

# **Современные проблемы физики наноструктурных материалов**

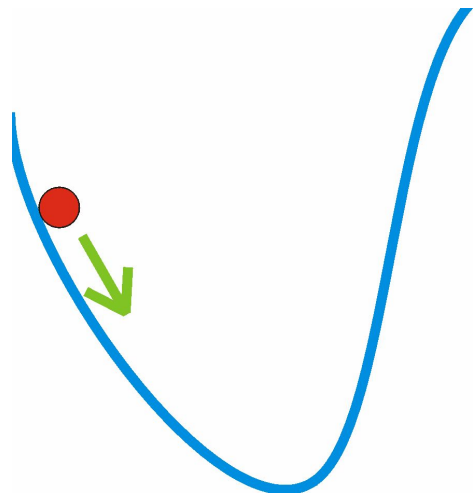
## **Лекция**

### **Термическая стабильность структуры наноматериалов**

# ТЕРМИЧЕСКИ АКТИВИРУЕМЫЕ ПРОЦЕССЫ В НАНОМАТЕРИАЛАХ

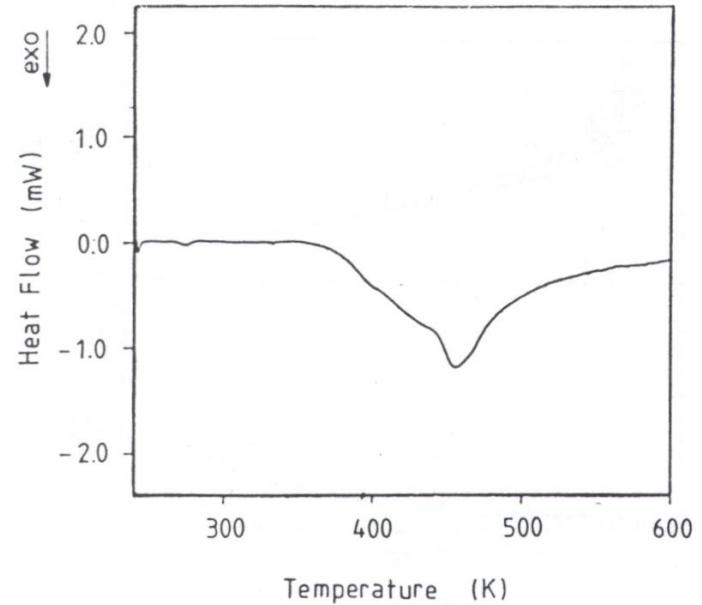
В наноматериалах при повышении температуры, в ряде случаев даже при комнатной температуре, происходят термически активируемые процессы, которые приводят к уменьшению запасенной энергии материала (энергии, связанной с дефектами кристаллической решетки – дислокациями, границами зерен).

При низких температурах этим процессам препятствует низкая подвижность атомов



$$U(r_1^{\square}, r_2^{\square}, \dots, r_N^{\square}) = \min$$

# Релаксация неравновесного состояния границ зерен в нанокристаллах

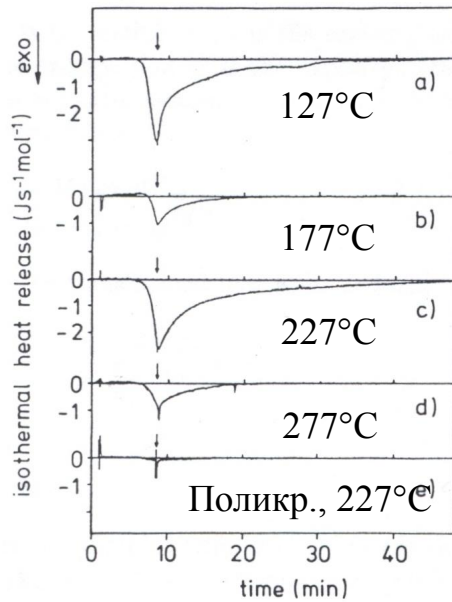


В состоянии непосредственно после получения нанокристаллы находятся в неравновесном состоянии (границы зерен являются источниками микроискажений (внутренних напряжений) и обладают повышенной энергией (вплоть до 1,5-2 раз по сравнению с энергией равновесной ГЗ)).

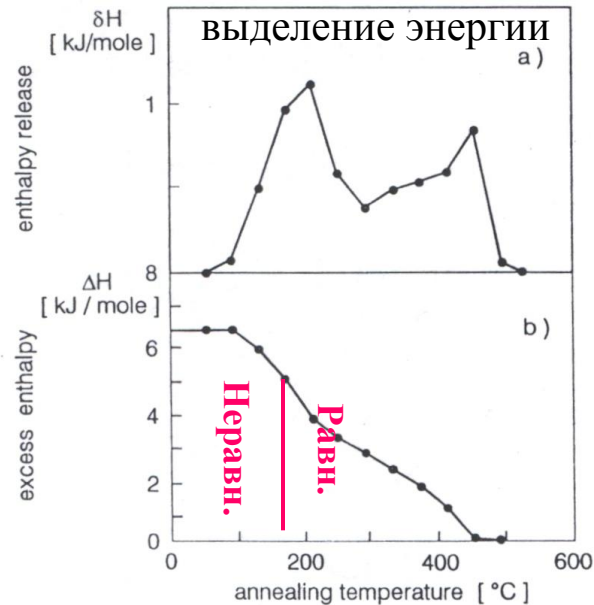
При повышении температуры происходит в первую очередь релаксация таких ГЗ к равновесному состоянию. Затем (процесс может перекрываться с релаксацией ГЗ с соответствующим перекрытием пиков ДСК) происходит рост зерен.

