

**Ультрадисперсные
(наноструктурные и ультрамелкозернистые)
материалы**

Раздел 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 *мелкозернистыми* и *крупнозернистыми* материалами повышенным уровнем механических свойств.

Группы nano- 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



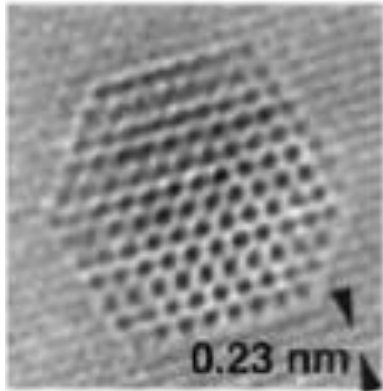
Массивные (объемные) материалы с размерами структурных элементов (зерен) в интервале от 100 нм до 1-2 мкм

Наноматериалы

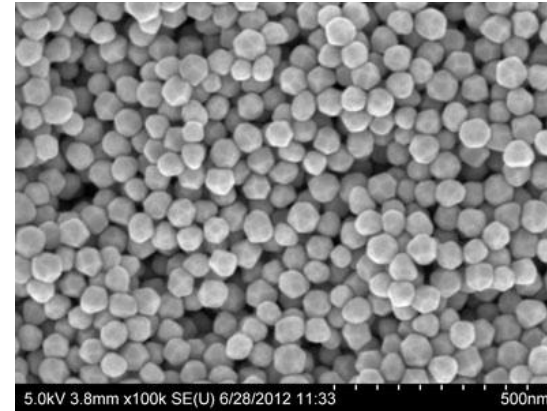
УМЗ материалы

Примеры nano- и УМЗ материалов

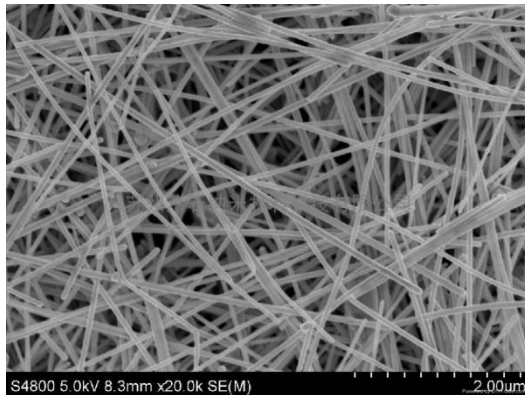
Наноматериалы в виде изолированных наноразмерных частиц, а также агрегатов наночастиц (нанопорошки). Используют в микроэлектронике, химической промышленности, порошковой металлургии



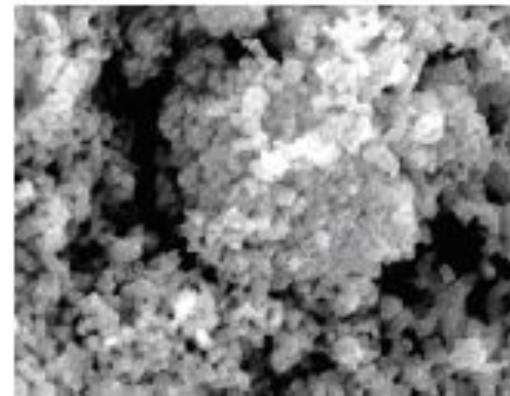
Нанокластер из атомов ксенона
в кристалле алюминия



Наночастицы золота (60 нм)

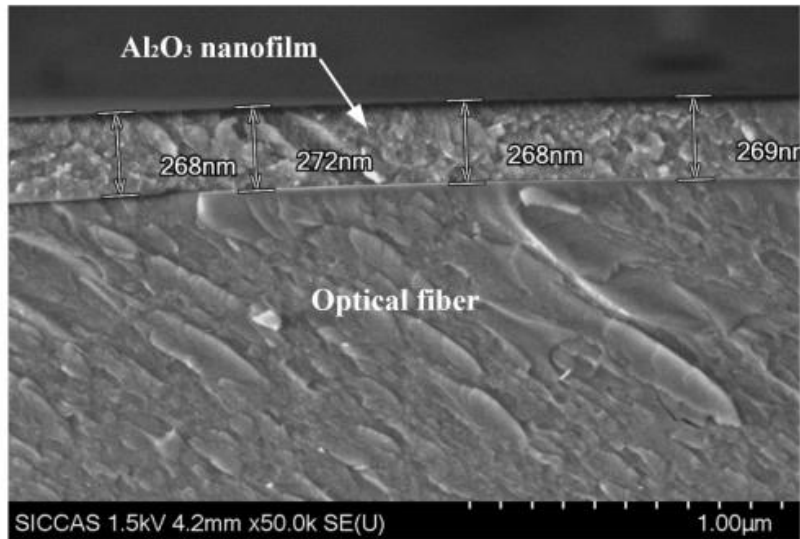


Нановолокна из серебра

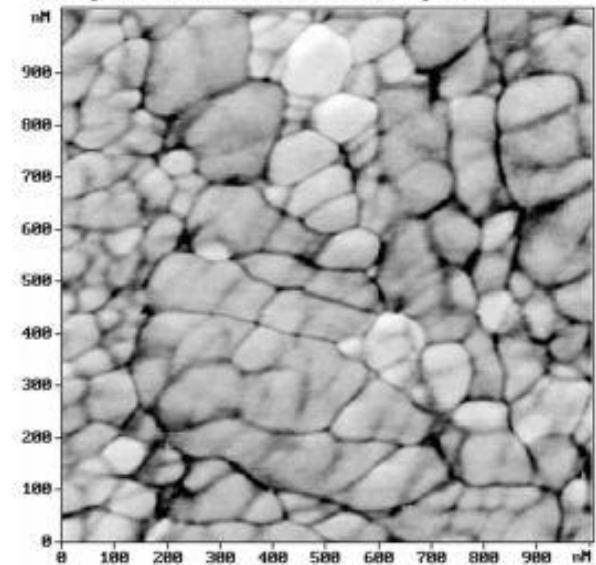


Нанопорошок

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

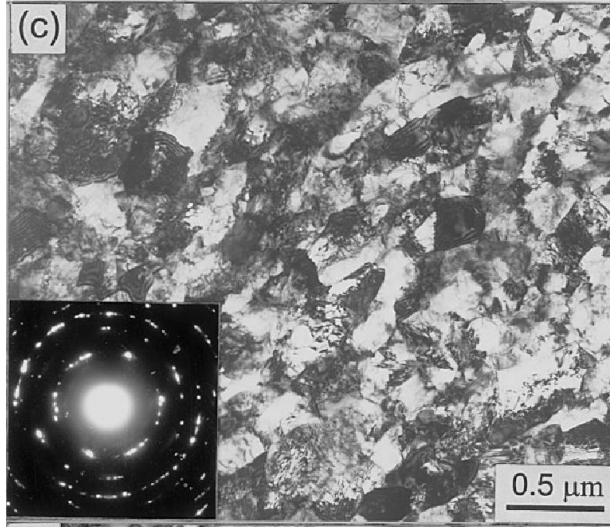
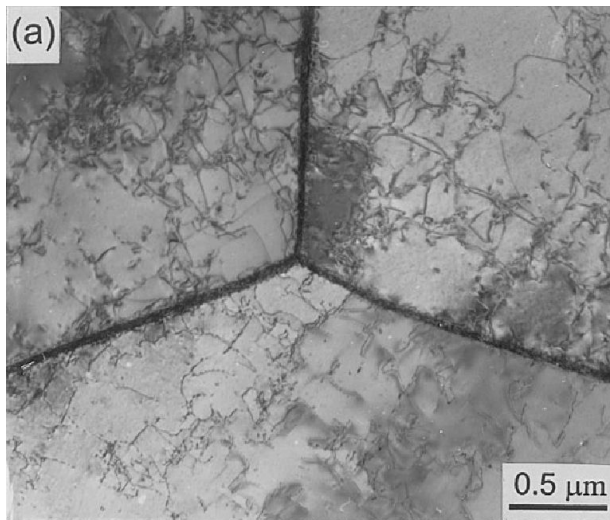


Нанопленка Al_2O_3 , нанесенная на
Оптическое волокно

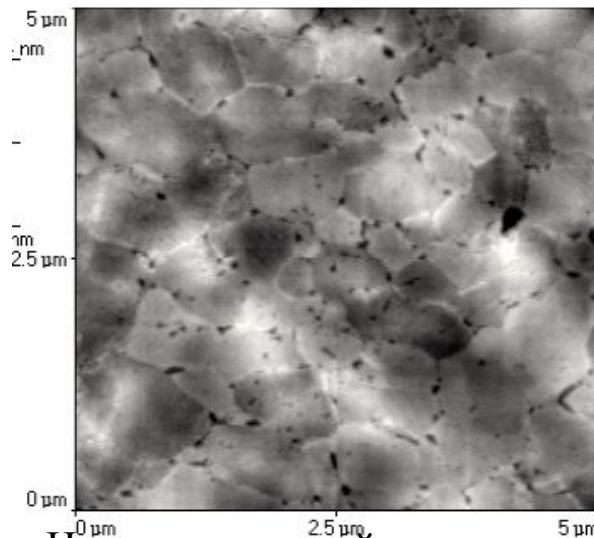


Наноструктура поверхности титанового
сплава после облучения интенсивным
импульсным электронным пучком

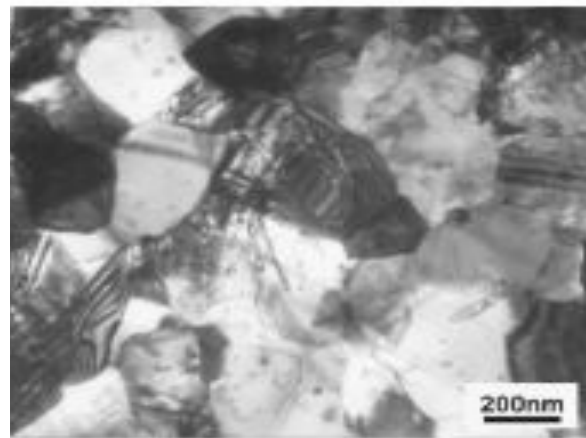
Массивные (объемные) наноструктурные и УМЗ материалы. Используют как конструкционные материалы с уникальными прочностными свойствами



Малоуглеродистая сталь крупнозернистая (а)
и наноструктурная (б)



Наноструктурный алюминиевый сплав



УМЗ аустенитная сталь

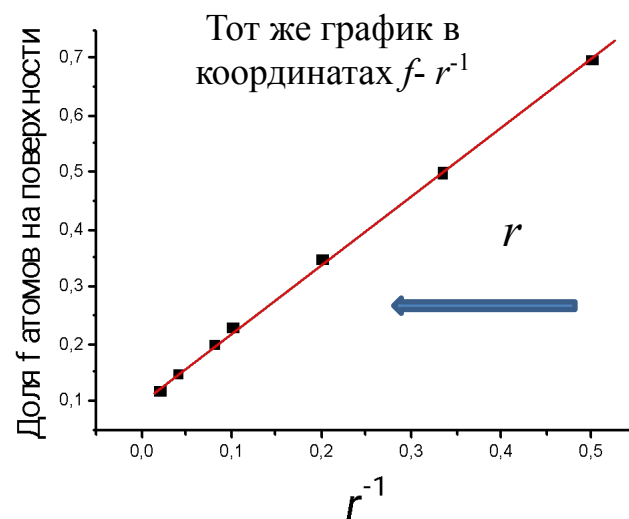
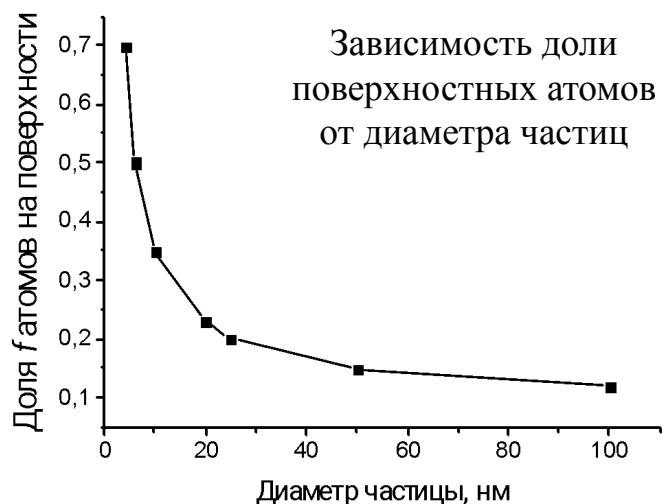
Раздел 2. Особенности физических и химических свойств наноматериалов

2.1. Оценка доли 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 частицы с радиусом r пропорциональна отношению площади частицы S к ее объему V :

$$f \approx \frac{S}{V} \approx \frac{r^2}{r^3} \approx r^{-1}$$

Следовательно, при уменьшении радиуса частиц доля поверхностных атомов возрастает, а при диаметре частиц 5-6 нм она становится преобладающей.



