

**Ультрадисперсные
(наноструктурные и ультрамелкозернистые)
материалы**

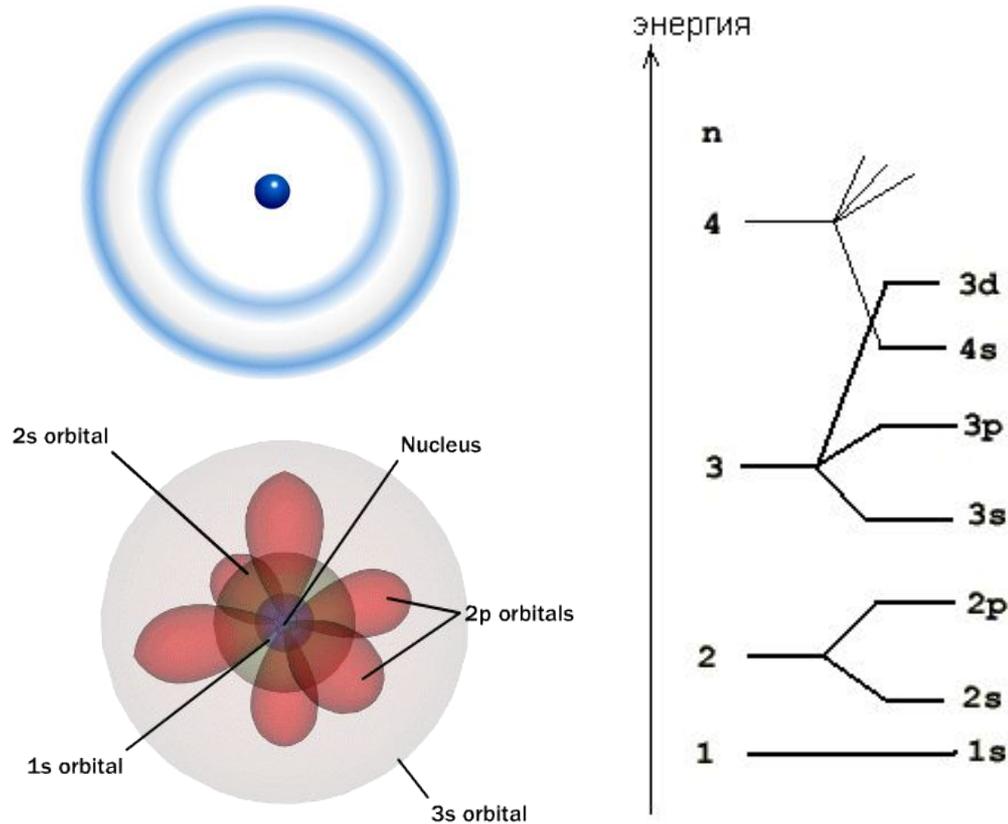
Рущиц Сергей Вадимович

Введение

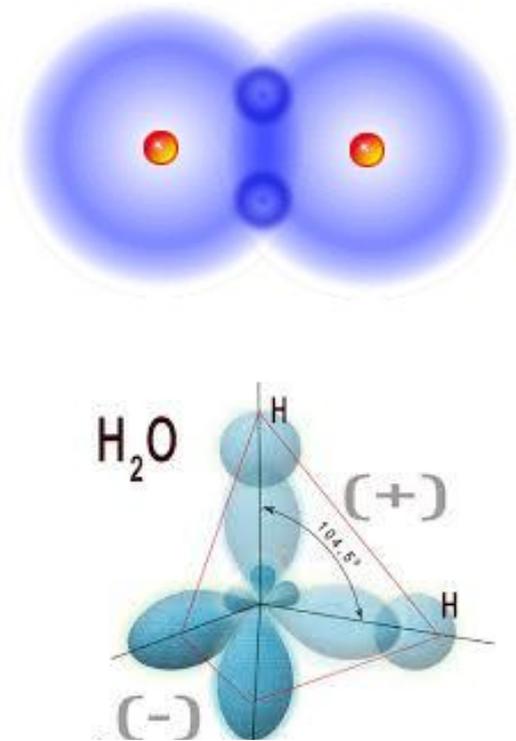
К середине XX века казалось, что наука о материалах в основном сформировалась.

Квантовая физика объяснила устойчивость атомов и дискретный спектр энергии электронов в атомах

Квантовая химия описала образование молекул из изолированных атомов



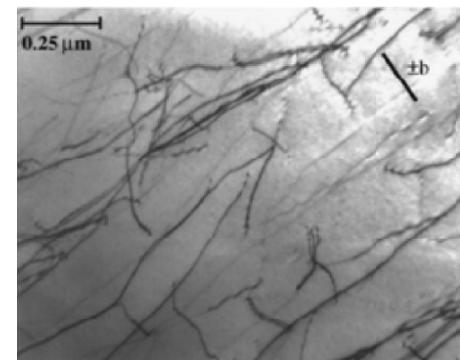
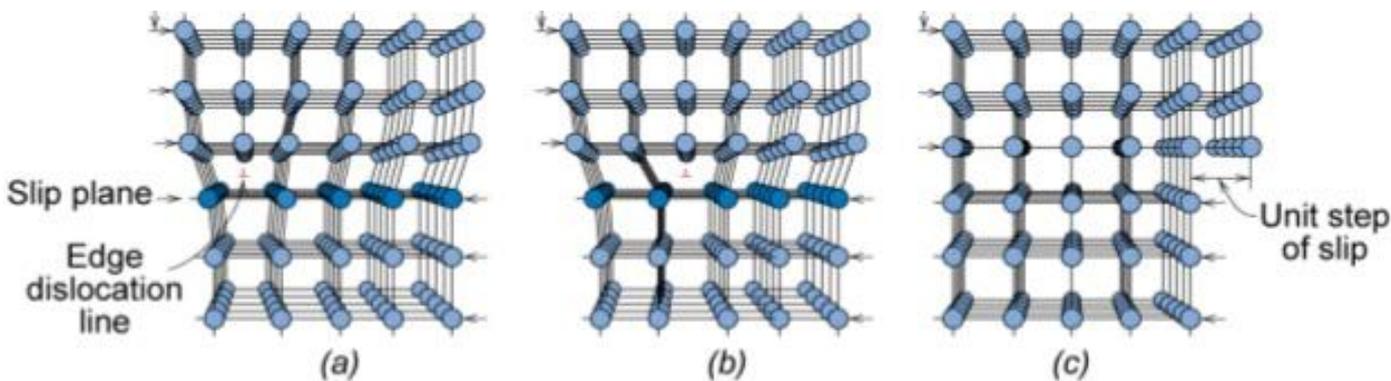
©2001 How Stuff Works



Физика конденсированного состояния, базируясь на квантовой механике, статистической физике и термодинамике, описала поведение *макросистем*, состоящих из большого (стремящегося к бесконечности) числа атомов. В физике конденсированного состояния нашли объяснения наблюдаемые электрические, тепловые, оптические и магнитные свойства макроскопических кристаллов.

Физическое материаловедение изучило связь между химическим составом, реальной структурой и механическими свойствами материалов.

В частности, показано, что пластическая деформация происходит путем скольжения дислокаций. Следовательно, для упрочнения материала необходимо создать барьеры для движущихся дислокаций



Определены основные механизмы упрочнения:

1. Деформационное (за счет повышения плотности дислокаций, препятствующих движению друг друга)
2. Твердорастворное (за счет блокировки дислокаций атомами легирующих элементов)
3. Дисперсионное (за счет создания препятствий в виде дисперсных выделений новых фаз)
4. Зернограничное упрочнение (за счет измельчения размера зерен и увеличения протяженности границ зерен, являющихся преградами для дислокаций)

Показано, что только измельчение размера зерен позволяет одновременно повысить как прочность, так и вязкость металлов и сплавов!

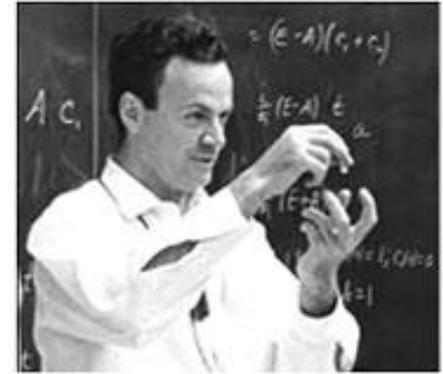
Однако при уменьшении размера зерен в ранее достижимом интервале от 100 до 10 мкм прочностные характеристики возрастают относительно слабо. Поэтому усилия металлургов были направлены в первую очередь на оптимизацию химического состава, режимов термической и термомеханической обработки сталей и сплавов с целью наиболее полного использования потенциала первых трех механизмов упрочнения.

Во второй половине прошлого века было обнаружено, что хорошо изученные материалы при уменьшении размера их частиц ниже 100 нм приобретают уникальные физические и химические свойства, несвойственные этим материалам в макроскопическом состоянии. Было также показано, что поликристаллические материалы с размером зерен ниже 1 мкм (вплоть до нескольких сотен нанометров) приобретают чрезвычайно высокие прочностные характеристики.

Возникло новое направление науки о материалах – получение нано- и ультрамелкозернистых (субмикроструктурных) материалов, исследование и практическое применение их уникальных свойств.

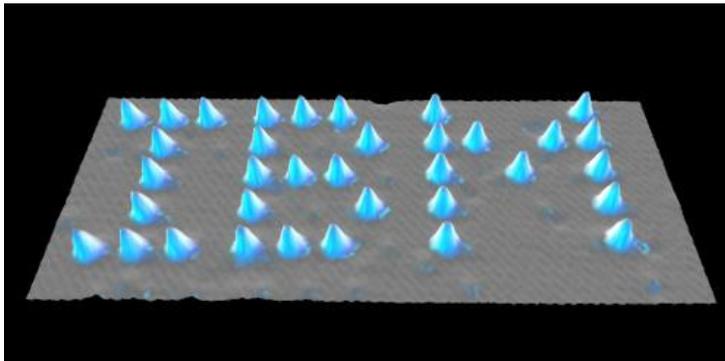
Хронология развития науки о наноматериалах

1959 год. Нобелевский лауреат Ричард Фейнман указал на возможность создания наноразмерных материалов, деталей и устройств совершенно новым способом — путем поштучной «атомарной» сборки (снизу –вверх).

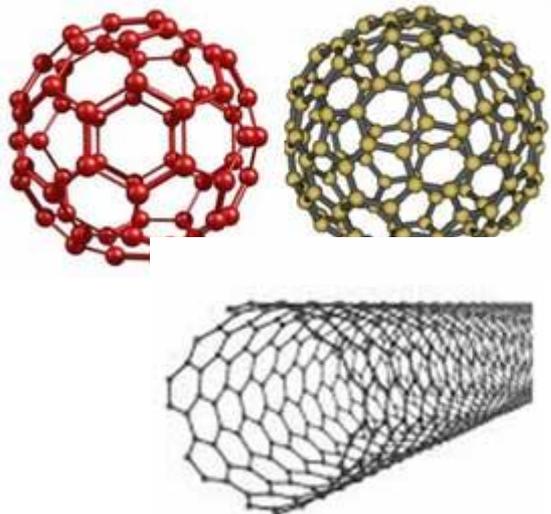


1981 год. Нобелевские лауреаты Герд Бинниг Генрих Рорер , работавшие в филиале IBM в Цюрихе, создали сканирующий туннельный микроскоп (СТМ), способный видеть отдельный атом и манипулировать отдельными атомами.

Вскоре с его помощью была выложена надпись IBM из 35 атомов ксенона

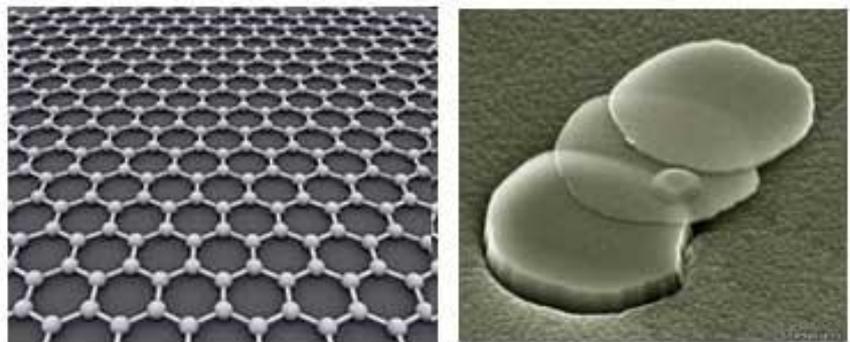


1985 год. Нобелевские лауреаты Роберт Керл, Хэрольд Крото и Ричард Смолли впервые исследовали свойства фуллеренов-молекул, состоящие соответственно из 60 и 70 атомов углерода.

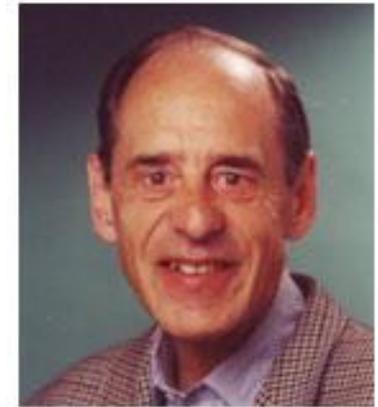


1991 год. Японский ученый Сумио Иджима открывает углеродные нанотрубки.

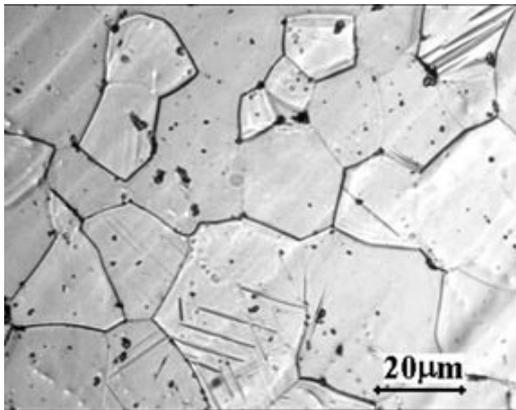
2004 год. Андрей Гейм и Константин Новосёлов открыли графен (аллотропную модификацию углерода), который представляет собой одинарный слой атомов углерода, и получили в 2010 году Нобелевскую премию



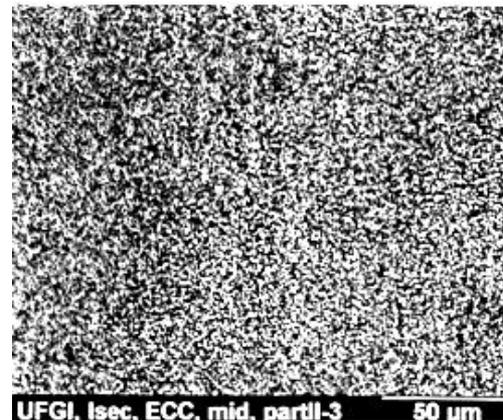
1981 год. Американский ученый Герберт Глейтер впервые указал на возможность создания объемных нанокристаллических материалов с размерами зерен менее 100 нм, которые должны обладать многими интересными и полезными дополнительными свойствами по сравнению с традиционными микрокристаллическими материалами. Г. Глейтером был предложен метод получения наноматериалов путем получения ультрадисперсных порошков испарением – конденсацией с их последующей консолидацией при высоких давлениях



2000 год. Российский ученый Руслан Зуфарович Валиев опубликовал работу по получению наноструктурных и ультрамелкозернистых материалов методом интенсивной пластической деформации



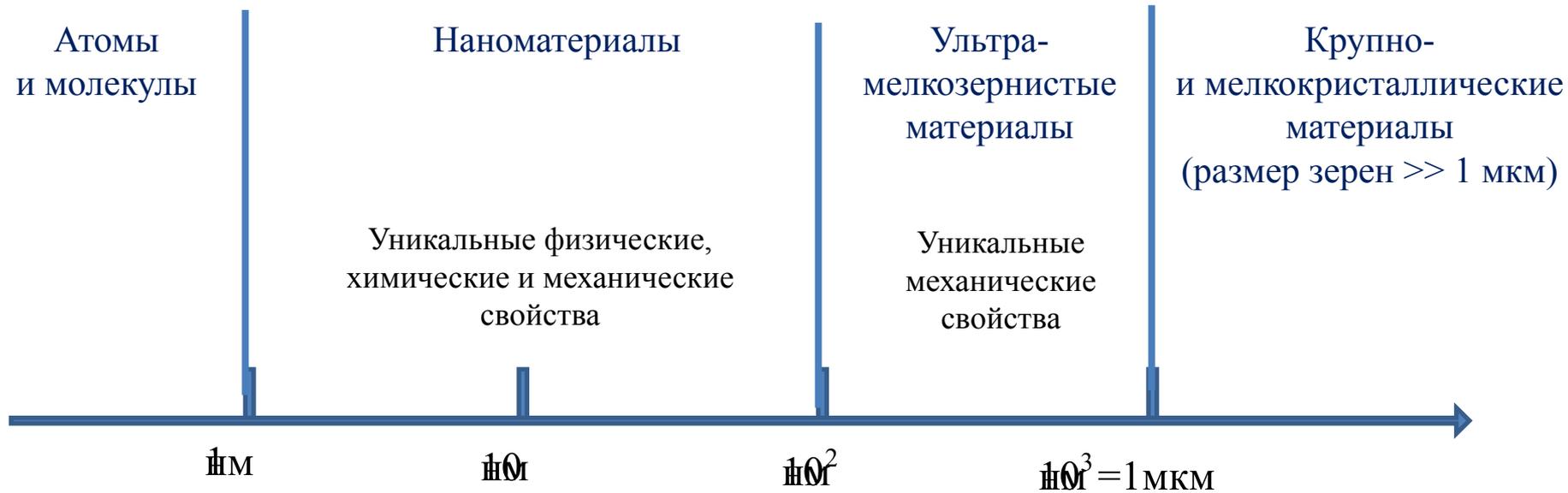
Зеренная структура традиционных крупнокристаллических материалов



Зеренная структура ультрамелкозернистых материалов

Тема 1. Особенности свойств nano- и ультрамелкозернистых материалов

1.1. Классификация материалов по размеру структурных элементов

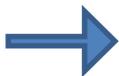


Наноматериалы - дисперсные (изолированные) и консолидированные (объемные) материалы, содержащие структурные элементы (зерна, кристаллиты, атомные кластеры), геометрические размеры которых хотя бы в одном измерении не превышают 100 нм, и обладающие качественно новыми свойствами, функциональными и эксплуатационными характеристиками.

Ультрамелкозернистые (УМЗ) материалы – поликристаллы с размером зерен ≤ 1 мкм, обладающие по сравнению с крупнокристаллическими материалами повышенным уровнем механических свойств.

