УДК 532.6 + 541.18 + 620.18 + 620.22 + 669.018 + 533 Ф802

НАНОМАТЕРИАЛЫ В ЭКСТРЕМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ

(поступила в редакцию24.10.2015, принята в печать – 19.11.2015)

Р.А.Андриевский

Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия

В обзоре кратко анализируется состояние результатов недавних исследований консолидированных наноматериалов в экстремальных условиях, особенно под действием комбинированных воздействий типа коррозионного растрескивания под напряжением, совместного влияния облучения и нагрева и т.д. Особое внимание уделено характеристике наноструктур, способных сохранять свои свойства в экстремальных условиях. В этом отношении наиболее перспективными кажутся двойниковые и градиентные наноструктуры. Отмечены малоизученные проблемы.

Ключевые слова: консолидированные наноматериалы, температурная стабильность, влияние облучения, деформационная стабильность, коррозионные свойства, малоугловые границы, двойниковая структура, градиентная структура.

NANOMATERIALS IN EXTREME ENVIRONMENTS

R.A. Andrievski

Institute of Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, Russia

The present review briefly examines results of the latest research of nanomaterials behavior under extreme conditions, especially in the case of combined effects of stress corrosion cracking, joint effect of temperature and irradiation, etc. Particular attention is paid to the characterization of nanostructures able to maintain their properties under extreme conditions. Twinned and gradient structures seem to be particularly promising for usage under extreme conditions. Lesser known problems are noted.

Keywords: consolidated nanomaterials, temperature stability, irradiation effect, deformation stability, corrosion properties, low-angle boundaries, twinned/gradient structure.

Введение

По предложению главного редактора нашего журнала С.Т. Милейко, 80-летний юбилей которого отмечается, несколько лет тому назад в 2009 г. была опубликована статья о возможностях использования наноматериалов в экстремальных условиях [1]. Небезынтересно отметить, что аналогичная публикация в авторитетном американском журнале появилась лишь год спустя [2]. С тех пор появилось немало данных, свидетельствующих о стабильности наноматериалов при высоких температурах, а также в условиях облучения, деформационных нагрузок и коррозионных сред, включая не только экспериментальное изучение, но и разнообразные теоретические, а также модельные подходы (см., например, [3-6]). Важно также, что, вопервых, расширились исследования поведения наноматериалов при сложных комбинированных воздействиях типа коррозионного растрескивания под напряжением и др. С другой стороны, во-вторых, больше внимания уделяется разработке наноструктур, толерантных по отношению к разнообразным нагрузкам и могущих сохранять высокие физико-механические и другие свойства в экстремальных условиях. Анализу двух последних упомянутых направлений будет посвящен настоящий небольшой обзор.

Поведение наноматерилов в условиях комбинированных воздействий

Исследование такой комплексной технической характеристики, как коррозионное растрескивание под напряжением, было предпринято в работе [7] на примере сплава Zr–2.5 мас.% Nb, широко применяемого в атомной технике. В качестве коррозионной среды использовался 1%-ный раствор йода в метаноле; уровень напряжений составлял 0.8 от предела текучести, температура испытаний была комнатной, а их длительность составляла 50 ч. Ультрамелкозернистая структура образцов (партия I – длина зерен 200–700 нм, поперечный размер 100–250 нм) была реализована за счет обработки путем равноканального углового прессования (РКУП). Для сравнения изучались также отожженные рекристаллизованные образцы с длинной зерен 400–1500 нм и поперечным размером 100–400 нм (партии II и III). Результаты исследования представлены в табл. 1.

