормозить рост трещин можно при уменьшении толщины двойников и расстояния между ними менее 20 нм [Ш.31].

Многомасштабное моделирование было предпринято для оценки влияния ударного нагружения со скоростью 600 м/с на образцы наноструктурной и монокристаллической меди [Ш.32]. Для этих случаев рассчитаны параметры прочности (раскалывания) и образования пор в зависимости от ширины ламелей нанодвойников. Сделан вывод, что уменьшение ширины ламелей нанодвойников способствует повышению механических свойств только в случае нанодвойниковых монокристаллических объектов. В результате этих исследований также выявлена тенденция нанокристаллической меди с величиной зерна ~ 3 нм к аморфизации при гидростатическом давлении около 80 ГПа [Ш.33].

III.4. Перспективы применения

Помимо описанного выше применения нанокомпозитной проволоки Cu/Nb в импульсных сверхсильных магнитных устройствах

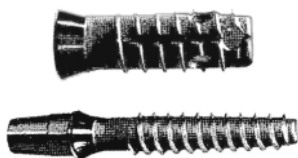


Рис. III.16. Общий вид дентальных имплантов из стандартного титана (вверху, диаметр — 3.5 мм) и из субмикроструктурного (диаметр — 2.4 мм) титана

(см. рис. III.11)*, следует отметить использование методов ИПД для изготовления изделий медицинского назначения (стоматология, травматология и ортопедия). В этом отношении особенно перспективен наноструктурный титан, который обладает хорошей биохимической и биомеханической совместимостью с тканями человеческого организма [III.3, III.35, III.36]. Наноструктурирование стандартного нелегированного титана (типа BT1-0) методами ИПД позволяет за счет измельчения размера зерен до 100–150 нм повысить прочность в 2.0–2.7 раза. Таблица III.3 содержит сведения о механических свойствах наноструктурного титана и стандартных сплавов BT1-0 и BT6 [III.3]. Видно, что наноструктурный титан практически не уступает по свойствам легированному сплаву BT6 (Ti–6Al–4V), но значительно превосходит последний по биосовместимости.

Таблица III.3

Сравнительные характеристики — предел прочности (σ_B), предел текучести ($\sigma_{0.2}$) и удлинение — образцов, полученных методами ИПД, и образцов стандартных сплавов BT1-0 и BT6

Образец	Вариант ИПД	σ_B , МПа	$\sigma_{0.2}$, МПа	Удлинение, %
BT1-0	РКУП	1240–1250	1100–1150	11–13
BT1-0	Винтовая прокатка	950	>700	18
BT1-0 (стандартный)	—	460	340	20–27
BT6 (стандартный)	—	970	840	17

* Изготовление методами ИПД наноструктурных проводов Cu/Nb с высокой прочностью и электропроводностью было также освоено во Всероссийском НИИ неорганических материалов в начале XXI в. [III.34].

На рис. III.16 показаны дентальные импланты из стандартного и наноструктурированного титана ВТ1-0. Использование ИПД позволило существенно уменьшить размеры имплантов и, соответственно, облегчить состояние пациентов в послеоперационный период.

Большим инновационным потенциалом обладают методы МПП и ИП, обеспечивающие получение наноматериалов с двойниковой и градиентной структурой. Использование ИП и МПП позволит, с одной стороны, значительно повысить прочность, пластичность и стабильность наноматериалов, а с другой стороны, существенно расширит номенклатуру изделий из них по размеру и форме, что крайне важно для прогресса атомной и авиационно-космической промышленности.

Вопросы для самопроверки

1. Запишите соотношение Холла–Петча и объясните смысл входящих в него констант и переменных.
2. Расскажите о роли нанодвойниковой структуры в повышении деформационной стабильности наноматериалов.
3. Как влияет обработка методами ИПД на усталостные характеристики наноматериалов?
4. Какое влияние оказывает деформационное воздействие на фазовые переходы и сегрегацию на границах зерен в наноматериалах?
5. В чем проявляются особенности поведения наноматериалов при индентировании?
6. Приведите примеры комбинированного влияния экстремальных воздействий на наноматериалы.
7. Расскажите о теоретических подходах к моделированию деформационных воздействий на наноматериалы.
8. Как обработка наноматериалов методами ИПД может использоваться на практике?

Основная литература

- III.1. Андриевский Р. А., Глезер А. М. Прочность наноструктур // Успехи физ. наук. — 2009. — Т. 179. — С. 337–358.
- III.2. Коч К., Овидько И., Сил С., Вепрек С. Конструкционные нанокристаллические материалы. Научные основы и приложения / пер. с англ. под ред. М. Ю. Гуткина. — М. : ФИЗМАТЛИТ, 2012. — 448 с.
- III.3. Андриевский Р. А. Основы наноструктурного материаловедения. Возможности и проблемы. — М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2012. — 252 с.

Дополнительная литература

- III.4. *Liu K. C., Zhang H. W., Lu K.* Strain-induced ultrahard and ultrastable nanolaminated structure in nickel // *Science*. — 2013. — V. 342. — P. 337–340.
- III.5. *Tian Y. et al.* Ultrahard nanotwinned cubic boron nitride // *Nature*. — 2013. — V. 493. — P. 385–388.
- III.6. *Huang Q. et al.* Nanotwinned diamond with unprecedented hardness and stability // *Nature*. — 2014. — V. 510. — P. 250–253.
- III.7. *Semenova I. P. et al.* Enhanced fatigue strength of commercially pure Ti processed by severe plastic deformation // *Mater. Sci. Eng. A*. — 2009. — V. 503. — P. 92–95.
- III.8. *Добаткин С. В. и др.* Структура и усталостная прочность стали 08X18H10T после равноканального углового прессования и нагрева // *Металлы*. — 2012. — № 6. — С. 45–56.
- III.9. *Li R. H. et al.* Improved fatigue properties of ultrafine-grained copper under cyclic torsion loading // *Acta Mater.* — 2013. — V. 61. — P. 2857–2868.
- III.10. *Yang L. et al.* Enhance fatigue resistance of Cu with gradient nanograined surface layer // *Scr. Mater.* — 2013. — V. 68. — P. 801–804.
- III.11. *Huang H. W. et al.* Fatigue behaviors of AISI 316L stainless steel with a gradient nanostructured surface layer // *Acta Mater.* — 2015. — V. 87. — P. 150–160.
- III.12. *Наймарк О. Б. и др.* Кинетика накопления дефектов и дуальность кривой Веллера при гигацикловой усталости металлов // *Журн. техн. физ.* — 2014. — Т. 84. — С. 89–93.
- III.13. *Lukáš P. et al.* Fatigue damage of ultrafine-grain copper in very-high cycle fatigue region // *Mater. Sci. Eng. A*. — 2011. — V. 528. — P. 7036–7040.
- III.14. *Choi I.-Ch. et al.* High-cycle fatigue behavior of Zn–22% Al alloy processed by high-pressure torsion // *Mater. Eng. Sci. A*. — 2014. — V. 618. — P. 37–40.
- III.15. *Edalati K. et al.* High-pressure torsion of titanium at cryogenic and room temperatures: grain size effect on allotropic phase transformation // *Acta Mater.* — 2014. — V. 68. — P. 207–213.
- III.16. *Straumal B. B. et al.* Grain boundary films in Al–Zn alloys after high pressure torsion // *Scr. Mater.* — 2014. — V. 70. — P. 59–62.
- III.17. *Sundeev R. V., Glezer A. M., Shalimova A. V.* Structural and phase transitions in the amorphous and nanocrystalline $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{25}\text{Cu}_{25}$ alloys upon high-pressure torsion // *Mater. Lett.* — 2014. — V. 133. — P. 32–34.
- III.18. *Глезер А. М. и др.* Основные закономерности формирования высокоугловых границ зерен и физико-механических свойств при мегапластической деформации сплава FeNi // *Изв. РАН. Сер. физич.* — 2014. — Т. 78. — С. 1273–1281.

- III.19. *Han S. Z. et al.* Grain growth in ultrafine grain sized copper during cyclic deformation // J. All. Comp. — 2014. — V. 615. — P. 5587–5589.
- III.20. *Андриевский Р. А.* Хрупкие наноматериалы: твердость и сверхпластичность // Изв. РАН. Сер. физич. — 2009. — Т. 38. — С. 1290–1294.
- III.21. *Андриевский Р. А., Калинин Г. В., Штанский Д. В.* Высокоразрешающая просвечивающая и сканирующая электронная микроскопия боридонитридных пленок // Физ. тв. тела. — 2000. — Т. 42. — С. 741–746.
- III.22. *Fox-Rabinovich G. S. et al.* Mechanism of adaptability for the nanostructured TiAlCrSiYN-based hard physical vapor deposition coatings under extreme frictional conditions // J. Appl. Phys. — 2012. — V. 111. — P. 064306.
- III.23. *Никулин С. А. и др.* Сопротивление коррозионному растрескиванию под напряжением сплава Zr–2,5 % Nb с ультрамелкозернистой структурой // Металловед. и терм. обработка металлов. — 2012. — № 8. — С. 32–36.
- III.24. *Dubois J.-B. et al.* Cu–Nb nanocomposites wires processed by severe plastic deformation: effects of multi-scale microstructure and internal stresses on elastic-plastic properties // Adv. Eng. Mater. — 2012. — V. 14. — P. 998–1003.
- III.25. *Beyerlein I. J. et al.* Emergence of stable interfaces under extreme plastic deformation // Proc. NAS. — 2014. — V. 111. — P. 4386–4390.
- III.26. *Lu K., Lu L., Suresh S.* Strengthening materials by engineering coherent internal boundaries at the nanoscale // Science. — 2009. — V. 324. — P. 349–352.
- III.27. *Lu L. et al.* Ultrahigh strength and high electrical conductivity in copper // Science. — 2004. — V. 304. — P. 422–426.
- III.28. *Гуткин М. Ю., Микаелян К. Н., Овидько И. А.* Рост зерен и коллективная миграция их границ при пластической деформации нанокристаллических материалов // Физ. тв. тела. — 2008. — Т. 50. — С. 1216–1229.
- III.29. *Ovid'ko I. A., Sheinerman A. G.* Nanoscale cracks at deformation twins stopped by grain boundaries in bulk and thin-film materials with nanocrystalline and ultrafine-grained structures // J. Phys. D. Appl. Phys. — 2014. — V. 47. — P. 015307.
- III.30. *Ovid'ko I. A., Sheinerman A. G., Valiev R. Z.* Mg segregations at and near deformation-distorted grain boundaries in ultrafine-grained Al–Mg alloys // J. Mater. Sci. — 2014. — V. 49. — P. 6682–6688.
- III.31. *Chowdhury P. B. et al.* Modeling fatigue crack growth resistance of nanocrystalline alloys // Acta Mater. — 2013. — V. 61. — P. 2531–2547.