# Исследование нанокристаллической платины методом ДСК

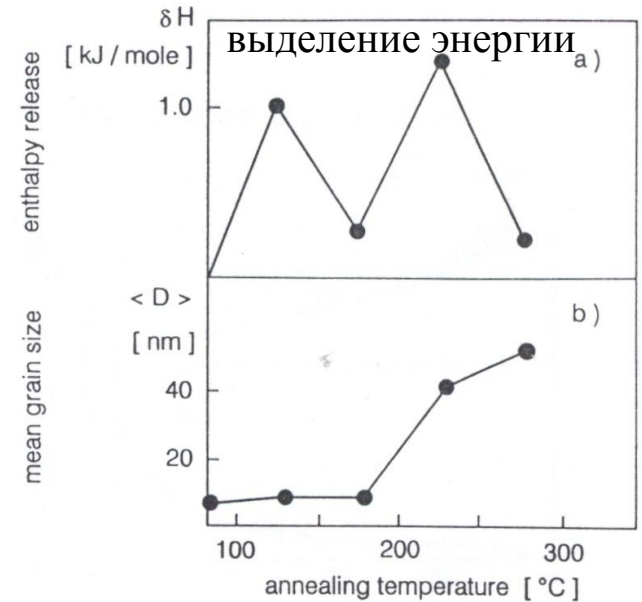
Tschöpe A., Birringer R. Acta Metall. Mater. 1993. V. 41. P. 2791



Изотермические отжиги



полная запасенная энергия  
и ее релаксация



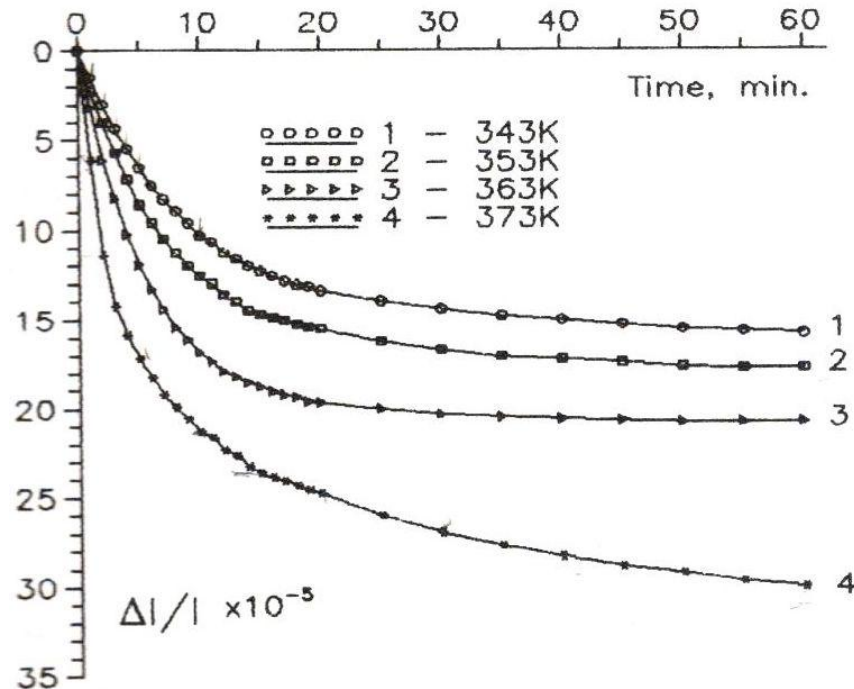
Размер зерен в зависимости  
от температуры отжига

Первый пик выделения энергии связан с релаксацией неравновесных ГЗ, при отсутствии роста зерен (до 177°C), второй – с ростом зерен.

Энергия равновесных ГЗ – около 1 Дж/м<sup>2</sup>, энергия неравновесных ГЗ – почти вдвое выше.

# ДИЛАТОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ УМЗ СПЛАВА AL-4%CU-0.5%ZR

Мусалимов Р.Ш., Валиев Р.З. ФММ. 1992. № 9

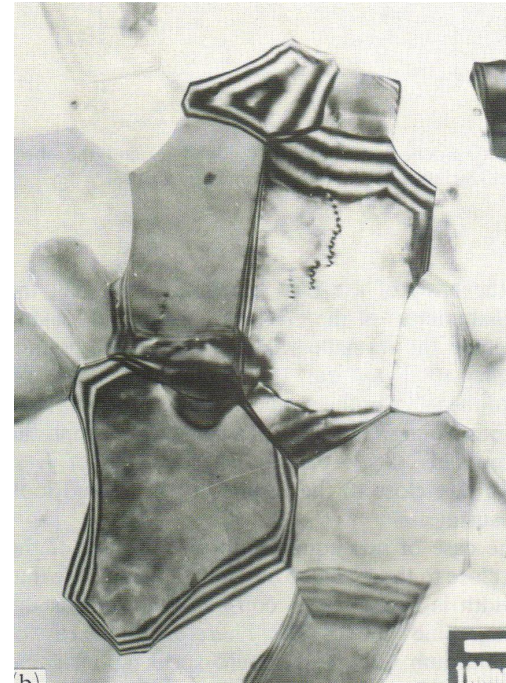


При отжиге наноматериалов наблюдаются также другие явления, свидетельствующие о процессах релаксации, например, уменьшение объема.

Уменьшение объема связано с релаксацией внутренних напряжений, отжигом вакансий и ростом зерен.