Группы нано- и ультрамелкозернистых (УМЗ) материалов

Группа 1



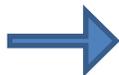
Материалы в виде изолированных наноразмерных частиц (тонких трубок, волокон и пленок), агрегаты наночастиц (нанопорошки)

Группа 2



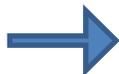
Материалы, в которых наноструктура ограничивается тонким поверхностным слоем массивного материала

Группа 3



Массивные (объемные) материалы с размерами структурных элементов (зерен) менее 100 нм

Группа 4



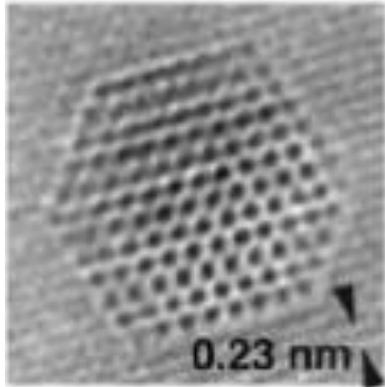
Массивные (объемные) материалы с размерами структурных элементов (зерен) в интервале от 100 нм до 1-2 мкм

Нanomатериалы

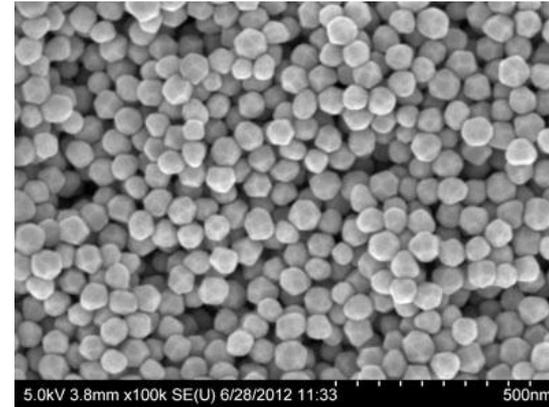
УМЗ материалы

1.2. Примеры nano- и УМЗ материалов

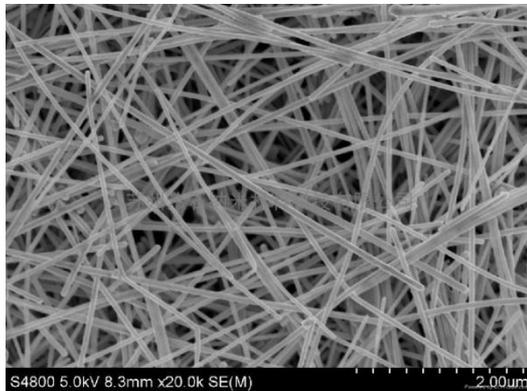
1. **Наноматериалы в виде изолированных наноразмерных частиц , а также агрегатов наночастиц (нанопорошки).** Используют в полупроводниковой технике и в качестве катализаторов



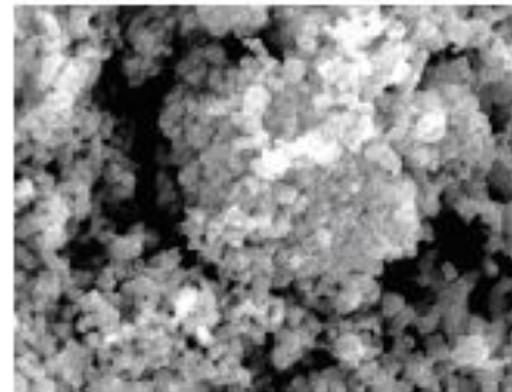
Нанокластер из атомов ксенона
в кристалле алюминия



Наночастицы золота (60 nm)

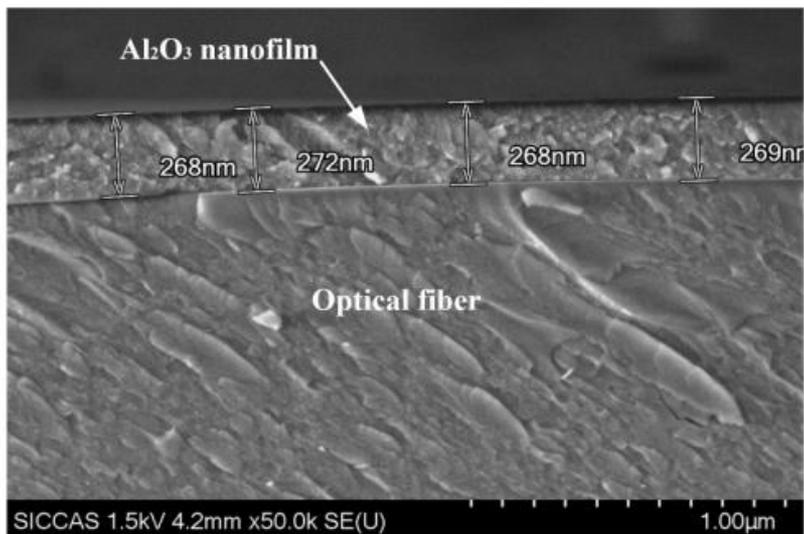


Нановолокна из серебра

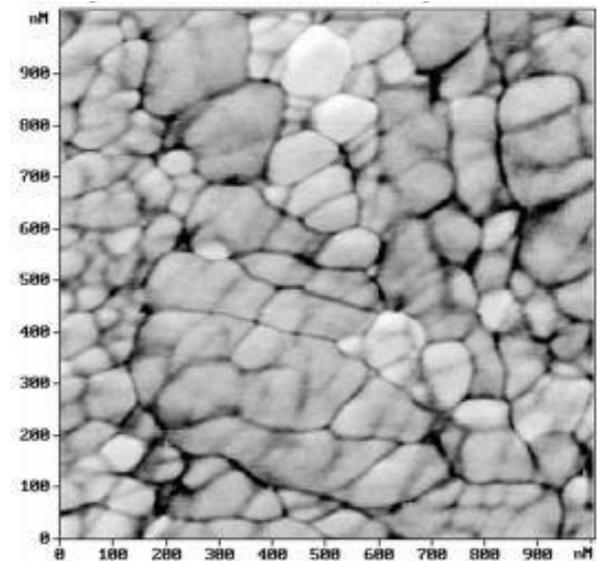


Нанопорошок

2. **Материалы, в которых наноструктура ограничивается тонким поверхностным слоем массивного материала.** Повышают коррозионную стойкость, твердость и износостойкость поверхности.

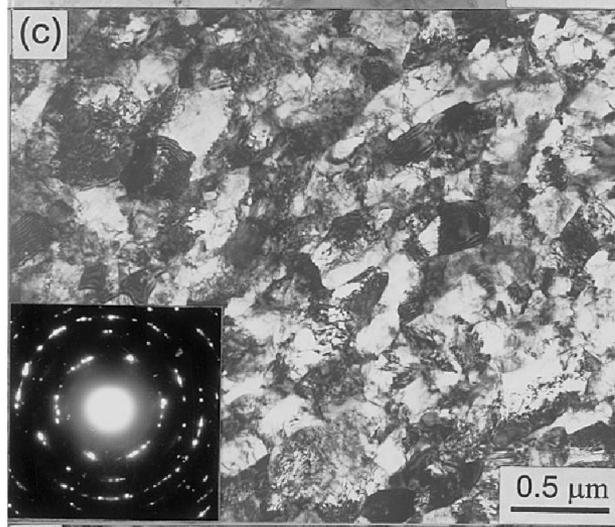
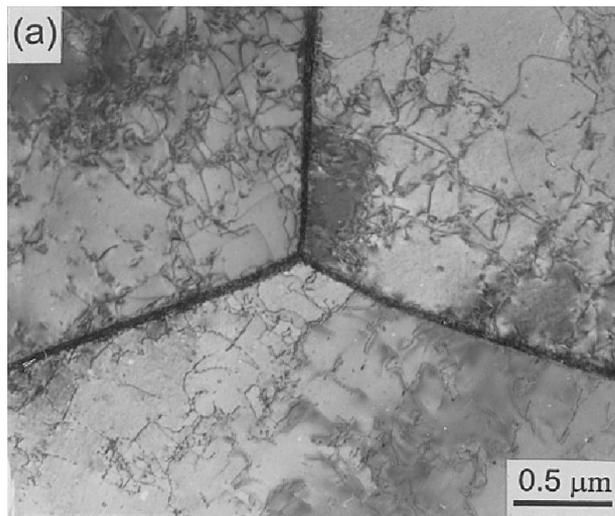


Нанопленка Al_2O_3 , нанесенная на оптическое волокно

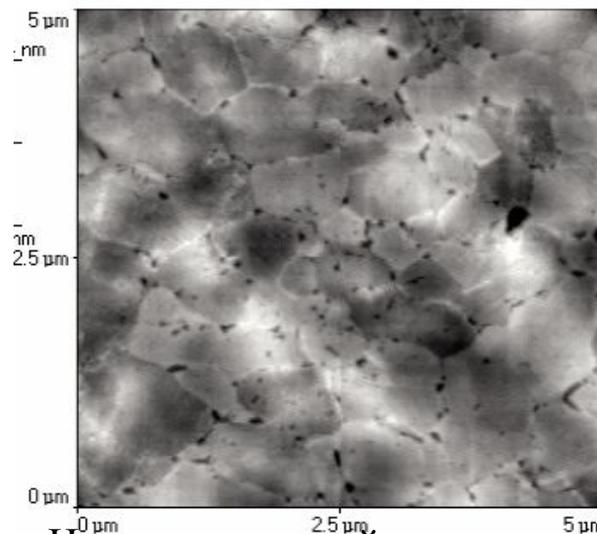


Наноструктура поверхности титанового сплава после облучения интенсивным импульсным электронным пучком

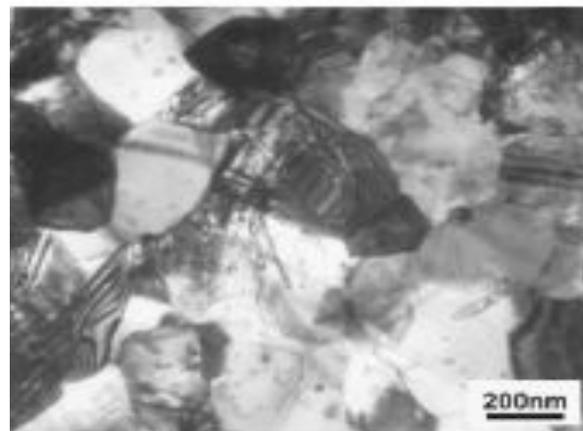
3. Массивные (объемные) наноструктурные и УМЗ материалы. Используют как конструкционные материалы с уникальными прочностными свойствами



Малоуглеродистая сталь крупнозернистая (а)
и наноструктурная (б)



Наноструктурный алюминиевый сплав



УМЗ аустенитная сталь

1.3. Физико-химические особенности свойств наноматериалов

Свойства	Отклик материала на уменьшение размера структурного элемента
Фазовые превращения	Понижение температуры плавления и температуры фазовых превращений
Кинетические и тепловые	Аномально высокие значения коэффициентов диффузии, снижение теплопроводности, повышение теплоемкости
Электрические	Повышение электросопротивления металлов
Магнитные	Суперпарамагнетизм
Химические	Высокая реакционная, каталитическая и адсорбционная способность

Основными причинами уникальных свойств наноматериалов являются:

- высокая доля поверхностных атомов в наночастицах
- множество границ зерен в поликристаллических наноматериалах
- квантово-размерные эффекты в наночастицах

1.3.1. Высокая доля поверхностных атомов в наночастицах

Атомы в поверхностном слое имеют меньшее число ближайших соседей, чем в объеме материала. Поэтому они обладают более высокой собственной энергией и пониженной энергией связи с остальными атомами.

Доля f поверхностных атомов пропорциональна отношению площади частицы S к ее объему V :

$$f \approx \frac{S}{V} \approx \frac{r^2}{r^3} \approx r^{-1} \quad r \text{ - радиус частицы.}$$

Следовательно, при уменьшении радиуса (диаметра) частиц доля поверхностных атомов возрастает, а при диаметре частиц 5-6 нм она становится преобладающей (рис. 1.1. и 1.2).

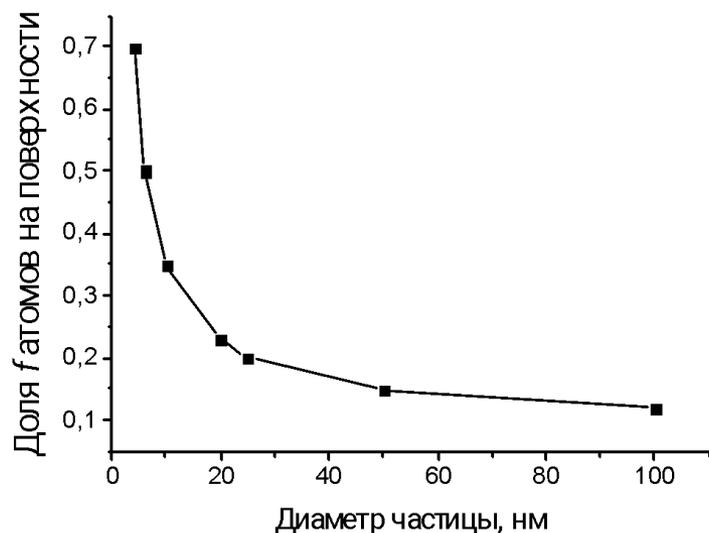


Рис. 1.1. Зависимость доли поверхностных атомов от диаметра частиц

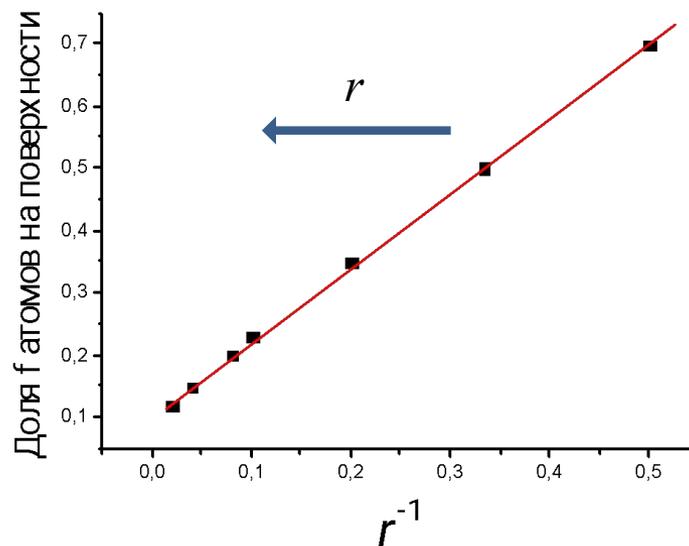


Рис. 1.2. Тот же график в координатах f - r^{-1}

Следствия высокой доли поверхностных атомов в наночастицах

1. Атомы поверхности имеют низкую энергию связи. С повышением температуры это приводит к более быстрому повышению амплитуды атомных колебаний по сравнению с атомами в объеме материала. В результате, **с уменьшением размера частиц температура плавления понижается** (рис. 1.3) .

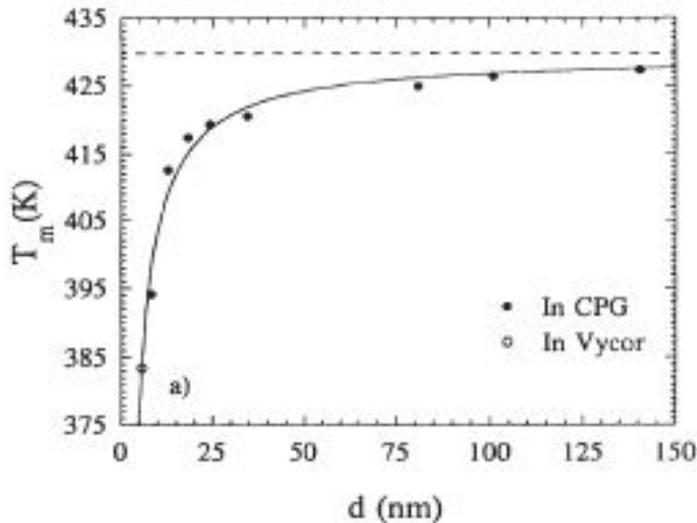


Рис. 1.3. Зависимость температуры плавления от диаметра частиц индия

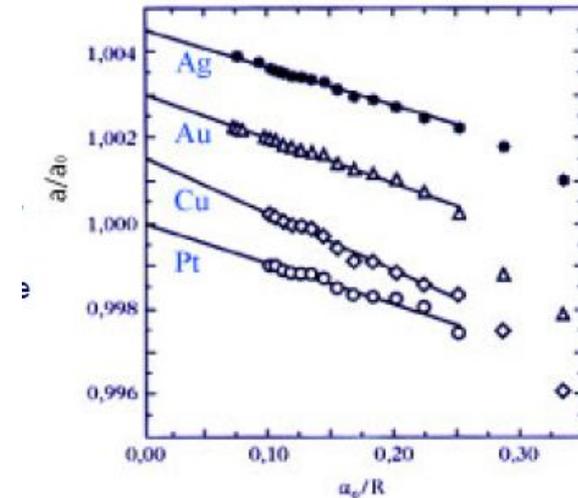


Рис. 1.4. Зависимость параметров решетки от обратного радиуса частиц

2. Высокая удельная поверхностная энергия γ (т.е. энергия на единицу поверхности) наночастиц обуславливает высокое поверхностное натяжение, которое создает добавочное давление на частицу. В результате, **межатомные расстояния и параметры кристаллической решетки падают** (рис. 1.4).

3. Наночастицы обладают избыточной энергией и, потому, характеризуются **высокой химической активностью**. Частицы размером ~ 1 нм практически без энергии активации вступают в процессы агрегации и в реакции с другими химическими соединениями, в результате которых получают вещества с новыми свойствами.

4. Большая кривизна поверхности наночастиц и изменение характера связи атомов на поверхности приводит к изменению их химических потенциалов. Вследствие этого возрастает **каталитическая и биокаталитическая способность** наночастиц .

5. Высокая удельная поверхность (в расчете на единицу массы) наноматериалов увеличивает их **способность к адсорбции** (т.е. к поглощению веществ из растворов или газов), а также **капиллярные свойства** (способность втягивать внутрь жидкости под действием сил поверхностного натяжения).

1.3.2. Малый размер и высокая протяженность границ зерен в поликристаллических наноматериалах

Границы зерен - сильно искаженные области поликристаллов шириной порядка 0,5 -1 нм (рис. 1.5). Границы зерен имеют предельно высокую плотность вакансий и зернограничных дислокаций. При размере зерен менее 10-50 нм доля атомов, принадлежащих зернограничным областям, резко возрастает (1.6).