2.2. Влияние высокой доли поверхностных атомов в наночастицах на температуру плавления и фазовые превращения в твердом состоянии

Атомы поверхности слабо связаны с остальными атомами. Поэтому амплитуда их колебаний возрастает с температурой быстрее, чем у атомов в объеме материала. В результате, с уменьшением размера частиц температура плавления понижается.

$$T(r) = T^* \left(1 - \frac{A}{r} \right)$$

$T(r)$ - температура плавления частицы радиуса r ;

T^* - температура плавления макрообъекта; $A \sim$ константа

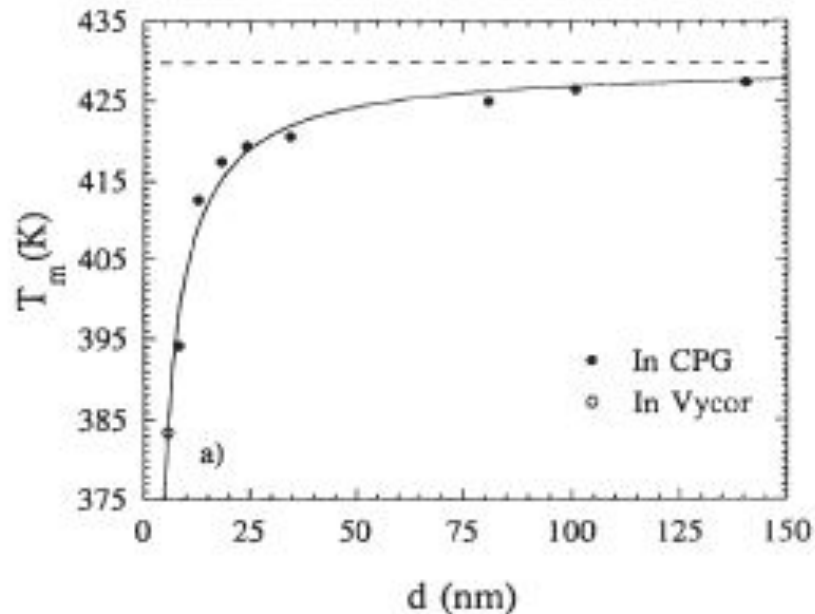


Рис. Зависимость температуры плавления индия от размера его частиц

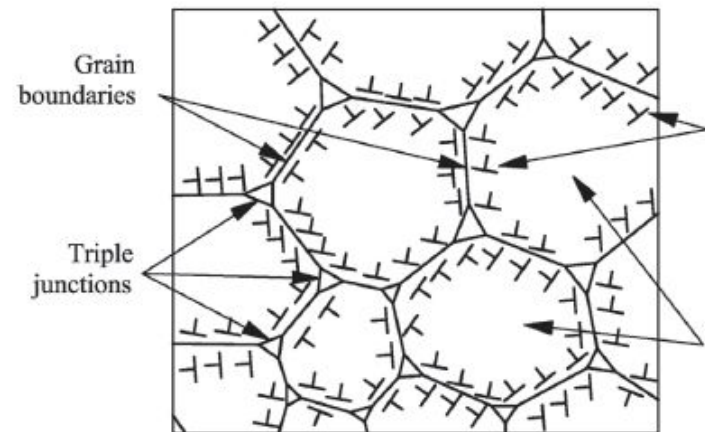
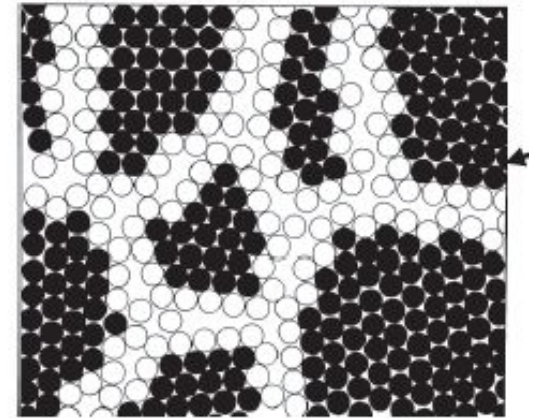
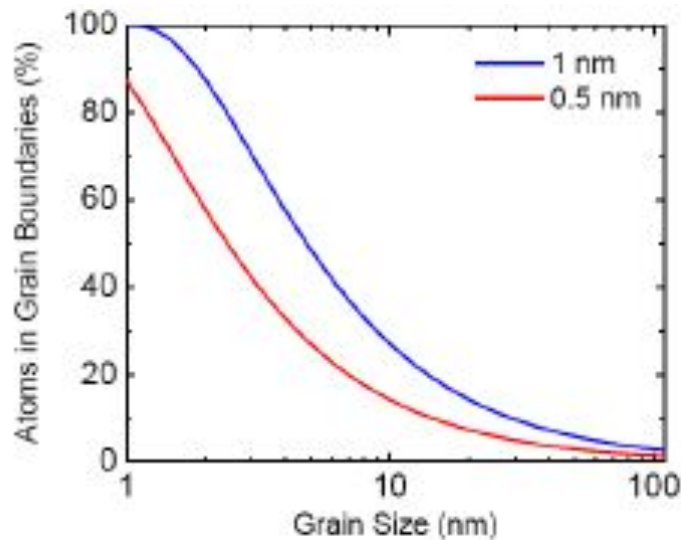
Уменьшение размера частиц может приводить к понижению температур фазовых превращений и к формированию иных кристаллических структур, отличных от структур массивных материалов.

2.3. Особые свойства границ зерен в наноструктурных поликристаллах и их влияние на скорость диффузии

В структуре поликристаллических материалов выделяют относительно слабо искаженные центральные части зерен и сильно искаженные зоны вдоль границ зерен шириной порядка 0,5 - 1 нанометра. Границы зерен:

- имеют предельно высокую плотность вакансий и дислокаций ;
- обладают высокой избыточной энергией;

При размере зерен меньше 50 нм доля атомов, принадлежавших границам зерен, резко возрастает.



В результате, резко (на два порядка) возрастают значения коэффициентов диффузии за счет диффузии по границам зерен.

2.4. Следствия совпадение размеров зерен в наноструктурных материалах с «характерными» размерами для различных физических явлений и свойств

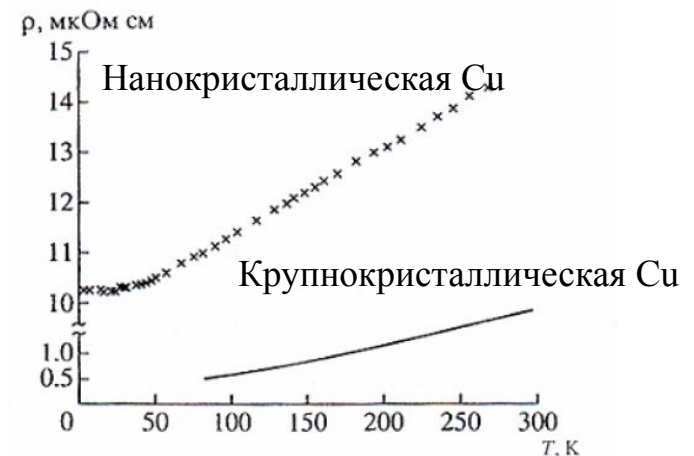
В металлах основными носителями электрического заряда и тепловой энергии являются свободные электроны. Поэтому электропроводность σ и теплопроводность χ оказываются пропорциональными длине свободного пробега λ обобществленных в металле электронов:

$$\sigma \sim \lambda, \quad \chi \sim \lambda$$

В крупнокристаллических материалах длину свободного пробега электронов ограничивает рассеяние электронов на фононах (тепловых колебаниях), дефектах кристаллической решетки, примесных атомах и, в меньшей степени, на границах зерен.

В наноструктурных материалах, когда размер зерен d становится меньше λ , длину свободного пробега электронов полностью определяет размер зерен. Это приводит к значительному падению электропроводности и теплопроводности металлов и к сильной зависимости этих величин от размера зерен (к размерному эффекту).

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



2.5. Химические свойства наночастиц

В большинстве методов синтеза получают **наночастицы в неравновесном метастабильном состоянии**, что позволяет осуществлять необычные и невозможные в равновесных условиях химические превращения

Наночастицы представляют собой системы, обладающие избыточной энергией и **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.

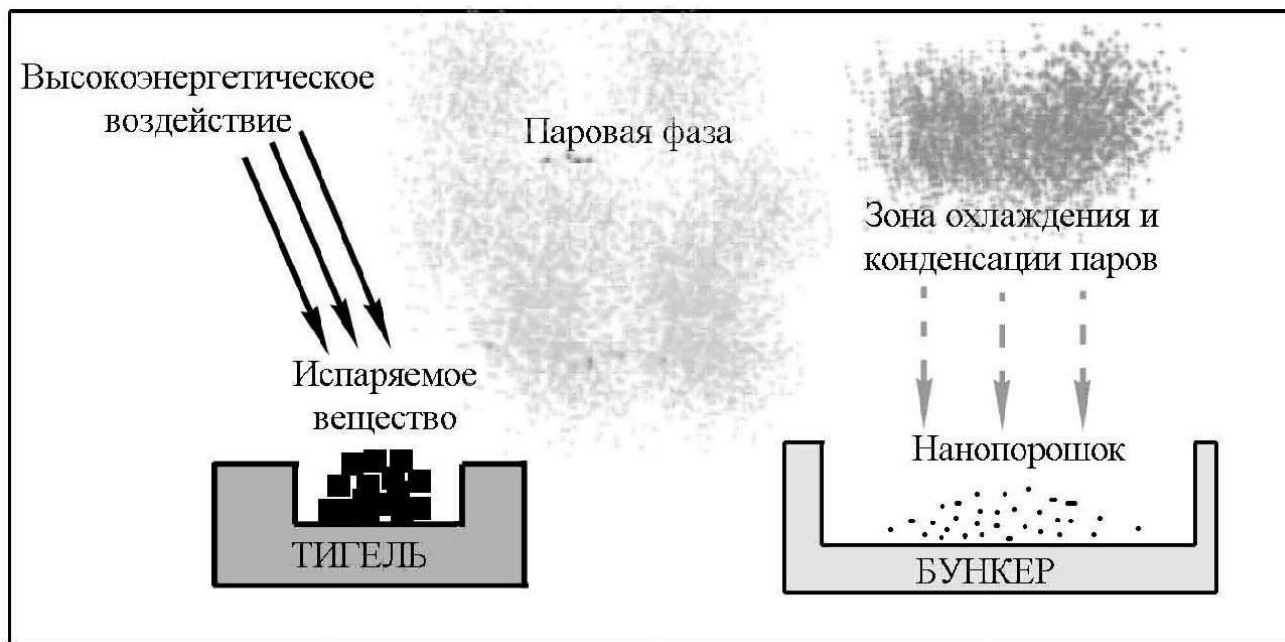
Большая кривизна поверхности наночастиц и изменение характера связи атомов на поверхности приводит к изменению их химических потенциалов. Вследствие этого возрастает **каталитическая и биокаталитическая способность** наночастиц .

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

2.6. Методы получения нанопорошков

Физические методы основаны на испарении металлов или оксидов с последующей их конденсацией в реакторе с контролируемой температурой и атмосферой (в присутствии инертного газа).

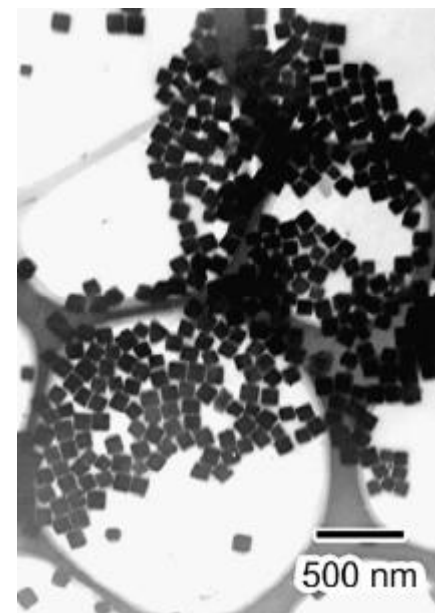
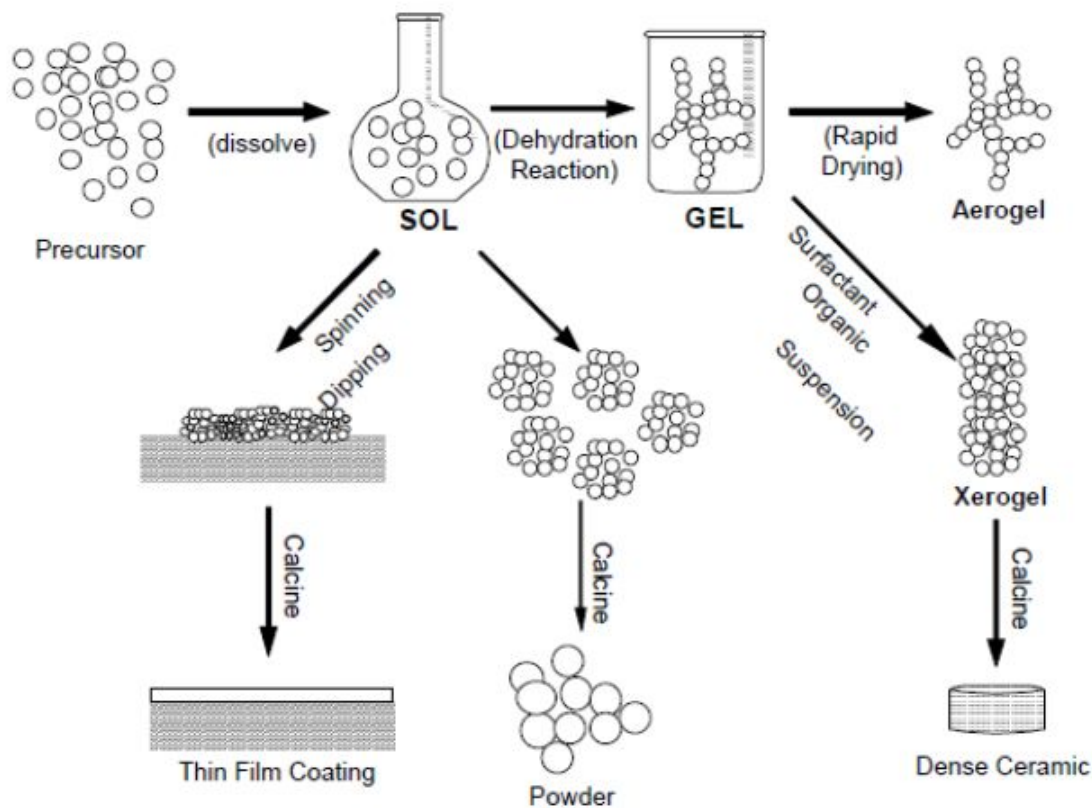
Схема получения нанопорошка методом термического испарения и конденсации материала из паровой фазы



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 переведении водного раствора различных металлов в коллоидное состояние с последующим отверждением. Этот способ применяется для получения нанопорошков железа и других металлов, оксидов металлов (керамики), новых гибридных органико-неорганических материалов.



