

УДК 621.01

А.Т. БОГОРОШ<sup>1</sup>, С.А. ВОРОНОВ<sup>1</sup>, С.Ю. ЛАРКИН<sup>2</sup><sup>1</sup>Национальный технический университет Украины «КПИ», Киев, Украина<sup>2</sup>Концерн «Наука», Киев, Украина

## О НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛАХ

Лопатки газовых турбин турбореактивных двигателей работают в сложных и ответственных условиях. С целью повышения износостойкости и одновременно вязкости материалов проведены исследования нано кристаллических жаропрочных сплавов. Показано, что уменьшение зернистости нано материалов и приближение его до моно дисперсности, позволяет после прессования получать износостойкие, прочные и вязкие материалы, пригодные для изготовления ответственных авиационных деталей сложной конфигурации.

### нанокристаллические материалы, сверхмелкозернистые материалы, ферромагнитные сплавы

В технике нет другой детали, работающей в таких сложных и ответственных условиях, как лопатки газовых турбин турбореактивных двигателей. Для перехода к новому поколению газотурбинных двигателей необходимы конструкционные материалы, имеющие на 20% более высокие прочность и твердость, на 50% более высокую вязкость разрушения и вдвое большую износостойкость. Исследования показали, что использование в газовых турбинах нанокристаллических жаропрочных сплавов обеспечивает по меньшей мере половину требуемого повышения свойств. Вместе с тем есть более эффективные методы достижения цели, в том числе применение нанокристаллических материалов.

Основная цель данной работы – обсуждение эффектов нанокристаллического состояния, наблюдаемых на свойствах металлов и соединений. Структура и дисперсность (распределение зерен по размерам), а, следовательно, и свойства наноматериалов зависят от способа их получения, поэтому в первой части работы кратко рассмотрены основные методы получения нанокристаллических порошков и компактных материалов на их основе.

Проблема получения тонкодисперсных порошков металлов, сплавов, соединений и сверхмелкозернистых материалов из них, предназначенных для различных областей техники, активно обсуждается в литературе [1], где главным фактором, изменяющим свойства известных материалов, является уменьше-

ние размера кристаллитов ниже некоторой пороговой величины. Отличие свойств малых частиц от свойств массивного материала известно уже достаточно давно и используется в разных областях техники. Примерами могут служить широко применяемые аэрозоли, красящие пигменты, получение цветных стекол благодаря окрашиванию их коллоидными частицами металлов.

В рамках выполнения данной работы был достигнут существенный прогресс благодаря усовершенствованию известных и созданию новых методов получения как дисперсных, так и компактных нанокристаллических материалов.

Малые частицы и наноразмерные элементы используются для производства различных авиационных материалов. Например, в авиации применяются радиопоглощающие керамические материалы, в матрице которых беспорядочно распределены тонкодисперсные металлические частицы.

Новые эффекты появляются, когда средний размер кристаллических зерен не превышает 100 нм, и наиболее отчетливо наблюдаются при 10 нм и менее.

Изучение свойств сверхмелкозернистых материалов было основано на разделении зерен по величинам на специально разработанных магнитных ситах с последующим подсчетом их количества на площади в 1 мкм<sup>2</sup>. Эти исследования позволили вести учет зерен определенного состава и структуры, но и дисперсности.

Поликристаллические сверхмелкозернистые материалы со средним размером зерен от 100...150 до 40 нм называют обычно субмикрокристаллическими, а со средним размером зерен менее 40 нм – нанокристаллическими. В тоже время, монодисперсные зерна размером 10 нм после опрессовывания соответствовали свойствам нитевидных монокристаллов (усов), превышающих прочность поликристаллических волокон и усов графита (около 24,5 ГПа). Такие материалы используют в качестве наполнителей легких композиционных материалов аэрокосмического применения.

В тоже время, керамические наноматериалы, которые широко используются для изготовления деталей, работающих в условиях повышенных температур, неоднородных термических нагрузок и агрессивных сред, при монодисперсности менее 10 нм, достигают сверхпластичности керамические наноматериалы, что позволяет получать из них применяемые в аэрокосмической технике изделий сложной конфигурации с высокой точностью размеров.

Нанокристаллические ферромагнитные сплавы систем Fe-Cu-M-Si-B [M – переходный металл IV–VI групп (IV группа – Si, Ti, Ge, Zr, Sn, Hf, Pb; V группа – P, V, As, Nb, Sb, Ta, Bi; VI группа – S, Cr, Se, Mo, W, Po)] находят применение как превосходные трансформаторные магнитомягкие материалы с очень низкой коэрцитивной силой и высокой магнитной проницаемостью. При этом механическое истирание таких сплавов до дисперсности зерен, обеспечивающих большую развитость и протяженность межзеренных границ раздела, позволяет получать зерна от 100 до 10 нм, которые содержат от 10 до 50% атомов нанокристаллического твердого тела. Кроме того, сами зерна имеют различные атомные дефекты – например, вакансии или их комплексы, дисклинации и дислокации, количество и распределение которых качественно иное, чем в крупных зернах размером 5...10 мкм и более. Наконец, если размеры твердого тела по одному, двум или трем направлениям соизмеримы с некоторыми характерными физическими параметрами, имеющими раз-

мерность длины (размер магнитных доменов, длина свободного пробега электрона, дебройлевская длина волны и т.д.), то на соответствующих свойствах будут наблюдаться размерные эффекты. Таким образом, под размерными эффектами следует понимать комплекс явлений, связанных с изменением свойств вещества вследствие собственно изменения размера частиц и одновременного возрастания доли поверхностного вклада в общие свойства системы. Благодаря отмеченным особенностям строения, нанокристаллические материалы по свойствам существенно отличаются от обычных поликристаллов. По этой причине в настоящее время уменьшение размера зерен рассматривается как эффективный метод изменения свойств твердого тела. Действительно, имеются сведения о влиянии наносостояния на магнитные свойства ферромагнетиков (температуру Кюри, коэрцитивную силу, намагниченность насыщения) и магнитную восприимчивость слабых пара- и диамагнетиков.

