

МОГУТ ЛИ КОНСОЛИДИРОВАННЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ ИСПОЛЬЗОВАТЬСЯ В ЭКСТРЕМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ?

Р.А. Андриевский

Институт проблем химической физики Российской академии наук

Наличие многочисленных поверхностей раздела, присутствие неравновесных фаз и сегрегаций, а также остаточных напряжений – всё это определяет неравновесное состояние наноматериалов, что также обуславливает и существенное повышение их физико-механических свойств и заставляет уделять значительное внимание сохранению их стабильности. В статье проанализированы возможности использования консолидированных наноматериалов при высоких температурах и в условиях радиационного облучения.

Ключевые слова: консолидированные наноматериалы, жаропрочность, радиационная стойкость, облучение.

CAN THE CONSOLIDATED NANOMATERIALS BE USED IN EXTREME CONDITIONS?

R.A. Andrievskiy

Institute of Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences

Numerous interfaces, non-equilibrium phases, segregations and residual stresses availability defines the non-equilibrium state of nanomaterials. All these features tend to significant increase of physical and mechanical properties of nanomaterials but the great attention to their stability must be taken also. This paper analyses the possibility to use the consolidated nanomaterials at high temperatures and in radiation conditions.

Keywords: consolidated nanomaterials, high-temperature strength, radiation stability, irradiation.

Введение

В последнее время в создании новых материалов все большее распространение получает наноструктурный подход, основанный на использовании преимуществ наноструктуры и характеризующейся тем, что характерный размер основных структурных составляющих (зерен, фазовых включений, слоев, волокон, пор и т.д.) находится в интервале от 1-2 нм до ~ 100 нм. Особенности наноструктуры (малый размер зерен и включений, обилие поверхностей раздела, возможное наличие неравновесных фаз, сегрегаций и остаточных напряжений) определяют высокий уровень физико-механических и физико-химических свойств наноматериалов. Особенности наноструктуры определяют и то обстоятельство, что практически все наноматериалы по своей природе неравновесны и это заставляет с особым вниманием относиться к проблеме их стабильности. Из общих соображений очевидно, что термические, деформационные и радиационные воздействия, приводя к рекристаллизации, гомогенизации, релаксации и др. явлениям, могут сопровождаться большей или меньшей эволюцией наноструктуры (а иногда и её аннигиляцией) и снижением уровня полезных для практики свойств. Тем не менее для наноструктур характерно наличие некоторых особенностей, препятствующих активной рекристаллизации (присутствие большого числа тройных стыков, возможная немонотонная зависимость свободной энергии от размера кристаллитов, образование нановключений при спинодальном распаде, наличие нерастворимых выделений в дисперсно- и дисперсионно-упрочненных сплавах). Однако для сложнолегированных многокомпонентных сплавов трудно однозначно априори оценить весомость различных факторов, как благоприятствующих сохранению наноструктуры, так и, наоборот, способствующих её аннигиляции. Поэтому сейчас прибегают преимущественно к экспериментальному изучению стабильности наноматериалов в различных условиях. Подробнее проблема стабильности структуры и свойств наноматериалов изложена в обзорах [1,2], но сведения о жаропрочности этих объектов и их радиационной стойкости носили лишь

эпизодический характер. Ситуация изменилась в последнее время, появились новые результаты и данная статья рассматривает возможности использования наноматериалов в экстремальных условиях на примере некоторых жаропрочных и радиационно-стойких материалов.*

Возможности получения жаропрочных наноматериалов

Принято считать, что жаропрочные никелевые сплавы с рабочей температурой $\sim 1100^{\circ}\text{C}$ уже практически исчерпали свой ресурс и следующее поколение материалов для газотурбинных двигателей (ГТД) должно обеспечить температуру $\sim 1350^{\circ}\text{C}$, что существенно повысит эффективность двигателей и будет также способствовать улучшению их экологических показателей. В этой связи в качестве перспективных кандидатов рассматриваются ниобиевые сплавы с силицидным упрочнением и керамические армированные композиты на основе карбида кремния (см., например, [6,7]). Помимо высокотемпературной длительной прочности (на уровне сотен МПа при выдержке 100 и более часов) к этим материалам предъявляются и ряд других жестких требований: высокое сопротивление термоциклированию и ползучести, жаростойкость, значительные характеристики вязкости разрушения и термостойкости, невысокая плотность, технологичность и т.д. В случае ниобиевых сплавов (например, Nb-16Si-15W—5Mo-5Hf-5C (ат%)) предполагается, что высокая сточасовая прочность (150МПа) при 1500°C достигается за счет легирования ниобиевой матрицы вольфрамом и молибденом, а также в результате дисперсионного упрочнения силицидом Nb_5Si_3 и сложным карбидом $(\text{Nb},\text{Hf},\text{Mo})\text{C}_x$; необходимая коррозионная стой-