AgCl aggregates

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

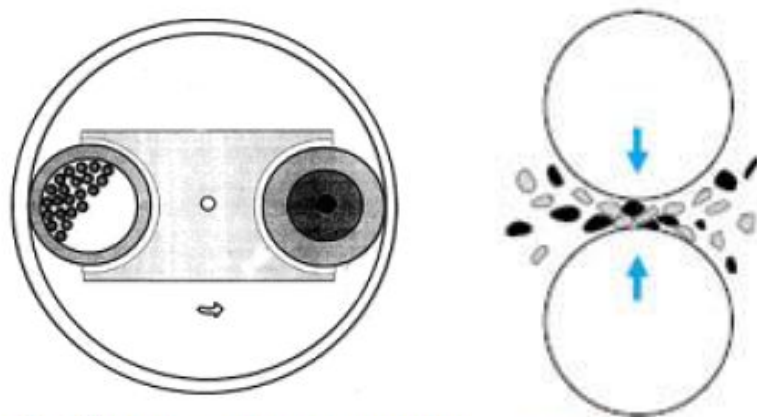


Рис. 2.10. Схема мельницы планетарного типа

Разновидностью механического измельчения является механосинтез (механическое легирование), когда в процессе измельчения происходит взаимодействие измельчаемых материалов с получением измельченного материала нового состава. Так получают нанопорошки легированных сплавов, интерметаллидов, силицидов, дисперсноупрочненных композитов с размером частиц 5...15 нм. Уникальным достоинством способа является то, что за счет взаимодиффузии в твердом состоянии возможно получение «сплавов» таких элементов, взаимная растворимость которых при использовании жидкофазных методов пренебрежимо мала.

2.7. Применение нанопорошков

Особенностью нанопорошков является то, что они представляют собой самостоятельную группу наноматериалов и в то же время являются исходным материалом для получения объемных (компактных) наноматериалов, в том числе твердых сплавов, керамических и композиционных материалов.

По сравнению с порошками традиционных размеров нанопорошки характеризуются рядом особенностей.

- ✓ Образование нанопорошков происходит в условиях, далеких от равновесия, по этому их частицы являются неравновесными, в них запасена избыточная энергия по сравнению с обычным крупнозернистым материалом.
- ✓ Нанопорошки отличаются существенно большими значениями удельной поверхности по сравнению с традиционными порошковыми массами. Под удельной поверхностью, важнейшей характеристикой любой дисперсной системы, понимают величину поверхности единицы массы или единицы объема порошкового материала. Обычно для порошков металлов, используемых в технологии порошковой металлургии, удельная поверхность редко превышает 1 м²/г. Для нанопорошков значения удельной поверхности составляют от 20...40 м²/г при диаметре 100 нм, до 110...120 м²/г при диаметре 10 нм. Значения удельной поверхности играют важную роль в определении технологических свойств порошка, выборе технологии и режимов получения компактных изделий.
- ✓ Для нанопорошков характерна высокая реакционная способность, именно поэтому нанопорошки часто применяют в качестве катализаторов.

Нанопорошки как самостоятельный материал имеют уже достаточно широкие области применения:

- **в качестве компонентов низкотемпературных высокопрочных припоев** для пайки в электронной промышленности;
- **при диффузионной сварке**; использование между свариваемыми деталями тонкой прослойки нанопорошков соответствующего состава позволяет сваривать разнородные материалы;
- **в качестве присадок к смазочным материалам** для узлов трения насосов и гидроагрегатов; присадок к моторным маслам для легкового и грузового автотранспорта;
- **как наноабразивы** (для сверхтонкой полировки);
- **в качестве катализаторов** в ряде химических производств;
- **как порошковые легирующие материалы** (наполнители полимеров, резин);
- **в качестве красящих и магнитных пигментов**;
- **в качестве сорбентов** для извлечения из воды токсичных металлов – урана, мышьяка, свинца, кадмия и т.д.;
- **в биотехнологиях** (биологически активные препараты), в медицине (для доставки лекарств и точечной терапии пораженных участков).

Раздел 3. Механические свойства объемных наноструктурных и УМЗ материалов

3.1. Механизмы упрочнения в металлических материалах

Пластическая деформация осуществляется скольжением дислокаций.

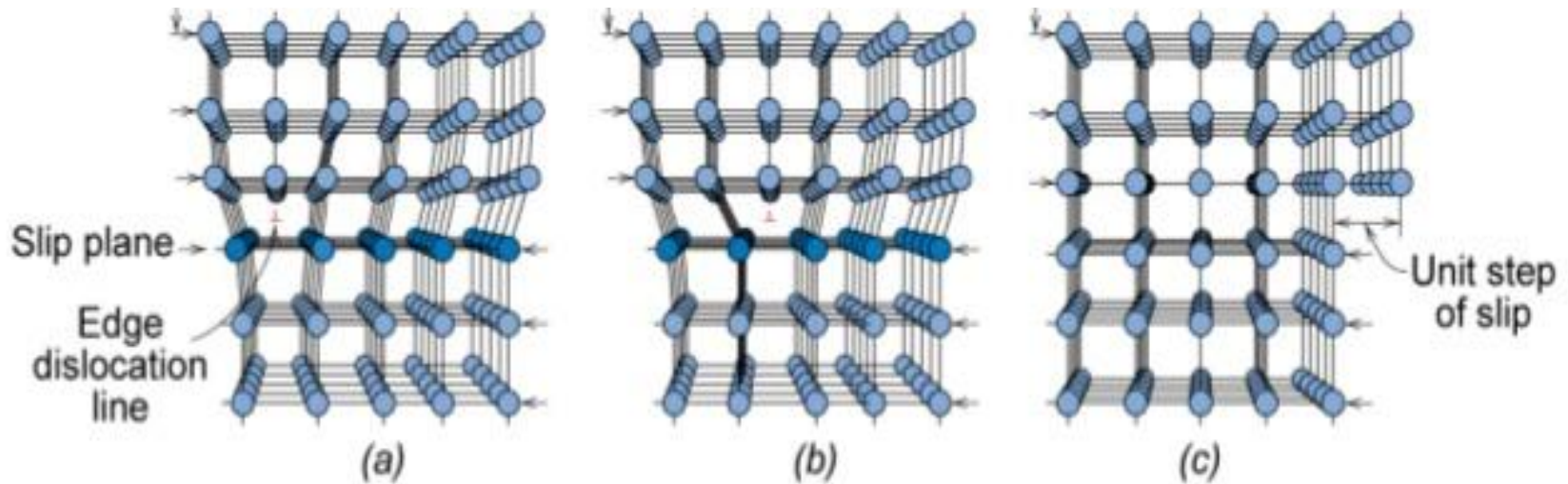
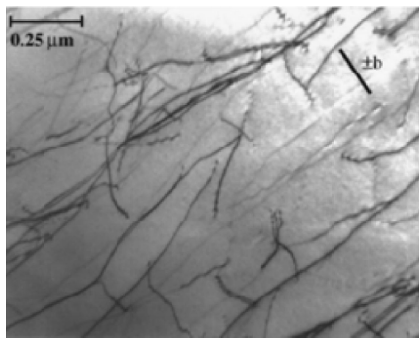
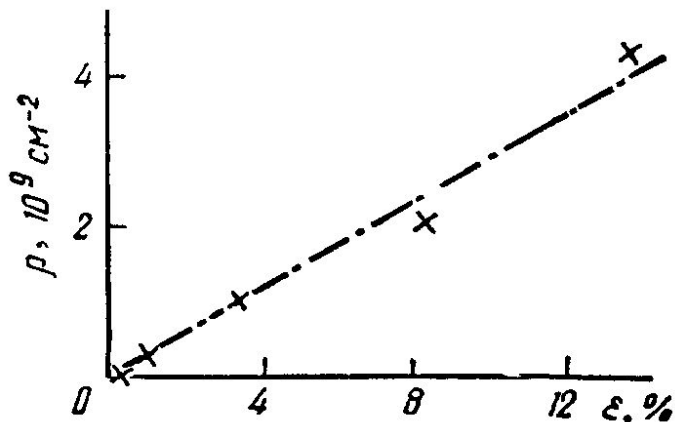


Рис. Перемещение краевой дислокации по плоскости скольжения. При выходе дислокации на поверхность кристалла образуется ступенька – результата пластической деформации

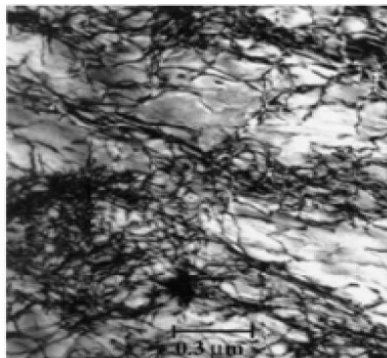
Повысить прочность (сопротивление деформации) - означает создать преграды для движущихся дислокаций. Существуют четыре основных механизма упрочнения.

Деформационное (дислокационное) упрочнение

В процессе пластической деформации плотность дислокаций ρ увеличивается. Дислокации приходят во взаимодействие и препятствуют движению друг друга. В результате, напряжения, необходимые для продолжения деформации, возрастают, т.е. происходит упрочнение материала (наклеп).



ε = 3%



ε = 50%

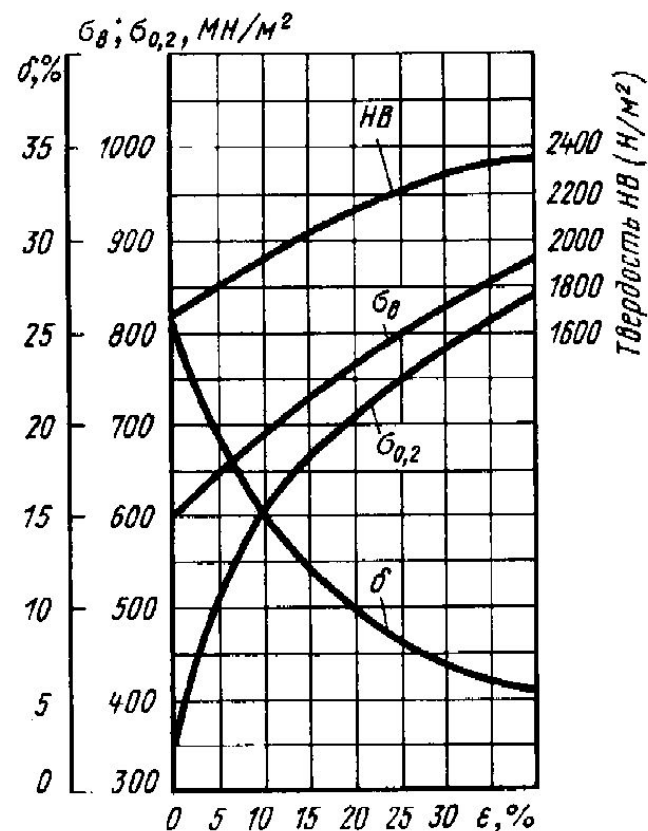
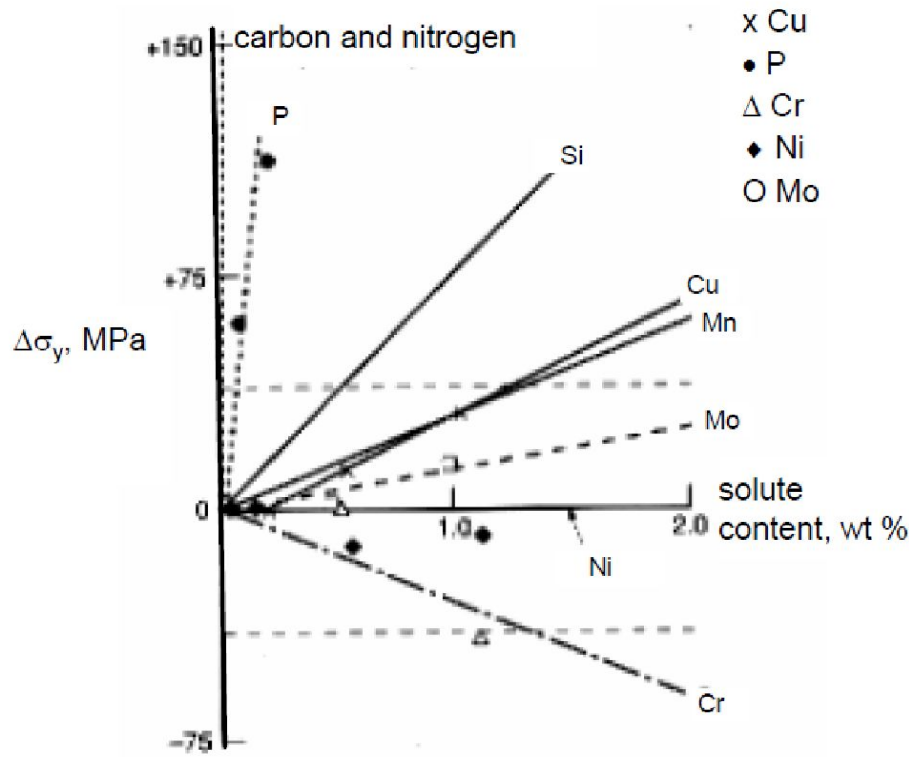


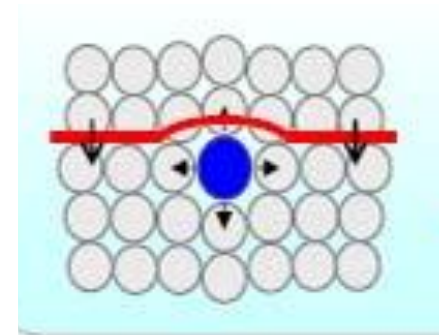
Рис. Изменение механических характеристик стали с ростом степени предварительной пластической деформации

Твердорастворное упрочнение

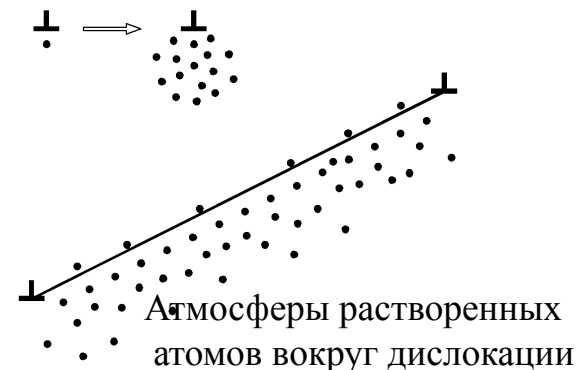
В твёрдых растворах около атомов растворённого элемента создаются области упругих напряжений. Эти напряжения препятствуют движению дислокаций, то есть вызывают упрочнение. Упрочнение тем больше, чем большие искажения решётки возникают вокруг атомов растворённого элемента и чем выше концентрация раствора. При сопоставимой концентрации упрочнение в твёрдых растворах внедрения намного выше, чем в растворах замещения.



