

УДК 621.01

А.Т. БОГОРОШ¹, С.А. ВОРОНОВ¹, С.Ю. ЛАРКИН²¹Национальный технический университет Украины «КПИ», Киев, Украина²Концерн «Наука», Киев, Украина

О НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛАХ

Лопатки газовых турбин турбореактивных двигателей работают в сложных и ответственных условиях. С целью повышения износостойкости и одновременно вязкости материалов проведены исследования нано кристаллических жаропрочных сплавов. Показано, что уменьшение зернистости нано материалов и приближение его до моно дисперсности, позволяет после прессования получать износостойкие, прочные и вязкие материалы, пригодные для изготовления ответственных авиационных деталей сложной конфигурации.

нанокристаллические материалы, сверхмелкозернистые материалы, ферромагнитные сплавы

В технике нет другой детали, работающей в таких сложных и ответственных условиях, как лопатки газовых турбин турбореактивных двигателей. Для перехода к новому поколению газотурбинных двигателей необходимы конструкционные материалы, имеющие на 20% более высокие прочность и твердость, на 50% более высокую вязкость разрушения и вдвое большую износостойкость. Исследования показали, что использование в газовых турбинах нанокристаллических жаропрочных сплавов обеспечивает по меньшей мере половину требуемого повышения свойств. Вместе с тем есть более эффективные методы достижения цели, в том числе применение нанокристаллических материалов.

Основная цель данной работы – обсуждение эффектов нанокристаллического состояния, наблюдаемых на свойствах металлов и соединений. Структура и дисперсность (распределение зерен по размерам), а, следовательно, и свойства наноматериалов зависят от способа их получения, поэтому в первой части работы кратко рассмотрены основные методы получения нанокристаллических порошков и компактных материалов на их основе.

Проблема получения тонкодисперсных порошков металлов, сплавов, соединений и сверхмелкозернистых материалов из них, предназначенных для различных областей техники, активно обсуждается в литературе [1], где главным фактором, изменяющим свойства известных материалов, является уменьше-

ние размера кристаллитов ниже некоторой пороговой величины. Отличие свойств малых частиц от свойств массивного материала известно уже достаточно давно и используется в разных областях техники. Примерами могут служить широко применяемые аэрозоли, красящие пигменты, получение цветных стекол благодаря окрашиванию их коллоидными частицами металлов.

В рамках выполнения данной работы был достигнут существенный прогресс благодаря усовершенствованию известных и созданию новых методов получения как дисперсных, так и компактных нанокристаллических материалов.

Малые частицы и наноразмерные элементы используются для производства различных авиационных материалов. Например, в авиации применяются радиопоглощающие керамические материалы, в матрице которых беспорядочно распределены тонкодисперсные металлические частицы.

Новые эффекты появляются, когда средний размер кристаллических зерен не превышает 100 нм, и наиболее отчетливо наблюдаются при 10 нм и менее.

Изучение свойств сверхмелкозернистых материалов было основано на разделении зерен по величинам на специально разработанных магнитных ситах с последующим подсчетом их количества на площади в 1 мкм². Эти исследования позволили вести учет зерен определенного состава и структуры, но и дисперсности.

Поликристаллические сверхмелкозернистые материалы со средним размером зерен от 100...150 до 40 нм называют обычно субмикрокристаллическими, а со средним размером зерен менее 40 нм – нанокристаллическими. В тоже время, монодисперсные зерна размером 10 нм после опрессовывания соответствовали свойствам нитевидных монокристаллов (усов), превышающих прочность поликристаллических волокон и усов графита (около 24,5 ГПа). Такие материалы используют в качестве наполнителей легких композиционных материалов аэрокосмического применения.

В тоже время, керамические наноматериалы, которые широко используются для изготовления деталей, работающих в условиях повышенных температур, неоднородных термических нагрузок и агрессивных сред, при монодисперсности менее 10 нм, достигают сверхпластичности керамические наноматериалы, что позволяет получать из них применяемые в аэрокосмической технике изделий сложной конфигурации с высокой точностью размеров.

Нанокристаллические ферромагнитные сплавы систем Fe-Cu-M-Si-B [M – переходный металл IV–VI групп (IV группа – Si, Ti, Ge, Zr, Sn, Hf, Pb; V группа – P, V, As, Nb, Sb, Ta, Bi; VI группа – S, Cr, Se, Mo, W, Po)] находят применение как превосходные трансформаторные магнитомягкие материалы с очень низкой коэрцитивной силой и высокой магнитной проницаемостью. При этом механическое истирание таких сплавов до дисперсности зерен, обеспечивающих большую развитость и протяженность межзеренных границ раздела, позволяет получать зерна от 100 до 10 нм, которые содержат от 10 до 50% атомов нанокристаллического твердого тела. Кроме того, сами зерна имеют различные атомные дефекты – например, вакансии или их комплексы, дисклинации и дислокации, количество и распределение которых качественно иное, чем в крупных зернах размером 5...10 мкм и более. Наконец, если размеры твердого тела по одному, двум или трем направлениям соизмеримы с некоторыми характерными физическими параметрами, имеющими раз-

мерность длины (размер магнитных доменов, длина свободного пробега электрона, дебройлевская длина волны и т.д.), то на соответствующих свойствах будут наблюдаться размерные эффекты. Таким образом, под размерными эффектами следует понимать комплекс явлений, связанных с изменением свойств вещества вследствие собственно изменения размера частиц и одновременного возрастания доли поверхностного вклада в общие свойства системы. Благодаря отмеченным особенностям строения, нанокристаллические материалы по свойствам существенно отличаются от обычных поликристаллов. По этой причине в настоящее время уменьшение размера зерен рассматривается как эффективный метод изменения свойств твердого тела. Действительно, имеются сведения о влиянии наносостояния на магнитные свойства ферромагнетиков (температуру Кюри, коэрцитивную силу, намагниченность насыщения) и магнитную восприимчивость слабых пара- и диамагнетиков.

