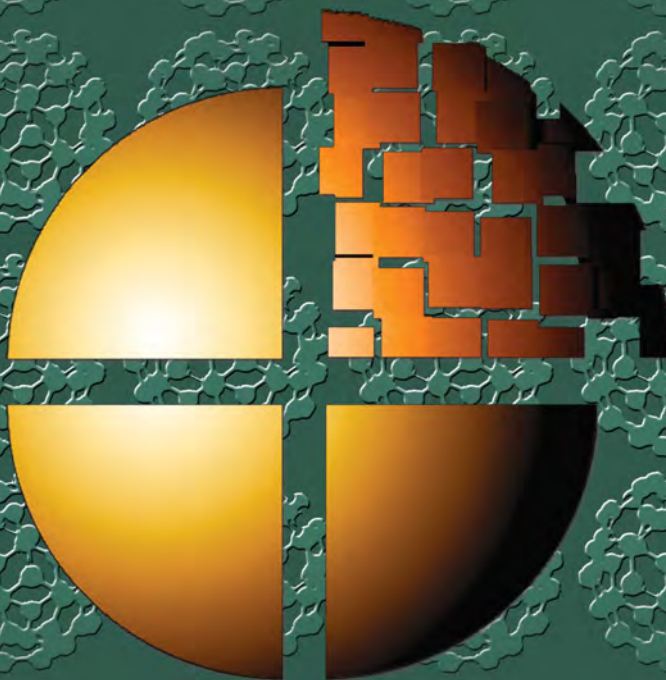


Р. А. Андриевский

# НАНОМАТЕРИАЛЫ НА МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ ОСНОВЕ В ЭКСТРЕМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ



УДК [532.6+541.18+620.18+620.22+669.018]-022.532

ББК 30.3 я73

А65

*Серия основана в 2006 г.*

**Андриевский Р. А.**

**А65** Наноматериалы на металлической основе в экстремальных условиях : учебное пособие / Р. А. Андриевский. — 2-е изд., электрон. — М. : Лаборатория знаний, 2020. — 105 с. — (Нанотехнологии). — Систем. требования: Adobe Reader XI ; экран 10". — Загл. с титул. экрана. — Текст : электронный.

ISBN 978-5-00101-932-9

Систематизированы и обобщены данные о влиянии термических, радиационных, деформационных и коррозионных воздействий на структуру и свойства консолидированных наноматериалов на основе металлов, сплавов и тугоплавких соединений. Описаны основные теоретические подходы к моделированию стабильности наноструктур в экстремальных условиях. Приводятся сведения об использовании наноматериалов и перспективах их применения в установках атомной и авиационно-космической техники, общего и химического машиностроения, системах энергетики, устройствах электроники, а также в медицине и биологии.

Для бакалавров, магистрантов, аспирантов, специализирующихся в области наноматериалов и нанотехнологий, а также для преподавателей и научных сотрудников, работающих в этих и смежных направлениях.

**УДК [532.6+541.18+620.18+620.22+669.018]-022.532**  
**ББК 30.3 я73**

**Деривативное издание на основе печатного аналога:** Наноматериалы на металлической основе в экстремальных условиях : учебное пособие / Р. А. Андриевский. — М. : Лаборатория знаний, 2016. — 102 с. : ил. — (Нанотехнологии). — ISBN 978-5-906828-48-4.

**В соответствии со ст. 1299 и 1301 ГК РФ при устранении ограничений, установленных техническими средствами защиты авторских прав, правообладатель вправе требовать от нарушителя возмещения убытков или выплаты компенсации**

ISBN 978-5-00101-932-9

© Издание на русском языке,  
Лаборатория знаний, 2016

# Оглавление

---

---

<b>Предисловие .....</b>	<b>5</b>
<b>Введение .....</b>	<b>7</b>
Вопросы для самопроверки.....	14
Основная и дополнительная литература .....	14
<b>Глава I. Поведение наноматериалов при высоких температурах.....</b>	<b>17</b>
I.1. Общая характеристика термической стабильности .....	17
I.2. Теоретические подходы и моделирование .....	19
I.3. Экспериментальные результаты .....	24
I.4. Перспективы применения .....	28
Вопросы для самопроверки.....	30
Основная и дополнительная литература .....	31
<b>Глава II. Влияние облучения на свойства наноматериалов .....</b>	<b>32</b>
II.1. Общая характеристика радиационной стабильности .....	32
II.2. Экспериментальные результаты .....	33
II.3. Теоретические подходы и моделирование .....	41
II.4. Перспективы применения .....	44
Вопросы для самопроверки.....	47
Основная и дополнительная литература .....	47
<b>Глава III. Поведение наноматериалов при деформационных воздействиях.....</b>	<b>49</b>
III.1. Общая характеристика деформационной стабильности .....	49
III.2. Экспериментальные результаты .....	53
III.3. Теоретические подходы и моделирование .....	64
III.4. Перспективы применения .....	67
Вопросы для самопроверки.....	69
Основная и дополнительная литература .....	69