Вклад твердорастворного упрочнения в предел текучести феррита



Упругие искажения вокруг растворенного атома

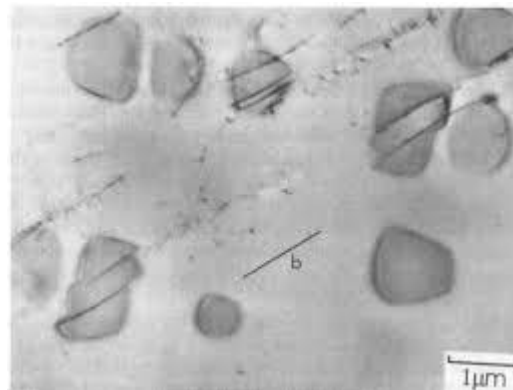
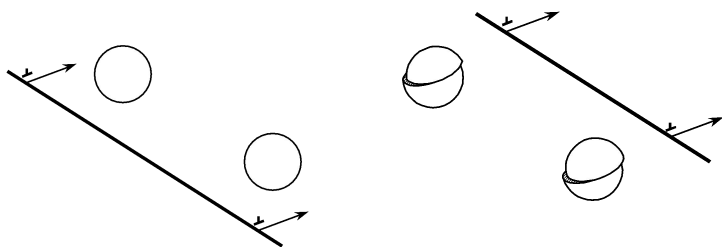


Атмосферы растворенных атомов вокруг дислокации

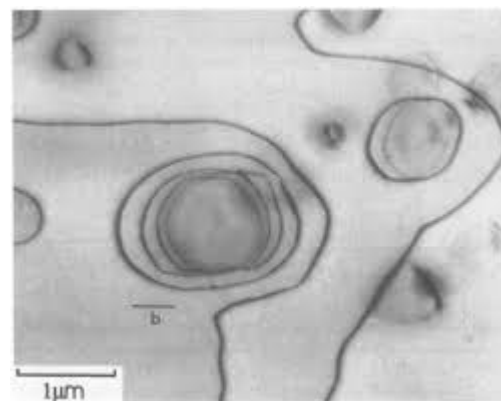
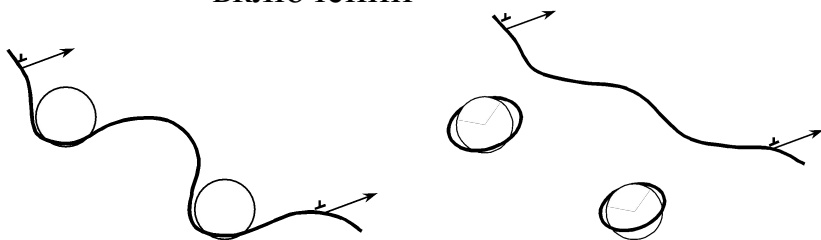
Дисперсионное упрочнение

Значительное повышение прочностных характеристик может быть обеспечено при наличии в структуре сплава дисперсных частиц. Дислокациям при движении приходится огибать или перерезать эти частицы, что и вызывает эффект упрочнения. Высокие значения прочности достигаются тогда, когда частицы равномерно распределены по объёму металла и расстояние между ними невелико.

Перерезание дислокацией
включений:



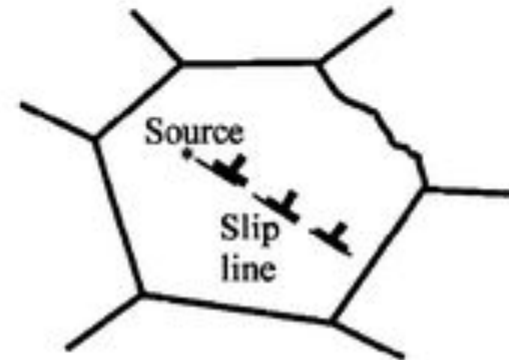
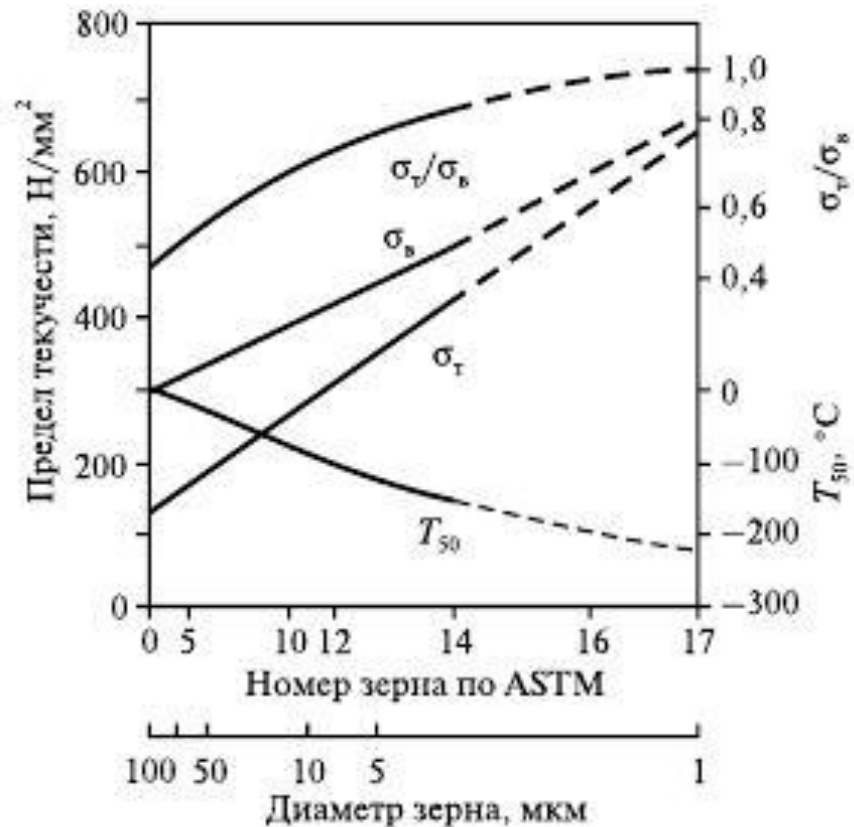
Огибание дислокацией
включений



Зернограничное упрочнение

Границы зёрен непроницаемы для дислокаций, что затрудняет передачу сдвига из зерна в зерно. Поэтому уменьшение размера зерна приводит к росту прочностных характеристик. Зависимость предела текучести $\sigma_{0,2}$ от размера зерна d описывается формулой Холла – Петча:

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



Измельчение зерна единственный механизм упрочнения, который наряду с повышением прочности увеличивает вязкость и снижает порог хладноломкости.

Все прочие механизмы упрочнения снижают вязкость.

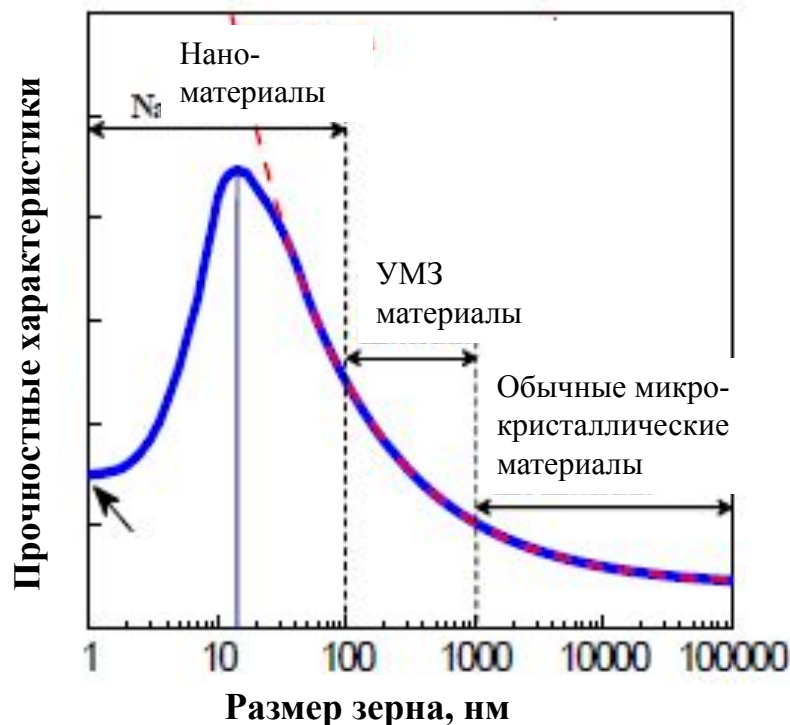
Зависимость механических свойств от размера зерна феррита

3.2 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).

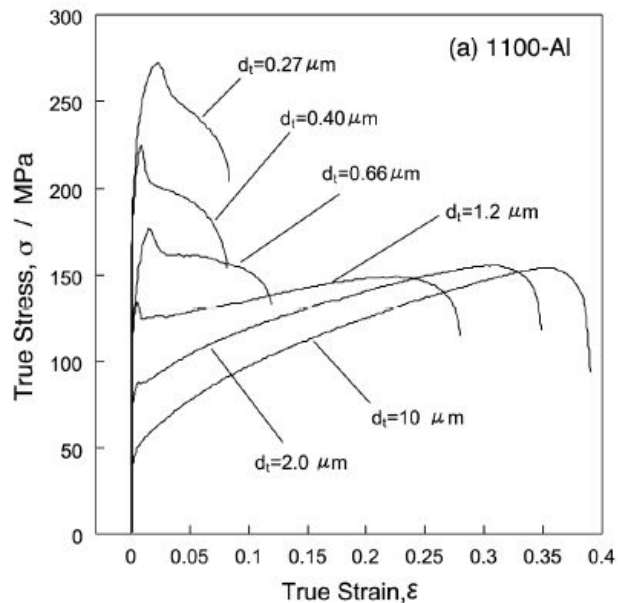


Зависимость прочностных характеристик от размера зерен поликристаллов

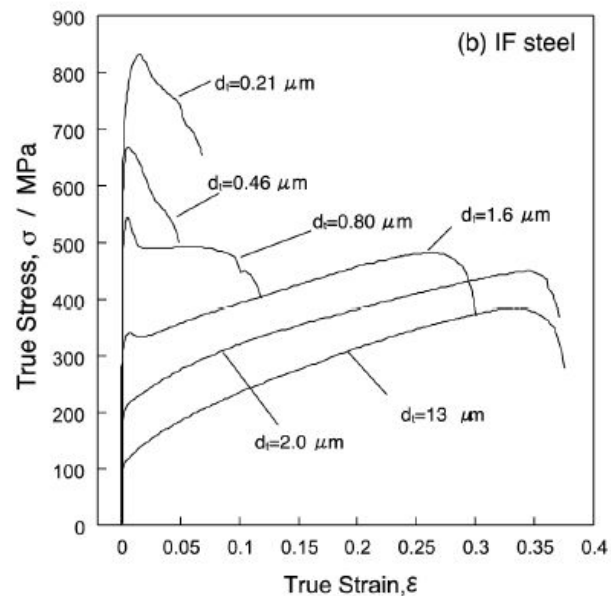
Важно отметить очень быстрый рост прочностных характеристик при уменьшении размера зерен ниже 1 мкм, обеспечивающий 2-4 кратное увеличение предела текучести по сравнению с крупнокристаллическими материалами.

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 зернограницных областей с нерегулярной структурой.