В ходе исследований выявлен момент и условия появления эффектов памяти на упругих свойствах металлов, изменения их теплоемкости и твердости, а также изменения оптических и люминесцентных характеристик полупроводников и появлении пластичности боридных, карбидных, нитридных и оксидных материалов, которые в обычном крупнозернистом состоянии являются достаточно хрупкими.

Сочетание в нанокристаллических материалах высокой твердости с пластичностью обычно объясняют затруднениями в активации источников дислокации из-за малых размеров кристаллитов, с одной стороны, и наличием зернограничной диффузионной ползучести, с другой стороны [2]. Однако, наноматериалы отличаются исключительно высокой диффузионной подвижностью атомов, на 5 – 6 порядков превосходящей таковую в обычных поликристаллах. Более того, механизмы диффузионных процессов в нанокристаллических веществах поняты далеко не полностью [3], и в литературе по этому поводу имеются противоречивые объяснения. До сих пор остается дискуссионным вопрос о структуре

нанокристаллов, т.е. о строении границ раздела и их атомной плотности, о влиянии нанопор и других свободных объемов на свойства нанокристаллов.

Обычно, когда речь идет о неравновесном метастабильном состоянии, предполагается, что в соответствие ему можно поставить некоторое реально существующее равновесное состояние – например, метастабильному стеклообразному (аморфному) состоянию соответствует равновесное жидкое состояние (расплав). Особенность нанокристаллического состояния, по сравнению с другими известными неравновесными метастабильными состояниями вещества, заключается в отсутствии соответствующего ему по структуре, и развитости границ равновесного состояния. Нанокристаллические материалы представляют собой особое состояние конденсированного вещества – макроскопические ансамбли ультрамалых частиц с размерами до нескольких нанометров. Необычные свойства этих материалов обусловлены как особенностями отдельных частиц (кристаллитов), так и их коллективным поведением, зависящим от характера взаимодействия между наночастицами и латентным периодом [4]. При этом частицы нанопорошков занимают промежуточное положение между нанокластерами и объемными твердыми веществами.

Выявлена проблема микроструктуры компактных наноматериалов и ее стабильности состояния межзеренных границ и их релаксации.

Непосредственное изучение наноструктур проводилось различными электронно-микроскопическими, дифракционными и спектроскопическими методами. К этим исследованиям достаточно близки работы по изучению структуры компактных наноматериалов косвенными методами (изучение фоновых спектров, калориметрия, исследования температурных зависимостей микротвердости модулей упругости, электрокинетических свойств).

## Выводы

Ожидается, что компактные наноматериалы найдут наибольшее применение как конструкционные и функциональные материалы новых технологий и как

магнитные материалы, поэтому в дальнейших исследованиях особое внимание уделено механическим и магнитным свойствам компактных наноматериалов.

Последовательное обсуждение структуры и свойств изолированных наночастиц и компактных наноматериалов должно иметь единый подход при исследовании особого состояния вещества, выявить между изолированными наночастицами и компактными наноматериалами общие и частные случаи.

В работе обобщены результаты экспериментальных и теоретических исследований нанокристаллических материалов, выполненных украинско-российскими учеными в рамках программы «Нанофизика и наноэлектроника» в 1999 – 2006 годы, которые будут пополняться постоянно во время продолжения программы в 2007 – 2012 годы с учетом мирового опыта в этой сфере.

## Литература

1. Лариков Л.Н. Получение тонкодисперсных порошков металлов, сплавов и соединений // Металлофизика и новейшие технологии. – 1995. – Т. 17, № 1. – С. 3; – 1995. – Т. 17, № 9. – С. 56-79.
2. Гусев А.И. Эффекты нанокристаллического состояния в компактных металлах и соединениях // Успехи физических наук. – 1998. – Т. 168, № 1. – С. 55-83.
3. Богорош А.Т., Воронов С.А., Мелихов И.В. Механизмы формирования физико-химических информационных структур // Материалы VII Межд. российско-украинского семинара «Нанофизика и наноэлектроника». – С.-Пб.: Физико-технический институт им. Иоффе РАН, 2006. – С.10-11.
4. Богорош А.Т. Миграция атомных кластеров в процессе синтеза наноструктур // В сб. докл. на 7 Российско-Украинском семинаре «Нанофизика и наноэлектроника». – С.-Пб.: Физико-технический институт им. Иоффе РАН, 2006. – С. 17-19.

*Поступила в редакцию 8.06.2007*

**Рецензент:** д-р техн. наук, проф. А.В. Бастеев, Национальный аэрокосмический университет им. Н.Е. Жуковского «ХАИ», Харьков.