---

<b>Глава IV. Наноматериалы в коррозионных средах .....</b>	<b>73</b>
IV.1. Общая характеристика коррозионной стабильности.....	73
IV.2. Экспериментальные результаты .....	78
IV.3. Теоретические подходы и моделирование .....	92
IV.4. Перспективы применения .....	94
Вопросы для самопроверки.....	95
Основная и дополнительная литература .....	95
<b>Заключение.....</b>	<b>100</b>
<b>Список сокращений.....</b>	<b>102</b>

## ВВЕДЕНИЕ

---

Приставка «нано» (одна миллиардная часть;  $1 \text{ нм} = 10^{-9} \text{ м}$ ) давно и прочно вошла в современную научно-техническую терминологию, и метафоричность терминов «нанонаука», «нанотехнология», «наноматериалы» уже никого не удивляет. В сфере интересов этих направлений, получивших особенно интенсивное развитие в последние 20–25 лет и находящихся на стыке физики, химии, механики, материаловедения, биологии, медицины, электронной и компьютерной техники, лежат малоразмерные объекты. Под *наноматериалами* принято понимать такие материалы, основные структурные элементы которых (кристаллиты, фазовые включения, волокна, слои и поры) не превышают примерно 100 нм, по крайней мере в одном направлении.

К настоящему времени хорошо известно, что высокий уровень свойств наноматериалов связан с наличием в них большого количества поверхностей раздела, остаточных напряжений, дефектов, пограничных сегрегаций и неравновесных фаз. Однако те же самые факторы приводят к появлению избытка свободной энергии. Вполне очевидно, что при термических, деформационных и коррозионных воздействиях, а также в условиях радиации могут инициироваться рекристаллизационные, сегрегационные, гомогенизационные и релаксационные процессы; фазовые переходы; распад и образование фаз; аморфизация; спекание и заплывание микро- и нанопор (нанокапилляров). Данные процессы значительно влияют на эволюцию наноструктуры, иногда приводя даже к ее исчезновению, и часто сопровождаются ухудшением физических, механических, химических и биологических свойств.

В этой связи оценка стабильности наноструктур в различных экстремальных условиях имеет важное значение как в прикладном, так и фундаментальном аспектах. С одной стороны, обоснованный ресурс работы наноматериалов определяет экономическую целесообразность внедрения и масштаб их применения, с другой стороны, теоретические прогнозы дают основания для поиска новых объектов с более высокими свойствами. Кроме того, следует учитывать и непрерывное ужесточение эксплуатационных требований

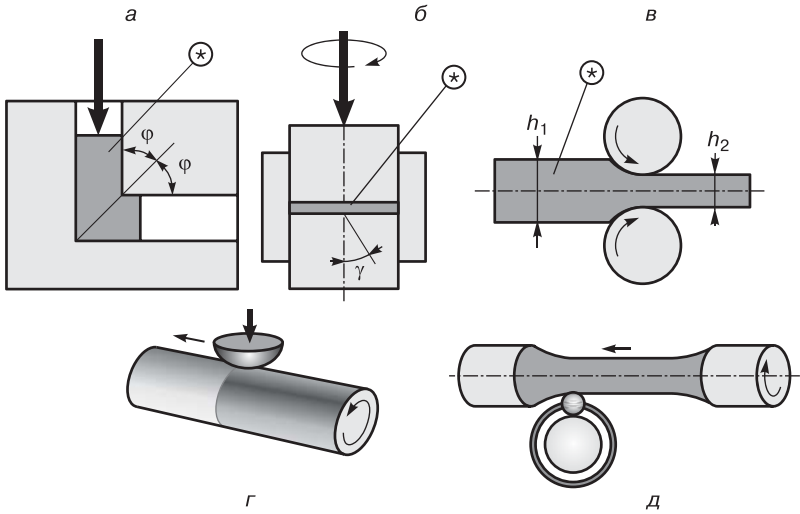
в устройствах техники, касательно радиационных, деформационных, коррозионных и других комбинированных воздействий.