- III.32. *Yuan F., Wu X.* Shock response of nanotwinned copper from large-scale molecular dynamic simulations // *Phys. Rev. B.* — 2012. — V. 86. — P. 134108.
- III.33. *Yuan F., Wu X.* Hydrostatic pressure effects on deformation mechanisms of nanocrystalline fcc metals // *Comp. Mater. Sci.* — 2014. — V. 85. — P. 8–15.
- III.34. *Shikov A. et al.* High strength, high conductivity Cu–Nb based conductors with nanoscaled microstructure // *Physica C.* — 2001. — V. 354. — P. 410–414.
- III.35. *Иванов М. Б. и др.* Механические свойства наноструктурного титана серийного производства // *Росс. нанотехнологии.* — 2011. — Т. 6. — № 5–6. — С. 108–114.
- III.36. *Mishnaevsky Jr. L. et al.* Nanostructured titanium-based materials for medical implants: modeling and development // *Mater. Sci. Eng. R.* — 2014. — V. 81. — P. 1–19.

Глава IV

НАНОМАТЕРИАЛЫ В КОРРОЗИОННЫХ СРЕДАХ

IV.1. Общая характеристика коррозионной стабильности

Коррозия наносит большой вред материалам и конструкциям. Применение наноматериалов во многих случаях сопровождается взаимодействием с окружающей средой, что обуславливает необходимость учета и предотвращения коррозии. Коррозионное воздействие на наноматериалы в связи с их неравновесным состоянием имеет специфические особенности. С одной стороны, наличие большого количества поверхностей раздела в виде границ зерен и тройных стыков должно отрицательно сказываться на коррозионных характеристиках, поскольку эти участки с разупорядоченной структурой наиболее подвержены селективному взаимодействию с окружающей средой. С другой стороны, диффузионное образование защитных поверхностных пленок, приводящее к пассивации поверхности, может протекать в наноструктурах более интенсивно в связи со структурной неупорядоченностью и препятствовать дальнейшему распространению коррозии. Конечный результат взаимодействия зависит от кинетических особенностей реакций и конкретных параметров наноструктуры.

Таким образом, наноматериалы могут быть как более, так и менее подвержены коррозии по сравнению с крупнозернистыми аналогами. Эта нетривиальная ситуация и объясняет противоречивость некоторых данных, относящихся к коррозионно-электрохимическому поведению наноматериалов, как отмечено в монографиях [IV.1, IV.2] и в ряде подробных обзоров (см., например, [IV.3, IV.4]).

В связи с многообразными условиями воздействия внешней среды процессы коррозии в наноматериалах могут протекать равномерно или иметь язвенный, межкристаллитный и точечный (питтинговый) характер, включая трансформацию и удаление продуктов коррозии. Общие закономерности коррозии крупнозерни-

стых металлов и сплавов, а также сведения о поведении в наиболее агрессивных средах можно почерпнуть в учебном пособии [IV.5] и справочнике [IV.6].

Для изучения коррозии наноматериалов в жидких средах довольно часто используется электрохимический метод, заключающийся в фиксации изменения электродного потенциала исследуемого образца в зависимости от скорости процессов на его границе с изучаемой агрессивной средой (скорость фиксируется по плотности тока). Построение поляризационных кривых типа $E = f(\lg i_a)$, где E — потенциал, а i_a — скорость анодной реакции, выраженная в единицах анодного тока, позволяет определить такие характерные коррозионные параметры, как потенциал коррозии и потенциал пассивации соответствующих токов и др. Линейная часть поляризационных кривых типа

$$E = a + b \lg i_a, \quad (7)$$

где a и b — некоторые константы, носит название *кривой Тафеля* и используется для определения скорости коррозии в предположении ее постоянства.

Для иллюстрации использования электрохимического метода приведем результаты одного из первых систематических исследований коррозионной стойкости нанокристаллического никеля в бимолярном растворе серной кислоты ($t = 20^\circ\text{C}$) [IV.3, IV.7]. Как следует из рис. IV.1 и табл. IV.1, отражающей пассивационные характеристики, определенные из поляризационных кривых, переход к наноструктуре сопровождается увеличением характерных величин потенциалов коррозии и пассивации ($E_{\text{корр}}$ и $E_{\text{пасс}}$), а также повышением значений плотностей критических токов (i_a и $i_{\text{п}}$).

Таким образом, электрохимическая стойкость электроосажденного нанокристаллического никеля в сернокислом растворе оказалась ниже, чем крупнокристаллического аналога. С помощью СЭМ было отмечено значительное растворение МЗГ и тройных стыков, а также подчеркнуто замедление пассивации и уменьшение стабильности пассивирующих пленок.

Для иллюстрации противоположного влияния размера зерен на сопротивление окислению рассмотрим сплав Fe–Cr [IV.8] и никель [IV.9]. Из представленных на рис. IV.2 данных отчетливо сле-

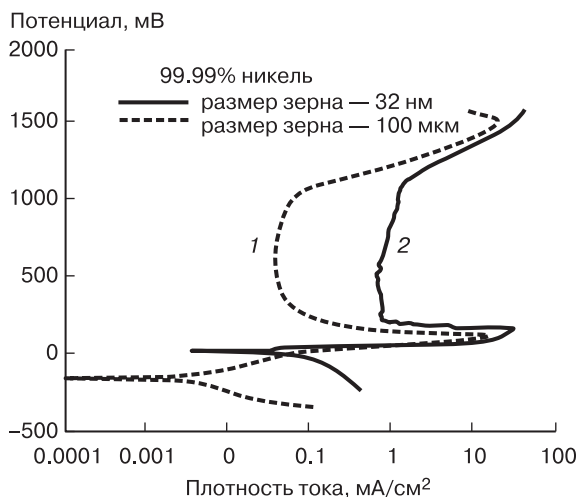


Рис. IV.1. Анодные поляризационные кривые для крупнокристаллического (1) и нанокристаллического (2) никеля

Таблица IV.1

Пассивационные характеристики никеля с различным размером зерна (d) по данным поляризационных измерений в 2М-ном растворе H_2SO_4

d , нм	Потенциал коррозии $E_{корр}$, мВ	Потенциал пассивации $E_{пасс}$, мВ	Пиковое значение плотности анодного тока i_a , мА/см ²	Минимальное значение плотности тока в пассивном состоянии i_p , мА/см ²
$\sim 10^6$	-170	+113	13.370	32.7
~ 30	+7	+158	26.120	580

дует, что в случае сплава переход к наноструктуре сопровождается снижением скорости окисления, а для никеля наблюдается обратная картина.

Следует отметить, что в упомянутых исследованиях [IV.8, IV.9] большое внимание уделялось аттестации и получению образцов путем спекания нанопорошков Fe–Cr и электроосаждения Ni. Размер зерен в образцах составлял 52 ± 4 нм (нанокристаллическая

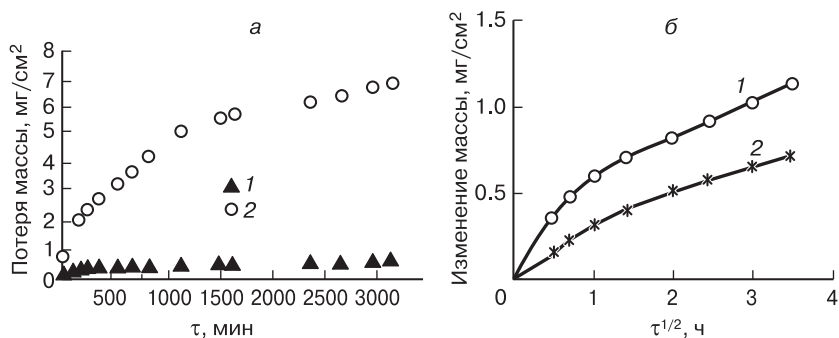


Рис. IV.2. Кинетика окисления образцов Fe + 10 масс. % Cr (*a*, $t = 400\text{ }^{\circ}\text{C}$) и Ni (*б*, $t = 700\text{ }^{\circ}\text{C}$): 1 — наноструктура, 2 — микроструктура

структура) и ~ 1.5 мкм (микроструктура) для сплава Fe–Cr, а также ~ 28 нм и ~ 3.4 мкм для Ni. Сравнивая эти данные с рис. В.3, можно заключить, что размеры зерен в образцах [IV.8, IV.9] были вполне представительными и отражали нано- и микроструктуру. Использование метода масс-спектрометрии вторичных ионов помогло установить, что содержание хрома и кислорода в поверхностных слоях окисленного наноструктурного сплава Fe–Cr было более высоким, чем в микрокристаллических объектах. Таким образом, было подтверждено интенсивное образование пассивирующей пленки Cr_2O_3 , предотвращающей коррозию нанокристаллических образцов (об этом факторе можно судить и по характеру кинетических кривых на рис. IV.2, *a*). Важно также и то, что низкая скорость окисления наносплавов Fe–Cr сохраняется и для образцов с бимодальной структурой (соотношение нано/микро = 1 : 1), для которых характерно наличие высокой прочности и пластичности. В случае окисления Ni показано, что для нанокристаллических образцов ускоренное образование пленки NiO также связано с граничной диффузией Ni, но пленка NiO не является пассивирующей [IV.9]; эти результаты качественно совпадают с изложенными ранее электрохимическими данными [IV.7].