# РЕЛАКСАЦИЯ СТРУКТУРЫ УМЗ МЕТАЛЛОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ИПД, ПРИ ОТЖИГЕ

Valiev R.Z., Korznikov A.V., Mulyukov R.R. Mater. Sci. Eng. 1993. V. A186.P.141



Сплав Al-4%Cu-0.5%Zr

После КВД

После отжига при 160°C (1 ч)

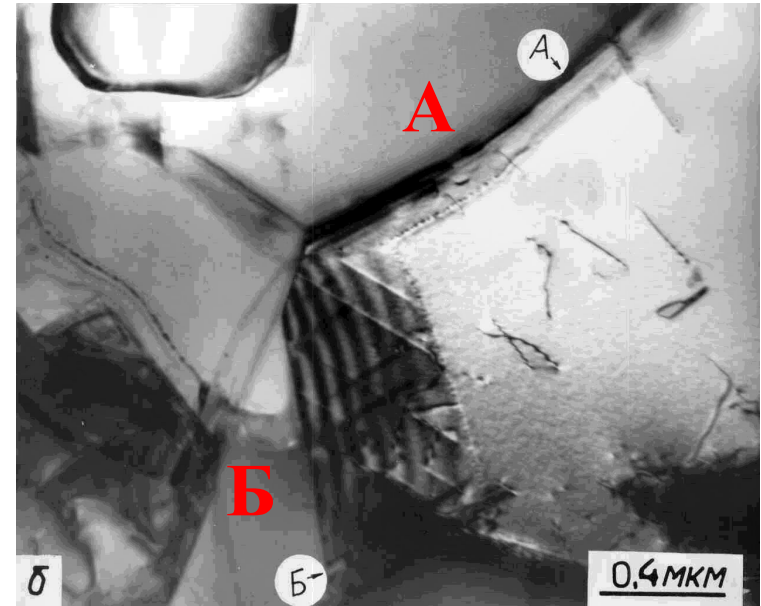
Уже первые электронномикроскопические исследования показали, что границы зерен в УМЗ металлах находятся в неравновесном состоянии, являются источниками внутренних напряжений. В зернах источники напряжений (дислокации) отсутствуют.

# ПОГЛОЩЕНИЕ ДИСЛОКАЦИЙ ГРАНИЦАМИ ЗЕРЕН (SPREADING) Аустенитная сталь

после деформации

после *in situ* отжига

(Кайбышев О.А., Валиев Р.З. Границы зерен и свойства металлов, с.71)



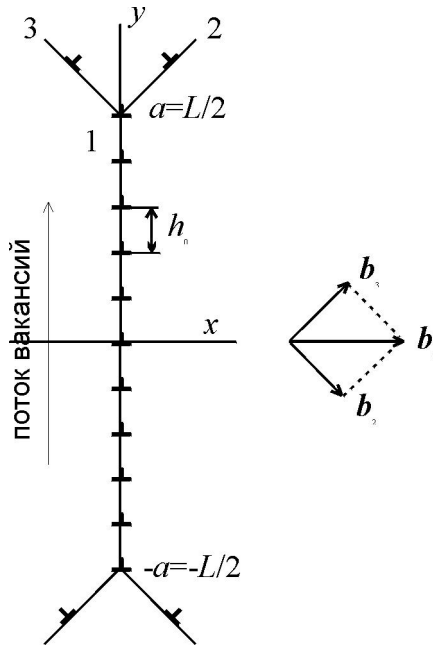
**А- произвольная граница, Б- специальная граница**

При пластической деформации границы зерен захватывают дислокации из решетки. По мере развития деформации эти дислокации накапливаются. При повышении температуры дислокации поглощаются границей (процесс наблюдается в ПЭМ как размытие дифракционного контраста ЗГРД)

# МОДЕЛЬ РЕЛАКСАЦИИ НЕРАВНОВЕСНОЙ СТРУКТУРЫ ГРАНИЦ ЗЕРЕН

Сетка сидячих ВЗГД, накопленная при ИПД и обуславливающая неравновесное состояние ГЗ, при отжиге может релаксировать путем стока ВЗГД через тройные стыки при наличии переползания, то есть диффузии.

Уравнения движения ВЗГД:



$$\frac{dy_i}{dt} = \frac{\delta D_b V_a}{bkT} \left( \frac{\sigma_{xx}^{i+1} - \sigma_{xx}^i}{y_{i+1} - y_i} - \frac{\sigma_{xx}^i - \sigma_{xx}^{i-1}}{y_i - y_{i-1}} \right)$$

$$\sigma_{xx}^i = -\frac{Gb}{2\pi(1-\nu)} \left( \sum_{j \neq i}^n \frac{1}{y_i - y_j} + \frac{1}{y_i} + \sum_{j=1}^n \frac{1}{y_i + y_j} \right)$$

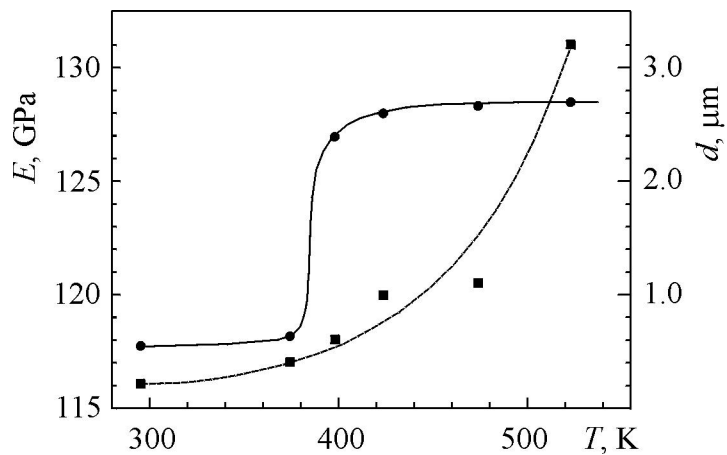
$$\Omega = \Omega_0 \exp\left(-\frac{t}{t_d}\right),$$

$$t_d \approx \frac{kTd^3}{100\delta D_b G V_a} \quad D_b = D_{b0} \exp\left(-\frac{Q_b}{RT}\right)$$