* Эти вопросы были изложены автором в докладах на Международном форуме по нанотехнологиям и на Международной конференции «Деформация и разрушение материалов и наноматериалов» (Москва, октябрь 2009 г.) [3,4]. Интересно, что проблема использования материалов (частично включая и наноматериалы) в экстремальных условиях облучения, термических, механических, коррозионных и электромагнитных воздействий в общем виде была практически одновременно рассмотрена в работе [5].

кость обеспечивается за счет трехслойного термобарьерного покрытия [8].

Для литых сплавов этого типа трудно получить наноструктуру, а порошковые сплавы пока исследовались только с использованием распыленных порошков или порошков, полученных в условиях механохимического синтеза, с последующим стандартным горячим изостатическим прессованием (например, [6,7]). Используемые режимы изготовления не приводили к получению наноструктуры. Для выявления применимости наноструктурного подхода целесообразно использовать механохимический синтез компонентов посредством высокоэнергетического размола, а последующую консолидацию нанопорошков в вакуумированных оболочках проводить с помощью высокотемпературной экструзии, что может обеспечить получение наноматериалов с требуемым высоким уровнем жаропрочности. Примеры использования такой технологии описаны применительно к наноструктурным ферритным, феррито-мартенситным и аустенитным сталям типа MA957, 14YWT, M93 и SUS316L, разработанным применительно к запросам материалов для атомных реакторов нового поколения (см., например, [9-11]). Так, для наноструктурной ферритной стали MA957 (Fe-14 мас%Cr-0.9%Ti-0.3%Mo-0.25% Y₂O₃) размер упрочняющих нановключений (сложные оксиды Y₂Ti₂O₇ и Y₂TiO₅) в исходных образцах составлял 2.1 ± 0.4 нм и после отжига в течение 3000 ч при 900^oC, 950^oC и 1000^oC менялся незначительно: 2.1 ± 0.4, 2.6 ± 0.5 и 3.1 ± 0.9 нм соответственно; величины микротвердости исходных и отожженных образцов были также близки: 3330 ± 80, 3320 ± 80, 3230 ± 70 и 3300 ± 60 МПа соответственно [9]. Эти результаты внушают оптимизм в возможности изготовления новых жаропрочных наноматериалов, в том числе и применительно к ГТД нового поколения. В этой связи кажется весьма полезным и применение технологии электроискрового спекания нанопорошков (в английской терминологии SPS или PAS – Spark Plasma Sintering или Plasma Activated Sintering), что обеспечивает сохранение наноструктуры при консолидации [12].

Из разработок в области керамических композитов обращают на себя внимание результаты по созданию материалов на основе аморфной матрицы Si-B-C-N, упрочненной нановключениями SiC и графитовыми волокнами ($C_{\text{fiber}}/SiC_{\text{filler}}/Si-B-C-N_{\text{matrix}}$) при объемном содержании 0.4:0.297:0.303) [13]. Рис. 1 иллюстрирует микроструктуру этого композита, который изготавливается путем многократной пиролизной пропитки жидким прекурсором Si-B-C-N порошковых заготовок на основе порошка α -SiC и графитовых волокон.

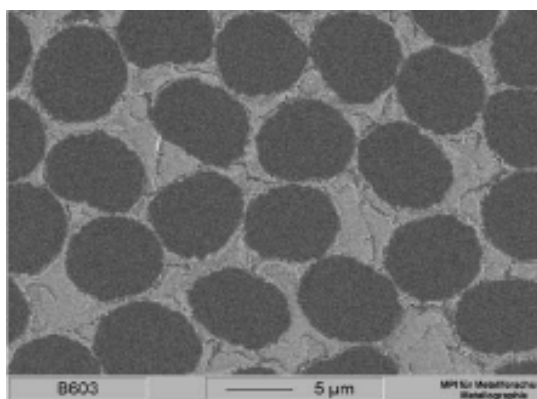


Рис. 1. Микроструктура нанокompозита на основе аморфной матрицы Si-B-C-N, упрочненной нановключениями SiC и графитовыми волокнами [13].