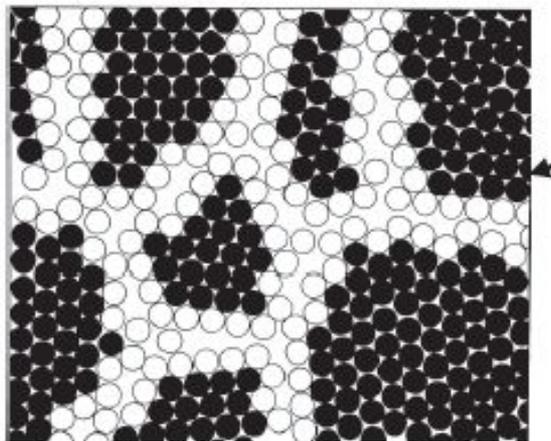


Рис. 1.5. Границы зерен – сильно искаженные области

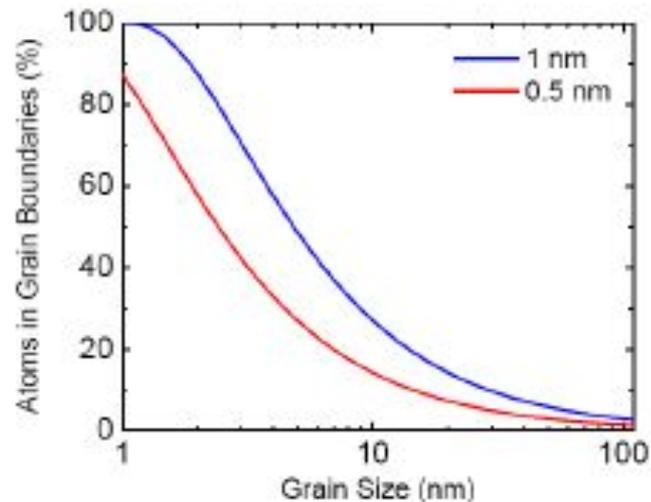


Рис. 1.6. Доля атомов в зернограничных областях в зависимости от размера зерен

Следствия высокой протяженности границ зерен

1. В наноматериалах резко (до 100 раз) **возрастают значения коэффициентов диффузии** за счет диффузии по границам зерен.

2. В металлах основными носителями тепловой энергии и электрического заряда являются свободные электроны. В наноструктурных металлах длину свободного пробега свободных электронов определяет размер зерен, (электроны рассеиваются, встречая границы зерен на своем пути). В результате, при уменьшении размера кристаллитов ниже 50 нм **происходит резкое падение теплопроводности и электропроводности металлов.**

В частности, теплопроводность нанокристаллического серебра с размером зерен порядка 20–45 нм в 3,5–4 раза ниже таковой для крупнокристаллического серебра.

Удельное электросопротивление меди в нанокристаллическом состоянии значительно выше, чем в крупнокристаллическом (рис. 1.7).

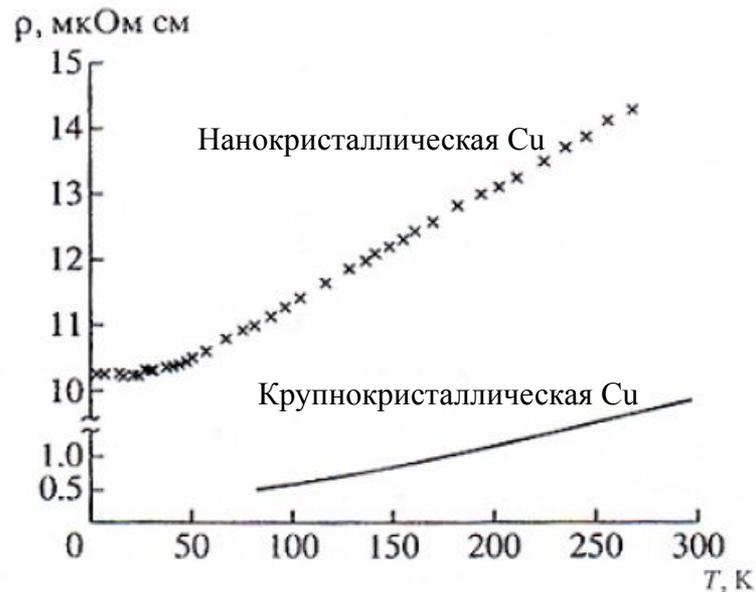


Рис. 1.7. Зависимость удельного электросопротивления от температуры для крупнокристаллической и наноструктурной меди

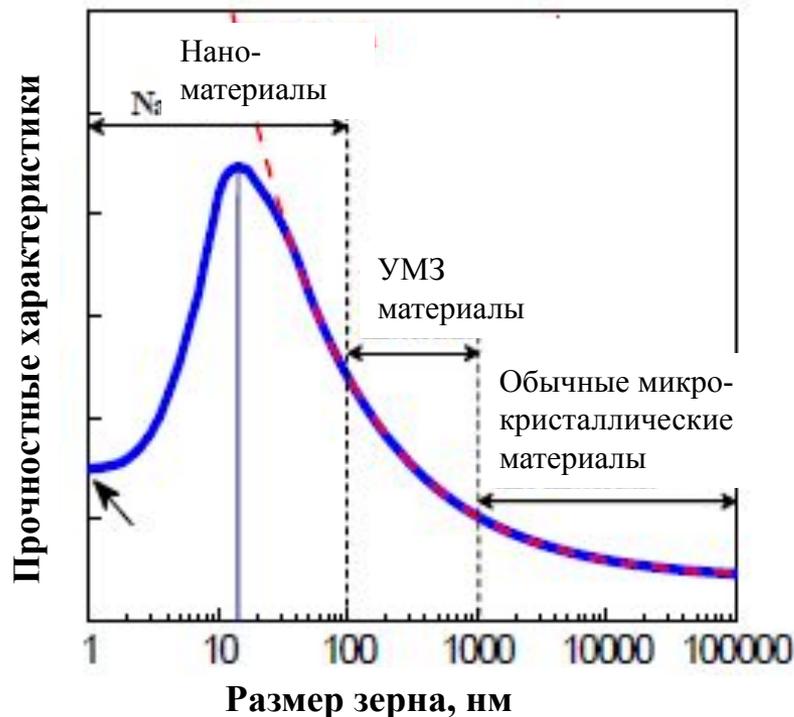
1.4. Механические свойства объемных наноструктурных и УМЗ материалов

1.4.1 Высокая прочность УМЗ и наноструктурных материалов

Хорошо известно, что границы зёрен являются барьерами для дислокаций. Поэтому уменьшение размера зерна приводит к росту прочностных характеристик. Зависимость предела текучести $\sigma_{0,2}$ от размера зерна d описывается законом Холла – Петча:

$$\sigma_{0,2} = \sigma_0 + \frac{K}{\sqrt{d}}$$

Закон Петча-Холла продолжает работать и в области УМЗ структур (рис. 1.8).



Важно отметить очень быстрый рост прочностных характеристик при уменьшении размера зерен ниже 1 мкм, обеспечивающий 2-4 кратное увеличение предела текучести по сравнению с крупнокристаллическими материалами.

В области очень малых размеров зерен ($d < 10-30$ нм) прочностные характеристики падают. Это падение обусловлено тем, что при столь малых размерах зерен резко увеличивается объемная доля зернограничных областей с нерегулярной структурой.

Рис. 1.8. Зависимость прочностных характеристик от размера зерен поликристаллов

Однако с уменьшением размера зерен ниже 1 мкм, как правило, резко падает пластичность (рис. 1.9 и 1.10).

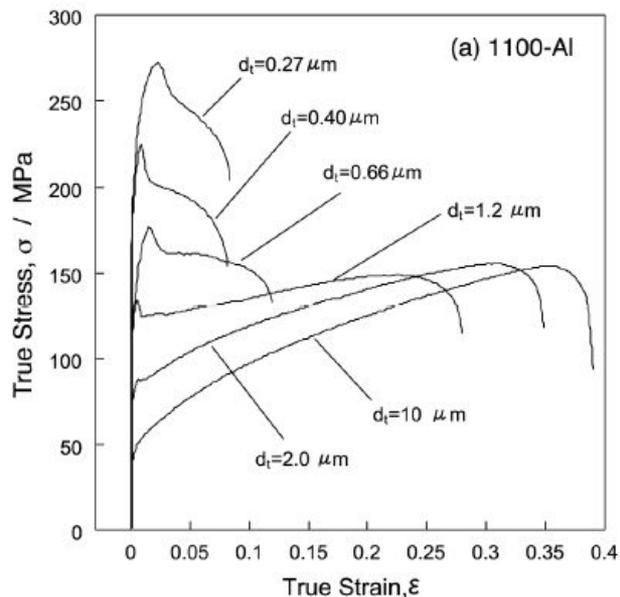


Рис. 1.9. Диаграммы растяжения алюминия с различным размером зерен

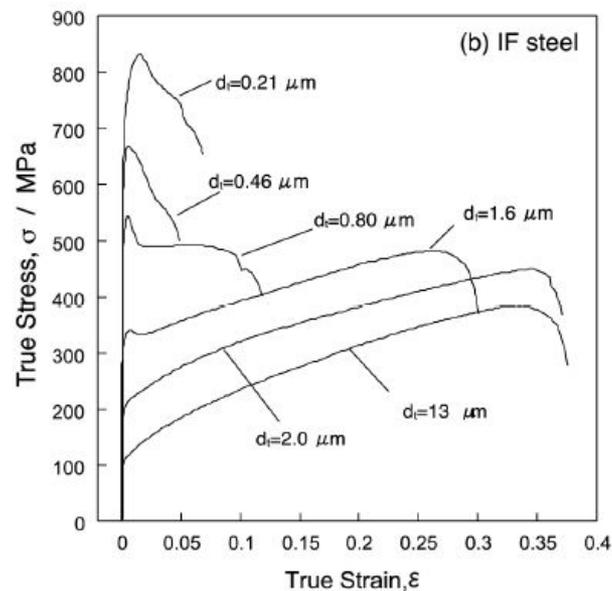


Рис. 1.10. Диаграммы растяжения железа с различным размером зерен

Причина низкой пластичности УМЗ материалов – их низкое деформационное упрочнение (дислокации пересекают мелкие зерна без взаимодействия друг с другом). В испытаниях на растяжение низкое деформационное упрочнение способствует локализации деформации в области «шейки» и раннему разрушению образцов (рис. 1.11).

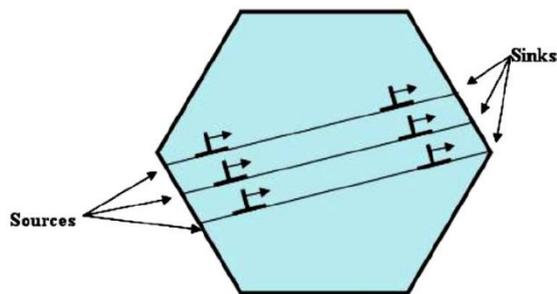


Рис. 1.11. Длина свободного пробега дислокаций В УМЗ материалах соизмерима с диаметром зерна

1.4.2 Повышение вязкости УМЗ и наноструктурных материалов

С уменьшением размера зерен возрастает работа зарождения трещин и работа их распространения. Причина- в высокой протяженности границ зерен. В результате, температура хладноломкости резко снижается

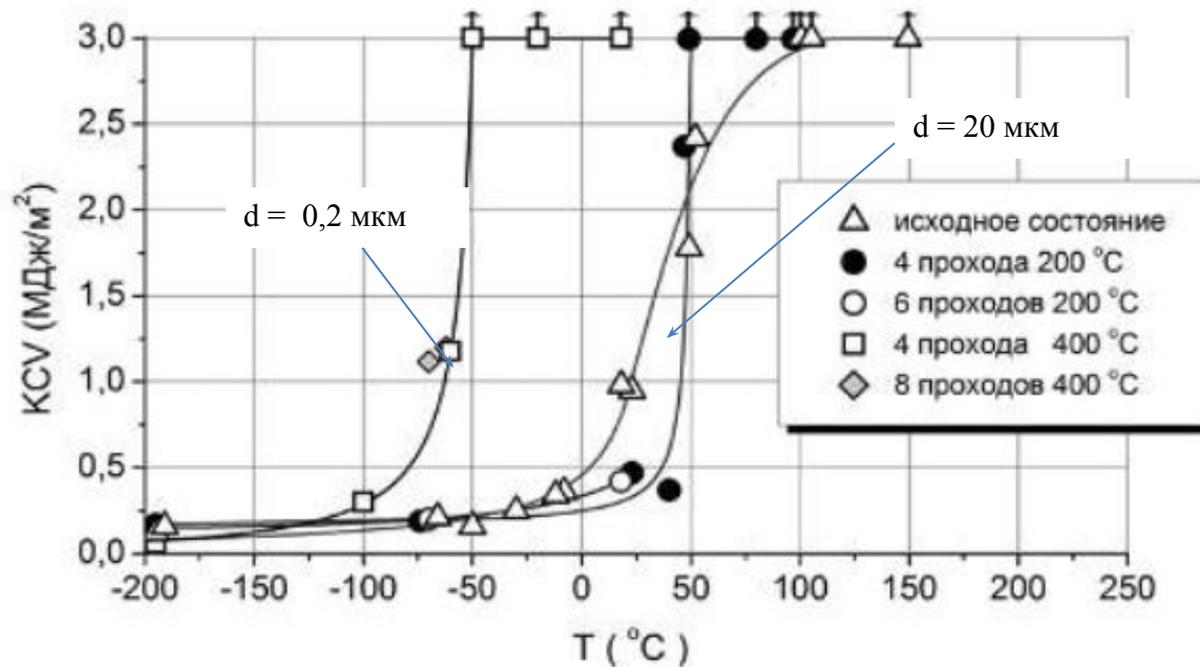


Рис. 1.12. Ударная вязкость стали 10 в зависимости от числа проходов РКУП, измельчающих зерна до субмикронного уровня

1.4.3 Зернограничное проскальзывание и сверхпластичность УМЗ и наноструктурных материалов

Зернограничное скольжение или проскальзывание - особый (недислокационный) механизм пластической деформации, реализующийся в мелкозернистых материалах при высоких температурах и малых скоростях деформации (рис. 1.13). Следствием зернограничного скольжения является сверхпластичность – способность материала деформироваться в условиях растяжения на сотни процентов.

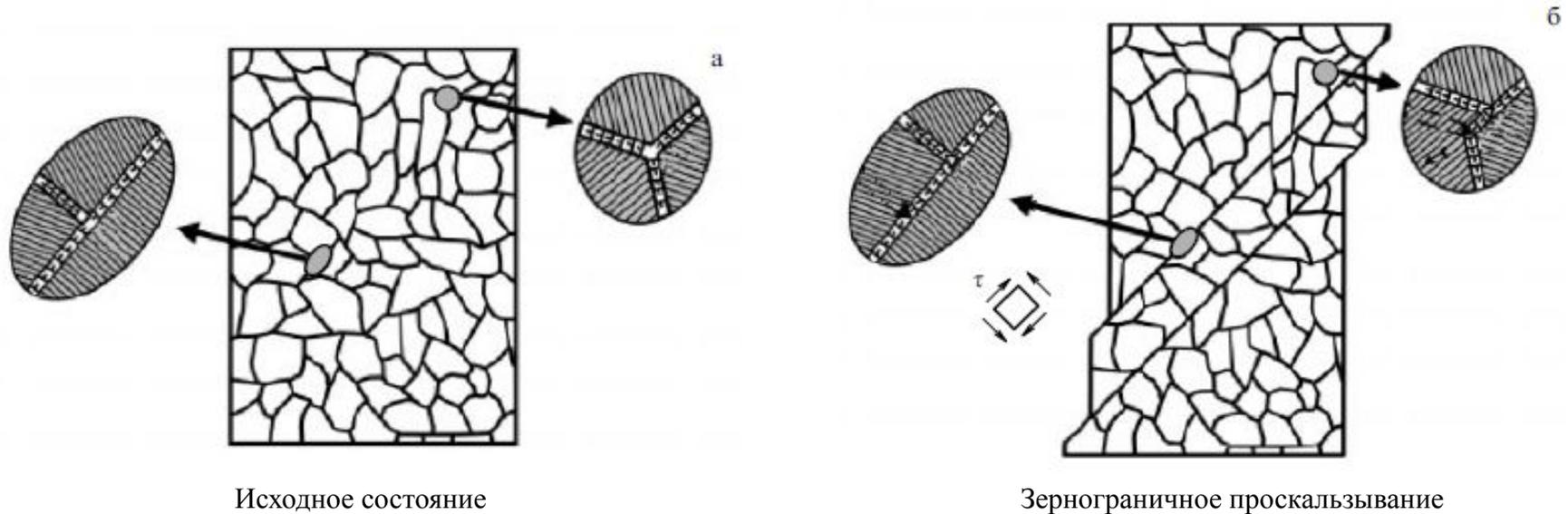
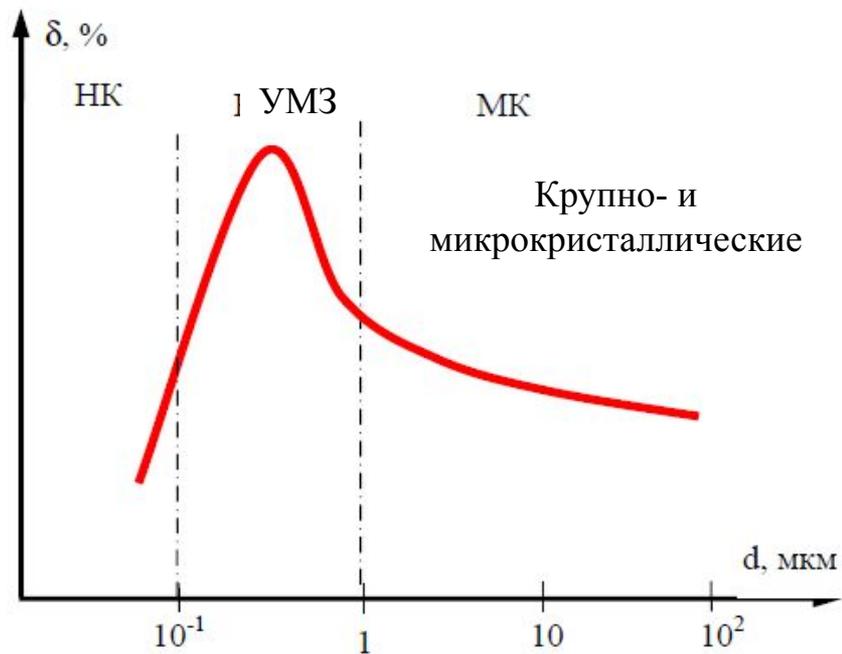
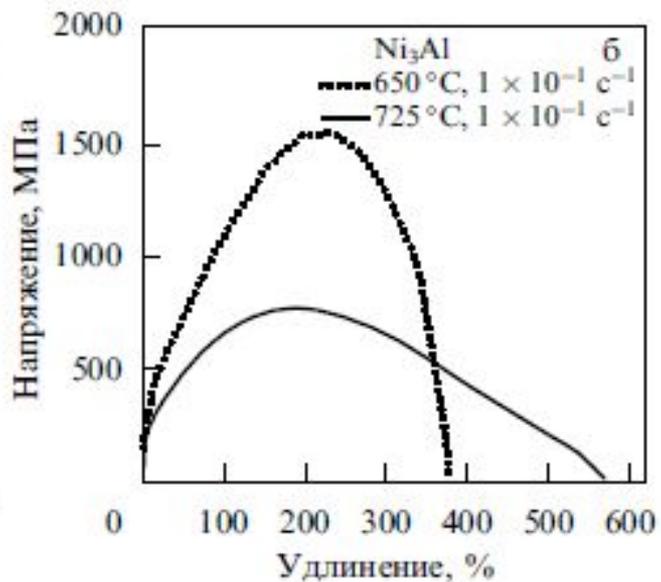
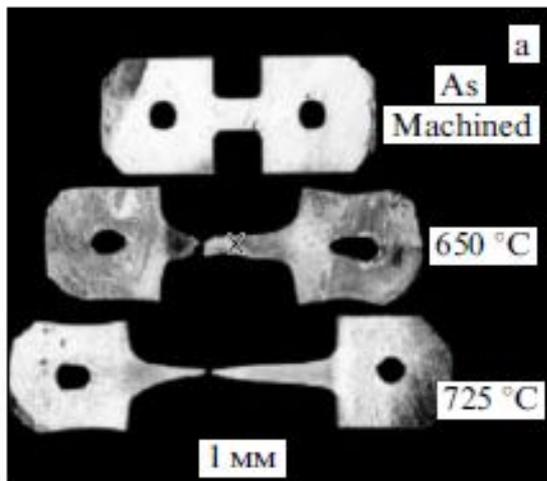


Рис. 1.13. Зернограничное проскальзывание

В УМЗ материалах зернограничное скольжение облегчается. Поэтому многие УМЗ материалы проявляют сверхпластичность при и более низких температурах и более высоких скоростях деформации, чем обычные мелкокристаллические сплавы тех же составов (рис. 1.14 и 1.15).