Время возврата обратно пропорционально коэффициенту диффузии и убывает с уменьшением размера зерен пропорционально его кубу



# ОЦЕНКА ДЛЯ УМЗ МЕДИ И СОПОСТАВЛЕНИЕ С ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫМИ ДАННЫМИ



Эксперимент: отжиг при 398 К  $t_{an} = 1$  ч

(R.R. Mulyukov)

$$t_{rel} \approx \frac{kTd^3}{100 \delta D_b G V_a}$$

Для меди:  $G = 4.21 \cdot 10^{10}$  Па,  $V_a = 1.2 \cdot 10^{-29}$  м<sup>3</sup>,  $\delta D_{b0} = 5 \cdot 10^{-15}$  м<sup>2</sup>/с,  $Q_b = 104000$  Дж/моль

При  $d=200$  нм и  $T=398$  К  $t_{rel} \approx 7200$  с  $\approx 2$  ч

Модель дает время возврата, близкое к экспериментально наблюдаемому времени отжига

# РОСТ ЗЕРЕН В ПОЛИКРИСТАЛЛАХ. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ

При высоких температурах в поликристаллах происходит рост зерен. Движущей силой процесса является уменьшение энергии границ зерен в единице объема:

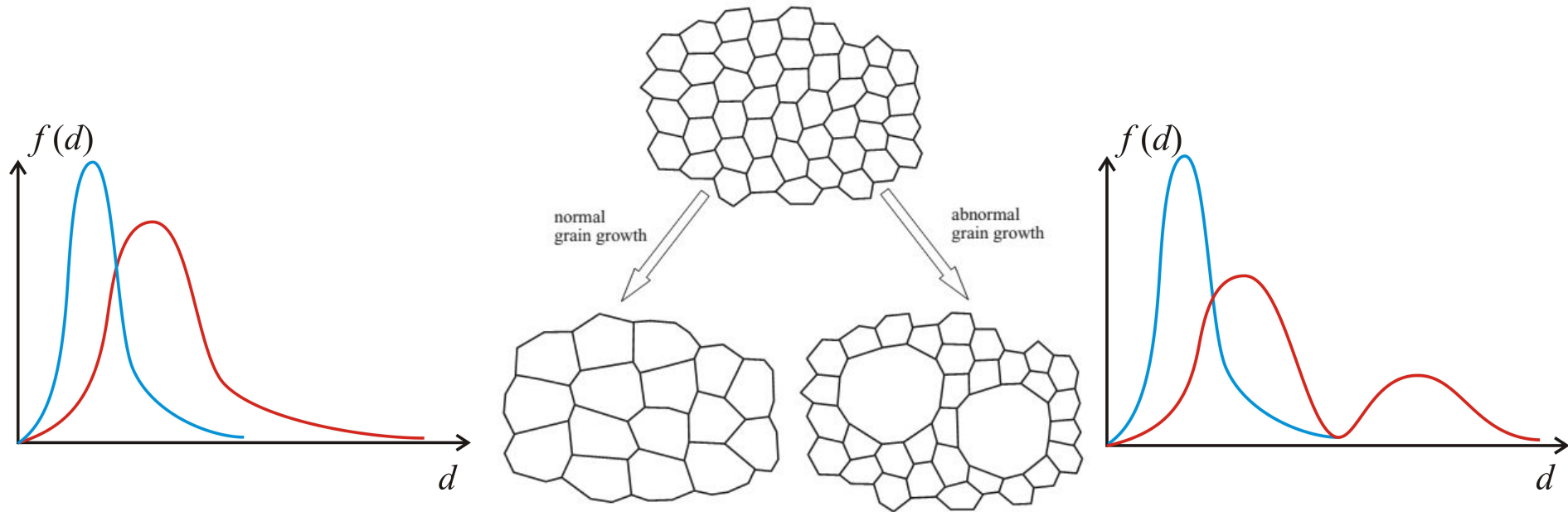
$$\frac{E_{GB}}{V} \approx \frac{3\gamma}{d} \rightarrow 0 \text{ при } d \rightarrow \infty$$

Энергия, выделяемая в единице объема материала при увеличении размера зерен от  $d_0$  до  $d_t$ :

$$\frac{E_{GB}}{V} \approx \frac{3\gamma}{d_t} - \frac{3\gamma}{d_0}$$

Эта энергия, в частности, выделяется при ДСК экспериментах

# НОРМАЛЬНЫЙ И АНОМАЛЬНЫЙ РОСТ ЗЕРЕН



Различают два типа роста зерен: нормальный и аномальный (или вторичная рекристаллизация).

При нормальном росте зерен функция распределения зерен по размерам остается самоподобной, то есть распределение нормированного размера  $d/\langle d \rangle$  не меняется при увеличении  $\langle d \rangle$

При аномальном росте зерен небольшая часть больших зерен растет, поглощая более мелкие соседние зерна. При этом распределение размеров зерен становится бимодальным

# ЭЛЕМЕНТАРНАЯ ТЕОРИЯ НОРМАЛЬНОГО РОСТА ЗЕРЕН

Если ГЗ имеет радиус кривизны  $R$ , то движущая сила миграции для нее (или давление) будет равно ( $\gamma$  - удельная энергия ГЗ)

$$P = \frac{2\gamma}{R}$$

Радиус кривизны ГЗ пропорционален среднему радиусу зерна  $\langle R \rangle$ , поэтому

$$P = \frac{\alpha\gamma}{\langle R \rangle}, \quad \alpha \cong 1$$

Скорость ГЗ пропорциональна  $P$  и  $d\langle R \rangle/dt$ , поэтому

$$\frac{d\langle R \rangle}{dt} = \frac{\alpha c_1 \gamma}{\langle R \rangle}, \quad \langle R \rangle^2 - \langle R_0 \rangle^2 = 2\alpha c_1 \gamma t$$

$$\langle d \rangle^2 - \langle d_0 \rangle^2 = ct, \quad \text{при } d \gg d_0 \Rightarrow d = ct^{1/2}$$