В ходе исследований выявлен момент и условия появления эффектов памяти на упругих свойствах металлов, изменения их теплоемкости и твердости, а также изменения оптических и люминесцентных характеристик полупроводников и появлении пластичности боридных, карбидных, нитридных и оксидных материалов, которые в обычном крупнозернистом состоянии являются достаточно хрупкими.

Сочетание в нанокристаллических материалах высокой твердости с пластичностью обычно объясняют затруднениями в активации источников дислокации из-за малых размеров кристаллитов, с одной стороны, и наличием зернограничной диффузионной ползучести, с другой стороны [2]. Однако, наноматериалы отличаются исключительно высокой диффузионной подвижностью атомов, на 5 – 6 порядков превосходящей таковую в обычных поликристаллах. Более того, механизмы диффузионных процессов в нанокристаллических веществах поняты далеко не полностью [3], и в литературе по этому поводу имеются противоречивые объяснения. До сих пор остается дискуссионным вопрос о структуре

нанокристаллов, т.е. о строении границ раздела и их атомной плотности, о влиянии нанопор и других свободных объемов на свойства нанокристаллов.

Обычно, когда речь идет о неравновесном метастабильном состоянии, предполагается, что в соответствие ему можно поставить некоторое реально существующее равновесное состояние – например, метастабильному стеклообразному (аморфному) состоянию соответствует равновесное жидкое состояние (расплав). Особенность нанокристаллического состояния, по сравнению с другими известными неравновесными метастабильными состояниями вещества, заключается в отсутствии соответствующего ему по структуре, и развитости границ равновесного состояния. Нанокристаллические материалы представляют собой особое состояние конденсированного вещества – макроскопические ансамбли ультрамалых частиц с размерами до нескольких нанометров. Необычные свойства этих материалов обусловлены как особенностями отдельных частиц (кристаллитов), так и их коллективным поведением, зависящим от характера взаимодействия между наночастицами и латентным периодом [4]. При этом частицы нанопорошков занимают промежуточное положение между нанокластерами и объемными твердыми веществами.

Выявлена проблема микроструктуры компактных наноматериалов и ее стабильности состояния межзеренных границ и их релаксации.

Непосредственное изучение наноструктур проводилось различными электронно-микроскопическими, дифракционными и спектроскопическими методами. К этим исследованиям достаточно близки работы по изучению структуры компактных наноматериалов косвенными методами (изучение фоновых спектров, калориметрия, исследования температурных зависимостей микротвердости модулей упругости, электрокинетических свойств).

Выводы

Ожидается, что компактные наноматериалы найдут наибольшее применение как конструкционные и функциональные материалы новых технологий и как

магнитные материалы, поэтому в дальнейших исследованиях особое внимание уделено механическим и магнитным свойствам компактных наноматериалов.

Последовательное обсуждение структуры и свойств изолированных наночастиц и компактных наноматериалов должно иметь единый подход при исследовании особого состояния вещества, выявить между изолированными наночастицами и компактными наноматериалами общие и частные случаи.

В работе обобщены результаты экспериментальных и теоретических исследований нанокристаллических материалов, выполненных украинско-российскими учеными в рамках программы «Нанофизика и нанoeлектроника» в 1999 – 2006 годы, которые будут пополняться постоянно во время продолжения программы в 2007 – 2012 годы с учетом мирового опыта в этой сфере.

Литература

1. Лариков Л.Н. Получение тонкодисперсных порошков металлов, сплавов и соединений // Металлофизика и новейшие технологии. – 1995. – Т. 17, № 1. – С. 3; – 1995. – Т. 17, № 9. – С. 56-79.
2. Гусев А.И. Эффекты нанокристаллического состояния в компактных металлах и соединениях // Успехи физических наук. – 1998. – Т. 168, № 1. – С. 55-83.
3. Богорош А.Т., Воронов С.А., Мелихов И.В. Механизмы формирования физико-химических информационных структур // Материалы VII Межд. российско-украинского семинара «Нанофизика и нанoeлектроника». – С.-Пб.: Физико-технический институт им. Иоффе РАН, 2006. – С.10-11.
4. Богорош А.Т. Миграция атомных кластеров в процессе синтеза наноструктур // В сб. докл. на 7 Российско-Украинском семинаре «Нанофизика и нанoeлектроника». – С.-Пб.: Физико-технический институт им. Иоффе РАН, 2006. – С. 17-19.

Поступила в редакцию 8.06.2007

Рецензент: д-р техн. наук, проф. А.В. Бастеев, Национальный аэрокосмический университет им. Н.Е. Жуковского «ХАИ», Харьков.