Достигаемая относительная плотность после семи циклов пропитки и пиролиза составляла более 90%; потеря массы при нагреве до 2100^oC, по данным термогравиметрического анализа, составила около 1.8 %. Значения прочности на изгиб исходных образцов при комнатной температуре и при $T=1500^{\circ}\text{C}$ была на уровне 189-208 МПа и ~210 МПа соответственно. После десятичасовой выдержки при 1700^oC прочность при комнатной температуре сохранилась на 96%, а разрушение носило нехрупкий характер; деформация при установившейся ползучести на изгиб в течение 60 час ($T=1400^{\circ}\text{C}$, напряжение 100 МПа) составила лишь 0.25%. Высокие параметры термостабильности сообщаются также и для нанокompозитов $SiC_{\text{filler}}/Si-C-N_{\text{matrix}}$: прочность на изгиб при $T=20^{\circ}\text{C}$ исходных образцов и после десятичасового отжига при 1700^oC, 1900^oC и 2000^oC равнялась 357±45, 373±27, 323±33 и 314±40 МПа соответственно [14].

Величина вязкости разрушения (K_{IC}), как известно, является слабым местом керамических материалов, для композита $SiC_{filler}/Si-C-N_{matrix}$ значение K_{IC} также невелико ($2.7 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{0.5}$). Однако в последнее время появились данные о том, что переход к наноструктурам может сопровождаться значительным повышением сопротивления распространению трещин. Так, для тетрагональной модификации оксида циркония, легированной 3% Y_2O_3 (3Y-TZP), при уменьшении размера зерна в 10 раз (с 850 нм до 85 нм) значение K_{IC} повышается примерно в 2.5 раза (с $5.9\pm 0.2 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{0.5}$ до $15.5\pm 7.9 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{0.5}$) [15]. Так что при дальнейшем совершенствовании наноструктуры в композитах на основе матриц Si-B-C-N и Si-C-N можно ожидать получения приемлемых характеристик K_{IC} .

Влияние облучения на наноматериалы

Из общих соображений следует, что под влиянием радиационных дефектов наноструктура может либо аморфизироваться, либо, наоборот, способствовать удалению их удалению благодаря наличию многочисленных поверхностей раздела, могущих функционировать в качестве стоков. В работе, доложенной в 1994 г. на 2-й Международной конференции по наноматериалам [16,17], впервые была отмечена более высокая, по сравнению с крупнокристаллическими объектами, радиационная стойкость нанокристаллических образцов ZrO_2 и Pd при облучении ионами Kr и подчеркнута роль поверхностей раздела как стоков для радиационных дефектов. На рис. 2 показана зависимость плот-

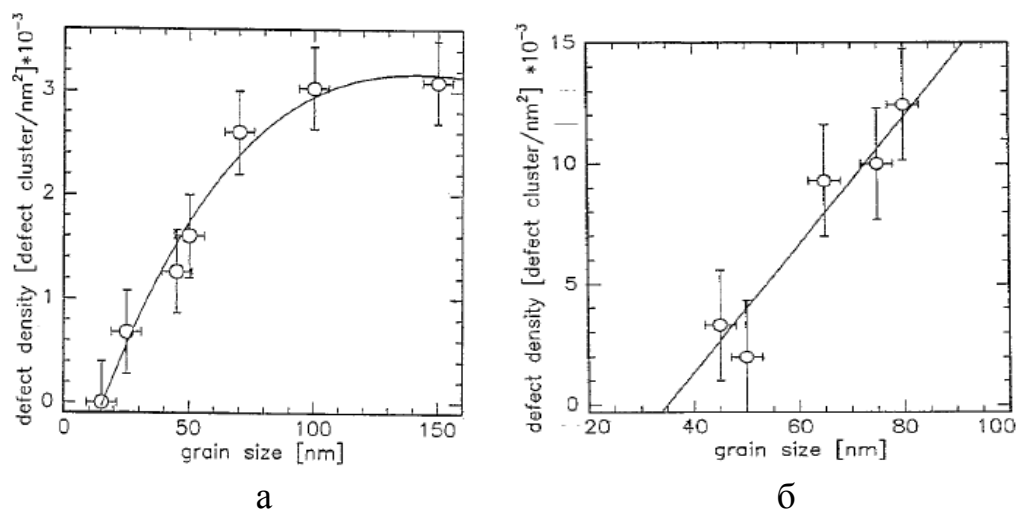


Рис.2. Влияние размера нанокристаллитов на концентрацию радиационных дефектов в оксиде циркония (а) и палладии (б), облученных ионами Kr [17].