В общем случае пишут:

$$\langle d \rangle^n - \langle d_0 \rangle^n = Kt, \quad d = K't^{1/n}$$

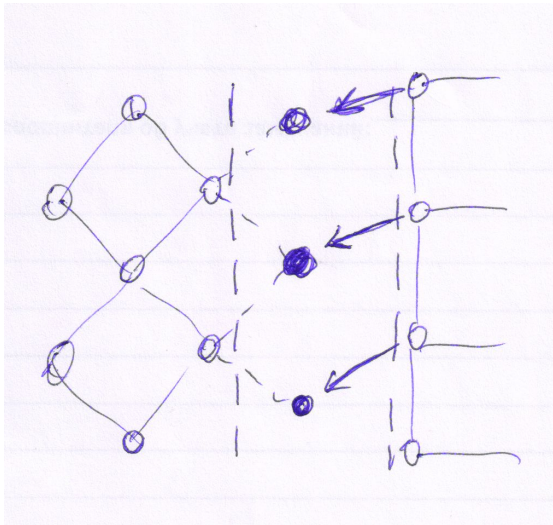
$n$ - показатель рост зерен

# ЗАВИСИМОСТЬ КИНЕТИКИ РОСТА ЗЕРЕН ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ

$$\langle d \rangle^n - \langle d_0 \rangle^n = Kt, \quad d = K't^{1/n}$$

$$K(K') = K(K'_0) \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right)$$

$Q = Q_L$  или  $Q = Q_b$ , то есть рост зерен контролируется объемной или зернограничной диффузией

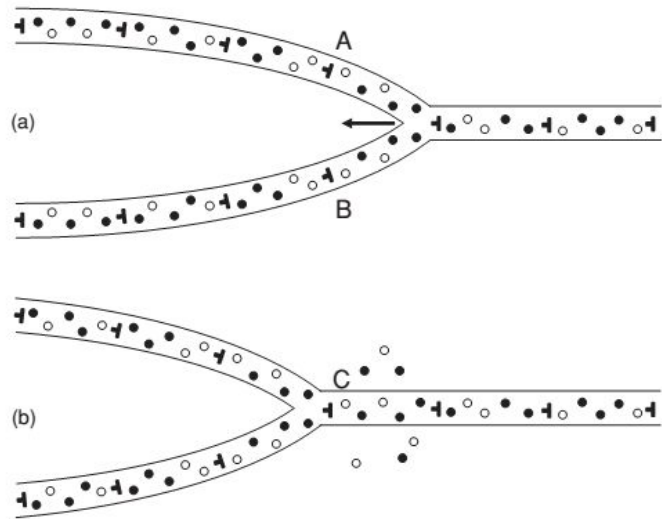


Для миграции необходимы перескоки атомов через ГЗ, поэтому на первый взгляд процесс контролируется зернограничной диффузией

# ПРИЧИНЫ АНОМАЛЬНОГО РОСТА ЗЕРЕН

Аномальный рост зерен происходит из-за неоднородности структуры и химического состава поликристалла: распределения примесей, пор, характера границ зерен (специальные, малоугловые, произвольные, равновесные, неравновесные...). В тех местах, где элементы структуры, тормозящие миграцию ГЗ, отсутствуют, происходит более интенсивный рост отдельных зерен.

# ПОДВИЖНОСТЬ ТРОЙНЫХ СТЫКОВ ПРИ МИГРАЦИИ ГЗ



При миграции тройного стыка, сопровождающей миграцию ГЗ, происходят трансформации структуры ГЗ, реакции между дислокациями, генерация точечных дефектов. Миграция этих дефектов – медленный термоактивируемый процесс.

Это приводит к тому, что подвижность стыков может быть значительно ниже подвижности ГЗ. С уменьшением размера зерен тормозящая роль тройных стыков возрастает, и это подавляет рост зерен в нанокристаллах. Кроме того, из-за высокого коэффициента диффузии в нанокристаллах в ГЗ могут сегрегировать примеси, уменьшая энергию ГЗ. Это также повышает термостабильность.

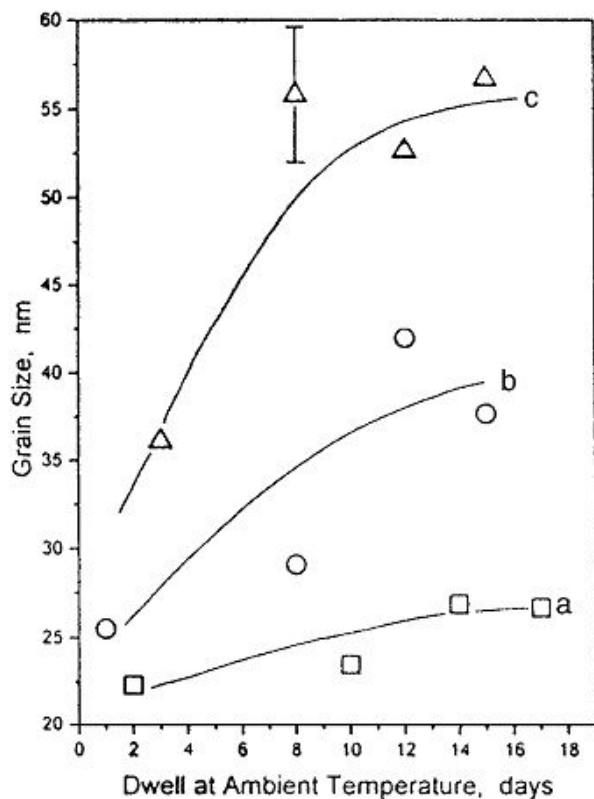
С другой стороны, движущая сила роста зерен из-за высокой энергии ГЗ и их стыков в нанокристаллах очень высока.