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

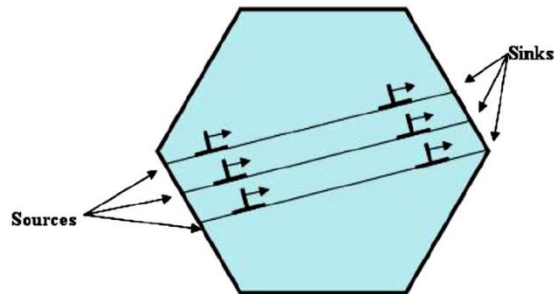
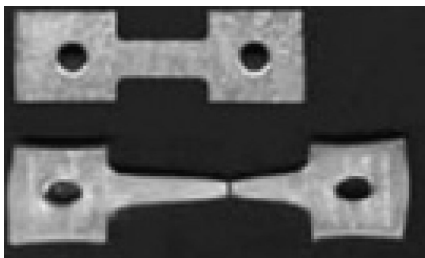


Диаграммы растяжения алюминия с различным размером зерен



Диаграммы растяжения железа с различным размером зерен

Причина низкой пластичности наноструктурных материалов. Дислокации пересекают мелкие зерна без взаимодействия друг с другом, т.е. деформационное упрочнение отсутствует. В испытаниях на растяжение отсутствие деформационного упрочнения способствует локализации деформации в области «шейки» и раннему разрушению образцов.



Для повышения пластичности требуется задействовать другие механизмы упрочнения, препятствующие локализации деформации в шейке

3.3. Высокая износостойкость и усталостная прочность УМЗ и наноструктурных материалов

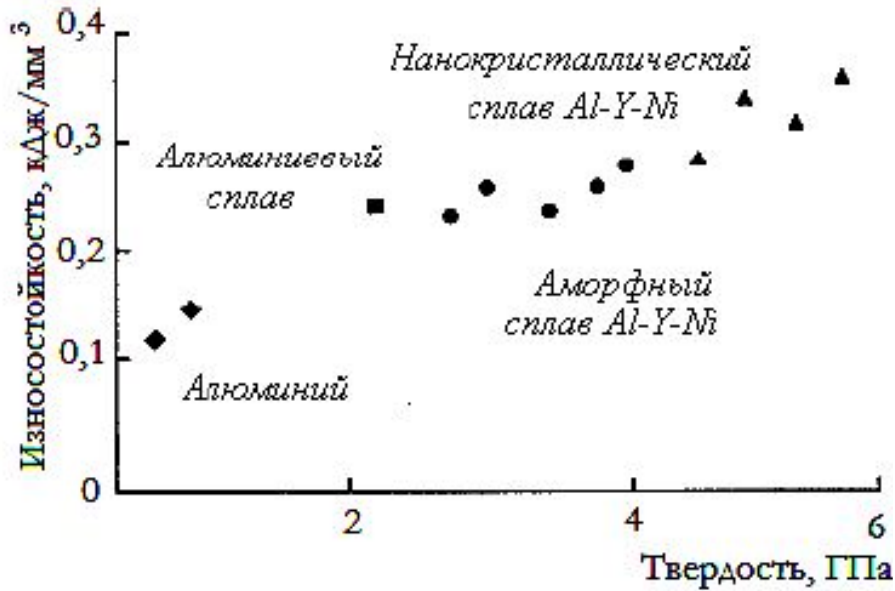
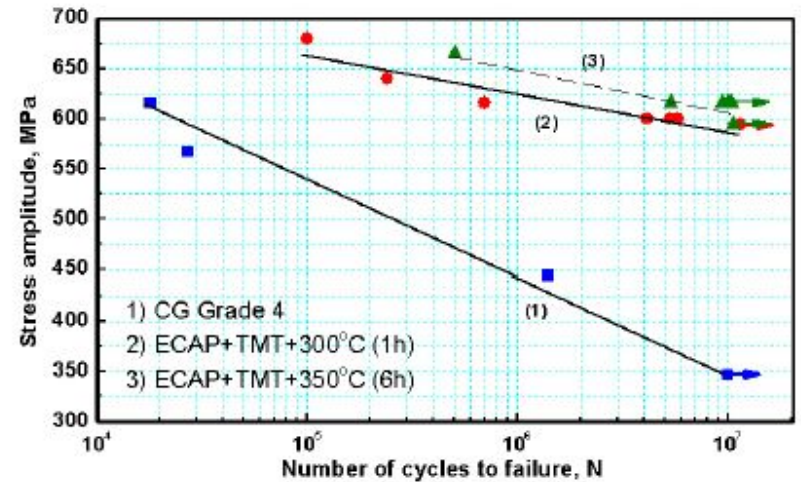


Рис. Повышение износостойкости алюминиевых сплавов при переходе к нанокристаллическому состоянию



- (1) – после стандартной теплой прокатки;
- (2) – после РКУП и механотермической обработки;
- (3) – после РКУП, механотермической обработки и отжига при 350°C, 6ч.

Рис. Повышение усталостной прочности титана при переходе к нанокристаллическому состоянию

3.4. Высокая вязкость УМЗ и наноструктурных ОЦК металлов

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

$$T_{хл} = T_0 - \frac{K}{\sqrt{d}}$$

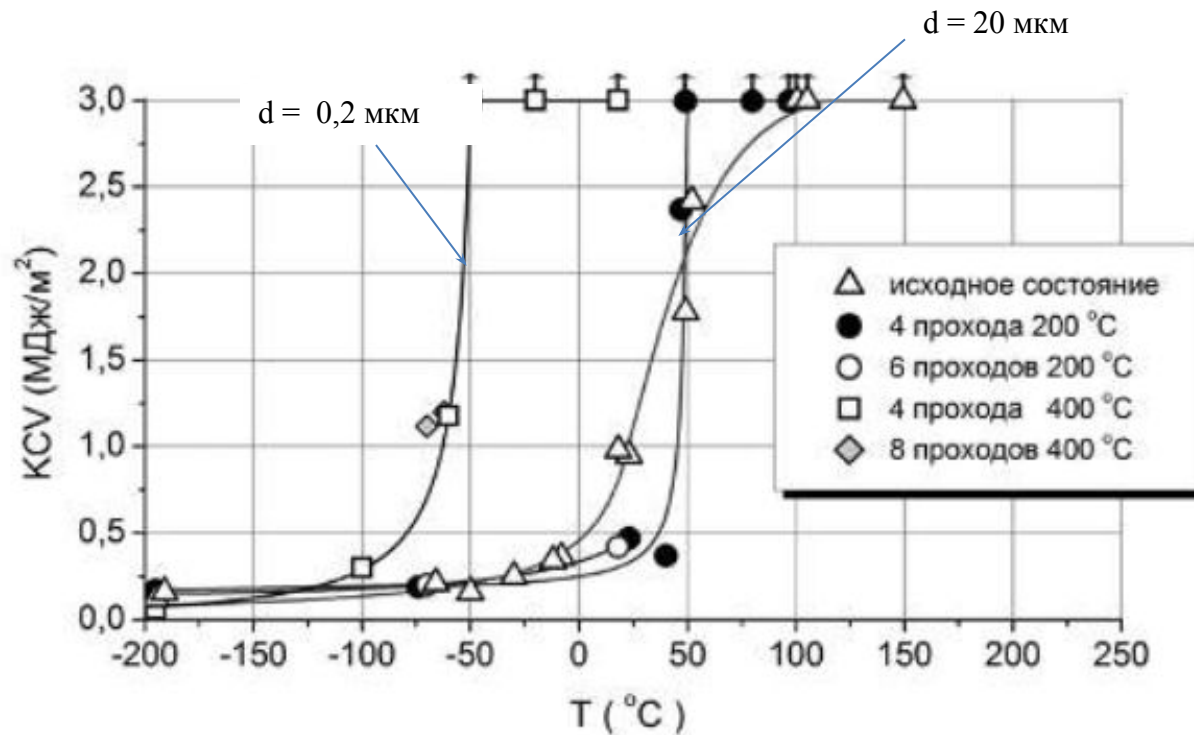
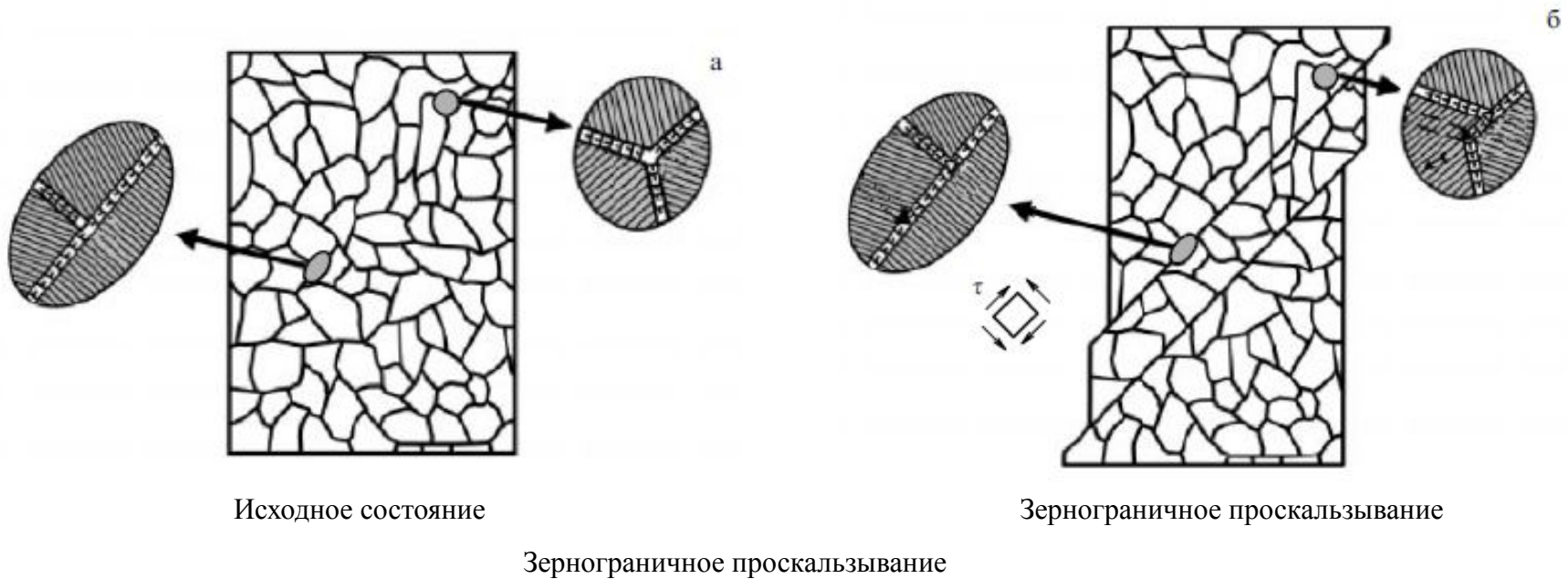


Рис. Ударная вязкость стали 10 в зависимости от числа проходов РКУП, измельчающих зерна до субмикронного уровня

3.5. Зернограничное проскальзывание и высокотемпературная 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.). Следствием зернограничного скольжения является сверхпластичность – способность материала деформироваться в условиях растяжения на сотни процентов.

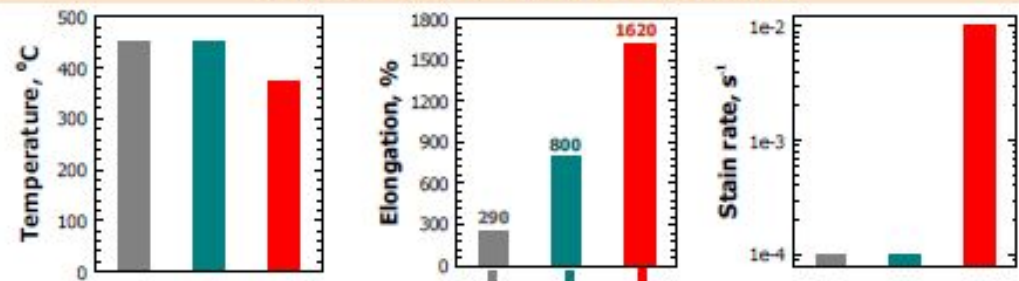


В УМЗ материалах зернограничное скольжение облегчается. Поэтому многие УМЗ материалы проявляют сверхпластичность при и более низких температурах и более высоких скоростях деформации, чем обычные мелкокристаллические сплавы тех же составов.

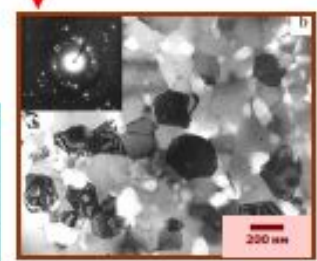
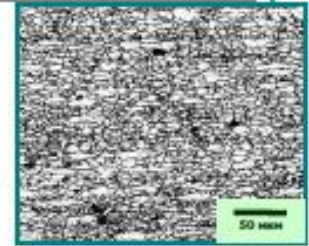
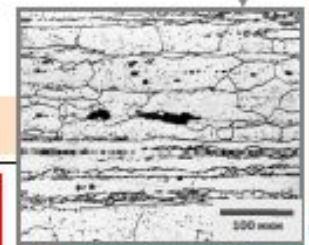
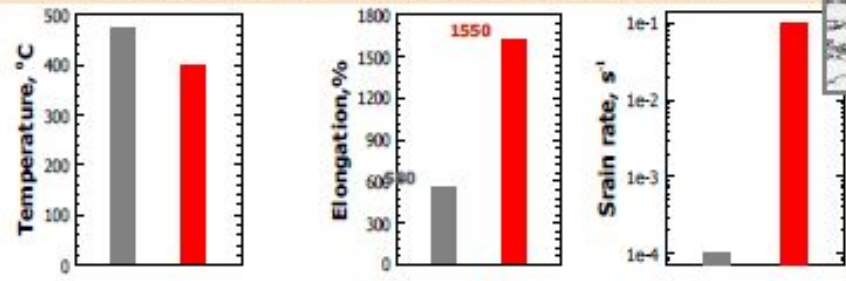
Низкотемпературная и высокоскоростная сверхпластичность наноструктурных алюминиевых сплавов



Сплав 1420 (Al-5.5Mg-2.1Li-0.11Zr)



Сплав 1421 (Al-5.2Mg-2.1Li-0.11Zr-0.2Sc)



После традиционной обработки
 После обработки ИПД

В состоянии поставки
 После традиционной обработки
 После обработки ИПД

Раздел 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.