Приведенные примеры влияния размера зерен на электрохимическую коррозию и высокотемпературное окисление наноматериалов достаточно наглядно демонстрируют роль размерного фактора. Однако в целом ситуация с ролью размерного фактора

в коррозионном поведении наноматериалов не всегда столь однозначна — этому вопросу посвящено много исследований. В некотором упрощенном виде влияние размера зерна на плотность тока в пассивном состоянии для различных наноматериалов на основе металлов и сплавов иллюстрирует рис. IV.3 [IV.10].

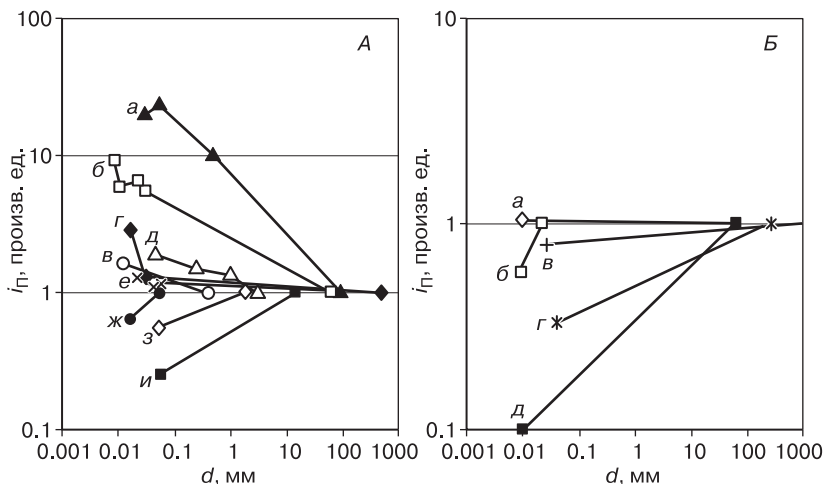


Рис. IV.3. Влияние размера зерна на относительную величину плотности тока в пассивном состоянии: *A* — металлы (*a, б* — Ni в 0.1M H_2SO_4 ; *в* — Ni в 3.5% H_2SO_4 ; *г* — Ni в 3% NaCl; *д* — Cu в 0.1M NaOH; *e* — Cu в 0.1M $CuSO_4 + 0.05M H_2SO_4$; *ж* — Ni в 10% NaOH; *з* — Cu в 0.1M NaOH; *и* — Zn в 0.5M NaOH); *B* — сплавы (*a* — NiCrCoWAlTi в 0.25M Na_2SO_4 ; *б* — FeSiAlBNbCu в 1M NaCl; *в* — FeCr в 0.25M $Na_2SO_4 + 0.05M H_2SO_4$; *г* — FeAl в 0.1M Na_2SO_4 ; *д* — NiCrCoWAlTi в 0.5M NaCl)

На рис. IV.3 восходящие зависимости $i_p = f(d)$ отражают повышение сопротивления электрохимической коррозии (например, цинк и многие сплавы, содержащие Cr и Al), а нисходящие кривые относятся к наноматериалам с пониженным сопротивлением (например, никель в кислых средах). Однако при анализе влияния размера зерен на коррозионные характеристики следует учитывать роль других факторов, например, остаточных напряжений, локализации примесей типа серы на межкристаллитных границах, шероховатости и текстурированности поверхности, наличия пор, стабильности пассивирующих слоев и т. д., что часто приводит к немо-

нотонному изменению сопротивления коррозии при уменьшении размера зерен или к выявлению незначительной роли размерного фактора [IV.3, IV.4].

Для получения достоверных результатов используют несколько независимых методов изучения наноструктуры — РФА, ПЭМ и СЭМ (включая высокоразрешающие техники), ТГА и ДТА, ДОРЭ, ЭДА, РФЭС, АСМ и др., причем параллельно для сравнения исследуются крупнозернистые аналоги наноматериалов. Как было видно из табл. III.2, для изучения коррозионного растрескивания анализируют физико-механические свойства до и после коррозионных испытаний. Библиография работ, посвященных изучению поведения наноматериалов в коррозионных условиях, весьма обширна, и дальнейшее изложение экспериментальных результатов будет основываться лишь на некоторых последних наиболее достоверных данных, относящихся к хорошо аттестованным объектам. Более полный перечень результатов можно найти в обзорах [IV.3, IV.4].

IV.2. Экспериментальные результаты

IV.2.1. Металлы и сплавы

IV.2.1.1. Никель, кобальт и медь

Применительно к электрохимическому изучению нанокристаллического никеля диапазон изучаемых размеров зерен был расширен в область низких значений ($d = 28, 22, 10$ и 8 нм). Полученные данные [IV.3] в основном подтвердили результаты [IV.7]: повышение величин $E_{\text{пасс}}$ и $i_{\text{п}}$. Для условий линейной поляризации, следующей соотношению Тафеля (7), скорость коррозии никеля увеличивается с уменьшением размера зерен; по оценкам, степень годичной коррозии для крупнокристаллического ($d = 60$ мкм) и нанокристаллического никеля ($d = 8$ нм) может различаться в 3 раза. Тем не менее, несмотря на отмеченное снижение сопротивления коррозии, электроосажденные нанокристаллические никелевые ленты, промышленное производство которых реализовано в Канаде, нашли широкое применение для плакирования поверхности изделий объектов энергетики и других целей благодаря своим высоким физико-механическим характеристикам [IV.11].

При сравнении коррозионного поведения крупнокристаллического ($d \approx 8$ мкм) и нанокристаллического ($d \approx 12$ нм) кобальта в 0.2М-ном растворе H_2SO_4 было выявлено, что уменьшение размера зерна незначительно сказывается на снижении сопротивления коррозии. В случае взаимодействия меди с 0.1М-ным раствором HNO_3 переход к наноструктуре (от зерен размером ~ 300 мкм к нанозернам $d \approx 20$ нм) сопровождался более активным растворением (без пассивирования поверхности), что связывают с влиянием большого количества межзеренных границ и тройных стыков, а также с наличием микрощелей.

Учитывая многообразие факторов, влияющих на коррозионные свойства наноматериалов, интересен опыт с фольгой Cu с нанодвойниковой и микрокристаллической структурой в растворе воды с 3.5% NaCl, который имитирует морскую воду (табл. IV.2) [IV.12]. Из данных таблицы видно, что наибольшим сопротивлением коррозии и наименьшим током коррозии обладают образцы с высокими значениями концентрации нанодвойниковых границ и доли зерен с текстурой $\langle 111 \rangle$, хотя плотность тока пассивации примерно одинакова для всех объектов. В результате исследования защитных пассивирующих слоев (включая как электрохимическую коррозию, так и иммерсионные опыты) были обнаружены

Таблица IV.2

Параметры структуры и коррозионные характеристики медной фольги толщиной 25 мкм с нанодвойниковой и микрокристаллической структурой

Образец	Размер зерна, мкм	Содержание зерен с нанодвойниками, %	Доля зерен с текстурой $\langle 111 \rangle$	Сопротивление поляризации, $k\Omega \cdot cm^2$	Плотность тока коррозии, mA/cm^2	Плотность тока пассивации, mA/cm^2
I	0.52	90	0.88	28.6 ± 7.1	0.34 ± 0.09	1.15 ± 0.20
II	0.41	60	0.33	10.2 ± 4.4	1.08 ± 0.39	1.14 ± 0.23
III	0.34	5	0.08	10.4 ± 0.5	1.26 ± 0.06	1.08 ± 0.27
IV	8.6	0	0.02	9.2 ± 2.1	1.92 ± 0.42	1.27 ± 0.18

столбчатые кристаллы Cu_2O с текстурой $\langle 111 \rangle$, причем наличие питтингов в наименьшей степени было выявлено у образцов партии I. Интересно также и то, что, несмотря на различие в размере зерна более чем на порядок, образцы III и IV мало отличаются по коррозионным характеристикам, т. е. определяющий вклад в повышение сопротивления коррозии вносит наличие нанодвойников и текстуры $\langle 111 \rangle$.

IV.2.1.2. Железо и стали

Этим объектам посвящено много исследований (см., например, [IV.1–IV.4, IV.10, IV.13–IV.15], а также ссылки в них). Кратко остановимся на некоторых последних результатах.