Таблица 1

Количество и диаметр питтингов, глубина зоны зернограничного разрушения (L _{33D}),
временное сопротивление разрыву ($\sigma_{_{ m B}}$) и относительное удлинение (δ)
(в числителе – до испытаний, в знаменателе – после испытаний;
$\Delta \sigma$ и $\Delta \delta$ – изменение прочности и пластичности при испытаниях)

Партия	Длина зерен, нм	К-во питтингов, шт.	Диаметр, нм	L_{33p} , НМ	<i>σ</i> _В , МПа	$\Delta \sigma, \%$	$\delta,\%$	$\Delta\delta, \%$
Ι	200-700	115±12	5±2	16±5	700/665	5	10/9	10
II	400-1100	62±6	16±6	100±6	680/545	20	15/9	40
III	500-1500	9±5	14±2	81±6	620/510	18	25/17	32

Анализ данных табл. 1 показывает, что образцы партии I обнаруживают меньшие показатели потерь прочности и пластичности, а также глубины зоны зернограничного разрушения, хотя количество коррозионных дефектов (питтингов) у них было больше. По мнению авторов [7], несмотря на образование в образцах этой партии большого количества питтинговых дефектов (очевидно, за счет большой протяженности границ зерен как мест зарождения питтингов), их небольшой диаметр обуславливает меньшую протяженность зоны зернограничного разрушения и меньшие потери прочности и пластичности. Однако неясным остается, насколько описанная ситуация будет стабильной при увеличении длительности испытаний (более 50 ч).

Весьма показателен пример многофункциональной нанокомпозитной проволоки Cu/Nb, использующейся в соленоидах, создающих импульсные сверхсильные магнитные поля (>60 Tл) [8]. Требования к материалу для этих условий довольно высоки и включают: прочность не менее 1 ГПа (чтобы противостоять значительной силе Лоренца, возникающей в магнитных полях); электропроводность не менее 0.6 от таковой для чистой меди (для минимизации омических потерь); рабочий интервал температур 77-673 К; усталостная долговечность более 5000 циклов; радиационная стабильность при потоках более 10¹⁵ ионов Не/см². Удовлетворяющая этим высоким требованиям структура создается путем сложной обработки методами интенсивной пластической деформации (ИПД), включающими серию повторяющихся операций горячей экструзии, холодной протяжки и др. Рис. 1 изображает последовательную схему сечений нанокомпозитной проволоки Cu с пучками из нанотрубок Nb (20.8 об.%, диаметр ~140 нм), а также изображение в сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) [8].

Поведение наноструктурных покрытий в условиях высокоскоростной обработки резанием описано в работе [9]. В очаге резания температура может превышать 1000 °C, а давление достигать более 1.5 ГПа. Как показали результаты исследования износа резцов, большим преимуществом по длительности эксплуатации, по сравнению с однослойным покрытием, обладает многослойное покрытие. Это связывается с более активным образованием барьерной трибопленки, препятствующей распространению теплового потока и сохранению твердости резца в случае многослойного покрытия TiAlCrSiYN/TiAlCrN.



Рис. 1. Последовательные поперечные изображения (Cu-1,2,3) нанокомпозитной проволоки Cu/Nb и увеличенное СЭМ изображение (Cu-f - медное волокно внутри ниобиевой нанотрубки Nb-t, Cu-0 - медная оболочка) Fig. 1. Successive cross-sections of the multi-scale structure of the Cu/Nb/Cu nanocomposite wires. The highest magnification is a SEM image. Cu-3 is the external Cu jacket; Cu-2 and Cu-1 are Cu channels with different thickness; Cu-f is the Cu fiber inside the Nb nanotubes (Nb-t)

Высокая радиационная термостабильность выявлена для наноструктурной аустенитной нержавеющей стали 304L (размер зерна около 100 нм) в результате облучения ионами Fe вплоть до доз 80 сна при температуре 773 К [10]. Эти результаты представляются весьма важными в свете разработок перспективных конструкционных материалов для атомных реакторов нового поколения.

Следует, однако, отметить, что, если наноструктурный подход нашел широкое применение в создании новых инструментальных материалов, то в прогрессе жаропрочного материаловедения это не столь заметно.