ности радиационных дефектов, фиксируемых по деформационному контрасту в просвечивающем электронном микроскопе, от размера зерен в облученных образцах ZrO_2 и Pd. Как видно из этих данных, при размере зерен менее 15 нм (ZrO_2) и 30 нм (Pd), дефекты не обнаруживаются, т.е. они выходят по межзеренным границам за пределы образцов и / или регенерируют на границах зерен. Различие в размерах бездефектных зерен ZrO_2 и Pd отражает более высокую диффузионную подвижность точечных дефектов в палладии, по сравнению с оксидом циркония.

К настоящему времени исследования облученных наноматериалов, включая и облучение нейтронами в реакторных условиях, значительно расширились и некоторые из этих результатов представлены в табл. 1 (более подробные сведения см. в нашем обзоре [18]). Для сравнения приводятся также данные для крупнокристаллических образцов. Положительное влияние наноструктуры на снижение доли аморфизации, радиационного упрочнения и набухания зафиксировано для наноструктурных ферритных, феррито-мартенситных и аустенитных сталей типа MA957, 14YWT, M93 и SUS316L, как отмечалось ранее [9-11], а также для нитридных пленок (TiN, VN, CrN) [26-29] и других объектов.

Вместе с тем в случае изолированных нанокристаллов ZrO_2 [23] и Cu [25] наблюдается их аморфизация, что отражает конкуренцию радиационно-стимулированных процессов аморфизации и удаления радиационных дефектов в наноматериалах. Эта ситуация на микроскопическом уровне проанализирована в работах [30,31]. Развитая сетка поверхностей раздела, с одной стороны, способствует повышению избыточной свободной энергии и снижает энергетический барьер для аморфизации, а с другой стороны, способствует удалению радиационных дефектов и предотвращает аморфизацию. На основе энергетического подхода, можно выделить размерные зоны преобладающего влияния того или иного фактора, но количественные оценки и сопоставление с опытными данными пока затруднительны.

Таблица 1

Влияние облучения ионами на ускорителях и нейтронами в реакторных условиях на наноматериалы
(сна – смещения на атом)

Объект	Размер зерна, нм	Условия облучения			Результат
		Ион; нейтрон	Энергия (E), МэВ; Температура, К	Доза (сна; ион/см ² ; н/см ²)	
MgCa ₂ O ₄ [19]	4-12	Kr	0.3; 100	12-96 сна	Нанокристаллы устойчивы к аморфизации;
	~10 ⁴				Аморфизация начинается при дозе 12 сна
TiNi [20]	31±6	Ar	1.5; 293	0.2-5.6 сна	Аморфизация не наблюдается
	8·10 ⁴				Аморфизация начинается при дозе 0.4-2.5 сна
3C-SiC [21]	36	Au	4; 293	10 ¹³ -10 ¹⁵ ион/см ²	Аморфизация начинается при дозе 10 ¹⁴ ион/см ²
	~10 ³				Аморфизация наблюдается при дозе 10 ¹³ ион/см ²
W-0.3%TiC [22]	50-200	He	3; 823	До 2·10 ¹⁹ ион/см ²	Блистеринг наблюдается при дозе 2·10 ¹⁹ ион/см ²
	Стандартный W				Блистеринг наблюдается при дозе 2·10 ¹⁸ ион/см ²
W-0.5%TiC [22]	50-200	Нейтроны	> 1; 873	2·10 ²⁰ н/см ²	Радиационное упрочнение не наблюдается
	Стандартный W				Твердость повышается на 20%
Нанокристаллы ZrO ₂ в аморфной матрице SiO ₂ [23]	~3	Xe	1; 293	0.3-0.9 сна	Аморфизация начинается при дозе 0.3 сна и заканчивается при 0.9 сна
Монокристалл ZrO ₂ [24]	>>10 ⁴	Xe	0.4; 293	680 сна	Аморфизация не наблюдается
Нанокристаллы Cu в аморфной матрице SiO ₂ [25]	~2.5	Sn	5; 76	10 ¹⁴ ион/см ²	Наблюдается аморфизация