Следует отметить, что в современной литературе в понятие «экстремальные условия» («экстремальные состояния») вкладывают разный смысл. Так, поведение веществ в экстремальных состояниях анализируется в связи со стремлением более глубокого понимания фундаментальных проблем в физике и химии высоких энергий, астрофизике и геологии [1]. Для наноматериалов спектр анализируемых экстремальных состояний гораздо уже. Хотя испытания материалов и веществ осуществляются в разных интервалах давлений, температур и других технологических параметров, тем не менее эти режимы иногда перекрываются и, несомненно, являются взаимодополняющими.

Как будет видно из дальнейшего изложения, в силу своих структурных особенностей наноматериалы, по сравнению с обычными крупнозернистыми аналогами, в ряде случаев могут быть как менее, так и более стабильными в экстремальных условиях. Эта ситуация представляется нетривиальной и требующей анализа и обобщения.

Основное внимание в пособии будет уделено наноматериалам на основе металлов, сплавов и тугоплавких соединений, для которых влияние экстремальных условий в виде термических, радиационных, деформационных и коррозионных воздействий изучено в наибольшей степени. Анализ этих данных, относящихся в основном к объемным (массивным) объектам и к наноструктурным покрытиям (пленкам), будет затрагивать экспериментальные результаты и теоретические подходы, а также учитывать примеры перспективного применения. Более подробно вопросы поведения наноматериалов в экстремальных условиях описаны в монографии [2], которая является расширенным изложением обзора [3]. Дополнительные сведения об экстремальных воздействиях и стабильности наноматериалов можно найти, например, в работах [4–8].

Дальнейшее изложение предполагает, что читатели знакомы с характерными особенностями структуры и свойствами наноматериалов, а также с основными методами их получения, описанными во многих источниках учебного и исследовательского характера (см., например, [4, 6, 9–19]). Тем не менее будет полезным вкратце остановиться на общих чертах нанообъектов, одновременно подчеркнув большое многообразие методов получения нанопорошков, наноструктурных покрытий и массивных наноматериалов.



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

териалов, вследствие чего они могут существенно различаться по физико-химическим, физико-механическим и эксплуатационным свойствам. В качестве примера на рис. В.1 [2] показаны некоторые из методов интенсивной пластической деформации (ИПД)\*, используемые для измельчения металлических материалов. К приведенным схемам еще можно добавить винтовую прокатку, многоосевую ковку, винтовую экструзию и др. (всего разработано около 20 вариантов [10, 20]).


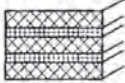
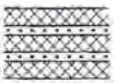









Если традиционные технологические схемы РКУП и КВД направлены на создание нано- и ультрамелкозернистых структур, равномерных по сечению обрабатываемых образцов, то технологии измельчения поверхности заведомо предназначены для полу-

\* В литературе получает распространение, по предложению А. М. Глезера, и другой термин для обозначения больших деформационных воздействий — *мегапластические деформации*.

чения градиентных поверхностных структур. Технология многократной пакетной прокатки (МПП) используется с целью получения многослойных нанокompозитов типа Cu/Nb.

Практически столь же разнообразны приемы порошковой технологии [9, 11, 12, 14, 19], а также методы нанесения наноструктурных покрытий и контролируемой нанокристаллизации из аморфного состояния [9, 15, 17, 18]. Естественно, что параметры, характеризующие уровень и характер наноструктуры, содержание примесей и дефектов, в большой степени определяются методом получения материала.

В качестве иллюстрации многообразия наноструктур можно привести известную классификацию Г. Гляйтера, в которой предусматривается наличие четырех структурных типов по химическому составу и трех разновидностей по форме наноструктур (рис. В.2) [9].

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

**Рис. В.2.** Классификация консолидированных наноматериалов (неполимерных) по составу, распределению и форме структурных элементов (по Г. Гляйтеру)

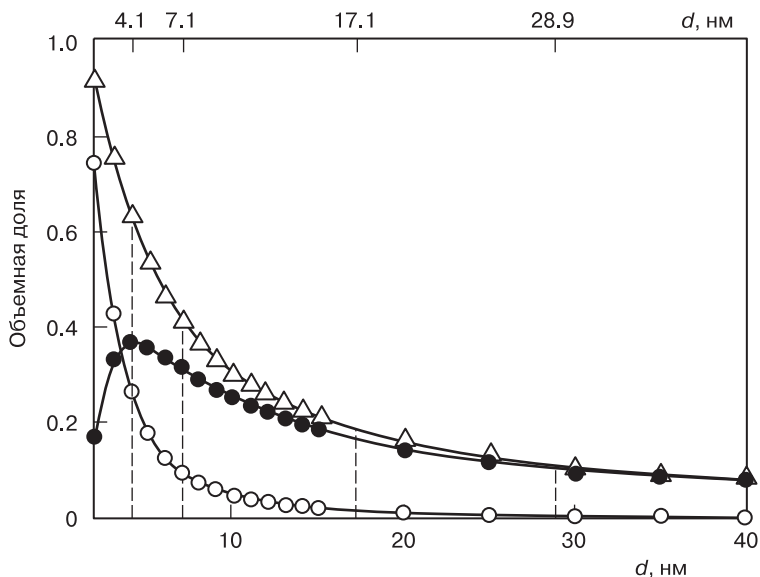
Как видно из рисунка, данная классификация учитывает особенности матричного и статистического распределения компонентов, а также возможность сегрегаций на границах зерен. Принимая во