Роль двойниковых и градиентных структур

Рис. 2 демонстрирует наноструктуру и деформационные характеристики трех образцов меди, у которых средний размер зерна был практически одинаков (~500 нм), но средняя ширина двойниковых ламелей была ~15 нм, ~30 нм и ~100 нм [11]. Из этих данных отчетливо виден значительный рост прочности и пластичности с уменьшением ширины ламелей и общее преимущество этих образцов по сравнению с нанокристаллическим образцом, полученным по обычной порошковой технологии (IGC-Cu), и крупнокристаллической медью (CG-Cu). В этих опытах образцы с двойниковой сруктурой изготавливались методом импульсного электроосаждения. Было показано также, что изменение прочности в зависимости от толщины двойниковых наноламелей следует известному соотношению Холла-Петча, т.е. результаты для образцов с двойниковой структурой и образцов типа IFG-Cu укладываются на одну прямую в координатах прочность—размер зерна (ширина ламели) в степени 1/2. Отмеченная особенность была подтверждена также и в случае наноструктурного никеля с более широким интервалом размера зерен [12].

Интересно отметить, что положительное влияние нанодвойниковой структуры наблюдается не только для металлов, но также и в случае типичных сверхтвердых материалов на основе алмаза и кубического

нитрида бора. В табл. 2 приведены данные, иллюстрирующие изменение твердости (H_v), вязкости разрушения (K_{IC}) и температуры начала окисления ($T_{oкисл}$) при переходе от обычной нанокристаллической структуры к нанодвойниковой [13,14].



Рис. 2. Структура и механические свойства медных образцов А, Б и В с нанодвойниковой структурой: светлопольные изображения в ПЭМ (a1, б1 и в1), распределения кристаллитов по размерам зерен (a2, б2 и в2) и двойниковых ламелей по ширине (a3, б3 и в3); диаграмма (г) одноосного растяжения образцов А, Б и В, а также обычной нанокристаллической (IGC-Cu) и крупнокристаллической (CG-Cu) меди

Fig.2. Structure and mechanical properties of Cu samples A, E and B with nanotwinned structures: TEM images (a1, 61 and 61); histograms of grain size distributions (a2, 62 and 62); twin lamellar thickness distributions (a3, 63 and 63) and (2) diagram of uniaxial tension of samples A, E and B as well as samples with conditional nanocrystalline structure (IGC-Cu) and grain coarse that (CG-Cu)

10 - 30

_

Нанокрист. алмаз

Нанодвойн. алмаз

Таблица 2

 ~ 800

~1000

и кубического нитрида бора										
	Стру	ктура	<i>Н</i> _V , ГПа	$K_{\rm IC}$, МПа м ^{1/2}	<i>Т</i> _{окисл} , °С					
Объект	Размер	Ширина ла-								
	зерна, нм	мели, нм			1					
Нанокрист. BN	~14	-	85	6.8	~1100					
Нанодвойн. BN	-	3.8	~110	12.7	~1300					

110-140

175-204

5 - 15

9.7 - 14.8

Свойства нанокристаллических и нанодвойниковых образцов алмаза и кубического нитрида бора

Кроме импульсного электроосаждения, двойниковые структуры в наноматериалах могут быть получены методом магнетронного напыления, а также многими приемами деформации (это так называемые деформационные двойники). Однако если такие классические разновидности ИПД, как РКУП и кручение при высоких давлениях, приводя к значительному росту прочности за счет повышения количества решеточных дислокаций и большеугловых границ зерен, сопровождаются снижением пластичности, то поверхностное измельчение в виде обкатки или вдавливания ролика, повышая прочность, не приводят к снижению пластичности [12,15]. Качественно механизм взаимодействия дислокаций с двойниковыми границами описан в работе [16] и приведен на рис. 3, на котором для сравнения показаны и традиционные методы упрочнения материалов в виде твердорастворного легирования, введения ультрадисперсных включений и дислокаций леса (*a*), взаимодействия дислокаций с большеугловыми кежзеренными границами (МЗГ) по механизму Холла-Петча (*б*).