Исследование электрохимических свойств нанокompозитов $\alpha\text{-Fe} + \text{Fe}_3\text{C}$ в серноокислых и солянокислых средах было предпринято в работе [IV.13]. Образцы были получены путем механо-синтеза смесей карбонильного железа и графита с последующим динамическим прессованием. В табл. IV.3 приведены данные аттестации, иллюстрирующие свойства широкой гаммы составов, включая и приведенные для сравнения компактные образцы АРМКО-железа и стали с содержанием углерода 1.3% (масс.). Судя по значениям $E_{\text{корр}}$ и i_a для образцов Fe95C5 и Fe–1.3C, переход в нанокристаллическое состояние сказывается на интенсификации процессов активного растворения, что связано, очевидно, с повышением количества МЗГ. С другой стороны, отжиг Fe95C5, приводящий к укрупнению зерна, нивелирует эти различия со сталью Fe–1.3C по характеристикам $E_{\text{корр}}$ и i_a . Микроскопические исследования выявили также большую роль морфологии цементита.

Отмечено также, что защитная способность пассивирующих пленок в виде $\gamma\text{-FeOOH}$ и Fe_2O_3 снижается за счет накопления на поверхностях раздела углерода, образующегося при распаде цементита. В работе [IV.13] сделан вывод о том, что наиболее значительное влияние на электрохимическое поведение исследованных композитов оказывает содержание цементита (Fe_3C), проявляясь в величинах плотности анодного и катодного тока, повышая питтингостойкость и каталитическую активность в реакции выделения водорода.

Для чистого железа и его сплавов с хромом в ряде работ получены положительные данные о влиянии нанокристалличности на повышение антикоррозионных характеристик. По сравнению

Таблица IV.3

Характеристики структуры и поляризационных данных композитов α -Fe + Fe₃C ($E_{корр}$ — потенциал коррозии; i_c , i_a — плотности катодного и анодного токов, i_n — плотность тока пассивации при соответствующих потенциалах)

Композит	Состав, масс. %		Размер зерна, нм		Параметры поляризационных кривых				
	α -Fe	Fe ₃ C	α -Fe	Fe ₃ C	$E_{корр}$, мВ	i_c (−400 мВ), мА/см ²	i_a (−200 мВ), мА/см ²	i_n (1250 мВ), мА/см ²	
APMKO-Fe	100	—	$300 \cdot 10^4$	—	−325	0.6	35.20	0.05	
Fe-1.3C	~91	~9	$2 \cdot 10^4$	н/о	−305	1.6	45.2	0.1	
Fe95C5	91	9	38	48	−385	1.1	65.4	1.4	
Fe95C5, отжиг при 800 °C	91	9	н/о	н/о	−305	5.7	48.1	1.8	
Fe90C10	84	16	40	49	−385	1.8	99.7	4.5	
Fe85C15	45	55	49	47	−325	7.8	26.2	1.0	
Fe75C25	8	92	42	29	−195	26.2	~0	3.9	

н/о — не определено

с крупнокристаллическими образцами железа ($d \approx 50$ мкм), для нанокристаллических образцов ($d = 50\text{--}89$ нм) наблюдалось увеличение сопротивления Fe электрохимической коррозии в 0.1–0.4М-ных растворах HCl [IV.14]. Для сплавов Fe + 10 (20)% Cr переход к наноструктурам сопровождался более активной пассивацией (образованием защитной пленки Cr_2O_3) и повышением сопротивления при электрохимической коррозии в 0.5М-ном растворе H_2SO_4 [IV.15], что качественно совпадает с описанными ранее результатами окисления железохромистых сплавов (см. рис. V.2, а) [IV.8].

IV.2.1.3. Титан и цирконий

Эти два металла в крупнокристаллическом состоянии при взаимодействии с окружающей средой покрываются защитными оксидными пленками, блокирующими дальнейшее распространение коррозии. Исследованию влияния на пассивацию перехода в нанокристаллическое состояние посвящен ряд работ (см., например, [IV.3, IV.16–IV.18]).

При сравнении электрохимического поведения крупнокристаллических и нанокристаллических образцов Ti отмечается немонотонное влияние размера зерен и большая роль текстуры Ti, возникающей при различных режимах ИПД [IV.16]. Наблюдается немонотонное кинетическое уменьшение коррозионной стойкости микрокристаллических образцов Ti и сплава Ti–V–Al, а также повышение этой характеристики для сплава после РКУП [IV.17, IV.18].

Подробное изучение электрохимических свойств и коррозионной стойкости крупнозернистых ($d \approx 15$ мкм) и субмикрокристаллических ($d \approx 0.15$ и 0.46 мкм) образцов Ti в 1–5М-ных растворах H_2SO_4 обнаружило существенные различия в величинах ряда параметров, том числе скоростей анодного и катодного процессов [IV.19]. На рис. IV.4 показано изменение массы на единицу площади различных образцов титана во времени при коррозии в 5М-ном растворе H_2SO_4 ($t = 23^\circ\text{C}$). Видно, что индукционный период характерен только для субмикрокристаллических образцов, причем для одного из них (с наименьшим зерном, кривая 3) коррозия со временем усиливается, опережая пагубный процесс в крупнокристаллическом образце. Механизм проявления этого эффекта нуждается в дополнительном исследовании.

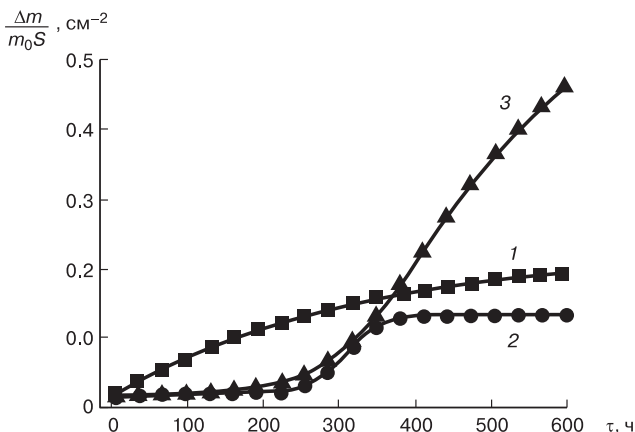


Рис. IV.4. Кинетика химической коррозии в 5М-ном растворе H_2SO_4 образцов титана с различным размером зерна: 1 — $d \approx 15$ мкм; 2 — $d \approx 0.46$ мкм; 3 — $d \approx 0.15$ мкм

Термографическое исследование окисления тех же объектов показало, что в политермическом режиме до $t \approx 1000^\circ\text{C}$ изменение массы практически одинаково, и только при более высокой температуре микрокристаллические образцы начинают окисляться значительно интенсивнее [IV.20]. Также обнаружено, что микроструктура, формируемая в Ti при деформационных воздействиях, способствует более активному растворению кислорода и стабилизации α -фазы со смещением температуры полиморфного превращения $\alpha \rightarrow \beta$ в область более высоких температур.

Сравнение электрохимического поведения и иммерсионной коррозии нанокристаллического и аморфного титано-никелевого интерметаллида $\text{Ti}_{60}\text{Ni}_{40}$ в водном 1М-ном растворе NaCl при комнатной температуре было проведено в работе [IV.21]. Существенно более благоприятные данные в обоих случаях коррозионных испытаний были получены для однофазных нанокристаллических образцов (табл. IV.4). По данным РФЭС было установлено образование на поверхности этих образцов пленки TiO_2 ; поверхность же других образцов содержала примеси оксидов TiO и Ti_2O_3 , а также металлического титана.

По сравнению с титаном, поведение нанокристаллического циркония в коррозионных условиях изучено в меньшей мере. По

Таблица IV.4

Коррозионные характеристики титано-никелевых образцов

Образец	Размер зерна, нм	Плотность тока коррозии, мА/см ²	Скорость коррозии, мм/год
Нанокристаллический многофазный (Ti ₂ Ni + Ti + TiNi)	35 ± 5	1.5 · 10 ⁻³	0.066
Аморфный (Ti ₆₀ Ni ₄₀)	—	8.3 · 10 ⁻⁴	0.029
Нанокристаллический (Ti ₂ Ni)	10 ± 5	4.0 · 10 ⁻⁴	0.017

данным [IV.22], скорость химической коррозии в 6–12М-ных растворах HCl нанокристаллических пленок титана и циркония (размер зерна составлял 20–25 нм, длительность выдержки — 224 ч) примерно одинакова, причем для циркониевых пленок скорость коррозии значительно снижается в случае легированных пленок Zr + 20%Ti (Cr). Положительное влияние обработки РКУП на увеличение сопротивления сплава Zr + 2.5%Nb коррозионному растрескиванию под напряжением уже освещалось ранее (см. табл. III.2) [III.23].

IV.2.1.4. Алюминий, магний и цинк

В последнее время Al, Mg и Zn чаще изучаются в микро- и наноструктурном виде, а не в крупнокристаллическом состоянии, хотя трудности преодоления роли интенсивной динамической рекристаллизации при обработке легкоплавких объектов методами ИПД преодолены пока не в полной мере.