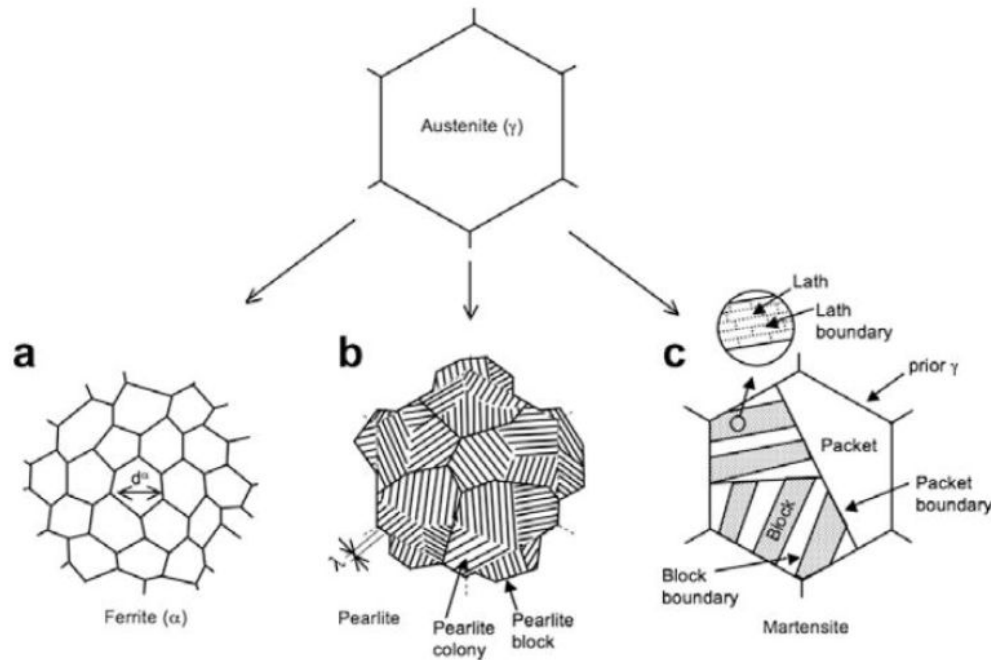


Рис. Связь размера аустенитного зерна и дисперсности продуктов распада аустенита

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).

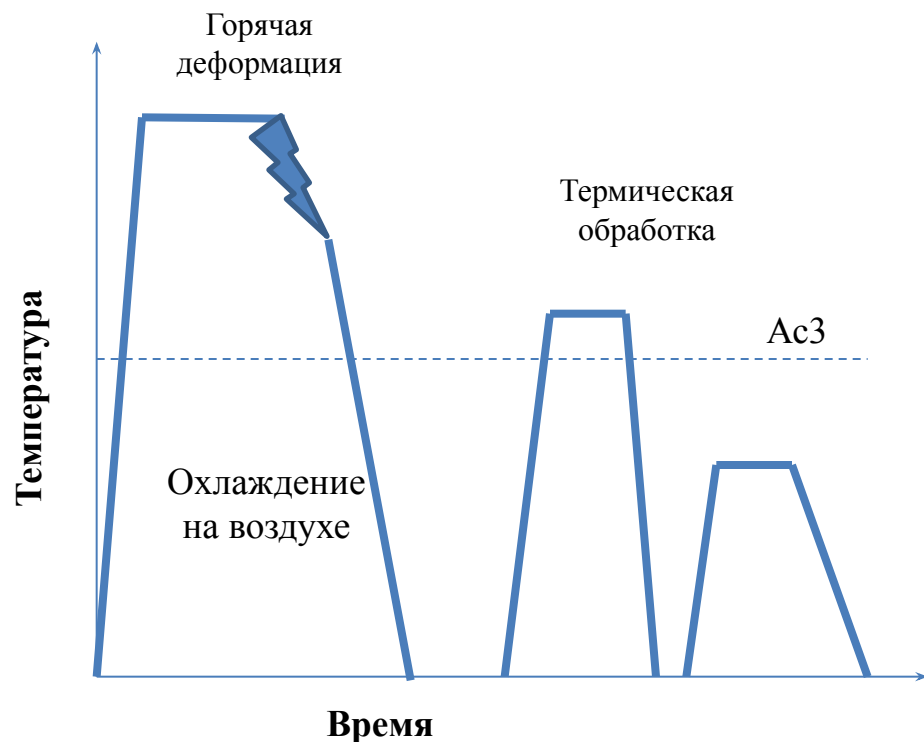


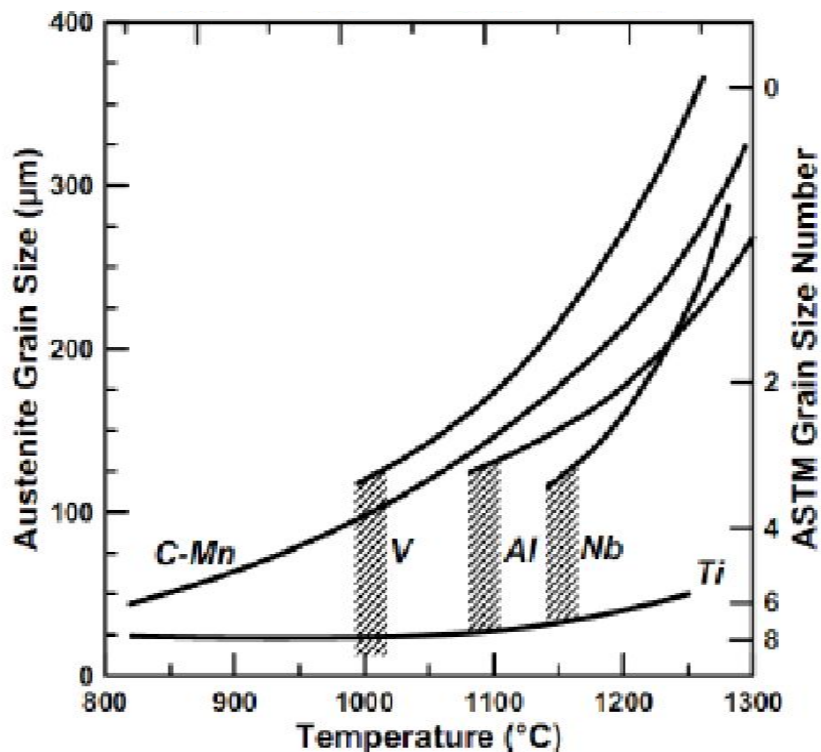
Рис. Схема традиционного технологического процесса, включающего горячую деформацию и последующую термическую обработки изделий

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 ($A_{c3} + (30-50^{\circ}C)$) и время аустенитизации.

Понизить склонность к росту аустенитных зерен можно целенаправленным легированием стали.

Для обеспечения наиболее мелкого зерна в сталь вводят микродобавки карбидообразующих или нитридообразующих элементов (V, Nb, Ti, Al). Дисперсные выделения карбидов (NbC, TiC), нитридов (VN, AlN, NbN, TiN), или карбонитридов эффективно тормозят рост зерен аустенита.



Однако с ростом температуры аустенитизации частицы выделений укрупняются, их концентрация падает, и при некоторой температуре происходит их полное растворение в аустените. С этого момента начинается интенсивный рост зерен.

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).

Рис. Зависимость размера аустенитных зерен от температуры нагрева сталей:

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

Резюме

Для обеспечения мелкого зерна аустенита ограничивают температуру аустенитизации ($A_{c3} + (30-50^\circ\text{C})$) и время аустенитизации.

Легирующие элементы, растворенные в аустените, тормозят рост аустенитных зерен. Тормозящий эффект от растворенных атомов пропорционален разности атомных радиусов железа и легирующего элемента. Однако зерно аустенита и в этих условиях вырастает до 45 -60 мкм. Соответственно размер ферритного зерна будет в 3-4 раза меньше: 15- 20 мкм.

Для обеспечения более мелкого зерна в сталь вводят микродобавки карбидообразующих или нитридообразующих элементов (V, Nb, Ti, Al). Дисперсные выделения карбидов (NbC, TiC), нитридов (VN, AlN, NbN, TiN), или карбонитридов эффективно тормозят рост зерен аустенита.

Однако с ростом температуры аустенитизации частицы выделений укрупняются, их концентрация падает, и при некоторой температуре происходит их полное растворение в аустените. С этого момента начинается интенсивный рост зерен.

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).

4.2. Формирование мелкозернистой структуры в процессе контролируемой прокатки

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).

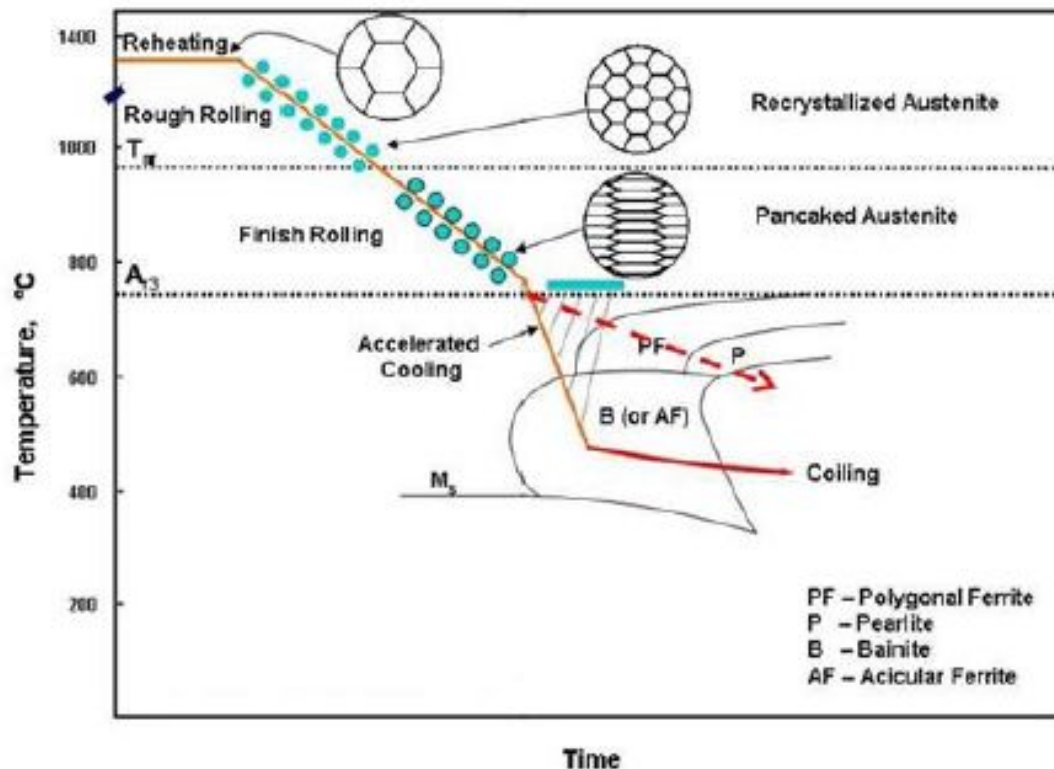


Рис. Схема проведения контролируемой прокатки с ускоренным охлаждением

T_m – 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 междеформационных паузах успевают пройти статическая рекристаллизация деформированного аустенита. В результате многократных процессов рекристаллизации исходное зерно аустенита после черновой прокатки измельчается до размеров порядка 20 - 50 мкм.

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

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

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.

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

Раздел 5. Специальные методы получения объемных наноструктурных материалов

5.1. 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*

5.2. 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).

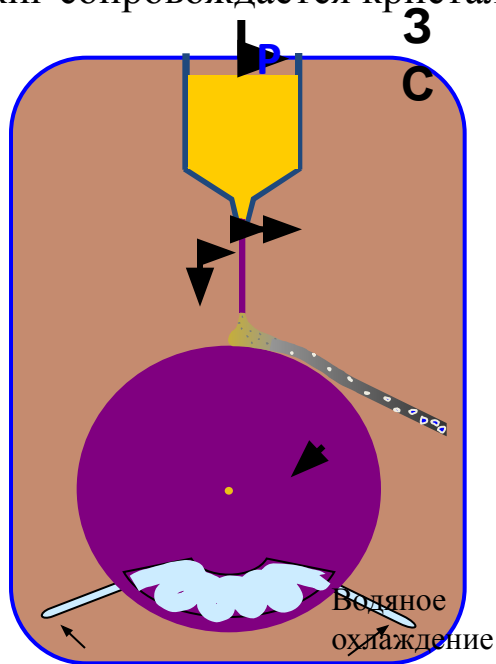


Рис. 3.1. Схема установки спиннингования

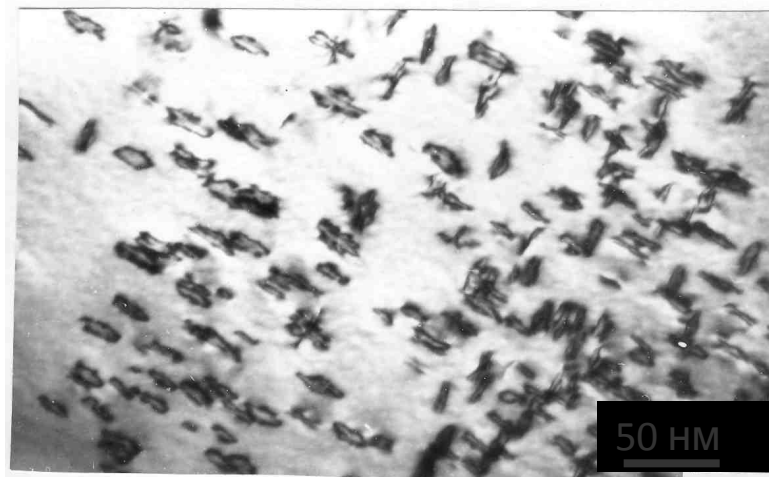


Рис. 3.2. Структура после отжига аморфной ленты. Светлые участки – аморфная матрица. Темные участки – нанокристаллические области

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

Спинингование используется также для получения 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 ($\sigma_v = 1,2$ ГПа), что обусловлено наличием практически бездефектных наночастиц алюминия

5.3. Методы интенсивной пластической деформацией (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).