1.15. Зависимость относительного удлинения в режиме сверхпластичности от исходного размера зерна

Деформация УМЗ и наноструктурных материалов в режиме сверхпластичности используется на практике (смотри примеры в разделе 3.4.)

Рис . 1.14. Диаграммы деформации нанокристаллического соединения Ni_3Al в режиме сверхпластичности

(малая скорость деформации и повышенные температуры деформации)

Тема 2. Методы получения изолированных наночастиц и нанопленок

В практике нанотехнологического производства возможна реализация двух подходов – восходящего («*bottom-up*») и нисходящего («*top-down*»)

Нисходящий подход («*top-down*») основан на уменьшении размеров физических тел (заготовок) механической, физико-химической или иной обработкой, вплоть до получения объектов с требуемыми параметрами

При восходящем подходе («*bottom-up*»), получение требуемых объектов реализуется путем последовательного управляемого «наращивания» из отдельных атомов и молекул (атомная сборка).

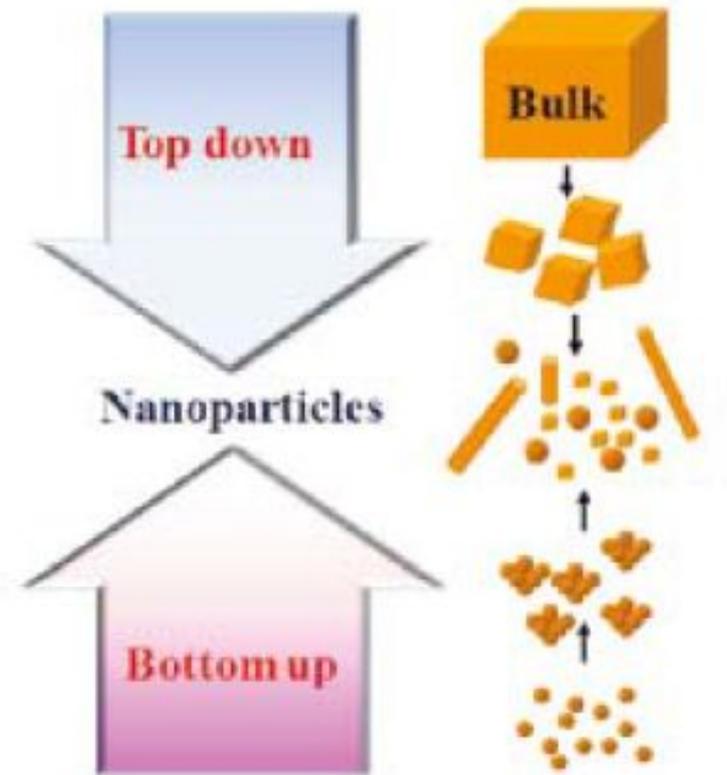


Рис. 2.1 Схема получения наночастиц методами «сверху вниз» и «снизу вверх»

2.1. Атомно-молекулярная сборка с помощью сканирующей зондовой микроскопии

Сканирующая туннельная микроскопия (СТМ)

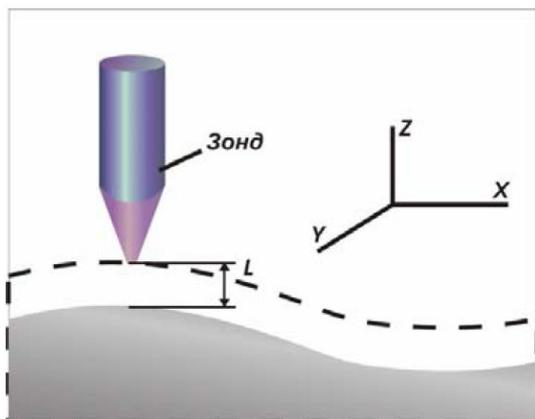


Рис. 2.2. Принцип действия СТМ

Зонд –токопроводящая металлическая игла- подносится к изучаемой поверхности на расстояние порядка 0,5 нм. При подаче на зонд небольшого напряжения возникает туннельный ток, который экспоненциально зависит от расстояния между зондом и поверхностью образца. Уже малые изменения по высоте рельефа поверхности вызывают существенное изменение туннельного тока. Сканируя поверхность зондом, регистрирую величину туннельного тока и строят изображение рельефа поверхности на атомном уровне .

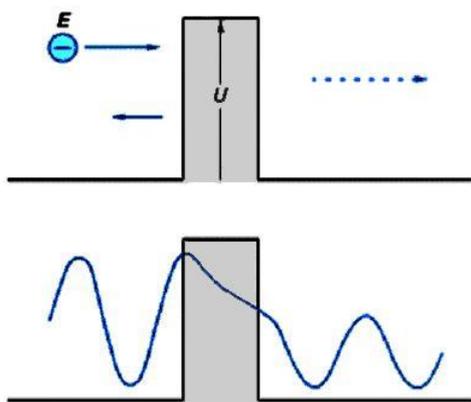


Рис. 2.3. Возникновение туннельного тока

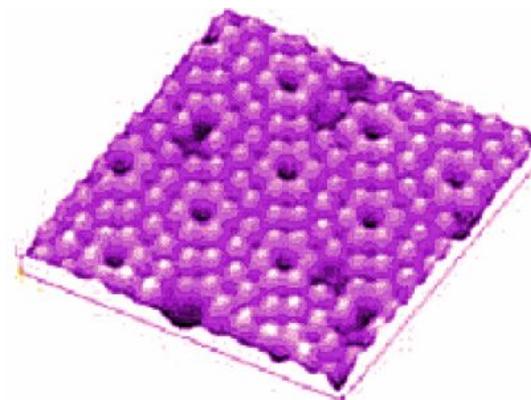


Рис. 2.4. Изображение поверхности монокристаллического кремния, полученное с помощью СТМ .

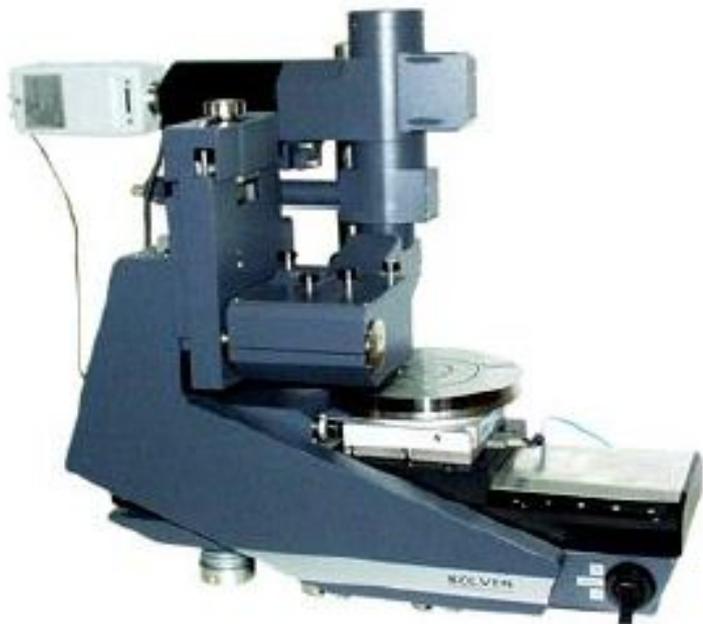


Рис. 2.5. Внешний вид СТМ

СТМ может применяться для создания искусственных наноструктур с помощью захвата атомов зондом, их перемещения и сбрасывания с острия на поверхность (рис. 2.6).

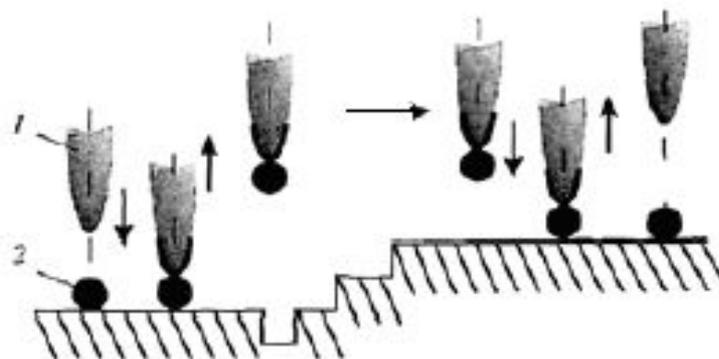


Рис. 2.6. Перенос атомов с помощью СТМ

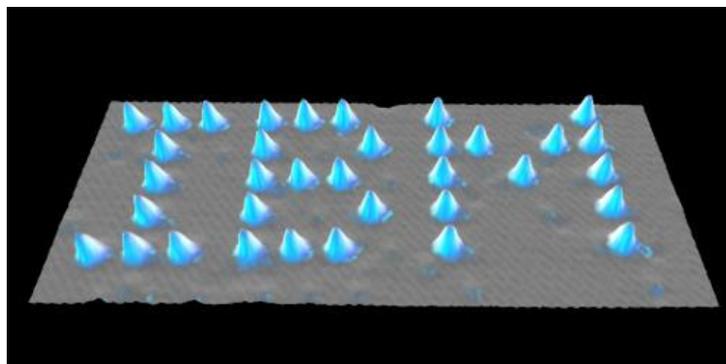


Рис. 2.7. Первая демонстрация возможности атомной сборки с помощью СТМ (метод «снизу вверх»)

2.2. Методы получения нанопорошков

Физические методы основаны на испарении атомов с поверхности материала. Нагрев испаряемого вещества осуществляется с помощью плазмы, лазера, электрической дуги, печей сопротивления, индукционным способом, пропусканием электрического тока. Размер получаемых частиц десятки нанометров.

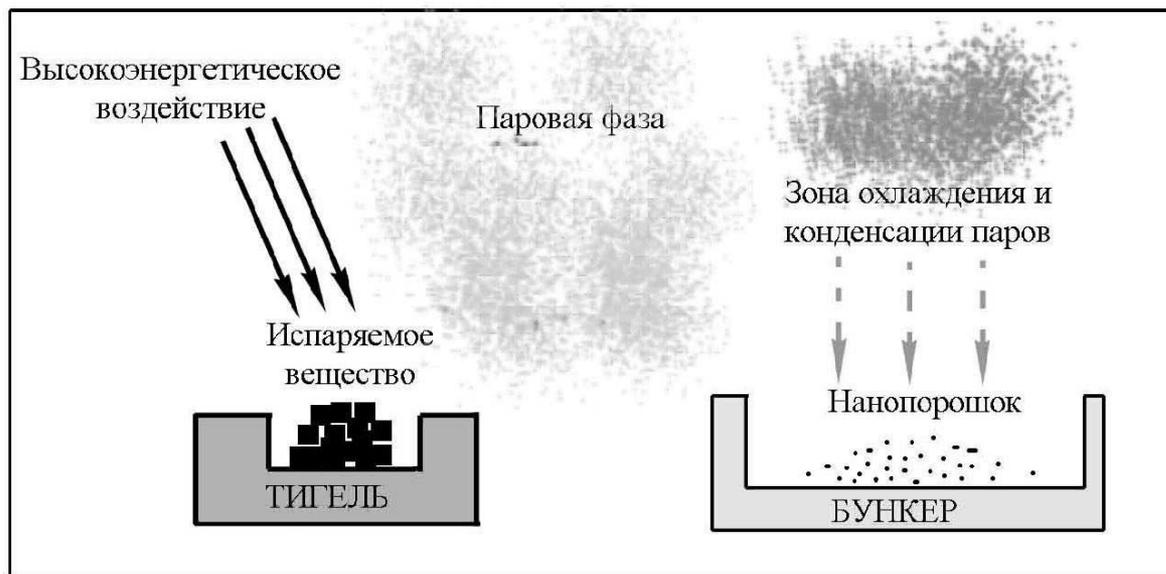
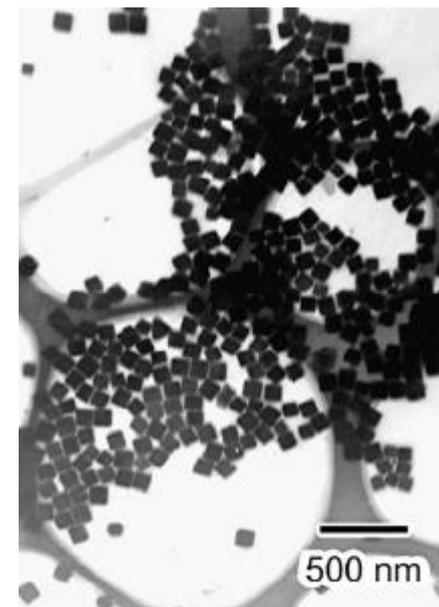
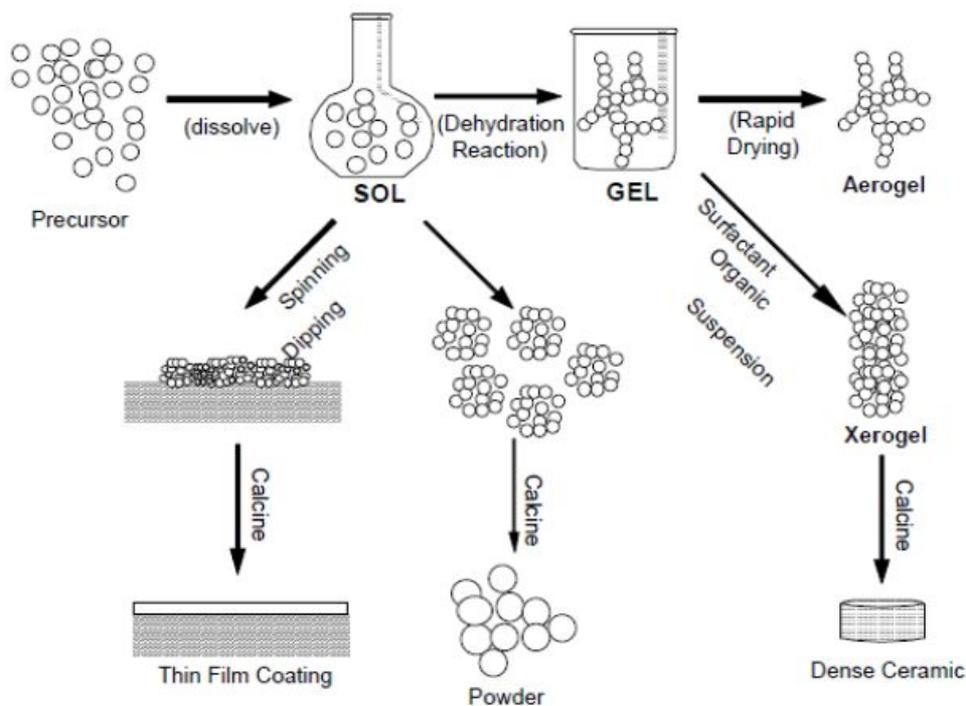


Рис. 2.8 Схема получения нанопорошка методом термического испарения и конденсации материала из паровой фазы

Этим методом были получены наночастицы Fe, Co, Ni, Cu, Ag, Au, Al и ряда других металлов и их соединений.

Химические методы основаны на использовании тех или иных фазовых превращений, происходящих в жидкости или паре. Эти методы включают процессы химического осаждения из растворов, термического разложения, золь-гель-технологии, реакции восстановления и т.д.

Золь-гель-метод (коллоидно-химический) заключается в переводе водного раствора различных металлов в коллоидное состояние с последующим отверждением (рис. 2.9). Этот способ применяется для получения нанопорошков железа и других металлов, оксидов металлов (керамики), новых гибридных органико-неорганических материалов.



AgCl наночастицы

Рис. 2.9. Схема золь-гель методов

Механические методы состоят в механическом измельчении исходного сырья и характеризуются переработкой исходного материала практически без изменения химического состава.

Измельчение при получении нанопорошков осуществляется в мельницах различного типа (рис. 2.10) – шаровых, планетарных, центробежных, вибрационных, гироскопических устройствах, атриторах и симолойерах (высокоэнергетичных, с большой емкостью, измельчительных аппаратах с неподвижным корпусом – барабаном с мешалками, передающими движение шарам в барабане; измельчение, в отличие от других типов измельчающих устройств, происходит главным образом не за счет удара, а по механизму истирания).

Механическим путем получают нанопорошки металлов, керамики, полимеров, синтетического алмаза. Степень измельчения зависит от вида материала и выбранного метода.