~5



Рис. 3. Традиционные схемы упрочнения материалов (а и б, объяснения см. в тексте) и упрочнение в случае когерентных малоугловых границ (в)

Fig. 3. Traditional schemes of the materials strengthening (a and δ , see explanation in text) and that in the case of coherent low-angle grain boundaries (6)

В отличие от взаимодействия дислокаций с МЗГ, когда происходит нагромождение дислокаций на препятствии их движению (рис. 3, δ), на границе матрица-двойник (МД) предполагается расщепление матричных краевых дислокаций по реакции типа 1/2[101] > 1/6[1-21] + 1/3[111] с образованием частичной дислокации Шокли с вектором Бюргерса 1/6, скользящей по границе МД, и дислокации Франка с вектором Бюргерса 1/3, которая пересекает эту границу. Эта ситуация обеспечивает повышение и прочности и пластичности с уменьшением размера структурных элементов, когда скользящие дислокации ответственны за пластичность, а дислокации, пересекающие МЗГ, отвечают за прочность. Как видно из рис. 4, влияние величины зерна и ширины ламелей двойников на прочность аналогично, но существенно неодинаково в случае пластичности [16].





Fig. 4. The effect of grain size (\blacksquare) and thickness of twin lamellas (\bullet) on yield strength (a) and elongation at fracture (6) of Cu samples

Преимущества поверхностного упрочнения вдавливающимся роликом, что приводит к возникновению малоугловых границ, по сравнению с обычной обработкой путем прокатки или РКУП, можно проиллюстрировать на примере поведения меди при циклических нагрузках [17,18]. Из рис.5 видно, что повышение усталостных характеристик в результате измельчения структуры сохраняется в большей мере с увеличением количества циклов для случая поверхностного упрочнения. Это различие может быть связано с особенностями возникновения и распространения нанотрещин в районах больше- и малоугловых границ.

Двойниковые наноструктуры отличаются высокой термической стабильностью, что можно видеть на рис.6, на котором приводятся сравнительные температурные характеристики твердости, размера зерен и ширины ламелей для образцов меди с различной структурой [19]. Отчетливо заметно преимущество нанодвойниковых образцов, полученных методом магнетронного распыления. Высокая термическая стабильность этих образцов связана с низкой энергией граничной энергией и малой подвижностью малоугловых ламельных поверхностей раздела. Важной их характеристикой является высокая электропроводность, обусловленная низким рассеянием электронов проводимости в упорядоченных структурах, что весьма важно для многих электротехнических приложений [20]. Более детально сведения о получении двойниковых и градиентных наноматериалов и их физико-механических свойствах, включая радиационную, деформационную и коррозионную стабильность изложены в обзоре [21], а также в монографии [22].



Рис. 5. Влияние числа циклов до разрушения на амплитуду напряжений образцов меди, подвергнутых холодной прокатке и РКУП (а, - - - в исходном виде, ● – после прокатки, ▲ - после РКУП) [17]), а также поверхностной обработке роликом (б, ● – в исходном виде, ▲ - после обработки) [18]

Fig. 5. The effect of number of cycles to failure on stress amplitude of Cu samples processed by cold rolling and ECAP (a, ---- in initial state, \oplus – after rolling, \blacktriangle – after ECAP) [17]) as well as by surface mechanical treatment by roller (δ , \oplus – in initial state, \blacktriangle – after treatment) [18]



Рис. 6. Влияние температуры отжига на размер поверхностей раздела (ПР, а 1 – размер зерна, 2 – ширина ламели (на вставке это представлено в укрупненном масштабе)) и твердость различных наноструктур Си (б, 1.– нанодвойниковая структура; 2–4 – обычные методы получения наноматериалов)

Fig. 6. The effect of annealing temperature the interface size (a, 1 - grain size, 2 - lamella thickness (there is magnification in the inlet) and hardness of different Cu nanostructures (6, 1 - nanotwinned structure; 2 - 4 - traditional methods of the nanomaterials processing)

Заключение

Как следует из вышеизложенного, сведения о поведении наноматериалов в условиях комбинированных экстремальных воздействий, и информация о роли двойниковых и градиентных структур содержат много обнадеживающих данных. Наличие двойниковых и градиентных структур делает наноматериалы толерантными практически ко многим экстремальным условиям, связанным с высокими температурами, облучением, деформационными нагрузками и коррозионными средами.

Конечно, непрерывное ужесточение реальных режимов эксплуатации материалов требует проведения дополнительных экспериментальных и теоретических исследований, особенно в части синергетических эффектов и возможностей прогнозирования. Важным также кажется сравнение эффективности различных технологических приемов получения перспективных наноматериалов с различными структурами.