Уменьшение размера зерна с ~7 мкм до ~0.4 мкм в сплаве Al + 4% (масс.) Mg + 0.8% (масс.) Sc при электрохимических испытаниях в морской воде привело к повышению сопротивления коррозии почти в 1.5 раза [IV.23]. В то же время потеря пластичности после испытаний на коррозионное растрескивание под напряжением оказалась менее существенной у крупнокристаллических образцов. После четырех проходов РКУП размер зерна сплава Al + 4.15% (масс.) Cu + 1.14% (масс.) Mg снижался примерно до 200 нм и это сказывалось на переходе от межкристаллитного вида

коррозии к питтинговому (испытания проводились в 0.5М-ном растворе NaCl) [IV.24].

Для сплава Al + 4.8% (масс.) Mg + 0.7 % (масс.) Mn лучшим методом измельчения поверхности (электрополирование, дробеструйная обработка, ротационная ковка и полирование шарами) оказалось полирование шарами. Этот вид обработки наиболее эффективно сказывается на повышении коррозионного сопротивления при испытаниях в морской воде, а также на усталостных характеристиках материала [IV.25].

Для магниевого сплава (Mg + 3.62 % (масс.) Al + 1.36 % (масс.) Zn) обработка РКУП (8 проходов) привела к получению образцов с размером зерна около 1 мкм, для которых сопротивление коррозии в 0.1М-ном растворе NaCl (длительность выдержки — 168 ч) оказалось выше, чем у исходных крупнокристаллических образцов [IV.26]. Микроструктура после РКУП характеризовалась большей однородностью и гомогенностью.

Для цинковых микро- и наноструктурных покрытий, полученных методом электроосаждения, отмечено повышение сопротивления электрохимической коррозии при уменьшении размера зерна в интервале от 5–20 мкм до 40–60 нм [IV.27, IV.28].

IV.2.2. Тугоплавкие соединения

К тугоплавким соединениям относятся карбиды, нитриды, бориды, оксиды и другие соединения с температурой плавления выше 2000 °С. Термическая, радиационная и деформационная стабильность этих объектов в нанокристаллическом состоянии уже рассматривались ранее в главах I–III. Для удобства дальнейшего рассмотрения коррозионного влияния проанализируем отдельно поведение этих соединений в жидких агрессивных средах и при высокотемпературном окислении.

IV.2.2.1. Влияние жидких агрессивных сред

На рис. IV.5 представлены анодные поляризационные кривые аморфной и аморфно-нанокристаллической пленок диборида титана (TiB_2) толщиной 110 нм, а также крупнокристаллического горячепрессованного образца TiB_2 (испытания проводились в морской воде при комнатной температуре) [IV.29]. Видно, что переход к наноструктурному и аморфному состоянию значительно повышает сопротивление коррозии.

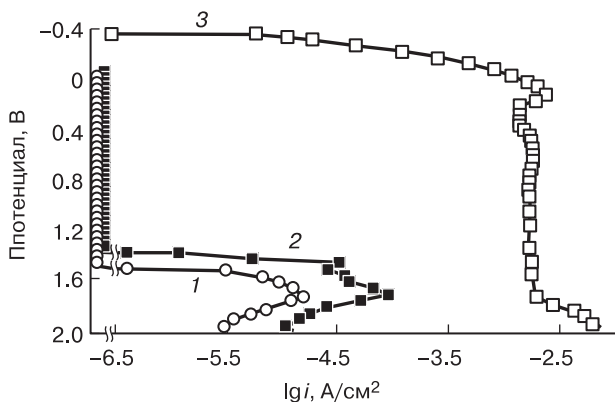
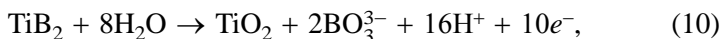
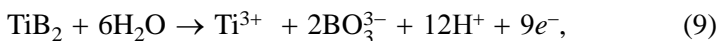


Рис. IV.5. Поляризационные кривые аморфной (1) и аморфно-кристаллической (2) пленок TiB_2 и крупнокристаллического (3) образца TiB_2

Предполагается, что анодное окисление диборида титана может быть описано следующими реакциями:



Реакция (8) соответствует более пологому участку поляризационных кривых 1 и 2, отражая частичное электрохимическое растворение диоксида титана. Более крутой участок этих кривых относится к переходу в раствор трехвалентных ионов титана по реакции (9), а окончательная пассивация связана с образованием TiO_2 (рутиловая модификация) по реакции (10).

Анализ результатов электрохимических измерений и изучения структуры образцов до и после испытаний позволил также сделать следующие выводы:

1. Крупнокристаллические образцы TiB_2 по сопротивлению коррозии значительно уступают пленочным аналогам, причем аморфные пленки почти на порядок превосходят в этом аморфно-кристаллические пленки, в составе которых присутствуют боридные фазы (TiB_2 , TiB и др.) размером 15–90 нм.

2. В исследованном интервале толщин (70–250 нм) с ростом толщины коррозионная стойкость и потенциал пассивации аморфных пленок увеличиваются.

3. Окисление пленок проходит по типу питтинговой коррозии, и образование TiO_2 фиксируется внутри питтингов.

Похожие результаты были получены при исследовании электрохимической коррозии пленок TiN. Таблица IV.5 иллюстрирует изменение коррозионных характеристик в пленках TiN, нанесенных при различных температурах на нержавеющую сталь методом магнетронного распыления [IV.30]. Из данных таблицы отчетливо видно, что при повышении температуры осаждения толщина пленок снижается, их шероховатость уменьшается, при этом значительно повышается сопротивление коррозии в 0.5М-ном растворе H_2SO_4 , что связывают с образованием более тонко ограненной морфологии.

Таблица IV.5

Влияние температуры осаждения (t_s) на толщину пленок (Δ), их шероховатость (среднеквадратичная величина выступов — СККВ), потенциал, плотность тока и скорость коррозии

t_s , °C	Δ , нм	СККВ, нм	$E_{\text{корр}}$, В	i_k , мкА/см ²	ν_k , мм/год
25	205	3.95	0.433	9.1	0.0947
100	181	1.84	0.489	7.48	0.0775
200	152	1.71	0.469	3.73	0.0390
300	137	1.62	0.523	1.78	0.0181

Значительное сопротивление коррозии в жидких средах типа морской воды было зафиксировано и у других нитридных пленок (ZrN, CrN, HfN, VN). Характерно, что увеличение сопротивления коррозии сопровождается повышением сопротивления износу. Сравнение поведения нитридных наночастиц в различных жидких средах представлено в табл. IV.6 (размер объектов определялся дифракционным методом; ошибка в определении скорости коррозии составляла $\pm 1 \text{ \AA/сут.}$) [IV.31]. Можно отметить, что среди исследованных жидких сред по отношению к нитридным наночастицам наиболее агрессивными оказались растворы щелочи и серной

кислоты, а нитрид хрома проявил наибольшую стойкость в изученных условиях. Было выявлено также, что в случае взаимодействия VN с HNO_3 имеет место полное растворение частиц, а реакция TiN с HNO_3 сопровождается образованием оксида.

Таблица IV.6

Диаметр нитридных наночастиц (d , нм) и скорость их коррозии (v , Å/сут.) в H_2O и 2М-ных растворах щелочи и неорганических кислот (обработка при 80 °С в течение 2-х недель)

Нитрид	d_0	H_2O		NaOH		HCl		HNO_3		H_2SO_4	
		d	v	d	v	d	v	d	v	d	v
NbN	23	22	0.3	20	1.0	22	0.3	17	2.1	21	0.7
VN	35	27	2.8	20	5.3	35	0	растворение пленки	—	20	5.3
CrN	31	32	(–0.3)	29	0.7	31	0	30	0.3	29	0.7
TiN	28	23	1.7	22	2.1	26	0.7	образование оксида	—	22	2.1

IV.2.2.2. Высокотемпературное окисление

Интерес к проблеме высокотемпературного окисления усилился в последнее время в связи с разработками материалов, предназначенных для носовых обтекателей и острых кромок крыльев сверхзвуковых летательных аппаратов. Изучение окисления и деградации прочности композитных объектов на основе ZrB_2 , HfB_2 , SiC, MoSi_2 и др. проводится при высоких температурах (см., например, [IV.32]). Данные материалы, температура плавления которых должна быть выше 2700 °С, получили название *ультравысокотемпературной керамики* (ultra-high temperature ceramics — УНТС). Роль размерных микро- и наноструктурных эффектов в этих объемных материалах остается пока практически не исследованной, поэтому ниже приведен анализ лишь некоторых особенностей окисления пленок на основе тугоплавких соединений.