внимание возможную сложность структуры наноматериалов, для их подробной и объективной аттестации принято использовать комплексное исследование, включающее методы рентгенофазового анализа (РФА), просвечивающую и сканирующую электронную микроскопию (ПЭМ и СЭМ), в том числе высокоразрешающие версии (ВРПЭМ и ВРСЭМ), рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию (РФЭС), термогравиметрический и дифференциальный термический анализы (ТГА и ДТА), комбинационное рассеяние; синхротронное излучение; атомно-зондовую томографию (АЗТ), энергодисперсионный анализ (ЭДА), атомно-силовую микроскопию (АСМ), дифракцию обратно рассеянных электронов (ДОРЭ), оже-спектроскопию, микроэлектроннографию, наноиндентирование и др. Описание этих методов можно найти в работах [4, 9, 21, 22]. Необходимость привлечения нескольких независимых методов анализа обусловлена сложностями контроля дисперсности, элементного и фазового состава в нанометровом диапазоне и преследует цель получение более достоверных результатов (см. рис. В.5).

В целом для наноструктурных объектов характерно обилие поверхностей раздела в виде межзеренных границ (МЗГ) и тройных стыков (ТС, линий встречи трех зерен), которые играют большую роль в свойствах наноматериалов. С одной стороны, поверхности раздела являются стопорами на пути движения дислокаций и стимулируют рост прочности. А с другой стороны, они способствуют развитию диффузионных процессов и повышают общий диффузионный поток. На рис. В.3 показано, как меняется объемная доля различных поверхностей раздела с уменьшением размера зерна [4].

Данные рис. В.3 рассчитаны для однофазных наноматериалов с равноосной структурой, где зерна представлены в виде тетраэдрических додекаэдров, а ширина МЗГ принималась на уровне 1 нм. Легко показать, что доля поверхностей раздела в общем объеме материала примерно равна  $3t/d$ , где  $t$  — ширина МЗГ,  $d$  — размер зерна, и это соотношение описывает ход зависимости суммарной доли поверхностей раздела на рис. В.3. Доля поверхностей раздела при  $d = 50\text{--}100$  нм составляет всего несколько процентов и меняется мало. При  $d = 0\text{--}10$  нм эта доля увеличивается до нескольких десятков процентов, причем в этом интервале размеров стремительно растет доля ТС, которая при  $d \leq 4$  нм становится преобладающей. Хотя данные рис. В.3, полученные с использованием

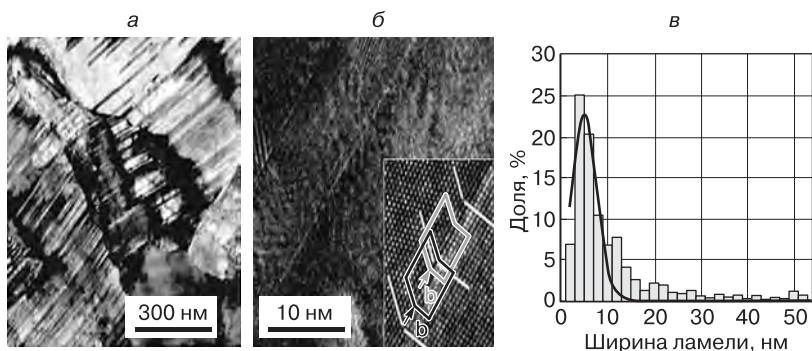


**Рис. В.3.** Влияние размера зерна на объемную долю поверхностей раздела: ● — МЗГ; ○ — ТС; Δ — суммарная доля МЗГ и ТС

грубой модели, дают лишь приблизительную оценку, качественно они правильно отражают тенденцию изменения доли поверхностей раздела в структуре наноматериалов.