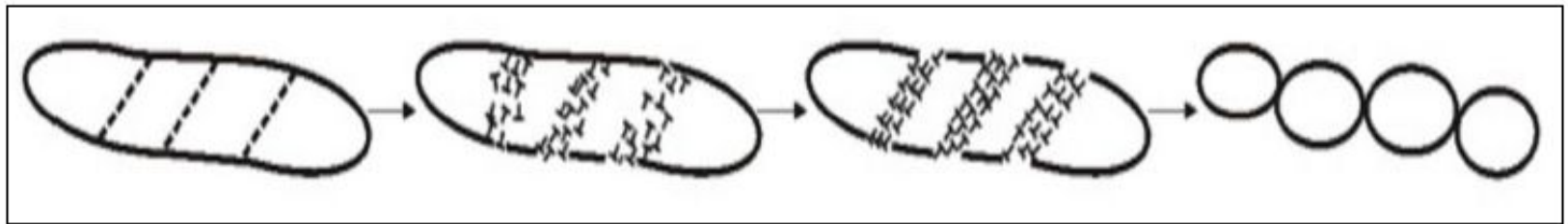
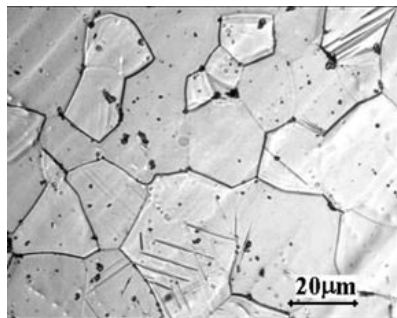
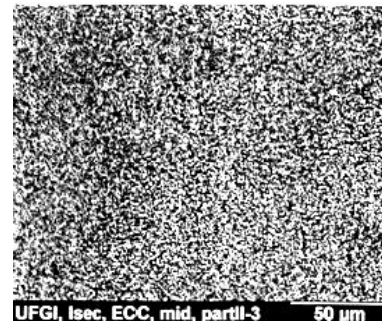


Рис. 3.3. Схема разбиения исходных зерен на субзерна и трансформации малоугловых границ в большеугловые в процессе ИПД



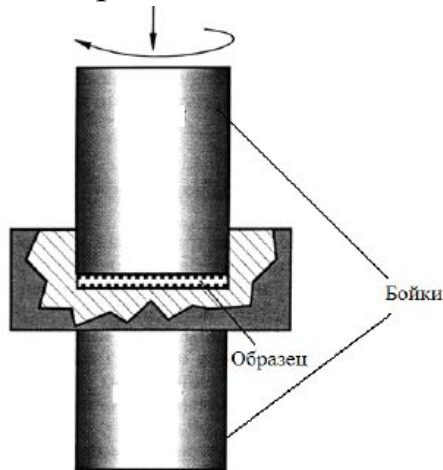
Исходное состояние



После ИПД

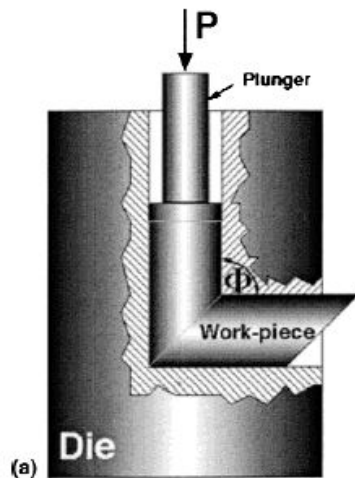
Кручение под давлением

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.

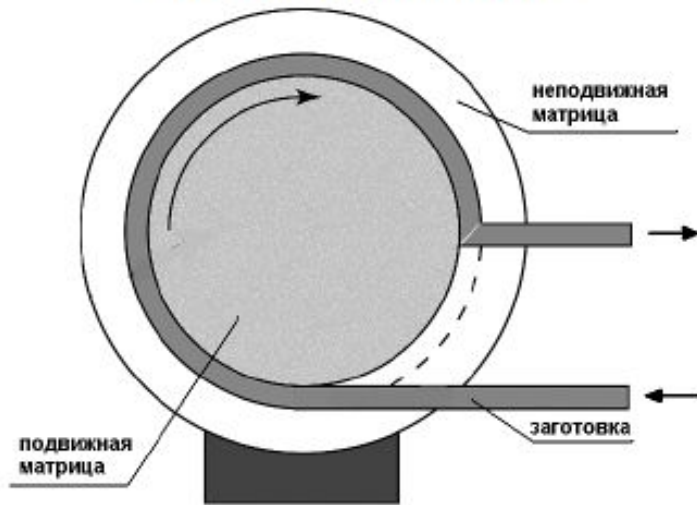
В результате ИПД размер заготовок не изменяется.

Получаемый размер зерен 100-400 нм



РКУП-Конформ

Всесторонняя ковка

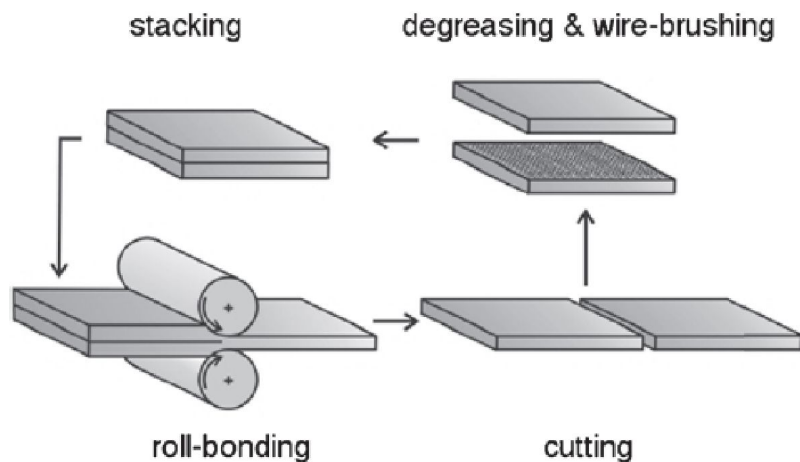


Используется для получения прутков длиной до 3 м.

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

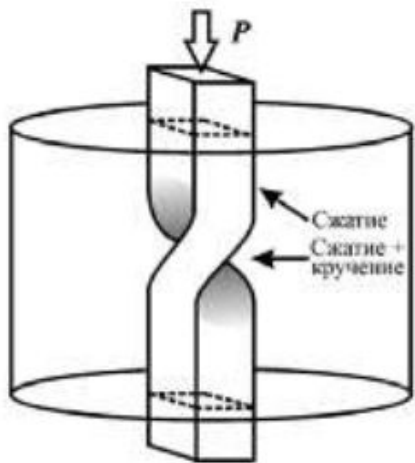


Аккумулятивная прокатка

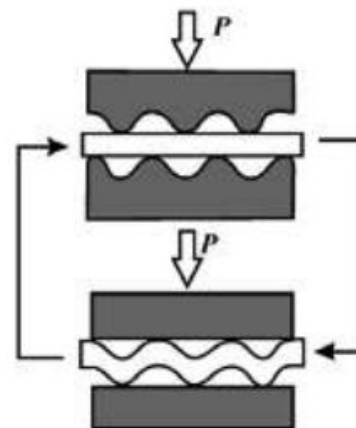


Прокатанный лист разрезают пополам, складывают половины в «сэндвич» и вновь подвергают прокатке. В процессе прокатки листы свариваются., их вновь разрезают, собирают «сэндвич» и вновь прокатывают. Такая схема прокатки позволяет обеспечить при прокатке большую величину пластической деформации, однако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

Экструзия через фильеру с винтовым сечением



Многократное гофрирование-распрямление



Выводы по теме 5.

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.

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

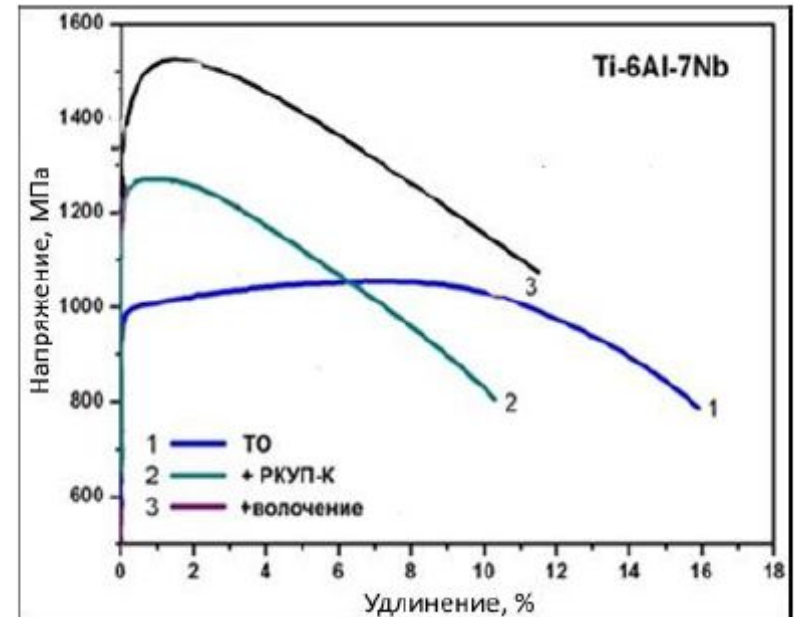
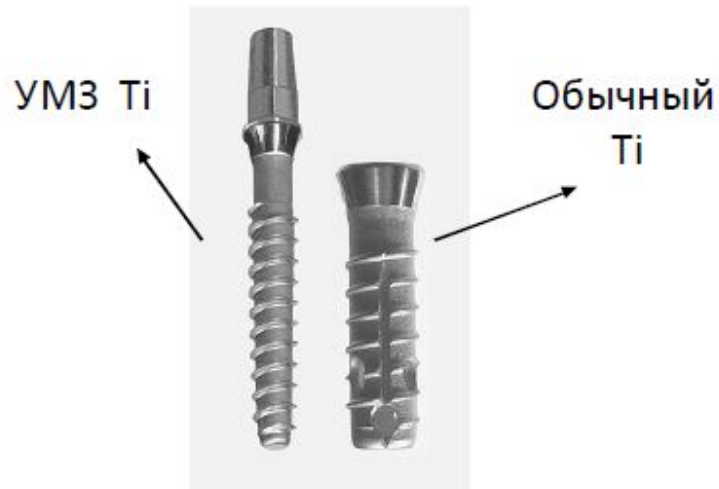


Изготовление методом сверхпластической формовки топливных баков из титанового сплава Ti-6Al-4V для спутников и ракет на фирме FormTech (Германия)

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 6. Новые методы получения УМЗ структур (без привлечения ИПД)

6.1 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.). 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.).

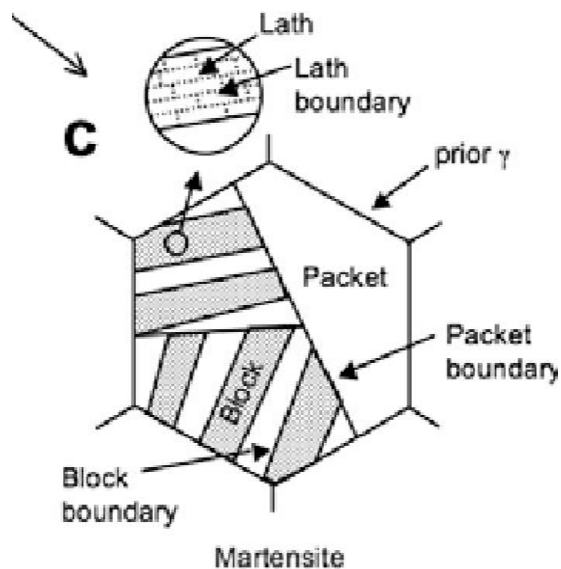


Рис. Фрагментированное строение реечного мартенсита

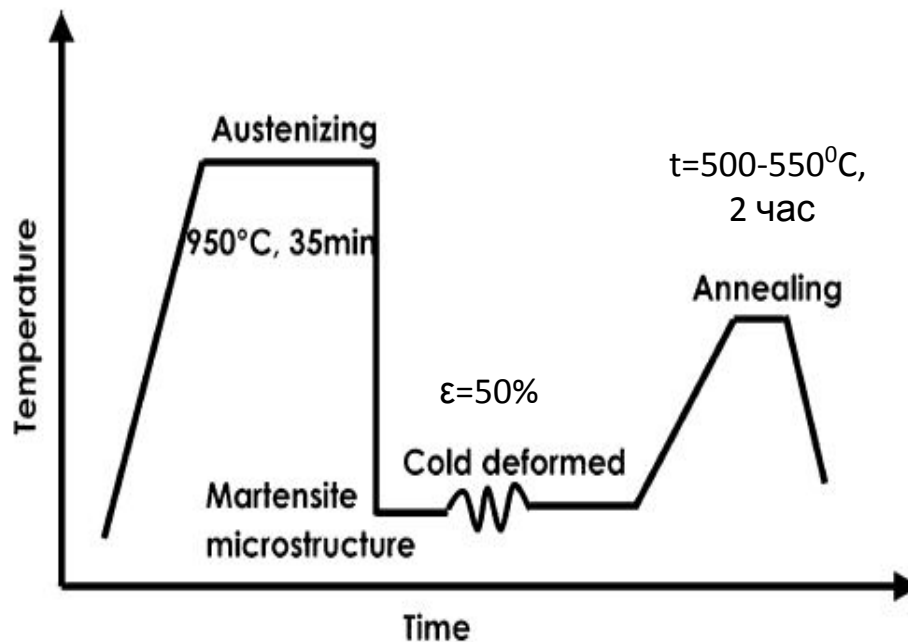


Рис. Схема термомеханического процесса

В процессе отжига происходит распад мартенсита и рекристаллизация деформированной структуры с образованием УМЗ феррита и наноразмерных выделений цементита (рис). 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.).