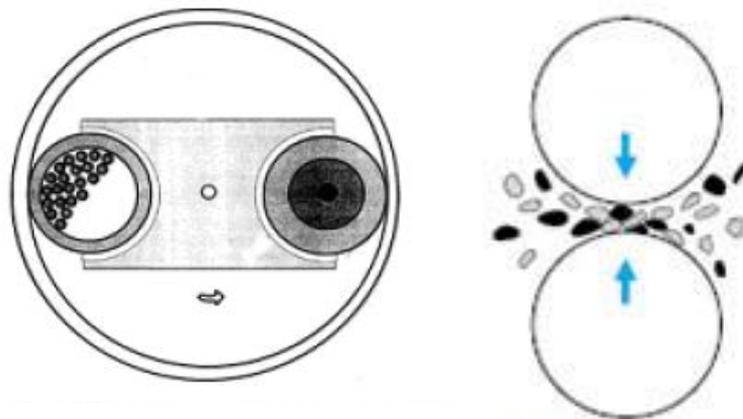


Рис. 2.10. Схема мельницы планетарного типа

2.2. Методы получения нанопленок

«Пленочные» технологии можно условно разделить на две группы:

- технологии PVD, основанные на физических процессах осаждения из паровой фазы (Physical Vapour Deposition) (рис. 2.11 и 2.12).
- технологии CVD, основанные на химических процессах осаждения из паровой фазы (Chemical Vapour Deposition)

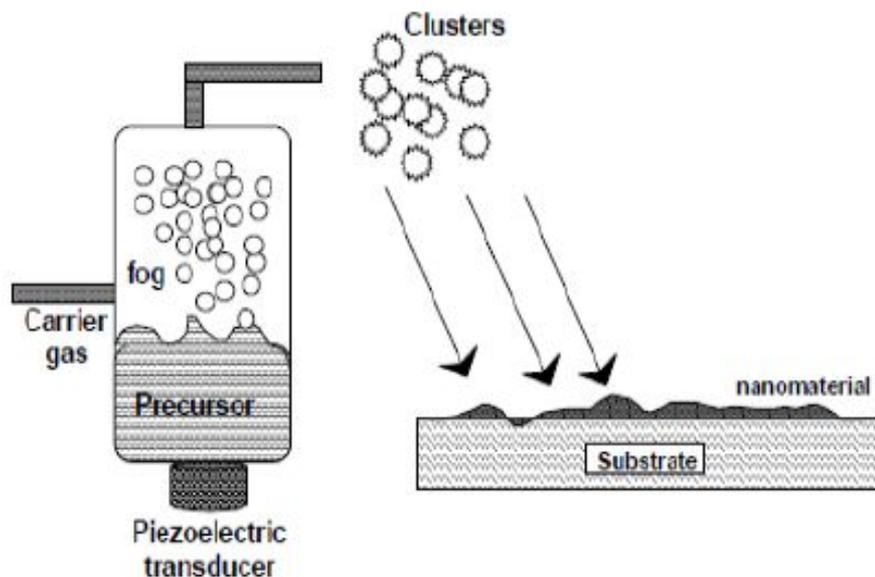


Рис. 2.11. Термическое испарение в вакууме и осаждение на тонкого слоя на подложку

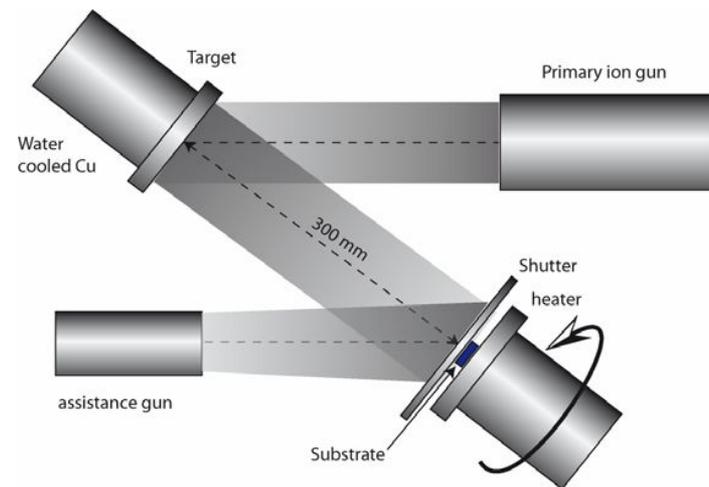


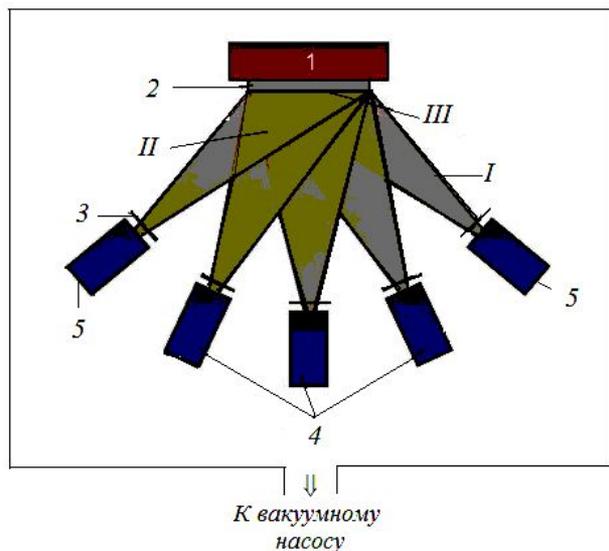
Рис. 2.12. Испарение под воздействием ионного пучка и осаждение на тонкого слоя на подложку

Недостатки: низкая адгезия к подложке, высокая чувствительность к чистоте подложки

Молекулярно-лучевая эпитаксия (Molecular Beam Epitaxy)

Под эпитаксией понимают ориентированный рост одного монокристалла на поверхности другого (подложки), т.е. наследование растущим кристаллом структуры подложки (от греч. *epi* – на, над и *taxis* – расположение, порядок).

Метод МЛЭ основан на испарении и конденсации вещества из молекулярных или атомных пучков в сверхвысоком вакууме ($\sim 10^{-9} \dots 10^{-7}$ Па).



- I – зона генерации молекулярных пучков;*
- II – зона смешивания испаряемых элементов; I*
- III – зона кристаллизации на подложке;*
- 1 – блок нагрева;*
- 2 – подложка;*
- 3 – заслонка отдельной ячейки;*
- 4 – ячейки основных компонентов пленки;*
- 5 – ячейки легирующих примесей*

Рис. 2.13. Схема установки молекулярно-лучевой эпитаксии

Тема 3. Специальные методы получения объемных наноструктурных материалов

3.1 Методы порошковой металлургии

Основными стадиями технологии являются следующие процессы:

- формирование исходной шихты (нанопорошка) ;
- формование изделий прессованием;
- последующее спекание.

Специфика этих операций при использовании нанопорошков:

- высокая химическая активность нанопорошков обуславливает сложность их транспортировки к месту переработки; для предупреждения их окисления частицы разными методами покрывают защитной пленкой, которая должна разрушаться и удаляться без остатка при последующем спекании;
- частицы нанопорошков «слипаются»: образуют объединения частиц – агрегаты или агломераты; для преодоления сил адгезионного взаимодействия и уменьшения пористости применяют динамические методы прессования;
- для сохранения наноразмера зерен уменьшают температуру спекания и сокращают его длительность, вводят специальные добавки, тормозящие рост зерна.

Недостатки:

- проблематичность получения беспористых материалов;
- загрязнение примесями при подготовке порошков,
- ограничения геометрических размеров получаемых изделий,
- низкая пластичность

Методами порошковой металлургии получают наноматериалы с плотностью (70...95 %) и размером зерна 50...500 нм

Примеры:

- Твердые сплавы инструментального назначения (WC-Co, WC, TiC-Fe, TiC-Ni-Mo), существенно превосходящие аналогичные крупнокристаллические материалы по твердости и износостойкости.*
- Материалы для электрических контактов (WC-Ag, WC-Cu).*
- Наноструктурная керамика (на основе Al_2O_3 , $Al_2O_3 - TiC$, ZrO_2 и т.д.).*
- Композиционные дисперсно-упрочненные наноматериалы с упрочнителем в виде наночастиц на основе полимерной матрицы. Подобные материалы не уступают металлам по прочности, жесткости, но при этом значительно более легкие. Кроме того, они превосходят традиционные материалы по коррозионной стойкости, огнестойкости, звукопоглощению*

3.2 Контролируемая кристаллизация из аморфного состояния

Этот метод включает две стадии:

- получение аморфной структуры быстрой закалкой из жидкого состояния;
- самопроизвольная кристаллизация или отжиг аморфного материала для перевода его в нанокристаллическое состояние.

Один из наиболее распространенных методов данной группы – *спиннинг*, которое заключается в получении тонких лент (толщиной 10...200 мкм, шириной до 300 мм), фольг и проволок из металлических сплавов с помощью сверхбыстрого охлаждения струи расплава на поверхности вращающегося диска или барабана (рис. 3.1). Последующий отжиг сопровождается кристаллизацией аморфной матрицы (рис. 3.2).

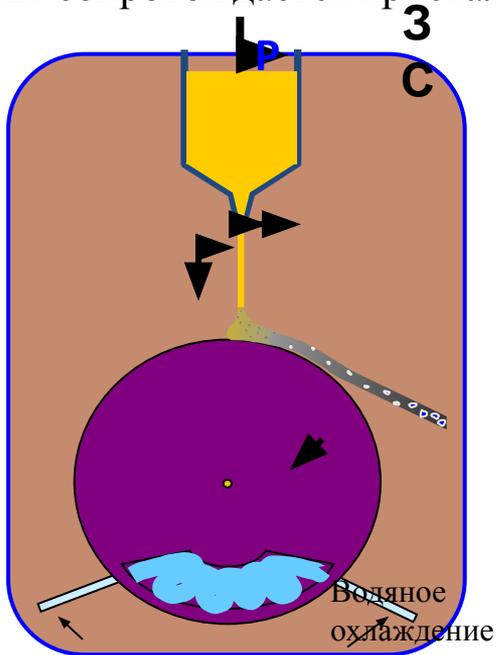


Рис. 3.1. Схема установки спиннингования

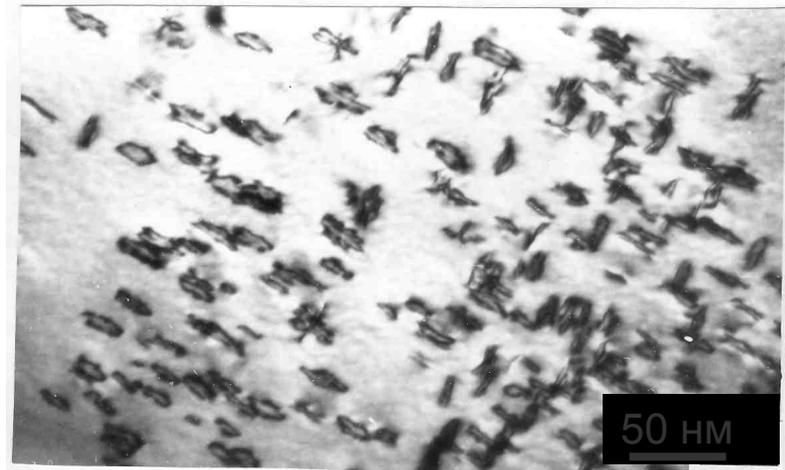


Рис. 3.2. Структура после отжига аморфной ленты. Светлые участки- аморфная матрица. Темные участки – нанокристаллические области

Технология охлаждения расплава спинингованием применяется для получения ферромагнитных сплавов на базе систем Fe-Cu-Si-B.

Спинингование используется также для легких высокопрочных сплавов на основе алюминия (например, Al-Y-Ni-Fe). Алюминиевые сплавы состоят из нанометровых частиц алюминия (10...30 нм), встроенных в аморфную матрицу и имеют высокое значение прочности ($\sigma_{\text{в}} = 1,2$ ГПа), что обусловлено наличием практически бездефектных наночастиц алюминия

3.3 Методы интенсивной пластической деформации (ИПД)

Эта группа методов получения наноструктурных материалов основана на проведении пластической деформации с очень большими степенями деформации в условиях высоких приложенных давлений при относительно низких температурах. В таких условиях деформирования происходит сильное измельчение зеренной структуры в металлах и сплавах до наноразмерного или УМЗ диапазона.

Измельчение зерен происходит путем:

- фрагментации исходного зерна (разбиения его на субзерна с малоугловыми границами);
- трансформации малоугловых границ в большеугловые границы с образованием новых зерен (рис. 3.3).

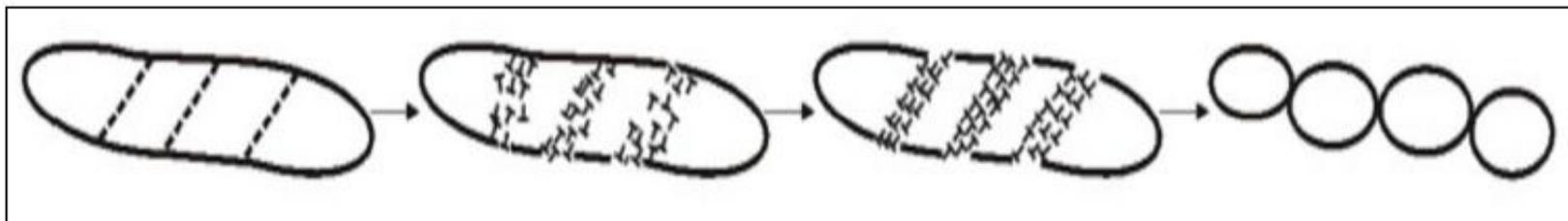
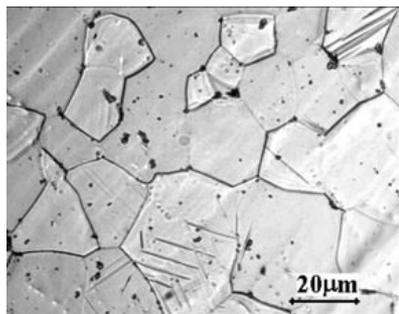
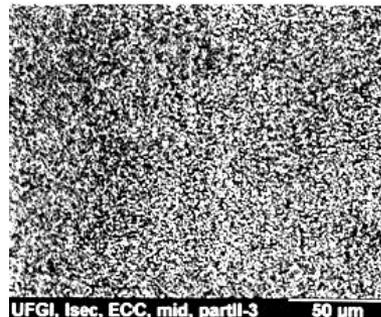


Рис. 3.3. Схема разбиения исходных зерен на субзерна и трансформации малоугловых границ в большеугловые в процессе ИПД



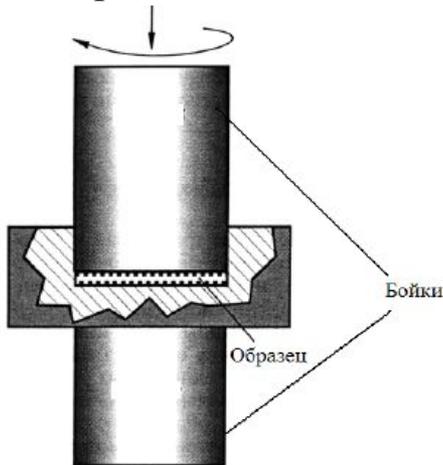
Исходное состояние



После ИПД

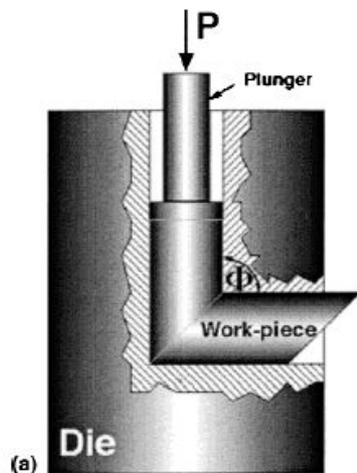
Кручение под давлением

В ходе реализации данной схемы после нескольких оборотов структура материала измельчается (до 10...200 нм) и становится практически однородной по радиусу образцов



Основным недостатком метода является ограничение размеров и формы получаемых заготовок (получают образцы в виде дисков диаметром 10...30 мм и толщиной 0,2...1,0 мм), что затрудняет их исследование и ограничивает практическое применение

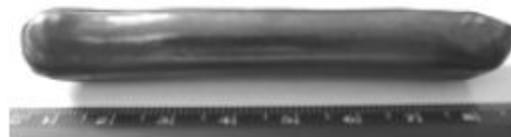
Равноканальное угловое прессование (РКУП)



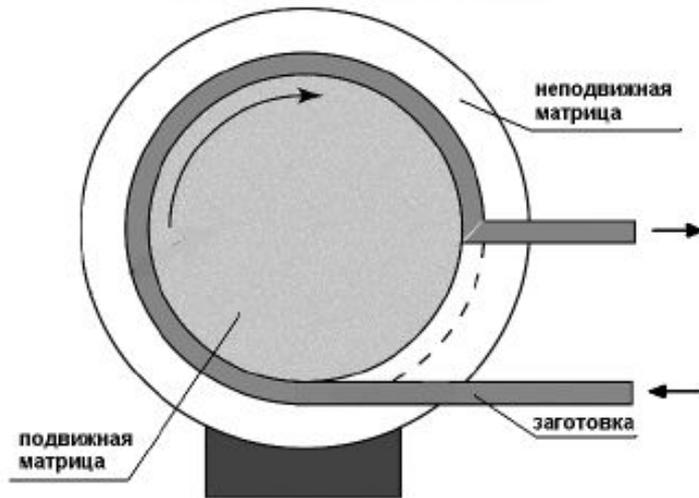
Используются прутковые заготовки диаметром до 60 мм, длиной до 200 мм.

В результате ИПД размер заготовок не изменяется.

Получаемый размер зерен 100-400 нм



РКУП-Конформ



Используется для получения прутков длиной до 3 м.

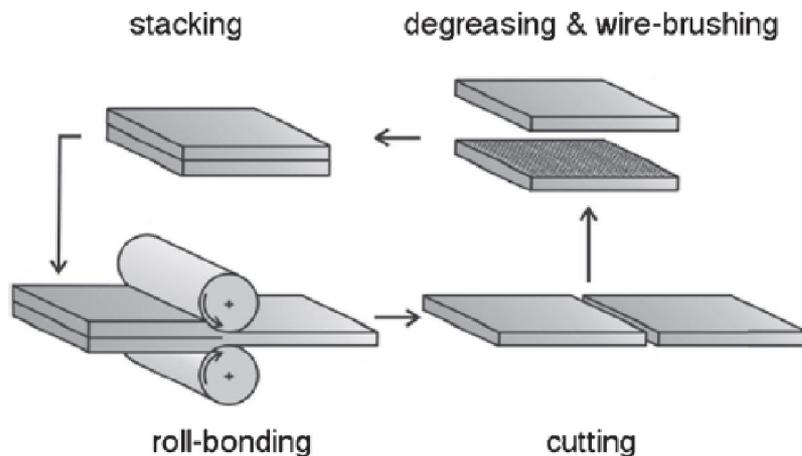
Всесторонняя ковка



Такая схема деформации позволяет сохранить форму и размеры заготовки, обеспечив ее интенсивную горячую деформацию, которая обычно сопровождается рекристаллизацией.



Акумулятивная прокатка



Прокатанный лист разрезают пополам, складывают половины в «сэндвич» и вновь подвергают прокатке. В процессе прокатки листы свариваются, их вновь разрезают, собирают «сэндвич» и вновь прокатывают. Такая схема прокатки позволяет обеспечить при прокатке большую величину пластической деформации, однако она сложна для промышленного применения.

Выводы по теме 3.

1. Получение наноструктурных материалов методами порошковой металлургии не позволяет получить беспористые, незагрязненные примесями материалы с хорошей пластичностью.
2. Методы контролируемой кристаллизации из аморфного состояния требуют чрезвычайно высоких скоростей охлаждения расплава и пригодны для получения только тонких лент с нанокристаллической структурой.
3. Наиболее радикальным способом измельчения зеренной структуры до субмикронных размеров являются методы интенсивной пластической деформации (ИПД). Однако эти методы энергоемки, дороги и имеют ограничения по размеру и форме заготовок
4. Требуется разработка новых методов получения объемных наноструктурных материалов, лишенных отмеченных выше недостатков.