Ранее в главе I (см. разд. I.4) было отмечено высокое сопротивление окислению пленок из композита nc-(Al,Ti)N/a- Si_3N_4 и из

легированного TiN (см. рис. I.7 и I.8) [I.7, I.10], отличающихся значительной износостойкостью и предназначенных для инструментальных приложений. В дополнение к этим данным на рис. IV.6 приведены ДТА- и ТГА-кривые окисления многокомпонентных пленок, полученных магнетронным нереактивным напылением с использованием мишеней следующих составов (масс. %): AlN + 50% TiN (пленка *a*), AlN + 50% TiB₂ (пленка *б*) и AlN + 10% TiB₂ + 20% SiC (пленка *в*) [IV.3, IV.33]. Из этих данных видно, что начало заметного окисления в исследованных условиях нагрева (15 °С/мин) для пленок *a*, *б* и *в* фиксируется соответственно при ~750, ~950 и ~1020 °С. В аналогичном порядке расположе-

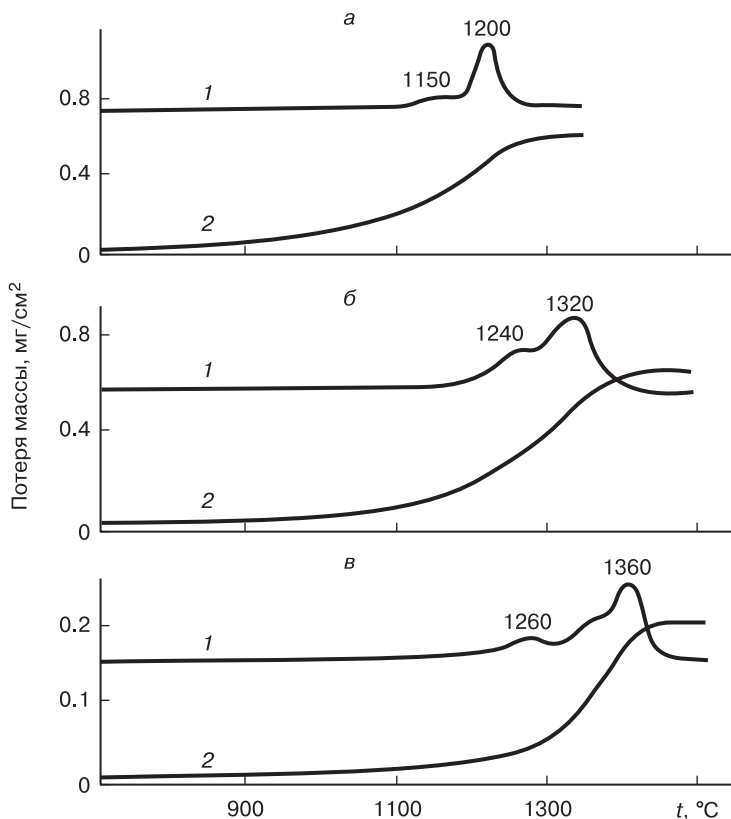
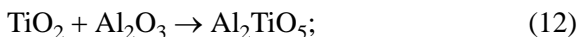
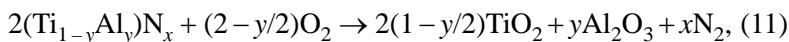


Рис. IV.6. Кривые ДТА (1) и ТГА (2) окисления пленок AlN + 50% TiN (*a*), AlN + 50% TiB₂ (*б*) и AlN + 10% TiB₂ + 20% SiC (*в*)

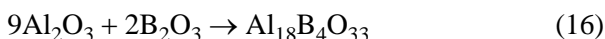
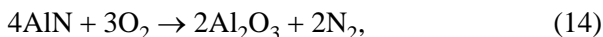
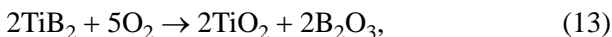
ны и температуры начала интенсивного окисления (~ 1100 , ~ 1200 и ~ 1300 °C). Очевидно также, что наибольшим сопротивлением окислению обладает пленка *в*. Сравнение этих результатов с данными для крупнокристаллических образцов, окисленных в тех же условиях, показало, что по величине удельного прироста массы при окислении пленочные образцы характеризуются в 4–5 раз более низкими значениями.

Ниже в общем виде записано несколько основных реакций, которые могут иметь место при окислении пленок *а*, *б* и *в*:

пленка *а*

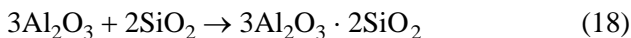
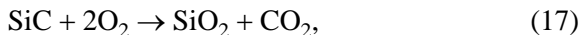


пленка *б*



и реакция (12);

пленка *в*



и реакции (12–16).

В этом перечне реакций не принимается во внимание возможное влияние примесей (например, железа, присутствие которого связано с размолом порошков при изготовлении мишеней), а также образование нестехиометрических фаз и реакции с азотом. Из общих соображений следует, что процесс высокотемпературного взаимодействия исследованных пленок с воздухом является многостадийным. Начальная стадия окисления практически всех пленок связана с образованием слоев рутила и (в случае пленок *б*

и *в*) оксида бора. С учетом известных данных по окислению крупнокристаллических объектов аналогичного состава пик на кривой ДТА при температуре 1200 °С (пленка *а*) можно отнести к реакции (12), а пики при 1240 и 1320 °С (пленка *б*), вероятнее всего, соответствуют реакциям (15), (16) и (12). Для пленки *в* пики при 1260 и 1390 °С обязаны реакциям (17) и (14) с образованием соответственно β -кристобалита и α -оксида алюминия; пик при 1390 °С соответствует также твердофазным реакциям (12) и (18) с образованием соответственно титаната алюминия и муллита. Реакции (12) и (18), по всей вероятности, определяют состав защитного слоя на пленке *в*. Поскольку толщина пленок мала, а количество образовавшихся фаз, например, по реакциям (15) и (16), невелико, то фазовый состав лишь частично подтверждается данными РФА.

Данные микрорентгеноспектрального анализа, полученные сканированием участков поверхности пленок длиной 0.2 мм, подтверждают в окисленных пленках *а–в* наличие фазы, близкой по составу к титанату алюминия. Энергодисперсионный анализ выявил обогащение поверхностных слоев алюминием и обеднение титаном, а фрактографическое изучение пленок методом СЭМ обнаружило образование столбчатых нановыделений в нанокристаллической матрице с характерными размерами ~100 нм. Причем столбчатые включения наблюдались только в пленках *в*. В пленках *а* и *б* они не обнаруживались и размер структурных составляющих после окисления оказался равным 300–600 нм.

Таким образом, высокие показатели сопротивления окислению, характерные для пленки *в*, можно объяснить обогащением поверхности алюминием и образованием устойчивого защитного слоя. При этом кристаллизация столбчатых нановыделений способствует сохранению нанокристаллической структуры и более интенсивной диффузионной подвижности. Можно обоснованно предполагать, что наноструктура, как и в случае результатов [IV.8] (рис. IV.2, *а*), обеспечила мобильное создание устойчивого защитного слоя.

Сравнение сопротивления окислению пленок на основе простых и сложных тугоплавких соединений было проанализировано в работе [IV.34]. На рис. IV.7 представлены эти данные; хотя результаты относятся к небольшой продолжительности экспериментов, но в целом они качественно верно отражают преимущество аморфных пленок над кристаллическими. Пленки на основе

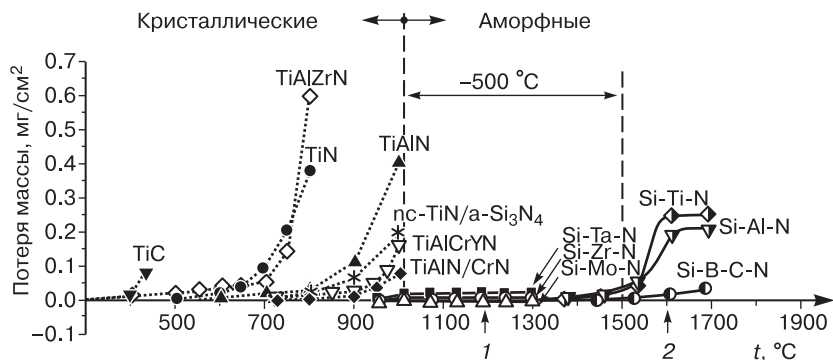


Рис. IV.7. Влияние температуры на потерю массы при окислении кристаллических и аморфных пленок (цифрами 1 и 2 обозначены температурные пределы использования подложек из кремния и карбида кремния соответственно)

Si-B-C-N на подложках из сапфира и карбида кремния стабильны вплоть до 1700 °C.

IV.3. Теоретические подходы и моделирование

Результаты многих цитированных выше работ (например, [IV.8, IV.10, IV.12, IV.14–16, IV.18, IV.28–30, IV.33, IV.34]) свидетельствуют о том, что некоторые наноматериалы обладают высокими характеристиками коррозионной стойкости и сопротивления окислению, превосходя в этом отношении крупнозернистые аналоги. Однако все же полную ясность в вопросах о роли в данном превосходстве границ зерен, тройных стыков, внутренних областей зерен и других особенностей наноструктуры, пока получить не удалось. Соответственно и разработки новых коррозионно- и окислостойких наноматериалов пока находятся преимущественно на эмпирическом уровне, и теоретические работы немногочисленны.

С учетом влияния размера зерен на длину свободного пробега электронов была рассчитана кинетика окисления нанокристаллического циркония при 200–500 °C [IV.35]. Часть этих результатов показана на рис. IV.8, из которого видно вполне удовлетворительное совпадение с экспериментальными данными для крупнозернистых образцов и снижение скорости окисления Zr с уменьшением размера нанозерен.

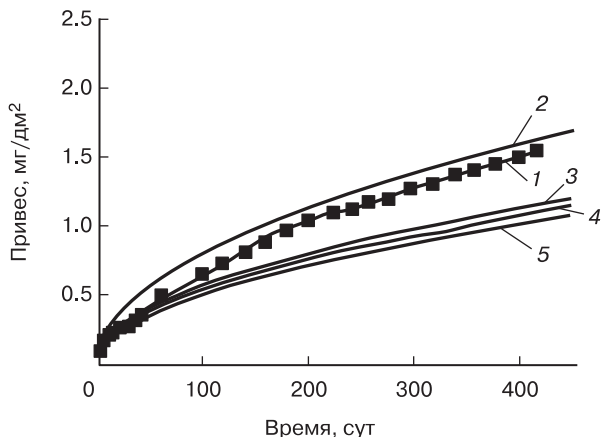


Рис. IV.8. Кинетика окисления образцов циркония с различным размером зерна ($t = 400^\circ\text{C}$): 1 — экспериментальные данные для крупнокристаллических образцов; 2 — расчетные результаты для тех же объектов; 3, 4 и 5 — расчетные результаты для размера зерна 29, 25 и 20 нм соответственно

Соотношение, отражающее влияние размера зерна на плотность тока коррозии металлов и подобное формуле Холла–Петча (6), было предложено в работе [IV.36]:

$$i_k = A + Bd^{-1/2}, \quad (19)$$

где A и B — константы, зависящие от условий коррозии и свойств материала соответственно, а величина i_k предполагается пропорциональной скорости коррозии. Это соотношение получено в результате обобщения экспериментальных данных для крупнозернистых сплавов Mg и Al, но физические основания для такой зависимости пока не получены.