Заключение

Анализ приведенных в обзоре результатов показывает, что консолидированные наноматериалы в условиях высоких температур и радиации в принципе могут применяться. Однако это требует определенной оптимизации их структуры, что пока может осуществляться лишь эмпирически. Наноматериалы демонстрируют более высокую радиационную стойкость, по сравнению с их крупнокристаллическими аналогами, и наноструктура оказывается весьма полезной для снижения отрицательного влияния облучения. Это делает наноматериалы на основе хромистых сталей, карбида кремния и вольфрама весьма перспективными кандидатами для использования в новых моделях быстрых реакторов, газоохлаждаемых высокотемпературных реакторов и в реакторах синтеза типа ИТЕР [9-11,14,21,22]. Разумеется, условия реакторных и других испытаний этих наноматериалов должны быть существенно расширены. Большой объем технолого-материаловедческих исследований предстоит выполнить и для жаропрочных наноматериалов. Природа процессов диффузии и массопереноса, отжига и рекристаллизации, деформации и релаксации, образования и взаимодействия дефектов, распада и взаимодействия компонентов применительно к наноматериалам требует дальнейших теоретических и экспериментальных исследований. Причем значительное внимание должно быть уделено выяснению роли размерных эффектов и поверхностей раздела с выявлением оптимально-стабильных наноструктур.

Автор признателен С.В. и В.В. Ключаревым за помощь в информационном обеспечении, профессорам Р.З. Валиеву, И.А. Овидько, И.Л. Светлову, а также Drs. N. Herlin-Voime и А.Г. Гугля – за присланные статьи. Работа выполнена при поддержке программы фундаментальных исследований Президиума РАН «Основы фундаментальных исследований нанотехнологий и наноматериалов».

Библиографический список

1. Андриевский Р.А. Термическая стабильность наноматериалов // Успехи химии. 2002. **70**. С. 967-981.
2. Andrievski R.A. Review – Stability of nanostructured materials // J. Mater. Science. 2003. **38**. P. 1367-1375.
3. Андриевский Р.А. Возможности наноматериалов для работы в экстремальных условиях перспективных энергетических установок // Сб. тезисов докладов 2-го Международного форума по нанотехнологиям (6-8 октября 2009 г.). М.: РОСНАНО, 2009. С.113-115.
4. Андриевский Р.А. Могут ли консолидированные наноматериалы работать в экстремальных условиях? // Deformation and Fracture of Materials and Nanomaterials. DFMN2009. Сборник материалов Третьей Международной конференции «Деформация и разрушение материалов и наноматериалов» (Москва, 12-15 октября 2009 г.) (Отв. Ред. О.А. Банных).Т. 1. М.: Интерконтакт Наука, 2009. С. 394.
5. Hempley R.J., Crabtree G.W., Buchanan M.V. Materials in extreme environments // Physics Today. 2009. **62**. № 11. P. 32-37.
6. Zhao J.-C., Westbrook J.H. Ultrahigh-temperature materials for jet engines // MRS Bulletin. 2003. **28**. № 9. P. 622-631.
7. Светлов И.Л. Абузин Ю.А., Бабич Б.Н., Власенко С.Я.,Ефимочкин И.Ю, Тимофеева О.Б. Высокотемпературные ниобиевые композиты, упрочненные силицидами ниобия// Функциональные материалы. 2007. **1**. № 2. С. 48-53
8. Tanaka R., Kasama A., Fujikura M. et al. Research and developments of Nb-based superalloys for hot components of gas turbines // Proc. Int. Gas Turbine Congress 2003 Tokyo, November 2-7, 2003. Paper TS-128.
9. Miao P., Odette G.R., Yamamoto T., Alinger M., Klingensmith D. Thermal stability of nanostructured ferritic alloy // J. Nucl. Mater. 2008. **377**. P. 59-64.
10. McClintock D.A., Hoeslzer D.T., Sokolov M.A., Nanstad R.K. Mechanical properties of neutron irradiated nanostructured ferritic alloy 14YWT // J. Nucl. Mater. 2009. **386-388**. P. 307-311.
11. Matsuoka H., Yamasaki T., Zheng Y.J., Mitamura T. Teresawa M. Fukami T. Microstructure and mechanical properties of neutron-irradiated ultra-fine-grained SUS316L stainless steels and electrodeposited nanocrystalline Ni and Ni-W alloys // Mater. Sci. Eng. A. 2007. **449-451**. P. 790-793.
12. Рагуля А.В., Скороход В.В. Консолидированные наноструктурные материалы. Киев: Наукова Думка, 2007.
13. Lee S.-H., Weinmann M. C_{fiber}/SiC_{filler}/Si-B-C-N_{matrix} composites with extremely high thermal stability // Acta Mater. 2009. **57**. P. 4374-4381.
14. Lee S.-H. Thermal stability and mechanical properties of SiC particulate-reinforced Si-C-N composites after heating at 2000^oC // J. Eur. Cer. Soc. 2009. **29**. P. 3387-3393.
15. Trunec M., Chlup Z. Higher fracture toughness of tetragonal zirconia ceramics through nanocrystalline structure // Scr. Mater. 2009. **61**. P. 56-59.