3.4. Примеры использования наноструктурных материалов, полученных методами ИПД

НАНОСТРУКТУРНЫЕ ПОЛУФАБРИКАТЫ



Материалы:

- Титановые сплавы
- Циркониевые сплавы
- Никелевые сплавы
- Интерметаллиды
- Алюминиевые сплавы
- Медные сплавы
- Стали

НС полуфабрикаты:

Поковки

Кольца

Слябы

Фольги

Листы

Прутки



ТОЧНАЯ ОБЪЕМНАЯ ШТАМПОВКА



Лопатки и турбины для энергетических систем из титановых сплавов, изготовленные в режиме сверхпластичности



Патенты РФ № 67898, № 67900, № 2176943

Штамповка в режиме сверхпластичности изделий сложной формы из наноструктурных материалов позволяет:

- сократить количество технологических переходов
- повысить коэффициент использования материала в 2-5 раз
- снизить трудоемкость механической обработки на 25-30%

СП ФОРМОВКА ТОПЛИВНЫХ БАКОВ

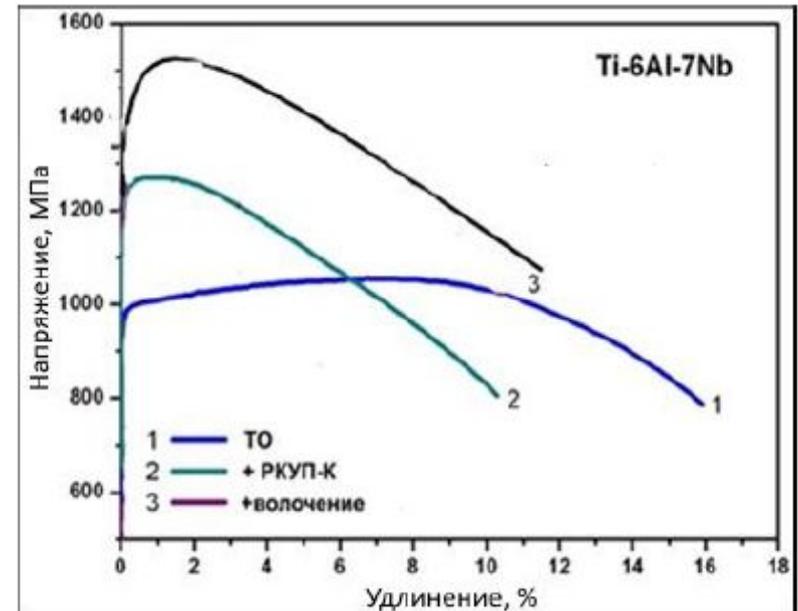


Изготовление методом сверхпластической формовки топливных баков из титанового сплава Ti-6Al-4V для спутников и ракет на фирме FormTech (Германия)

Использование наноструктурных титановых сплавов в медицине в качестве имплантатов

Получение наноструктурных (УМЗ) титановых сплавов обеспечивает:

- Повышение удельной прочности с целью снижения веса конструкций;
- Повышение усталостной прочности, ударной вязкости, биосовместимости изделий.



Тема 4. Традиционные методы измельчения зеренной структуры сталей

4.1. Измельчение зеренной структуры путем целенаправленного легирования сталей

Конечная структура стали формируется в результате превращения аустенита при его охлаждении. Размер исходного аустенитного зерна определяет дисперсность продуктов распада и механические свойства конечной структуры (прочность твердость, вязкость). Поэтому чрезвычайно важно контролировать размер аустенитного зерна.

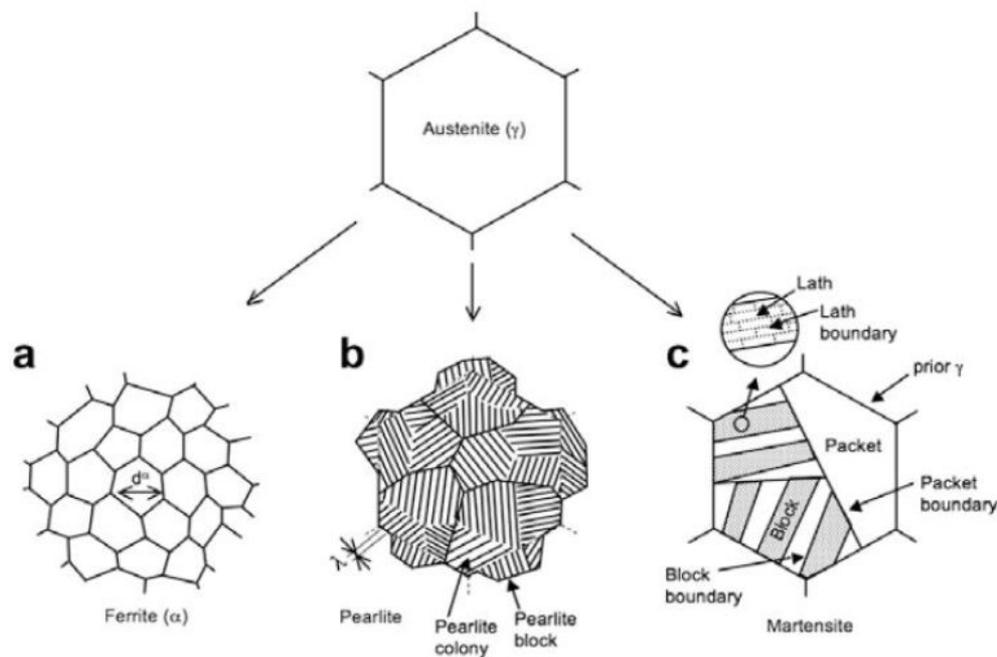


Рис. 4.1. Связь размера аустенитного зерна и дисперсности продуктов распада аустенита

Возможности и методы контроля аустенитной структуры зависят от технологической схемы производства.

Традиционный технологический процесс изготовления изделий машиностроения включает:

- выплавку стали;
- горячую деформацию слитков (ковку или прокатку) с последующим охлаждением на воздухе;
- термическую обработку (нормализацию или закалку с отпуском) заготовок или изделий из них (рис. 4.2).

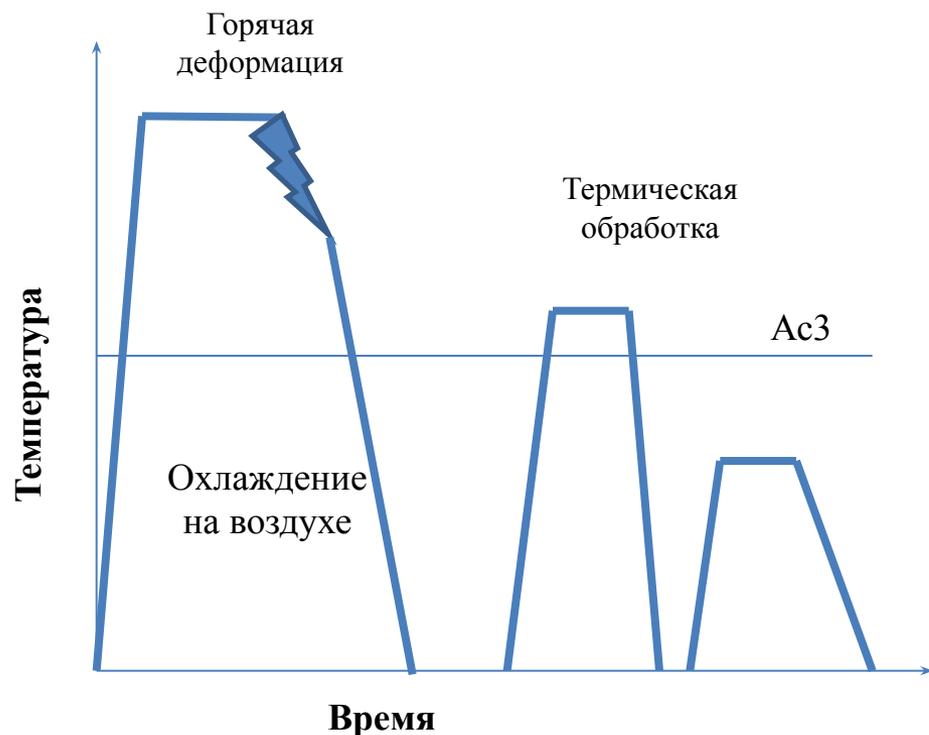


Рис. 4.2. Схема традиционного технологического процесса, включающего горячую деформацию и последующую термическую обработки изделий

В таком технологическом процессе конечная структура стали формируется из аустенита, образованного при нагреве стали чуть выше A_{c3} . Отсюда первая задача - не допустить сильного роста аустенитных зерен в процессе аустенитизации.

Известно, что размер зерен аустенита увеличивается с ростом температуры нагрева (по экспоненциальному закону) и с ростом времени выдержки (по степенному закону). Поэтому для обеспечения мелкого зерна аустенита ограничивают температуру ($A_{c3} + (30-50^\circ\text{C})$) и время аустенитизации.

Понизить склонность к росту аустенитных зерен можно целенаправленным легированием стали.

Легирующие элементы, растворенные в аустените, тормозят рост аустенитных зерен. Тормозящий эффект от растворенных атомов пропорционален разности атомных радиусов железа и легирующего элемента.

Наиболее сильное влияние на склонность к росту аустенитного зерна оказывают микродобавки карбидообразующих или нитридообразующих элементов (V, Nb, Ti, Al), если эти элементы выделяются в виде соответствующих карбидов (NbC, TiC), нитридов (VN, AlN, NbN, TiN) или карбонитридов.

В таких сталях рост аустенитных зерен существенно заторможен вплоть до температуры нагрева, при которой происходит растворение указанных выше выделений в аустените (выше этой температуры начинается интенсивный рост зерен).

Так, выделения нитрида титана способны сдерживать рост аустенитных зерен до температур порядка 1300°C, карбонитриды ниобия – до температур 1150°C, нитрид алюминия – до 1100°C (рис. 4.3).

В сталях с добавками карбидо- или нитридообразующих элементов можно обеспечить аустенитное зерно на уровне 25-35 мкм (тогда ферритное зерно будет на уровне 8-10 мкм). Однако получить размер ферритных зерен на уровне 1 мкм и обеспечить УМЗ структуру за счет легирования не удастся.

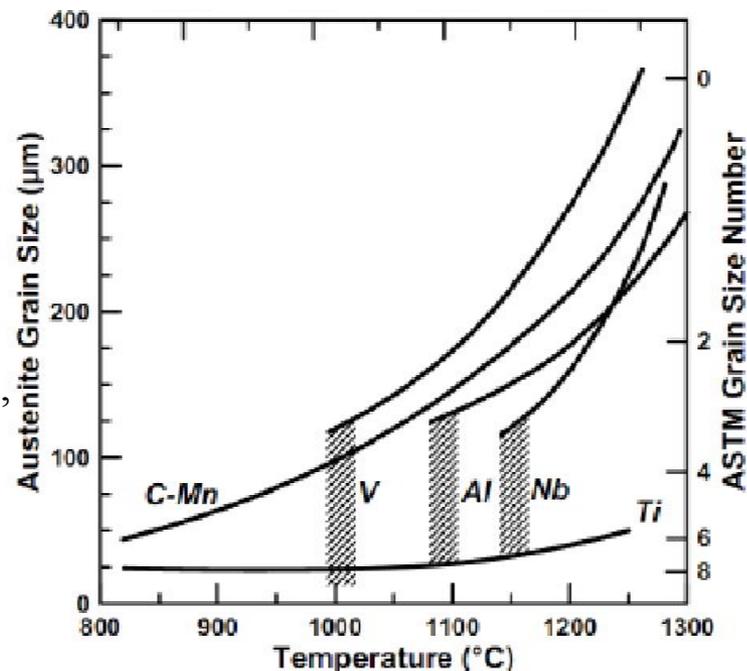


Рис. 4.3. Зависимость размера аустенитных зерен от температуры нагрева сталей:

C-Mn – сталь без карбидообразующих элементов;
V, Al, Nb, Ti – стали с микродобавками соответствующих элементов

4.2 Измельчение зеренной структуры в процессе контролируемой прокатки с ускоренным охлаждением

Производство листового проката из малоуглеродистых низколегированных сталей, используемого в трубной, автомобильной, судостроительной отрасли включает:

- выплавку стали;
- контролируемую прокатку;
- последующее ускоренное охлаждение для получения заданной (феррито-перлитной или феррито-бейнитной) структуры (без дополнительной термообработки).

В контролируемом термомеханическом процессе аустенит образуется при нагреве до более высоких температур (порядка 1100-1250°C). Затем его зеренная структура целенаправленно изменяется в результате последующих процессов деформации и рекристаллизации в междеформационных паузах (рис. 4.4).

Задача: не допустить сильного роста зерен в процессе рекристаллизации деформированного аустенита и обеспечить мелкозернистую структуру аустенита к моменту его охлаждения ниже температур фазовых превращений.

Преимущества технологического процесса:

- экономия на оборудовании и расходе энергии (исключены операции отдельной термической обработки);
- возможность получения более мелкой зеренной структуры, обеспечивающей зернограничное и субструктурное упрочнение и высокую вязкость стали;
- возможность использования низколегированных сталей в силу значительного вклада зернограничного упрочнения в общее упрочнение сталей

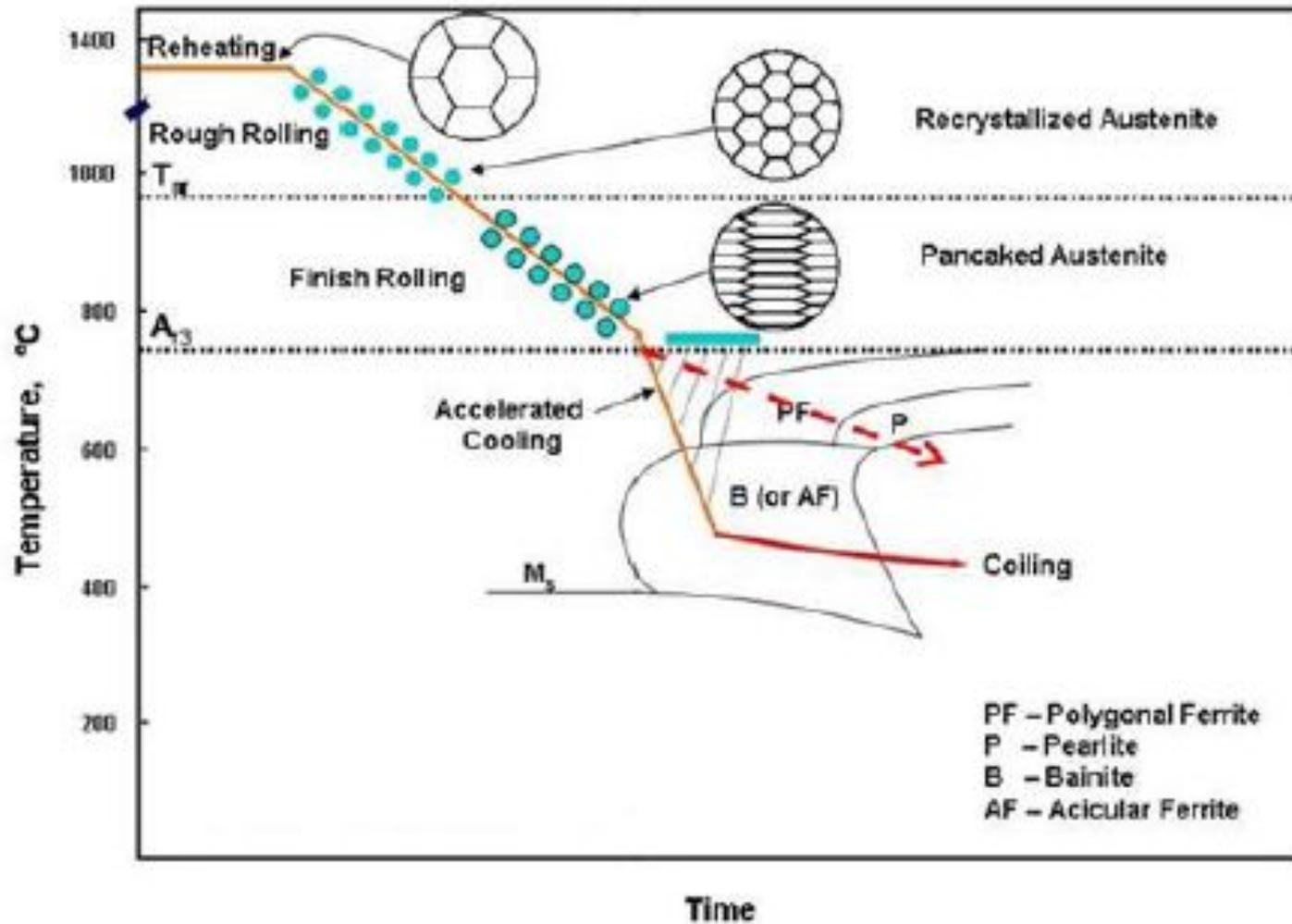


Рис. 4.4. Схема контролируемой прокатки с ускоренным охлаждением.
 T_{gr} – температура, ниже которой статическая рекристаллизация в междеформационных паузах не происходит

1. Перед началом прокатки слиток нагревают до высоких температур (порядка 1150-1250°C). При таком высоком нагреве неизбежен рост аустенитного зерна. Конечный размер зерна после нагрева можно уменьшить двумя способами: 1) путём снижения температуры нагрева; 2) путём введения в сплав добавок титана и ниобия. Тем не менее, аустенитное зерно при таком высоком нагреве вырастает до размеров порядка 200 -500 мкм.

2. Черновая прокатка осуществляется в области высоких температур (выше 1000°C), где в ходе деформации может развиваться динамическая рекристаллизация, а в междеформационных паузах успевает пройти статическая рекристаллизация деформированного аустенита. В результате многократных процессов рекристаллизации исходное зерно аустенита после черновой прокатки измельчается до размеров порядка 20 - 50 мкм.

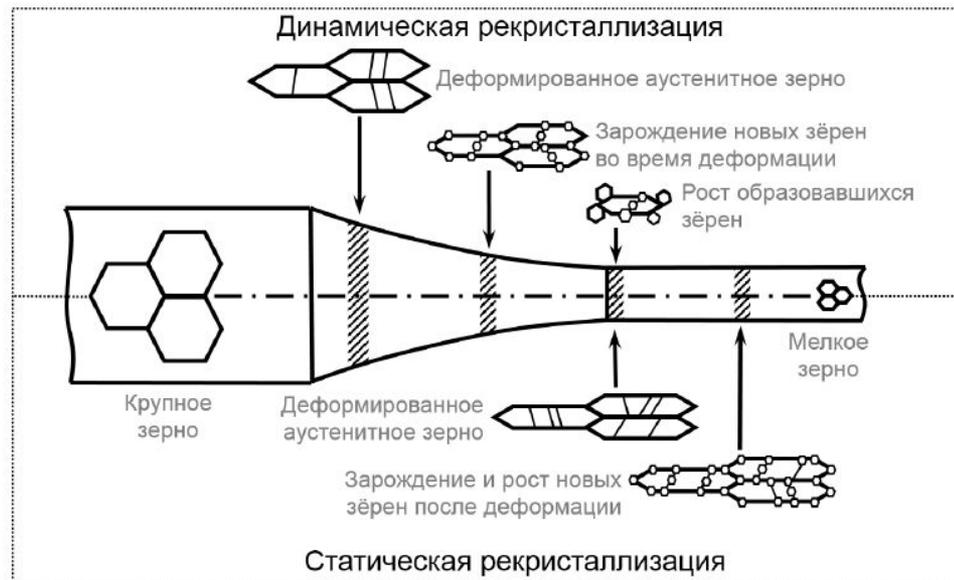


Рис. 4.4. Динамическая и статическая рекристаллизации в процессе прокатки

3. Чистовую прокатку проводят ниже температуры T_{nr} , т.е. в интервале температур, где рекристаллизация аустенита в междеформационных паузах не успевает пройти.