Расчеты электронной структуры диборида титана в рамках теории функционала плотности показали, что нанокристаллы TiB_2 стабильны по отношению к молекулам воды и могут считаться стойкими в различных биологических средах [IV.37]. Примеры использования теории функционала плотности для описания распада пассивирующих пленок можно найти в обзоре [IV.38]. Теоретическое сравнение коррозионной стойкости однослойных и двухслойных, а также градиентных покрытий проведено в работе [IV.39];

показана перспективность применения последних для увеличения эксплуатационного ресурса. Многие приемы теоретического описания коррозии методами многомасштабного моделирования проанализированы в обзоре [IV.40], однако это направление лишь начинает развиваться и применительно к наноматериалам практически не используется.

IV.4. Перспективы применения

В литературе довольно часто можно встретить прогнозы об успешном применении наноструктурных покрытий для снижения коррозионного воздействия.

На рис. IV.9 показаны кинетические кривые изменения массы образцов углеродистой стали марки 20 и образцов с различными покрытиями при высоких температурах в агрессивной сульфатной среде [IV.41]. Покрытия на основе никельхромового сплава ($52\text{Ni}46\text{Cr}2\text{C}$) наносились методом высокоскоростного воздушного напыления с использованием как обычных крупнозернистых порошков, так и измельченных размолом при низких температурах. Размер зерна в покрытиях второго вида был на уровне 30–50 нм.

Покрытия значительно снижают коррозионное воздействие благодаря образованию плотной пленки Cr_2O_3 , что фиксировалось

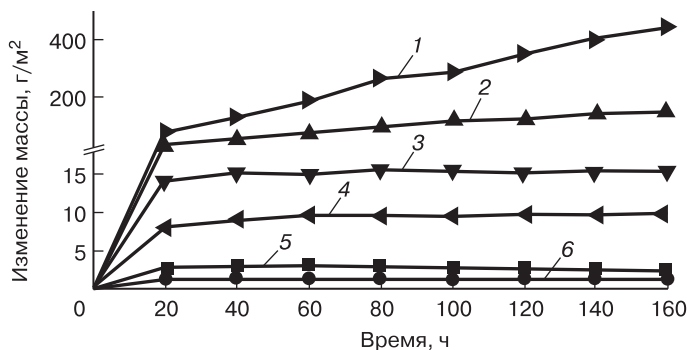


Рис. IV.9. Кинетика изменения массы углеродистой стали в сульфатной среде ($\text{Na}_2\text{SO}_4 + 30\% \text{K}_2\text{SO}_4$) при 650 °C (кривые 1, 3 и 4) и 550 °C (кривые 2, 5 и 6): 1 и 2 — сталь без покрытия; 3 и 5 — обычное покрытие; 4 и 6 — наноструктурное покрытие

методами РФА, СЭМ и ПЭМ. Особенно эффективным было наноструктурное покрытие (кривые 4 и 6) и при этом оно оказалось высоко стабильным. В связи с этим было рекомендовано использовать наноструктурные покрытия для защиты котельных труб.

В публикациях [IV.4, IV.42–IV.44] можно найти и другие примеры эффективного применения наноструктурных покрытий на основе сплавов, содержащих хром, алюминий, иттрий и кремний, в целях снижения скорости высокотемпературной коррозии материалов в газообразных и жидких средах. Ускоренное (за счет наноструктуры) образование пассивирующих пленок на основе Cr_2O_3 и Al_2O_3 отмечено многими исследователями.

В разделе III.4 отмечались перспективы применения наноструктурного титана в медицинской практике благодаря высокой механической прочности (см. табл. III.3) и хорошей биохимической совместимости с тканями человеческого организма [III.35, III.36]. Обширные сведения о биосовместимости и биodeградации разнообразных наноматериалов обобщены в сборниках [IV.45–IV.47].

Вопросы для самопроверки

1. Опишите особенности коррозионного воздействия на наноматериалы.
2. Как влияет размер зерна структуры на электрохимические свойства никеля?
3. Приведите примеры влияния размерного эффекта на окисление металлических наноматериалов.
4. Какие методы используются при изучении коррозионных свойств наноматериалов?
5. Как протекает коррозия наноматериалов на основе титана и циркония?
6. Как влияет размер зерна на коррозионные свойства легкоплавких металлов?
7. Расскажите о теоретических подходах для описания коррозионных свойств наноматериалов.
8. Приведите примеры практического использования наноматериалов для предотвращения коррозии.

Основная литература

- IV.1. Коч К., Овидько И., Сил С., Вепрек С. Конструкционные нанокристаллические материалы. Научные основы и приложения / пер. с англ. под ред. М. Ю. Гуткина. — М. : ФИЗМАТЛИТ, 2012. — 448 с.

- IV.2. *Андриевский Р. А.* Основы наноструктурного материаловедения. Возможности и проблемы. — М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2012. — 252 с.
- IV.3. *Андриевский Р. А.* Роль размерных эффектов в реакциях взаимодействия наноструктурных материалов с окружающей средой // Физикохимия поверхности и защита материалов. — 2013. — Т. 49. — С. 491–504.

Дополнительная литература

- IV.4. *Mahesh B. V., Singh Raman R. K.* Role of nanostructure in electrochemical corrosion and high temperature oxidation: a review // *Metall. Mater. Trans. A.* — 2014. — V. 45. — P. 5799–5822.
- IV.5. *Семенова И. В., Флорианович Г. М., Хорошилов А. В.* Коррозия и защита от коррозии. — М. : ФИЗМАТЛИТ, 2010. — 416 с.
- IV.6. *Пахомов В. С.* Коррозия металлов и сплавов: справочник. В двух книгах. Книга 1. — М. : Наука и технология, 2013. — 448 с.
- IV.7. *Rotagha R. et al.* The corrosion behavior of nanocrystalline nickel // *Scr. Metall. Mater.* — 1991. — V. 25. — P. 2867–2672.
- IV.8. *Gupta R. K., Singh Raman R. K., Koch C. C.* Fabrication and oxidation resistance of nanocrystalline Fe₁₀Cr alloy // *J. Mater. Sci.* — 2010. — V. 45. — P. 4884–4888.
- IV.9. *Rashidi A. M.* Isothermal oxidation kinetics of nanocrystalline and coarse-grained nickel: experimental results and theoretical approaches // *Surf. Coat. Technol.* — 2011. — V. 205. — P. 4117–4123.
- IV.10. *Królikowski A.* Corrosion behavior of amorphous and nanocrystalline alloys // *Sol. State Phenom.* — 2015. — V. 227. — P. 11–14.
- IV.11. *Erb U.* Size effects in electroformed nanomaterials // *Key Eng. Mater.* — 2010. — V. 444. — P. 163–188.
- IV.12. *Zhao Y. et al.* The effect of nanotwins on the corrosion behavior of copper // *Acta Mater.* — 2014. — V. 67. — P. 181–188.
- IV.13. *Сюгаев А. В., Ломаева С. Ф., Решетников С. М.* Электрохимические свойства нанокристаллических композитов α -Fe + Fe₃C в кислых средах // Физикохимия поверхности и защита материалов. — 2010. — Т. 46. — С. 74–80.
- IV.14. *Wang S. G. et al.* The electrochemical corrosion of bulk nanocrystalline ingot iron in HCl solution with different concentration // *Mater. Chem. Phys.* — 2011. — V. 127. — P. 459–464.
- IV.15. *Gupta R. K., Singh Raman R. K., Koch C. C.* Electrochemical characteristics of nano- and microcrystalline Fe–Cr alloys // *J. Mater. Sci.* — 2012. — V. 47. — P. 6118–6124.