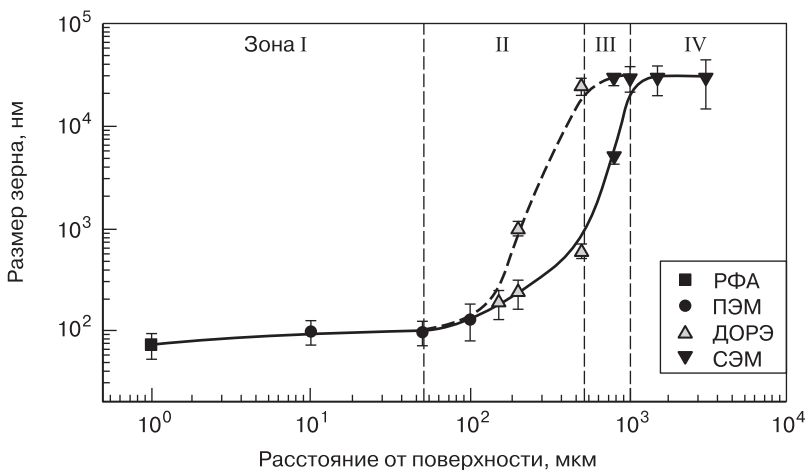
Наконец, следует остановиться на характеристиках строения поверхностей раздела в наноструктурах. Как и в обычных крупнозернистых материалах, в наноматериалах различают высокоугловые (большеугловые) и малоугловые МЗГ с граничным углом разориентации  $\sim 10^\circ$ . Разупорядоченные высокоугловые МЗГ обычно фиксируются преимущественно после обработки классическими методами ИПД (см. рис. В.1, *a* и *b*); малоугловые МЗГ наблюдаются в электроосажденных и газофазных покрытиях, а также после градиентного ИП. Для примера на рис. В.4 приведена нанодвойниковая структура медной пленки с малоугловыми границами и гистограмма распределения величины ламельных толщин [23]. Как видно из этих данных, границы между ламелями являются когерентными с небольшим углом разориентации, преимущественная доля ламелей характеризуется шириной 4–6 нм.

На рис. В.5 показано изменение размера зерен в зависимости от расстояния от поверхности образца  $Ti$  ( $d = 16$  мм, начальный



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

размер зерна — около 30 мкм), обработанного обкаткой роликом (рис. В.1, д) [2, 24]. Видно, что наноструктура с размером зерна менее 100 нм (после измельчения поверхности обкаткой роликом) наблюдается лишь на расстоянии от поверхности не более ~70 мкм; в этой области (зона I) деформация осуществляется преимущест-



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

венно за счет двойникования. С ростом размера зерна в зонах II и III малоугловые двойниковые МЗГ превращаются в высокоугловые границы, и деформация носит дислокационный характер. Общая протяженность деформационной зоны составляет около  $10^3$  мкм (т. е.  $\sim 12\%$  от величины радиуса обрабатываемого образца).

Таким образом, из рассмотренных примеров (рис. В.1–В.5) вполне очевидно, что объективный анализ поведения наноматериалов в экстремальных условиях должен учитывать технологическую предысторию и детальное обсуждение изменений наноструктуры до и после воздействий, что и будет по возможности сопровождать дальнейшее изложение. Исчерпывающие сведения о физике дефектов, поверхностях раздела и деформации в металлах и сплавах можно получить из учебников М. А. Штремеля [25, 26].

### Вопросы для самопроверки

1. С какой целью исследуется стабильность наноматериалов?
2. Какие воздействия на наноматериалы принято относить к экстремальным?
3. Какие изменения в наноматериалах могут происходить под действием экстремальных воздействий?
4. Охарактеризуйте с точки зрения возможностей и ограничений основные методы получения консолидированных наноматериалов.
5. По каким признакам структуры классифицируются консолидированные наноматериалы?
6. Чем продиктована необходимость применения нескольких независимых методов исследования для изучения характеристик наноструктур?
7. Каковы особенности поверхностей раздела в наноматериалах?

### Основная литература

1. *Фортов В. Е., Минцев В. Б.* Экстремальные состояния вещества на земле и в космосе: есть ли химия за мегабаром? // *Успехи химии.* — 2013. — Т. 82. — № 7. — С. 597–615.
2. *Andrievski R. A., Khatchoyan A. V.* Nanomaterials in extreme environments – fundamentals and applications. — Switzerland: Springer International Publishing, 2016. – 107 p.
3. *Андриевский Р. А.* Наноструктуры в экстремальных условиях // *Успехи физ. наук.* — 2014. — Т. 184. — № 10. — С. 1017–1032.
4. *Андриевский Р. А.* Основы наноструктурного материаловедения. Возможности и проблемы. — М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2012. — 252 с.