Термостабильность нанокристаллов в итоге определяется конкуренцией этих двух факторов.

# АНОМАЛЬНЫЙ РОСТ ЗЕРЕН В НАНОКРИСТАЛЛАХ

В ряде нанокристаллов при комнатной температуре наблюдается аномальный рост зерен.

1. Sn, Pb, Al, Mg – в металлах с низкой температурой плавления.
2. Cu, Ag, Pd. У Pd  $T_{пл} = 1552^{\circ}\text{C}$ , то есть рост зерен наблюдается при  $0.16 T_{пл}$  !



Cu, плотность 93% (a), 96%(b), 97%(c) (Gertsman, Birringer 1994).

Отдельные зерна растут до размеров 1 мкм и более. Но общий объем аномально выросших зерен не превышает нескольких процентов общего объема, то есть большинство зерен сохраняет размеры.

Средний размер по всем зернам растет медленнее в образце наименьшей плотностью – поры также задерживают рост зерен.



# АНОМАЛЬНЫЙ РОСТ ЗЕРЕН В НК ПАЛЛАДИИ

AMES M. ET AL. ACTA MATER. 2008. 56. 4255

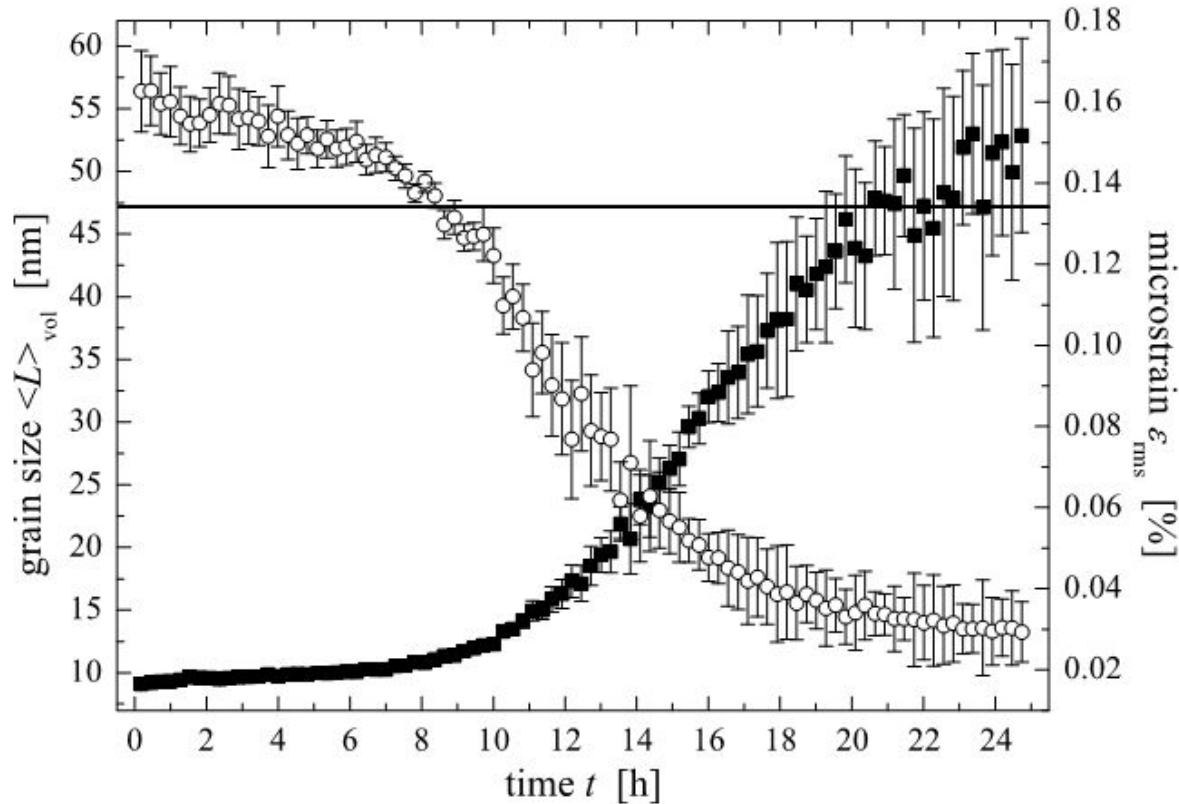
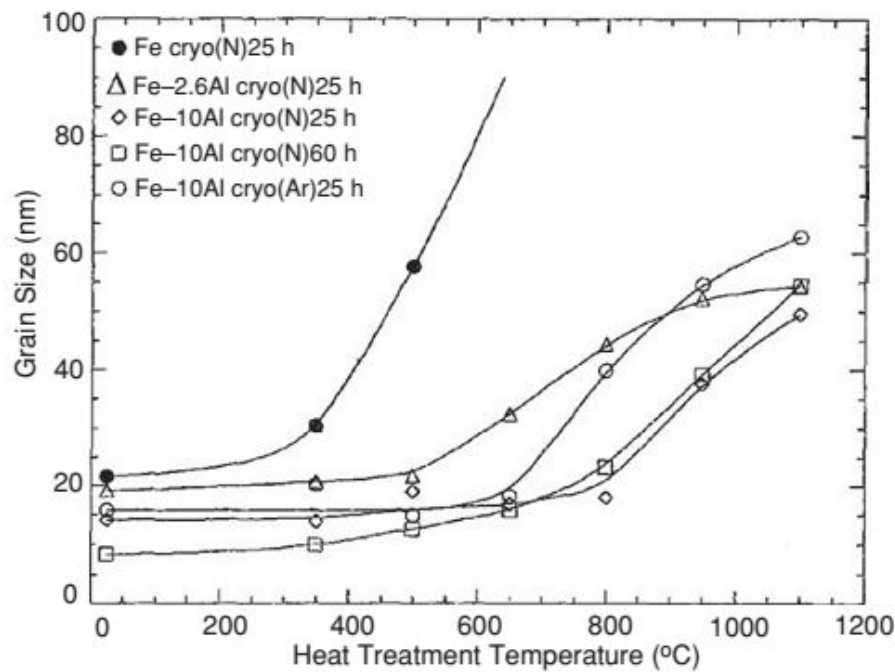