Значение температуры T_{nr} повышают легированием. Особенно сильно повышают температуру T_{nr} микродобавки ниобия (рис. 4.5) Причины:

- 1) Атомы ниобия, оставаясь в твердом растворе, резко уменьшают подвижность границ зерен и тормозят кинетику рекристаллизации; 2) Деформация инициирует выделение частиц Nb(C,N), которые дополнительно блокируют границы аустенитного зерна.

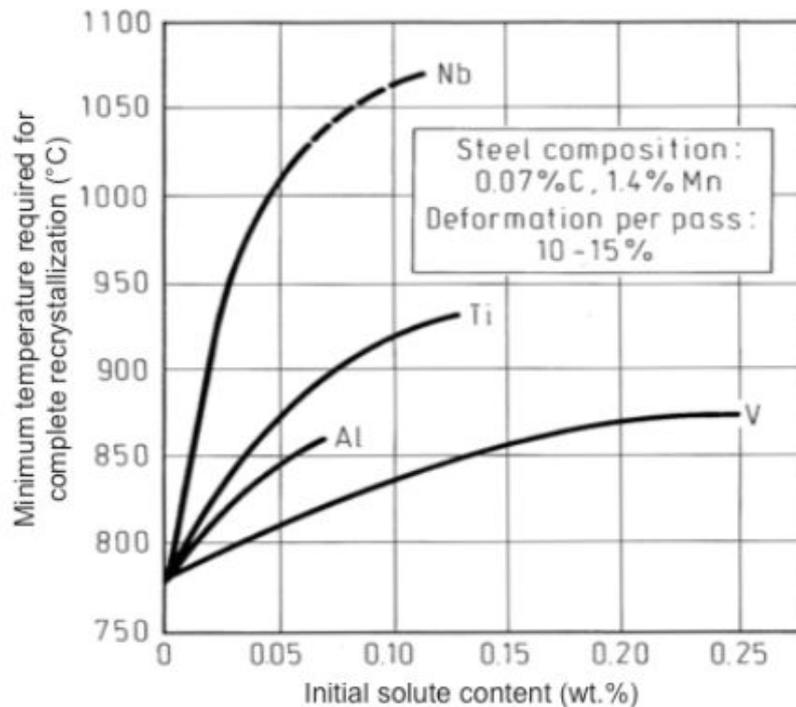


Рис. 4.5. Влияние легирующих элементов на температуру T_{nr} остановки рекристаллизации

В результате, к концу чистовой прокатки формируется структура, состоящая из деформированных сплюснутых зерен аустенита с высокой плотностью дислокаций и развитой субзеренной структурой (рис. 4.6).

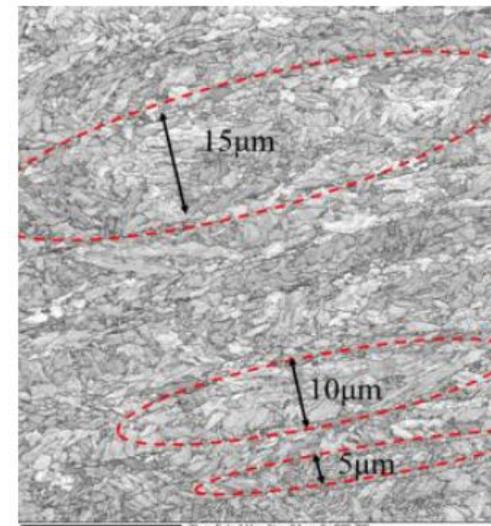


Рис. 4.6. Сплюснутые зерна аустенита после чистовой прокатки

4. При последующем охлаждении ниже A_{r3} высокая площадь границ зерен в деформированной аустенитной структуре способствует зародышеобразованию феррита на границах зерен и субзерен и формированию мелкого (до 5 мкм) ферритного зерна (рис. 4.7) .

С ростом скорости охлаждения происходит дальнейшее диспергирование конечной структуры за счет:

- 1) понижения температуры $\gamma \rightarrow \alpha$ превращения;
- 2) перехода от феррито-перлитной к феррито-бейнитной, а затем к бейнитной структуре.

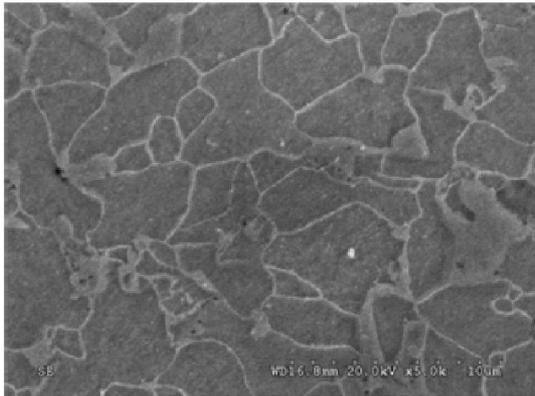


Рис. 4.7. Ферритные зерна с размером 3-5 мкм, формирующиеся при относительно медленном охлаждении после контролируемой прокатки

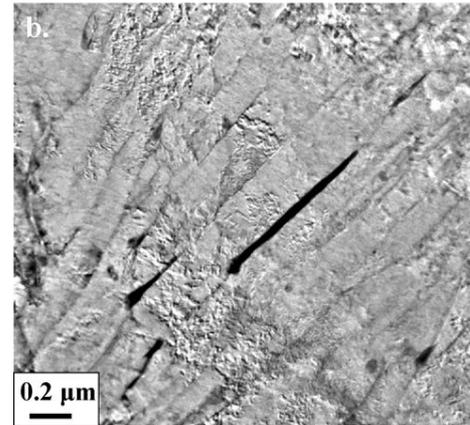


Рис. 4.8. Реечный бейнит с толщиной реек 200 нм, формирующийся при ускоренном охлаждении после контролируемой прокатки

Тема 5. Новые методы получения УМЗ структур (без привлечения ИПД)

Ниже рассмотрены примеры новых подходов к получению объемных наноструктурных и УМЗ материалов (без привлечения методов ИПД), предложенных в самые последние годы.

Более подробно с новыми тенденциями в измельчении зеренной структуры сталей и сплавов можно познакомиться в следующих обзорах:

- New Routes for Fabricating Ultrafine-Grained Microstructures in Bulky Steels without Very-High Strains. *Tsuji. , Advanced Engineering Materials, 2010, 12, No. 8.*
- Enhanced structural refinement by combining phase transformation and plastic deformation in steels. *Tsuji, Maki, Scripta Materialia, 2009, 60.*
- Nanostructural Engineering of Steel. *Hodgson, Timokhinay, Beladiz, Sabirov, Pereloma . SimPro'08, Ranchi, India, 2008.*
- Phase transformations contributing to the properties of modern steels. *Bhadeshia. Bulletin of Polish Ac. Of Sciencel. 2010, 58, No.2*
- Recent Trends in Producing Ultrafine Grained Steels. *Halfa, Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering, 2014, 2, 428-469*

5.1. Ферритное превращение, индуцированное деформацией аустенита (Niikura, 2001)

В предыдущем разделе показано, что в малоуглеродистых сталях измельчение зерен феррита до размера 5-10 мкм достигается контролируемой прокаткой – деформацией в аустенитной области с последующим ускоренным охлаждением. Дальнейшее измельчение зеренной структуры можно достичь деформацией аустенита на 60-80% чуть выше температуры A_{r3} . Такая деформация за счет энергии, запасенной в аустените, вызывает образование феррита (DIFT).

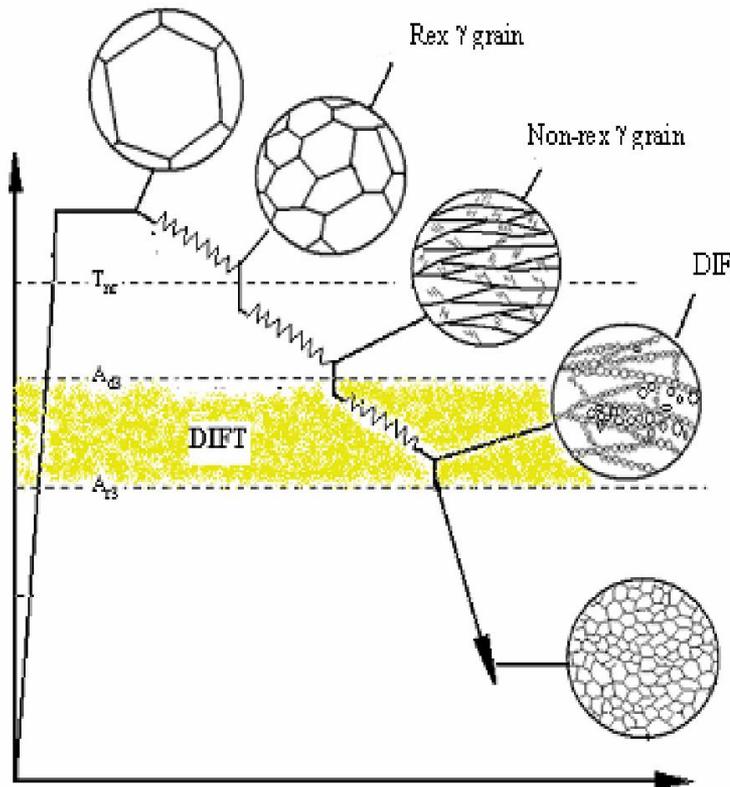


Рис. 5.1. Схема DIFT –прокатки

DIFT (Deformation Induced Ferrite Transformation) – ферритное превращение, индуцированное деформацией или DSIT -dynamic strain-induced transformation

В этом случае превращение развивается в основном за счет зарождения новых зерен феррита (на границах и внутри зерен), а не их роста. В результате, образуется УМЗ структура с размером ферритных зерен 1-2 мкм.

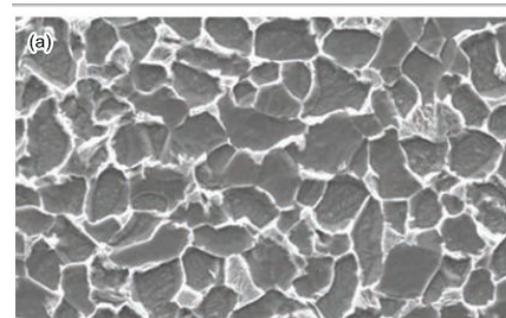


Рис. 5.2. Ферритные зерна с размером 1-2 мкм, образующиеся после DIFT-прокатки

Формирование УМЗ ферритной структуры в результате DIFT-прокатки приводит к резкому росту прочностных характеристик (таблица).

С ростом температуры отжига прочностные характеристики несколько падают, что связано с распадом пересыщенного углеродом феррита.

Выделяющиеся частицы цементита препятствуют росту зерен феррита при нагреве (рис. 5.3) и, одновременно, увеличивают способность стали к деформационному упрочнению. Это обстоятельство задерживает локализацию деформации в шейке и приводит к росту однородного удлинения при испытаниях на растяжение (таблица).

Таблица – механические свойства стали 0,14C-0,24 Si-0,64Mn

Режим обработки	$\sigma_{0,2}$, МПа	σ_B , МПа	$\delta_{одн}$, %
Без деформации	246	438	22,5
Деформация, 850 С (DIFT) +закалка	482	543	14,9
Отжиг, 200 С	446	515	20
Отжиг, 400 С	408	506	19
Отжиг, 600 С	380	474	22

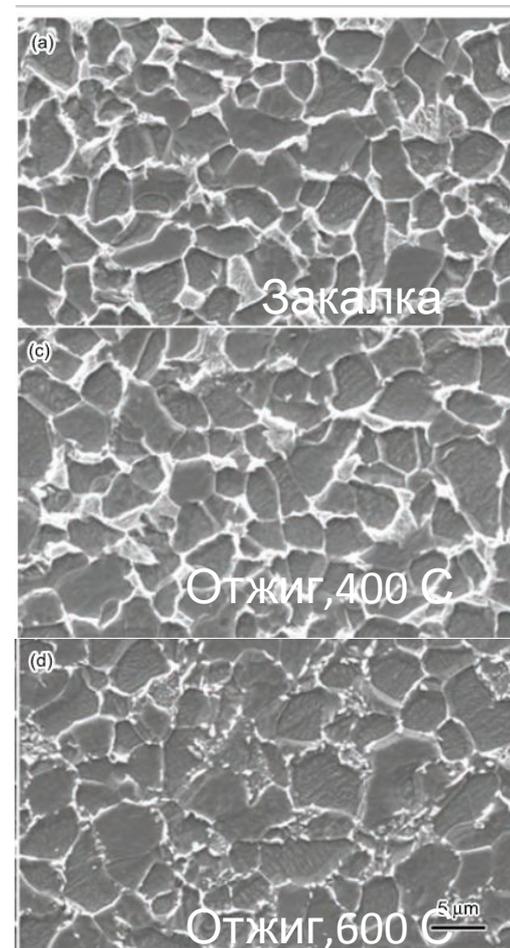


Рис. 5.3. Размер зерен феррита (1-2мкм) не изменяется с ростом температуры отжига

5.2 Получение УМЗ феррито-цементитной структуры путем холодной деформации и отпуском мартенсита в малоуглеродистых сталях (Tsuji, Ueji, 2002)

Мартенсит малоуглеродистых сталей имеет сложную морфологию. Мартенситные пакеты состоят из блоков, а блоки образуются набором мартенситных реек (рис. 5.4). Фрагментированная структура мартенсита облегчает дальнейшее измельчение зерна.

С этой целью малоуглеродистую сталь со структурой реечного мартенсита деформируют при комнатной температуре на 50% и подвергают отжигу (отпуску) при 500-550°C (рис. 5.5).

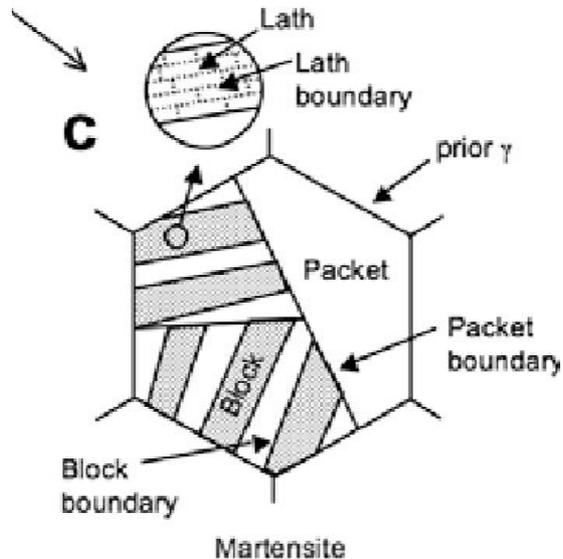


Рис. 5.4. Фрагментированное строение реечного мартенсита

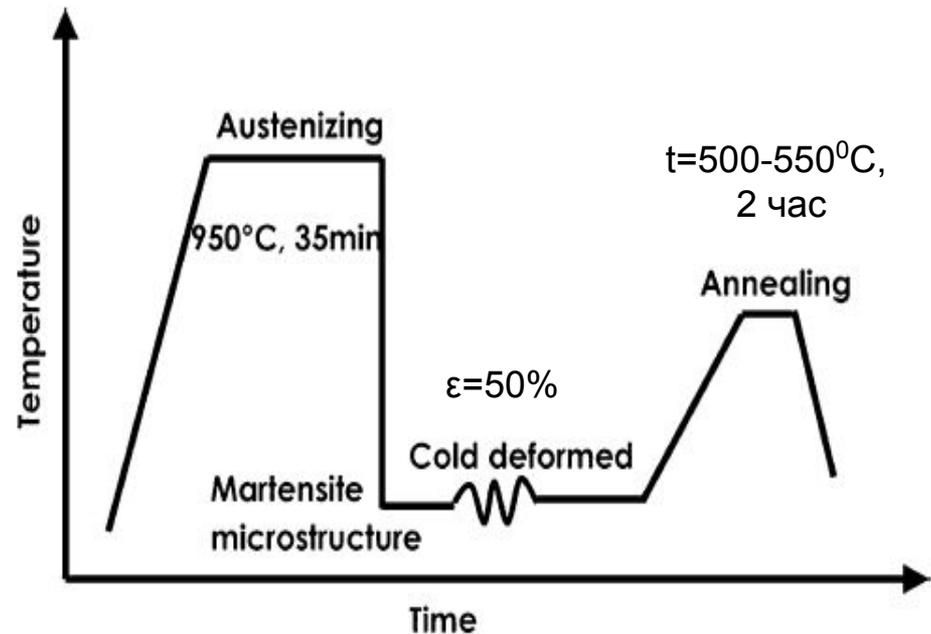


Рис. 5.5. Схема термомеханического процесса

В процессе отжига происходит распад мартенсита и рекристаллизация деформированной структуры с образованием УМЗ феррита и наноразмерных выделений цементита (рис. 5.6). За счет этого обеспечивается выигрыш в прочностных свойствах по сравнению с исходной феррито-перлитной структурой (рис. 5.7), а также по сравнению с обычной термообработкой (закалка плюс отпуск) (рис. 5.8).