Библиографический список

1. Андриевский Р.А., Могут ли консолидированные наноматериалы использоваться в экстремальных условиях? *Композиты и наноструктуры*, 2009, № 4, С. 35.

2. Misra A., Thilly L., Structural metals at extremes, MRS Bull., 2010, 35, N 12, 965.

3. Андриевский Р.А., Роль размерных эффектов в реакциях взаимодействия наноструктурных материалов с окружающей средой, *Физикохимия поверхности и защита материалов*, 2013, **49**, № 5, С. 491.

4. Andrievski R.A., Review of thermal stability of nanomaterials, J. Mater. Sci., 2014, 49, N 4, 1449.

5. Анлриевский Р.А., Наноструктуры в экстремальных условиях, Успехи физ. наук, 2014, 184, № 10, С. 1017.

6. Andrievski R.A., The role of interfaces in nanomaterials behavior at extremes, *Diffusion Foundations*, 2015, **5**, 147.

7. Никулин С.А., Рогачев С.О., Рожнов А.Б. и др., Сопротивление коррозионному растрескиванию под напряжением сплава Zr–2,5 % Nb с ультрамелкозернистой структурой, *Металловед. и терм. обработка металлов*, 2012, № 8, С. 32.

8. Dubois J.-B., Thilly L., Renault P.-O. et al., Cu–Nb nanocomposites wires processed by severe plastic deformation: effects of multi-scale microstructure and internal stresses on elastic-plastic properties, *Adv. Eng. Mater.*, 2012, **14**, N 11, 998.

9. Fox-Rabinovich G.S., Endrino J.L., Aguirre M.H. et al., Mechanism of adaptability for the nanostructured TiAlCrSiYN-based hard physical vapor deposition coatings under extreme frictional conditions, *J. Appl. Phys.*, 2012, **111**, \mathbb{N} 6, 064306.

10. Sun C., Zheng S. Wei C.C. et al., Superior radiation-resistant nanoengineered austenitic 304L stainless steel for applications in extreme radiation environments, *Scient. Rep.*, 2015, **5**, 7801.

11. Shen Y.F., Lu L., Lu Q.H, et al., Tensile properties of copper with nanoscale twins, Scr. Mater. 2005, 52, 989,

12. Liu K.C., Zhang H.W., Lu K. Strain-induced ultrahard and ultrastable nanolaminated structure in nickel, *Science*, 2013, **342**, 337.

13. Tian Y., Xu B., Yu D. et al., Ultrahard nanotwinned cubic boron nitride, Nature, 2013, 493, 385.

14. Huang Q., Yu D., Xu B. et al., Nanotwinned diamond with unprecedented hardness and stability, *Nature*, 2014, **510**, 250.

15. Wang Q., Yin Y., Sun Q. et al., Gradient nano/microstructure and its formation in pure titanium produced by surface rolling treatment, *J. Mater. Res.*, 2014, **29**, 569.

16. Lu K., Lu L., Suresh S., Strengthening materials by engineering coherent internal boundaries at the nanoscale, *Nature*, 2009, **324**, 349.

17. Li R.H., Zhang Z.J., Zhang P. et al., Improved fatigue properties of ultrafinegrained copper under cyclic torsion loading, *Acta Mater.*, 2013, **61**, 2857.

18. Yang L., Tao N.R., Lu K. et al., Enhance fatigue resistance of Cu with gradient nano-grained surface layer, *Scr. Mater.*, 2013, **68**, 801.

19. Anderoglu O., Misra A., Wang H. et al., Thermal stability of sputtered Cu films with nanoscale growth twins, *J. Appl. Phys.*, 2008, **103**, 094322.

20. Lu L., Shen Y., Chen L. et al., Ultrahigh strength and high electrical conductivity in copper, *Science*. 2004, **304**, 422.

21. Andrievski R.A., Twinned boundaries in nanomaterials, Rev. Adv. Mater. Sci, in press.

22. Andrievski R.A., Khatchoyan A.V., Nanomaterials in Extreme Environments – Fundamentals and Applications, Heidelberg, Springer, 2016.