График зависимости микроискажений и размера зерен в НК Pd от времени при выдержке при комнатной температуре

# ТЕРМОСТАБИЛЬНОСТЬ НАНОМАТЕРИАЛОВ С ПОРАМИ, ПРИМЕСЯМИ, ВКЛЮЧЕНИЯМИ ФАЗ

1. Hofler, Averbach 1990.  $\text{TiO}_2$ , конденсация газа. Отжиг до  $700^\circ\text{C}$ . При пористости 25% конечный размер зерен равен 30 нм, при пористости 10% - 500 нм !
2. Стабилизация частицами второй фазы:

$$P_z = \frac{3F\gamma}{2r}$$

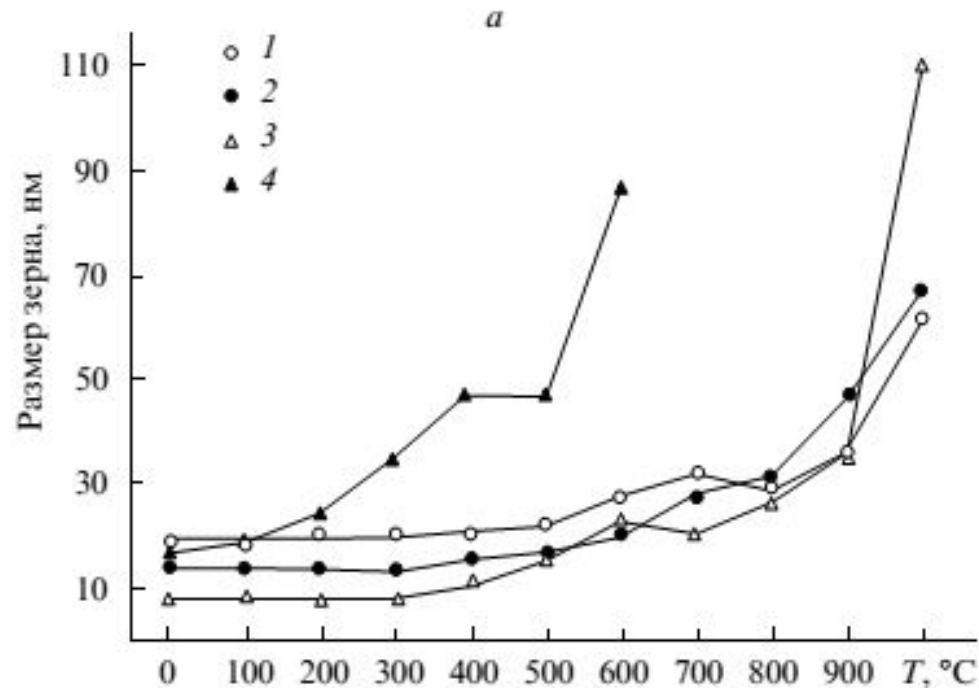


$F$  – объемная доля,  $r$  – радиус частиц

Криоразмол в шаровой мельнице приводит к образованию наноразмерных дисперсоидов  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{AlN}$ , которые повышают термостабильность нанокристаллов