- IV.16. *Nie M. et al.* The corrosion behavior of commercial purity titanium processed by high-pressure torsion // *J. Mater. Sci.* — 2014. — V. 49. — P. 2824–2831.
- IV.17. *Амирханова Н. А. и др.* Коррозионное поведение титановых материалов с ультрамелкозернистой структурой // *Металлы.* — 2010. — № 3. — С. 101–107.
- IV.18. *Чувильдеев В. Н. и др.* Эффект одновременного повышения прочности и коррозионной стойкости микрокристаллических титановых сплавов // *Доклады АН.* — 2012. — Т. 442. — С. 329–332.
- IV.19. *Божко П. В. и др.* Реакционная способность субмикрокристаллического титана. II. Электрохимические свойства и коррозионная стойкость в растворах серной кислоты // *Перспект. матер.* — 2012. — № 5. — С. 13–20.
- IV.20. *Коршунов А. В. и др.* Реакционная способность субмикрокристаллического титана. I. Закономерности окисления на воздухе // *Перспект. матер.* — 2012. — № 4. — С. 5–12.
- IV.21. *Mathur Sh. et al.* Effect of nanocrystalline phase on the electrochemical behavior of the alloy $\text{Ti}_{60}\text{Ni}_{40}$ // *J. All. Comp.* — 2012. — V. 538. — P. 160–163.
- IV.22. *Ali F. et al.* Comparative study of the structure and corrosion behavior of Zr–20%Cr and Zr–20%Ti alloy films deposited by multi-arc ion plating technique // *Thin Solid Films.* — 2014. — V. 564. — P. 277–283.
- IV.23. *Argade G. R., Kumar N., Mishra R. S.* Stress corrosion cracking susceptibility of ultrafine grained Al–Mg–Sc alloy // *Mater. Sci. Eng. A.* — 2013. — V. 565. — P. 80–89.
- IV.24. *Brunner J. G. et al.* Impact of ultrafine-grained microstructure on the corrosion of aluminium alloy AA2024 // *Corr. Sci.* — 2012. — V. 57. — P. 209–214.
- IV.25. *Abdulstaar M. et al.* Investigating the effects of bulk and surface severe plastic deformation on the fatigue, corrosion behavior and corrosion fatigue of AA5083 // *Surf. Coat. Technol.* — 2014. — V. 254. — P. 244–251.
- IV.26. *Vrátná J. et al.* Room temperature corrosion properties of AZ31 magnesium alloy processed by extrusion and equal channel angular pressing // *J. Mater. Sci.* — 2013. — V. 48. — P. 4510–4516.
- IV.27. *Youssef Kh. M. S., Koch C. C., Fedkiw P. S.* Improved corrosion behavior of nanocrystalline zinc produced by pulse-current electrodeposition // *Corr. Sci.* — 2004. — V. 46. — P. 51–64.
- IV.28. *Li M. Ch. et al.* Electrochemical corrosion behavior of nanocrystalline

- IV.29. Драненко А. С., Лавренко В. А., Талаш В. Н. Коррозионная стойкость наноструктурированных пленок TiB_2 в 3%-ном растворе NaCl // Порошковая металлургия. — 2010. — № 3/4. — С. 63–68.
- IV.30. Her Sh.-Ch., Wu Ch.-L. Corrosion resistance of TiN coating on 304 steel // Appl. Mech. Mater. — 2012. — V. 121–126. — P. 3779–3783.
- IV.31. Yang M. et al. // Corrosion behavior of mesoporous transition metal nitrides // J. Sol. St. Chem. — 2013. — V. 205. — P. 49–56.
- IV.32. Севастьянов В. Г. и др. Получение керамических материалов состава $\text{HfB}_2\text{-SiC}$ (10–20 об. %) и исследование их поведения под длительным воздействием потока диссоциированного потока воздуха // Журн. неорг. химии. — 2014. — Т. 59. — С. 1611–1632.
- IV.33. Андриевский Р. А. и др. Высокотемпературное окисление пленок на основе нитрида алюминия // Доклады АН. — 2000. — Т. 373. — С. 60–62.
- IV.34. Musil J., Vlček J., Zeman P. Hard amorphous nanocomposite coatings with oxidation resistance above 1000 °C // Appl. Adv. Ceram. — 2008. — V. 107. — P. 148–154.
- IV.35. Zhang X. Y. et al. The influence of grain size on the corrosion resistance of nanocrystalline zirconium metal // Mater. Sci. Eng. A. — 2007. — V. 448. — P. 259–263.
- IV.36. Ralston K. D., Birbilis N., Davies C. H. J. Revealing the relationship between grain size and corrosion rate of metals // Scr. Mater. — 2010. — V. 63. — P. 1201–1204.
- IV.37. Volonakis G., Tsetseris L., Logothetidis S. Electronic and structural properties of TiB_2 : bulk, surface, and nanoscale effects // Mater. Sci. Eng. B. — 2011. — V. 176. — P. 484–489.
- IV.38. Maurice V., Marcus Ph. Passive films at the nanoscale // Electrochim. Acta. — 2012. — V. 84. — P. 129–138.
- IV.39. Cross S. R. et al. Computational design and optimization of multilayered and functionally graded corrosion coatings // Corr. Sci. — 2013. — V. 77. — P. 297–307.
- IV.40. Gunasegaram D. R., Venkatraman M. S., Cole I. S. Towards multi-scale modeling of localized corrosion // Int. Mater. Rev. — 2014. — V. 59. — P. 84–114.
- IV.41. Tao K. et al. Preparation and properties of a nanostructured NiCrC alloy coating for boiler tubes protection // Mater. Trans. — 2008. — V. 49. — P. 2159–2162.
- IV.42. Mercier D., Gauntt B. D., Brochu M. Thermal stability and oxidation behavior of nanostructured NiCoCrAlY coatings // Surf. Coat. Techn. — 2011. — V. 205. — P. 4162–4168.

- IV.43. *Yu P. et al.* High-temperature corrosion behavior of sputtered K38 nanocrystalline coatings with and without yttrium addition in molten sulfate at 900 °C // *Surf. Coat. Techn.* — 2011. — V. 206. — P. 68–74.
- IV.44. *Yaghtin A. H., Javadpour S., Shariat M. H.* Hot corrosion of nanostructured CoNiCrAlYSi coatings deposited by high velocity oxyfuel process // *J. All. Comp.* — 2014. — V. 584. — P. 303–307.
- IV.45. Биоккомпозиты на основе кальцийфосфатных покрытий, наноструктурных и ультрамелкозернистых биоинертных металлов, их биосовместимость и биodeградация / отв. ред. *Н. З. Ляхов*. — Томск : Изд. дом Томского государственного университета, 2014. — 696 с.
- IV.46. Нано- и биоккомпозиты / под ред. *А. К.-Т. Лай, Ф. Хуссейн, Х. Лафди* ; пер. с англ. — М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2015. — 390 с.
- IV.47. Наноструктуры в биомедицине / под ред. *К. Гонсалвес, К. Хальберштадт, К. Лоренсин, Л. Наир* ; пер. с англ. — М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2015. — 538 с.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Ричард Фейнман в легендарной лекции с аллегорическим названием «Внизу полным-полно места» (1959 г.) пригласил в новый физический мир. Постепенно «пустое пространство внизу» заполняется, но важность новых исследований в нанонауке никак не уменьшается, а даже возрастает.

Итак, имеется немало примеров успешного применения наноструктур в целях повышения термической и радиационной стабильности, увеличения сопротивления деформации и коррозии материалов. Для расширения представлений о современном и перспективном использовании наноматериалов важны также исследования, посвященные комбинированному влиянию различных экстремальных воздействий (высокие температуры и напряжения, высокоимпульсные магнитные поля, коррозионное растрескивание и др.). Анализ возможных теоретических подходов и результатов моделирования показывает, что четкое понимание физико-химических процессов, происходящих при экстремальных воздействиях на наноматериалы, поможет разработке прогнозных рекомендаций их стабильности для получения новых структур.

В ходе изложения материала автор стремился оттенить слабые места исследовательских работ, посвященных изучению наноматериалов в экстремальных условиях. Перечислим их ещё раз.

1. Отсутствие данных по длительным воздействиям при экстремальных условиях.
2. Недостаточно уделенное внимание синергетике комбинированных воздействий при получении теоретических оценок и модельных исследованиях.
3. Наконец, требуется оптимизировать технологические режимы получения наноматериалов, способных противостоять различным экстремальным нагрузкам. В этом отношении особенно перспективными кажутся нанодвойниковые и градиентные структуры, которые превосходят по термической, радиационной, деформационной и антикоррозионной стабильности обычные наноструктурные и крупнокристаллические объекты.

Нет сомнения в том, что наноматериалы, благодаря уникальным свойствам, будут оставаться в фокусе фундаментальных материаловедческих исследований и эффективных инновационных приложений XXI века.

Автор надеется, что пособие, предназначенное для широкого круга читателей, будет способствовать углублению образовательной деятельности и расширению исследований в области наноматериалов и нанотехнологий. Все замечания и предложения, направленные на уточнение и улучшение содержания пособия, будут приняты с благодарностью.

Список сокращений

АЗТ	— атомно-зондовая томография
АСМ	— атомно-силовая микроскопия
ВРПЭМ	— высокоразрешающая просвечивающая электронная микроскопия
ВРСЭМ	— высокоразрешающая сканирующая электронная микроскопия
ДОРЭ	— дифракция обратно рассеянных электронов
ДТА	— дифференциальный термический анализ
ИП	— измельчение поверхности
ИПД	— интенсивная пластическая деформация
КВД	— кручение при высоких давлениях
МЗГ	— межзеренные границы
МПП	— многократная пакетная прокатка
МД	— молекулярная динамика
ПЭМ	— просвечивающая электронная микроскопия
РКУП	— равноканальное угловое прессование
РФА	— рентгенофазовый анализ
РФЭС	— рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия
СЭМ	— сканирующая электронная микроскопия
ТГА	— термогравиметрический анализ
ТС	— тройные стыки
ЭДА	— энергодисперсионный анализ

Минимальные системные требования определяются соответствующими требованиями программ Adobe Reader версии не ниже 11-й либо Adobe Digital Editions версии не ниже 4.5 для платформ Windows, Mac OS, Android и iOS; экран 10"

Учебное электронное 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 к использованию 24.08.20.

Формат 125×200 мм

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

Андриевский Ростислав Александрович – профессор, доктор технических наук, главный научный сотрудник Института проблем химической физики РАН. Иностраный 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.