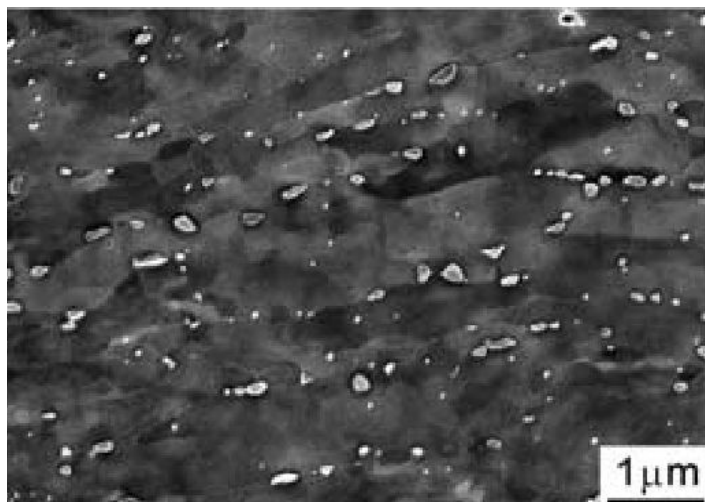


Рис. Ферритные зерна с $d=100-200$ нм и карбидные нановключения

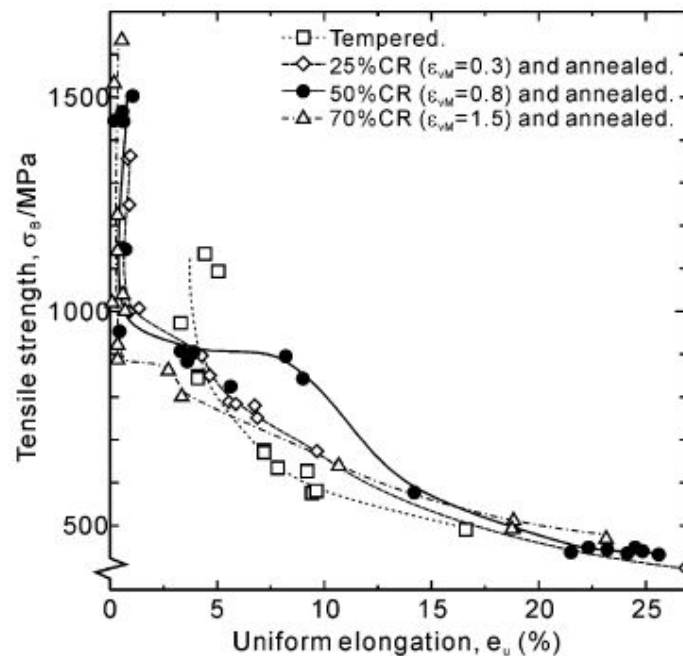


Рис. Предел прочности, получаемый при заданной величине однородного удлинения

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

6.2. 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%

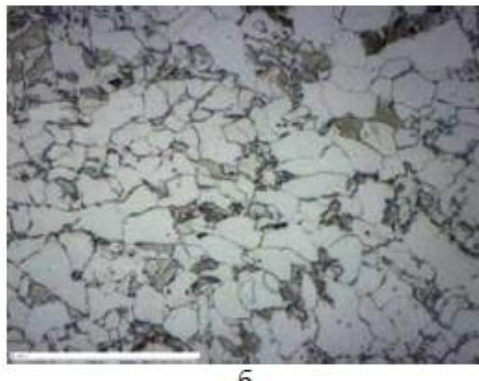


Рис. 5.9. Исходная феррито-перлитная структура

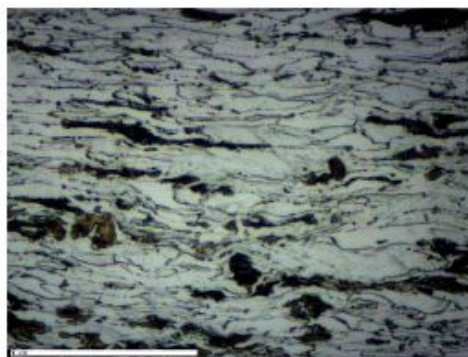


Рис. 5.10. Феррито-цементитная структура после холодной прокатки



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)

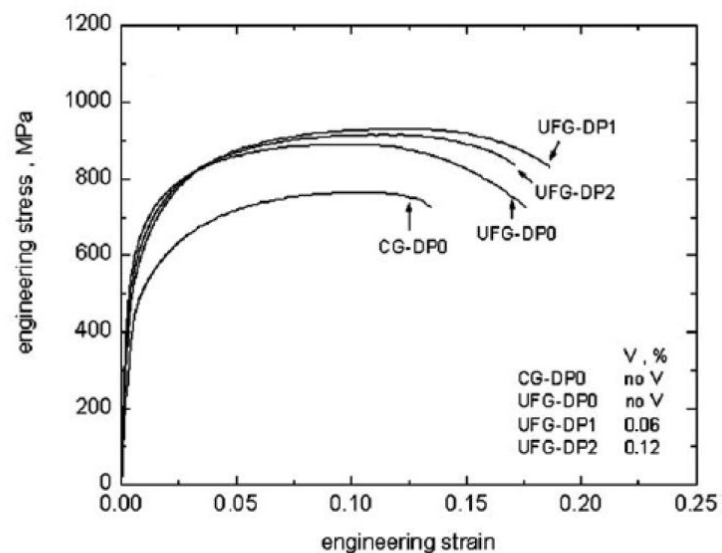


Рис. 5.12. Диаграмма деформации растяжением ДФМС: GG-крупнокристаллическая сталь; UFG-УМЗ сталь

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).

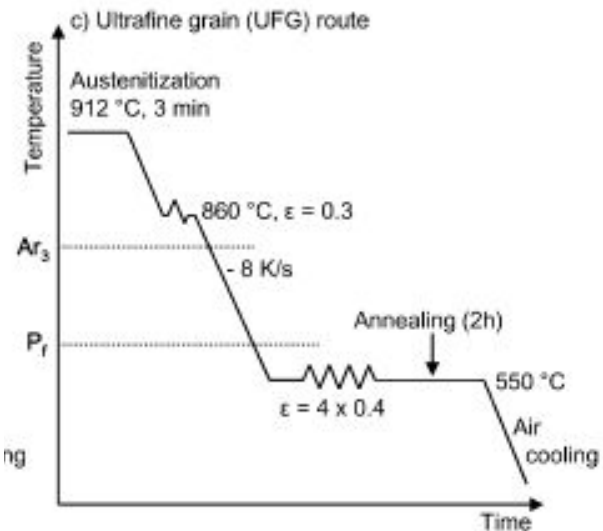


Рис. 5.13. Схема термомеханического процесса перед закалкой из межкритического интервала

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.

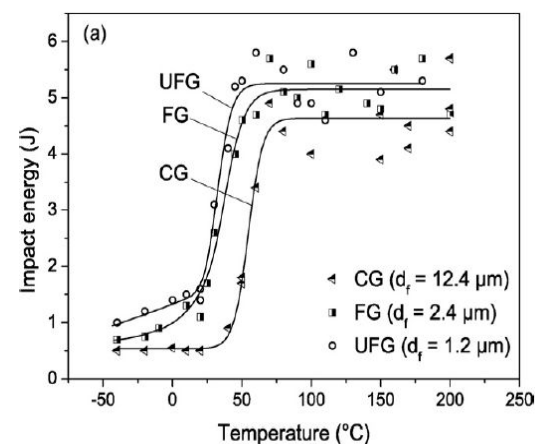
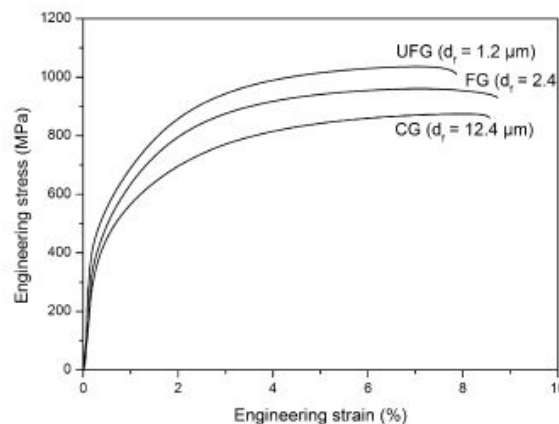


Рис. 5.14. Диаграмма деформации растяжением ДФМС (а) и серийные кривые (б) GG-крупнокристаллическая сталь; UFG-УМЗ сталь

6.3. 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).

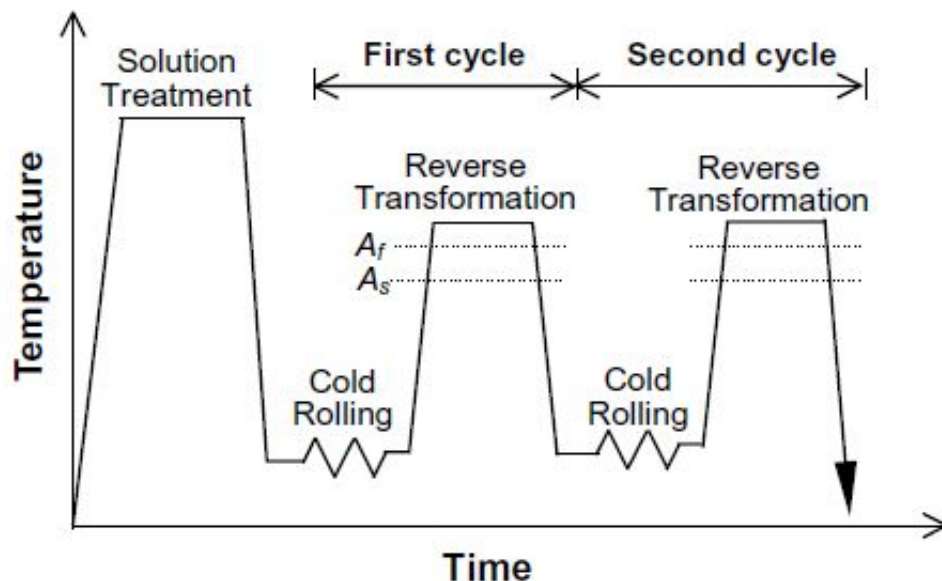


Рис. 5.15. Схема термомеханического процесса

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

Первая деформация: 75% обжатия

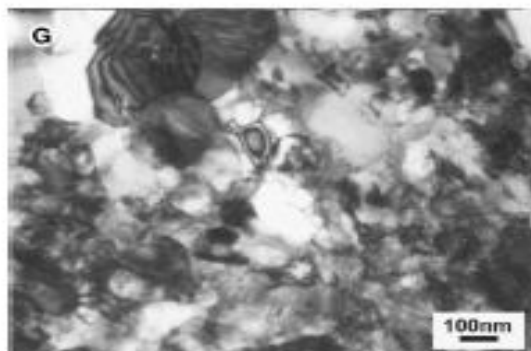
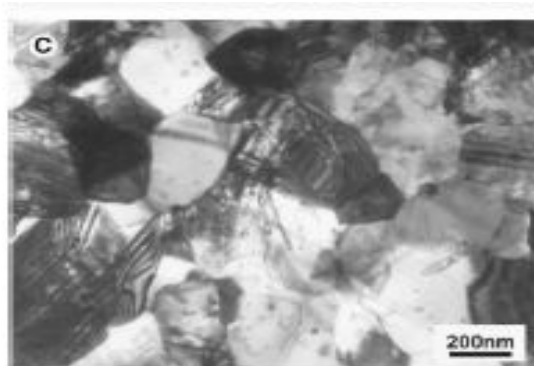
Вторая деформация: 50% обжатия

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).

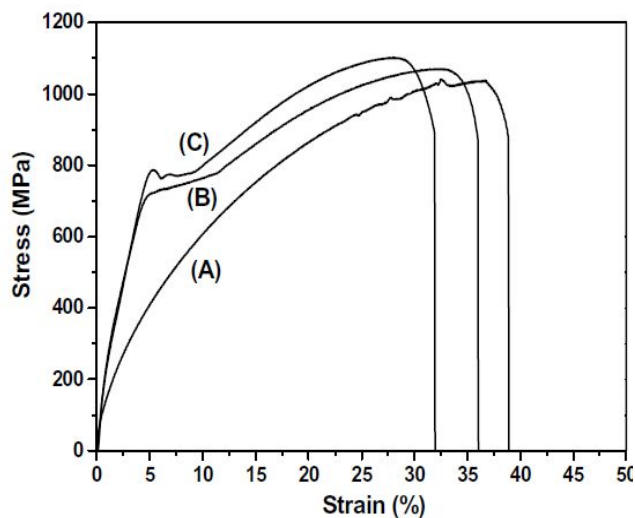


Рис. 5.17. Диаграммы растяжения: (А) после аустенитизации; (В) после первого отжига; (С) после второго отжига

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 6

1. Деформация продуктов превращения аустенита –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 теплой 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 удается получить наноструктурный аустенит с размером зерен 100-200 нм.