# ТЕРМОСТАБИЛЬНОСТЬ НАНОМАТЕРИАЛОВ С ПОРАМИ, ПРИМЕСЯМИ, ВКЛЮЧЕНИЯМИ ФАЗ

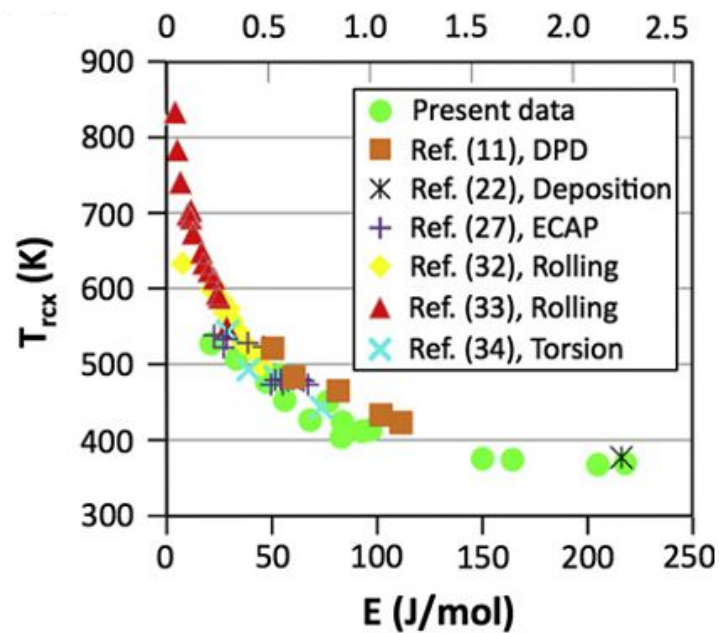
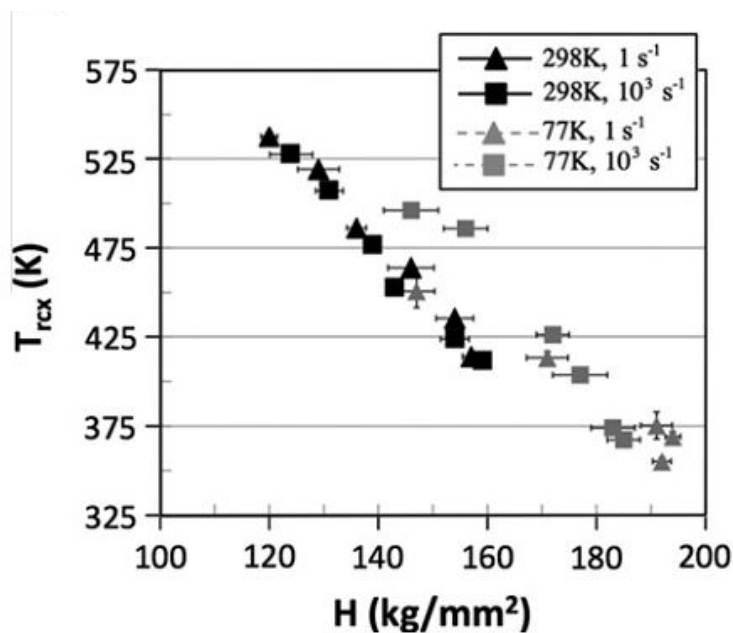
## 3. Сегрегация примесей в границах зерен



Влияние температуры на размер зерен при отжиге в течение 1 ч сплавов меди: Cu-1%Zr (1), Cu-2%Zr (2), Cu-5%Zr (3), чистая медь (4)

# ТЕРМОСТАБИЛЬНОСТЬ МАТЕРИАЛОВ, ПОДВЕРГНУТЫХ ИПД

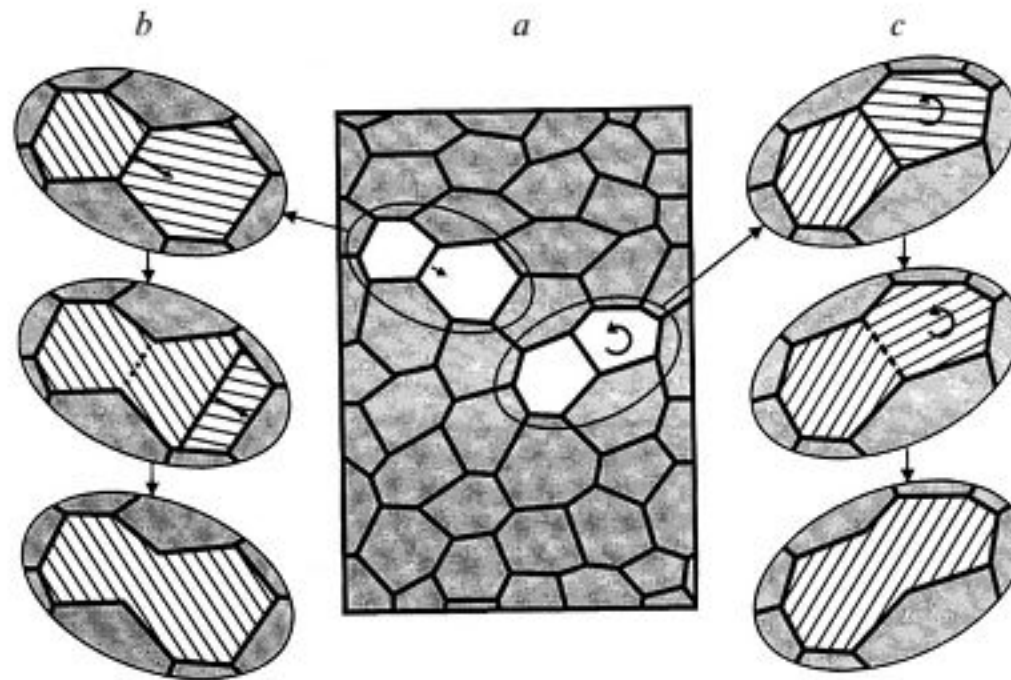
*C. Saldana, A.H. King, S. Chandrasekar, Acta Mater. 2012. 60. 4107*



Соотношения между температурой рекристаллизации меди и микротвердостью и запасенной энергией

С увеличением степени ИПД повышается микротвердость, одновременно снижается температура рекристаллизации

# СПЕЦИФИЧЕСКИЙ МЕХАНИЗМ РОСТА ЗЕРЕН В НАНОКРИСТАЛЛАХ – ПОВОРОТ ЗЕРЕН



**Рис. 1.** Схемы механизмов роста зерен.<sup>3</sup>  
*a* — общий вид начального состояния; *b* — миграция и слияние;  
*c* — ротация и слияние.

Механизм поворота зерен подтверждается результатами МД-моделирования роста зерен в работах D. Moldova, D. Wolf

# ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. В нанокристаллах в связи с малым размером зерен и неравновесным состоянием ГЗ очень высока движущая сила роста зерен. При этом тройные стыки, поры, сегрегация примесей и частицы второй фазы могут сильно задерживать рост зерен. В итоге термостабильность нанокристаллов определяется конкуренцией этих факторов.
2. В нанокристаллах чистых металлов с малым содержанием пор рост зерен может происходить уже при комнатной температуре.
3. В некоторых случаях нанокристаллы могут проявлять весьма высокую термостабильность, что связано с тормозящей миграцию границ ролью тройных стыков и сегрегации примесей.