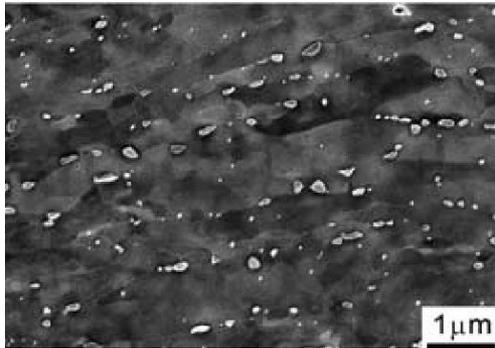


Рис. 5.6. Ферритные зерна с $d=100-200$ нм и карбидные нановключения

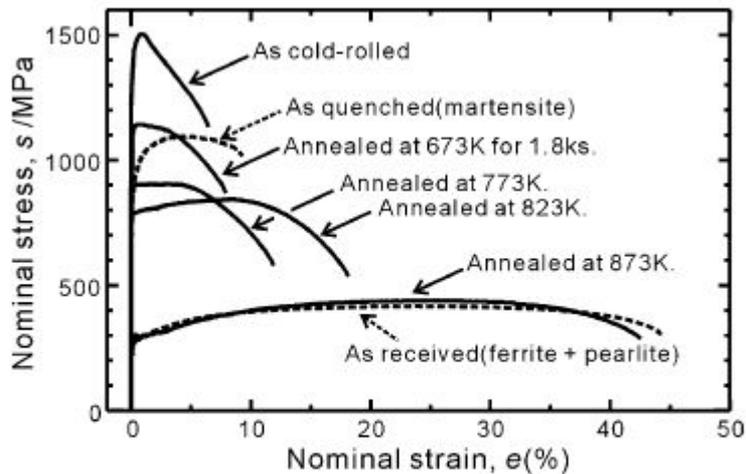


Рис. 5.7. Диаграммы растяжения образцов, деформированных на 50% и отожженных при разных температурах

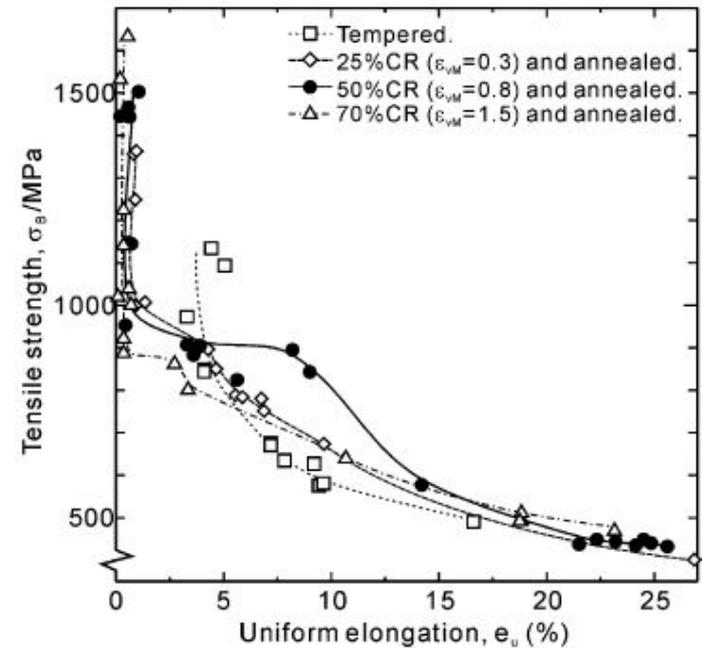


Рис. 5.8. Предел прочности, получаемый при заданной величине однородного удлинения

Так, при заданном однородном удлинении 8% стандартная ТО обеспечивает предел прочности 600-650 МПа, а новая термомеханическая обработка – 850-900 МПа.

5.3. Получение УМЗ структуры двухфазных феррито-мартенситных сталей (Dual phase steels)

Автомобильная промышленность требует стали с хорошей штампуемостью (т.е., с высокой пластичностью), обеспечивающие безопасность пассажиров и минимальный вес кузова (т.е., с высоким уровнем прочности, хорошей свариваемостью и невысокой ценой (малоуглеродистые низколегированные стали).

Двухфазные феррито-мартенситные стали (ДФМС) удовлетворяют этим требованиям и относятся к первому поколению современных высокопрочных сталей. Мягкая ферритная матрица обеспечивает хорошую пластичность, а включения твердого мартенсита – высокий уровень прочностных свойств.

Типичные ДФМС содержат около 0,1% С, 1-2% Мn, а также добавки Cr, Mo, Si, увеличивающие прочность и обеспечивающие прокаливаемость стали.

Технологический процесс производства листового проката ДФМС включает следующие этапы:

- 1) горячая прокатка слитков с последующим воздушным охлаждением для формирования феррито-перлитной структуры (рис. 5.9);
- 2) холодная прокатка феррито-перлитной структуры в тонкостенные листы (рис. 5.10);
- 3) кратковременный нагрев в межкритический интервал (между температурами A_{c1} и A_{c3}), в результате которого формируется феррито-аустенитная структура;
- 4) последующая закалка для превращения образовавшегося аустенита в мартенсит и формирования окончательной двухфазной феррито-мартенситной структуры (рис. 5.11).

Типичный размер ферритных зерен ДФМС – 5 мкм. Доля мартенсита – 30-60%

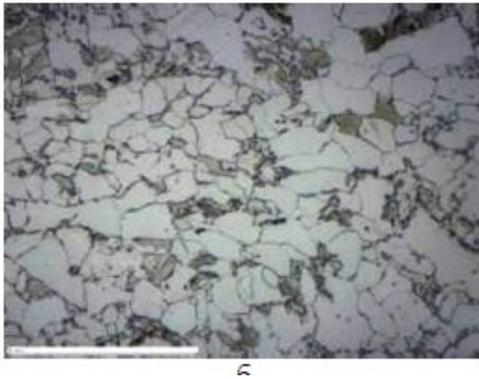


Рис. 5.9. Исходная феррито-перлитная структура

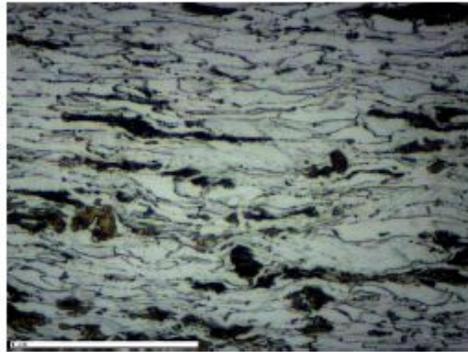


Рис. 5.10. Феррито-цементитная структура после холодной прокатки

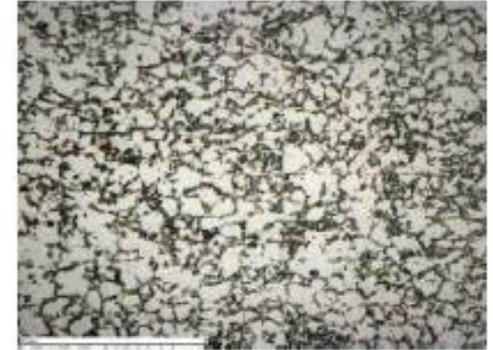


Рис. 5.11. Феррито-мартенситная структура после закалки из межкритического интервала

Один из возможных способов дальнейшего повышения прочности ДФМС – перевод этих сталей в УМЗ состояние.

Впервые УМЗ структура в ДФМС получена методом РКУП с последующей закалкой деформированной структуры из межкритического интервала. УМЗ структура обеспечила ощутимый выигрыш в прочностных свойствах при сохранении высокой пластичности (рис. 5.12)

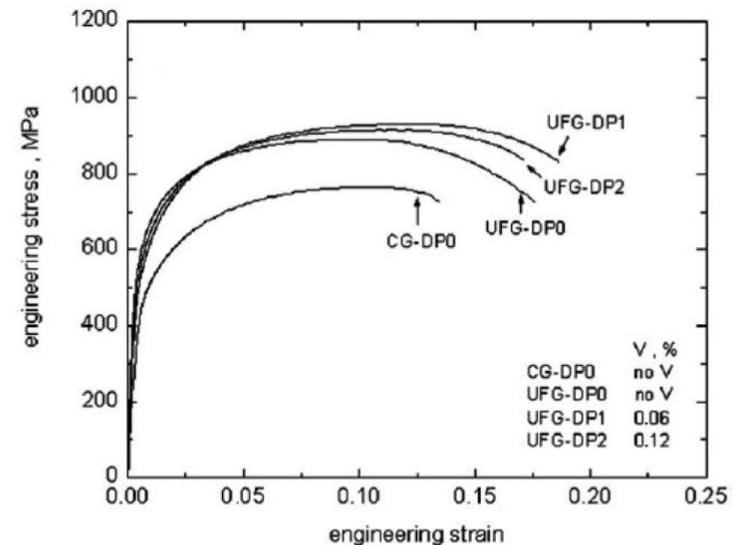


Рис. 5.12. Диаграмма деформации растяжением ДФМС: GG-крупнокристаллическая сталь; UFG-УМЗ сталь

Позднее было показано, что УМЗ структуру ДФМС можно получить без использования ИПД:, а именно, теплой прокаткой феррито-перлитной структуры с последующей закалкой из межкритического интервала (*Calcagnotto, 2010*) (рис. 5.13).

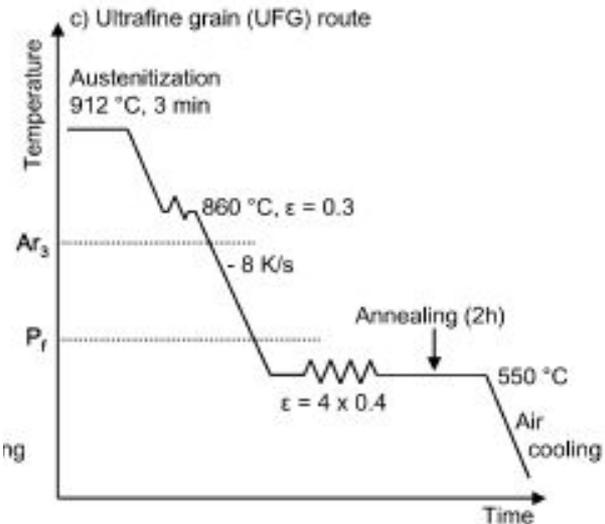


Рис. 5.13. Схема термомеханического процесса перед закалкой из межкритического интервала

Теплая деформация феррито-перлитной структуры сопровождается разбиением ферритных зерен на субзерна, а также фрагментацией и сфероидизацией пластин цементита в перлите. При нагреве в межкритический интервал цементит растворяется, формируются ферритные зерна размером порядка 1 мкм и участки аустенита. При последующей закалке аустенит превращается в мартенсит. Вновь наблюдается повышение прочностных свойств по сравнению с крупнокристаллическим состоянием и сохранение высокого уровня пластичности (рис. 5.14). Кроме того, повышается ударная вязкость и снижается порог хладноломкости.

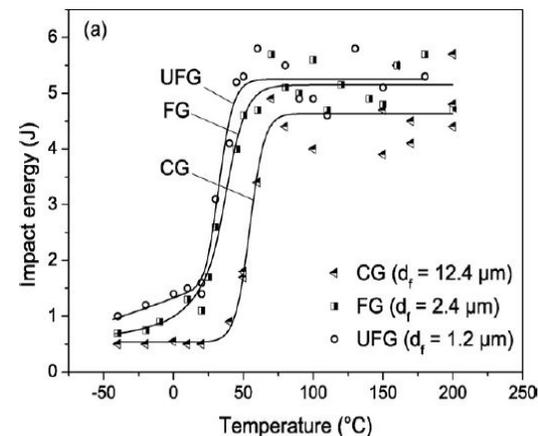
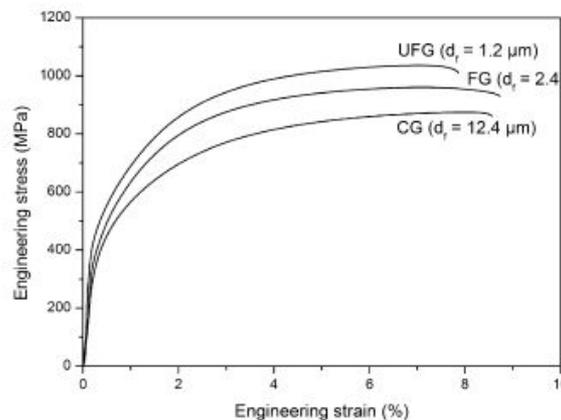


Рис. 5.14. Диаграмма деформации растяжением ДФМС (а) и серийные кривые (б) GG-крупнокристаллическая сталь; UFG-УМЗ сталь

5.4. Получение УМЗ структур в метастабильных аустенитных нержавеющей сталях

Нержавеющие стали - сплавы на основе железа, содержащие не менее 12-13% Cr. В этом случае электрохимический потенциал становится положительным, и сталь приобретает устойчивость против коррозии в атмосфере, воде, ряде слабых растворов кислот, солей и щелочей.

В зависимости от химического состава нержавеющей стали имеют при комнатной температуре разную структуру и подразделяют на ферритные; мартенситные; аустенитные;

Наилучшим сопротивлением коррозии обладают аустенитные стали. Кроме того, они обладают высокой пластичностью и вязкостью и сохраняют прочностные характеристики при повышенных температурах.

Промышленные аустенитные нержавеющей стали содержат: C<0,08%, 16-19% Cr, 4-12% Ni: 7-2% Mn; 0-2% Mo.

Стали с высоким содержанием никеля сохраняют стабильную аустенитную структуру во всем интервале температур ниже комнатной температуры.

Аустенит в сталях с пониженным содержанием никеля (<8-10%) неустойчив: его охлаждение в область отрицательных температур или пластическая деформация при комнатной температуре вызывают образование мартенсита. Такие стали называются метастабильными аустенитными сталями.

Недостатком аустенитных (стабильных и метастабильных) нержавеющей сталей, ограничивающим их применение, является низкий предел текучести.

Предел текучести указанных сталей повышают за счет легирования (твердорастворное упрочнение), путем пластической деформацией (дислокационное упрочнение) и измельчением зеренной структуры аустенита. Однако возможности обычных методов измельчения зеренной структуры за счет рекристаллизации в процессе горячей деформации или обычного рекристаллизационного отжига холоднодеформированных аустенитных сталей ограничены размерами зерен до 5 мкм.

Недавно был предложен метод получения УМЗ структуры метастабильных аустенитных сталей за счет циклов холодной деформации и фазовых превращений (Ma, 2005).

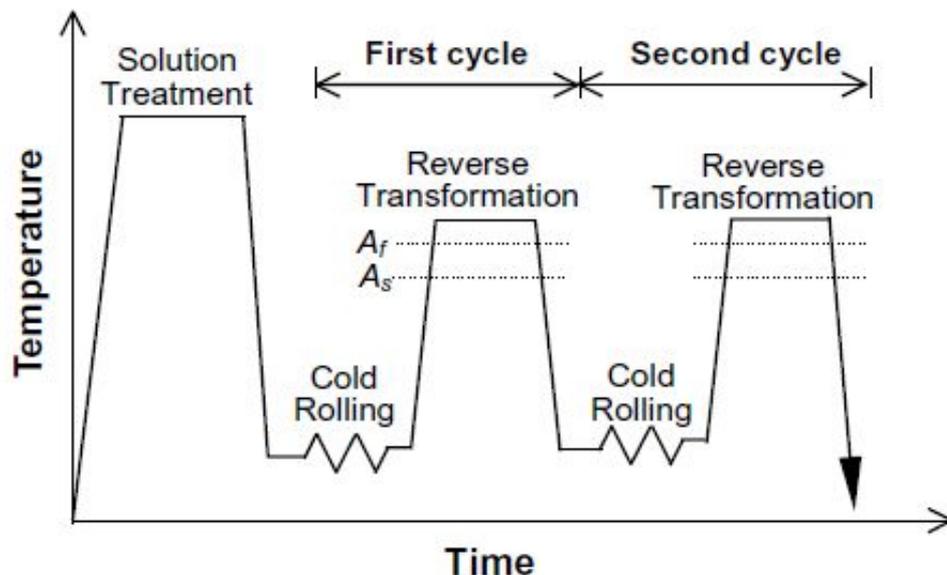


Рис. 5.15. Схема термомеханического процесса

Процесс включает холодную прокатку, вызывающую превращение аустенита в мартенсит, и последующий кратковременный отжиг для реализации обратного превращения мартенсита в аустенит.

Первая деформация: 75% обжатия

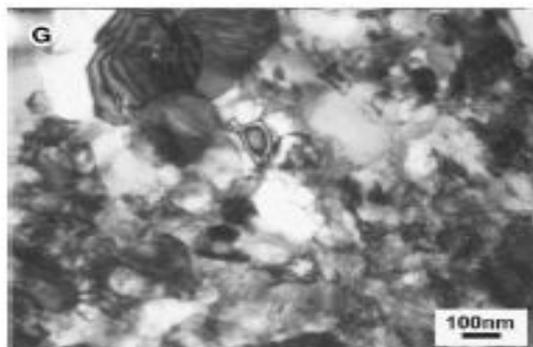
Вторая деформация: 50% обжатия

Температура нагрева: $A_f + 10^\circ\text{C} = 640^\circ\text{C}$.

Время выдержки: 10 мин.

Размер аустенитных зерен после первого отжига – 300 нм

Размер аустенитных зерен после второго отжига – 200 нм



Размер аустенитных зерен
после первого отжига – 300 нм
после второго отжига – 200 нм

Рис. 5.16. Структура аустенита после первого и второго цикла деформации и отжига

Измельчение зеренной структуры аустенита обеспечило резкое повышение предела текучести при сохранении высокой пластичности аустенитной стали (рис. 5.17 и таблица).

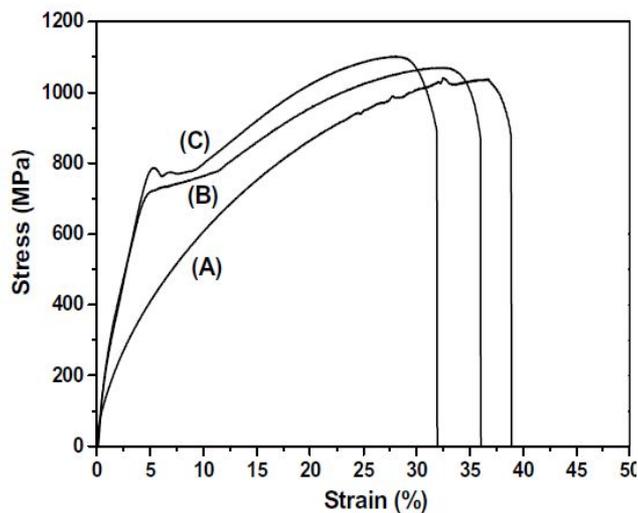


Рис. 5.17. Диаграммы растяжения: (А) после аустенитизации; (В) после первого отжига; (С) после второго отжига

Table 2

Tensile properties of the specimens measured at different stages during the thermomechanical treatment

Stage	Yield strength (MPa)	Tensile strength (MPa)	Uniform elongation (%)	Total elongation (%)
After solution treatment	120	1041	36.5	38.9
After the first annealing	708	1070	32.6	36.0
After the second annealing	779	1102	28.0	32.0

Резюме по теме 5

1. В малоуглеродистых низколегированных сталях измельчение зеренной структуры можно обеспечить деформацией аустенита на 60-80% чуть выше температуры A_{r3} , в результате которой индуцируется образование феррита (DIFT). В этих условиях ферритное превращение развивается в основном за счет зарождения новых зерен феррита (на границах и внутри зерен), а не их роста. В результате, образуется УМЗ структура с размером ферритных зерен 1-2 мкм.
2. Деформация продуктов превращения аустенита – более продуктивный метод измельчения зеренной структуры в силу того, что продукты распада (в особенности, мартенсит) изначально имеют внутреннюю фрагментированную структуру. Так, холодная деформация мартенсита (на 50-80%) малоуглеродистых сталей с последующим отпуском при температурах 500-600 °С обеспечивает образование феррита с размером зерен 100-200 нм и включений цементита нанометровых размеров
3. УМЗ структуру двухфазных феррито-мартенситных сталей можно получить тепловой прокаткой исходной феррито-перлитной структуры с последующей закалкой из межкритического интервала, формирующей структуру, состоящую из ферритных зерен порядка 1 мкм и включений мартенсита.
4. Эффективным способом получения УМЗ структур является холодная деформация метастабильного аустенита, вызывающая образование мартенсита, с последующим кратковременным нагревом для протекания обратного превращения. В аустенитных TRIP сталях за счет деформации, вызывающей мартенситное превращение, и обратного $\alpha \rightarrow \gamma$ превращения удастся получить наноструктурный аустенит с размером зерен 100-200 нм.