References

1. Andrievskiy R.A., Can the consolidated nanomaterials be used in extreme conditions? *Composites and Nanostructures*, 2009, N 4, 35.

2. Misra A., Thilly L., Structural metals at extremes, MRS Bull., 2010, 35, N 12, 965.

3. Andrievski R.A., The role of nanoscale effects in the interaction between nanostructured materials and environments, *Prot. Metals. Phys. Chem. Surf.*, 2013, **49**, № 5, 528.

4. Andrievski R.A., Review of thermal stability of nanomaterials, J. Mater. Sci., 2014, 49, N 4, 1449.

5. Andrievski R.A., Nanostructures at extremes, *Physics-Uspechi*, 2014, 57, № 10, 945.

6. Andrievski R.A., The role of interfaces in nanomaterials behavior at extremes, *Diffusion Foundations*, 2015, **5**, 147.

7. Nikulin SA, Rogachev SO, Rozhnov AB et al., Resistance of alloy Zr–2.5% Nb with ultrafinegrain structure to stress corrosion cracking, *Met. Sci. Heat Treatm.*, 2012, **54**, № 8, 407.

8. Dubois J.-B., Thilly L., Renault P.-O. et al., Cu–Nb nanocomposites wires processed by severe plastic deformation: effects of multi-scale microstructure and internal stresses on elastic-plastic properties, *Adv. Eng. Mater.*, 2012, **14**, \mathbb{N} 11, 998.

9. Fox-Rabinovich G.S., Endrino J.L., Aguirre M.H. et al., Mechanism of adaptability for the nanostructured TiAlCrSiYN-based hard physical vapor deposition coatings under extreme frictional conditions, *J. Appl. Phys.*, 2012, **111**, № 6, 064306.

10. Sun C., Zheng S. Wei C.C. et al., Superior radiation-resistant nanoengineered austenitic 304L stainless steel for applications in extreme radiation environments, *Scient. Rep.*, 2015, **5**, 7801.

11. Shen Y,F., Lu L., Lu Q.H, et al., Tensile properties of copper with nano-scale twins, *Scr. Mater.* 2005, **52**, 989. 12. Liu K.C., Zhang H.W., Lu K. Strain-induced ultrahard and ultrastable nanolaminated structure in nickel,

Science, 2013, **342**, 337.

13. Tian Y., Xu B., Yu D. et al., Ultrahard nanotwinned cubic boron nitride, Nature, 2013, 493, 385.

14. Huang Q., Yu D., Xu B. et al., Nanotwinned diamond with unprecedented hardness and stability, *Nature*, 2014, **510**, 250.

15. Wang Q., Yin Y., Sun Q. et al., Gradient nano/microstructure and its formation in pure titanium produced by surface rolling treatment, *J. Mater. Res.*, 2014, **29**, 569.

16. Lu K., Lu L., Suresh S., Strengthening materials by engineering coherent internal boundaries at the nanoscale, *Nature*, 2009, **324**, 349.

17. Li R.H., Zhang Z.J., Zhang P. et al., Improved fatigue properties of ultrafine-grained copper under cyclic torsion loading, *Acta Mater.*, 2013, **61**, 2857.

18. Yang L., Tao N.R., Lu K. et al., Enhance fatigue resistance of Cu with gradient nanograined surface layer, *Scr. Mater.*, 2013, **68**, 801.

19. Anderoglu O., Misra A., Wang H. et al., Thermal stability of sputtered Cu films with nanoscale growth twins, *J. Appl. Phys.*, 2008, **103**, 094322.

20. Lu L., Shen Y., Chen L. et al., Ultrahigh strength and high electrical conductivity in copper, *Science*. 2004, **304**, 422.

21. Andrievski R.A., Twinned boundaries in nanomaterials, Rev. Adv. Mater. Sci., in press.

22. Andrievski R.A., Khatchoyan A.V., Nanomaterials in Extreme Environments – Fundamentals and Applications, Heidelberg, Springer, 2016.

Сведения об авторе

Р.А.Андриевский: дтн, гл. научный сотрудник Института проблем химической физики РАН, Черноголовка Московской области, Россия, ara@icp.ac.ru, тел. 79104642217.