-
16. Rose M., Gorzawski G., Mieke G., Balogh A.G., Hahn H. Phase stability of nanostructured materials under heavy ion irradiation // *Nanostr. Mater.* 1995. **6**. P. 731-734.
 17. Rose M., Balogh A.G., Hahn H. Instability of irradiation induced defects in nanostructured materials // *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B.* 1997. **119-122**. P. 119-122.
 18. Андриевский Р.А. Влияние облучения на свойства наноматериалов (обзор) // *Физ. Мет. Металловед.* 2010, в печати.
 19. Shen T.D., Feng Sh., Tang M., Valdez J.A., Wang Y., Sickafus K.E. Enhanced radiation tolerance in nanocrystalline MgGa_2O_4 // *Appl. Phys. Lett.* 2007. **90**. P. 263115(1-3).
 20. Kilmametov A.R., Gunderov D.V., Valiev R.Z., Balogh A.G., Hahn H. Enhanced ion irradiation resistance of bulk nanocrystalline TiNi alloy // *Scr. Mater.* 2008. **59**. P. 1027-1030.
 21. Leconte Y., Monnet I., Levalois M., Morales M., Portier X., Thome L., Herlin-Boime N., Reynaud C. Comparizon study of structural damage under irradiation in SiC nanostructured and conventional ceramics / *Mater. Res. Soc. Symp.Proc. Vol.* 981. Warrendale: MRS, 2007. P. JJ07-11.
 22. Kurushita H., Kobayashi S., Nakai K., Ogawa T., Hasegawa A., Abe K., Arakawa H., Matsuo S., Takida T., Takebe K., Kawai M., Yoshida N. Development of ultra-fine grained W-(0.25-0.8)wt% TiC and superior resistance to neutron and 3 MeV He-ion irradiations // *J. Nucl. Mater.* 2008. **377**. P. 34-40.
 23. Meldrum A., Boatner L.A., Ewing R.C. Nanocrystalline Zirconia can be amorphized by ion irradiation // *Phys. Rev. Lett.* 2002. **88**. P. 025503(1-3).
 24. Sickafus K.E., Matzke H.J., Hartman Th., Yasuda K., Valdez J.A., Chodak III P., Nastasi M., Verrall R.A. Radiation damage effects in zirconia // *J. Nucl. Mater.* 1999. **274**. P. 66-77.
 25. Johannessen B., Kluth P., Llewellyn D.J., Foran G.J., Cookson D.J., Ridgway M.C. Amorphization of embedded Cu nanocrystals by ion irradiation // *Appl. Phys. Lett.* 2007. **90**. P. 073119 (1-3).
 26. Василенко Р.Л., Воеводин В.Н., Гугля А.Г., Литвиненко М.Л., Марченко Ю.А., Неклюдов Василенко Р.Л., Воеводин В.Н., Гугля А.Г., Литвиненко М.Л., Марченко Ю.А., Неклюдов И.М. Влияние облучения ионами азота и гелия на структуру и электросопротивление нанокристаллических V-N-покрытий // *ФММ.* 2007. **103**. №3. С. 310-316.
 27. Guglya A., Nekludov I., Vasilenko R. Effect of helium ion irradiation on the structure and electrical resistivity of nanocrystalline Cr-N and V-N coatings // *Rad. Eff. Def. Sol.* 2007. **162**. P. 643-649.
 28. Wang H., Araujo R., Swadener J.G., Wang Y.Q., Zhang X., Fu E.G., Cagin T. Ion irradiation effects in nanocrystalline TiN coatings // *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B.* 2007. **261**. P. 1162-1166.
 29. Popović M., Novaković M., Bibić N. Structural characterization of TiN coatings on Si substrates irradiated with Ar ions // *Mater. Character.* 2009. **60**. P. 1463-1470.
 30. Ovid'ko I.A., Sheiderman A.G. Irradiation-induced amorphization processes in nanocrystalline solids // *Appl. Phys. A.* 2005. **81**. P. 1083-1088.

31. Shen T.D. Radiation tolerance in a nanostructure: is smaller better? // Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B. 2008. **266**. P. 921-925.