

Міністерство освіти і науки України
Державний вищий навчальний заклад
ДВНЗ «Приазовський державний технічний університет»
Кафедра біомедичної інженерії

Сорочан О. М.

НАНОСТРУКТУРИ ТА НАНОКАПСУЛИ

Методичні вказівки

до самостійної роботи студентів з дисципліни «Наноструктури та
нанокапсули»

для студентів спеціальності 163 «Біомедична інженерія»
всіх форм навчання



Co-funded by the
Erasmus+ Programme
of the European Union



Developed in the frame of project «Erasmus+ (CBHE) BioArt: Innovative Multidisciplinary Curriculum in Artificial Implants for Bio-Engineering BSc/MSc Degrees» (586114-EPP- 1-2017- 1-ES- EPPKA2-CBHE- JP)

Маріуполь
2019

УДК

Наноструктури та нанокапсули [Електронний ресурс] : методичні вказівки до самостійної роботи студентів з дисципліни «Наноструктури та нанокапсули» для студентів спеціальності 163 «Біомедична інженерія» всіх форм навчання / уклад. О. М. Сорочан. – Маріуполь : ПДТУ, 2019. – 38 с.

Методичні вказівки до самостійної роботи студентів з курсу «Наноструктури та нанокапсули» призначені для студентів спеціальності 163 «Біомедична інженерія» з метою надання допомоги у практичному засвоєнні теоретичних положень курсу «Наноструктури та нанокапсули».

Укладач О. М. Сорочан, к.т.н., доцент

Рецензент О. Ю. Азархов, д-р мед. наук, професор

Рекомендовано
на засіданні кафедри біомедичної інженерії,
протокол № 8 від 3 грудня 2019 р.

Затверджено
методичною комісією факультету інформаційних технологій,
протокол № 5 від 12 грудня 2019 р.

© ДВНЗ «ПДТУ», 2019
© О. М. Сорочан, 2019

ЗМІСТ

ТЕМА №1	Основні методи дослідження наноматеріалів.....	4
ТЕМА № 2	Дослідження можливості застосування методів порошкової металургії для виробництва наноматеріалів.....	13
ТЕМА № 3	Дослідження структури та властивостей наноматеріалів отриманих методами рівно-канального кутового пресування та крутіння під тиском.....	22
ТЕМА № 4	Дослідження стабільності структури та властивостей консолідованих наноматеріалів при високих температурах.....	26
ТЕМА № 5	Дослідження властивостей ультрадрібнозернистих конструкційних сталей, отриманих у процесі деформаційного наноструктурування.....	33
ТЕМА № 6	Дослідження структури та властивостей наноматеріалів, отриманих методами іонної обробки поверхні.....	39

ТЕМА № 1

Основні методи дослідження наноматеріалів

1.1 Загальні положення

1.1.1 Огляд методів дослідження наноструктурних матеріалів Основний елемент структури консолідованих матеріалів – зерно або кристаліт. По суті це області когерентного розсіювання рентгенівських промінів. Тому за допомогою рентгеноструктурного аналізу (РСА), за умов виключення впливу інструментальних факторів

і мікровикривлень, отримують відомості щодо розмірів зерен в наноматеріалах. Такий метод в однофазних матеріалах дає інформацію про зерна розміром до 2 – 3 нм.

Вимір розміру структурних складових наноматеріалів здійснюється і електронно-мікроскопічними методами за допомогою зображень прямого спостереження і темнопольових зображень із комп'ютерною обробкою результатів вимірів (коректно для масивів, що містять не менш 1000 — 2000 кристалітів).

При вимірюванні розмірів зерен, а також розмірів частинок, включень і пор прийнято оцінювати наступні параметри: середній діаметр цих об'єктів по їхньому числу L_n , середній лінійний діаметр L_l , середній діаметр по поверхні (або діаметр еквівалентного кола) L_s і середній діаметр по об'єму (або діаметр еквівалентної сфери) L_v :

$$\begin{aligned} L_n &= \sum_i (L_i n_i) / \sum_i n_i, \\ L_l &= \sum_i (L_i^2 n_i) / \sum_i (L_i n_i), \\ L_s &= \sum_i (L_i^3 n_i) / \sum_i (L_i^2 n_i), \\ L_v &= \sum_i (L_i^4 n_i) / \sum_i (L_i^3 n_i), \end{aligned} \tag{1.1}$$

де n - число зерен або інших об'єктів i -го розмірного класу.

Співвідношення (1.1) отримані для елементів сферичної форми.

У силу особливостей методики вимірювань електронно-мікроскопічний аналіз надає інформацію про середній діаметр частинок по їхньому числу (L_n) або про середній діаметр по поверхні (L_s), а РСА дає відомості про діаметр еквівалентної сфери (L_v). Між цими параметрами існують певні співвідношення і можна переконатися, що $L_v^3 L_s^3 L_l^3 L_n$.

Для вивчення топографії поверхні плівок і зламів застосовують сканувальний електронний мікроскоп та атомно-силовий мікроскоп.

Електропровідні наноструктури виготовляють і досліджують з використанням тунельного мікроскопу, який дозволяє виривати і переміщувати атоми із одного місця в інше, а використання характеристик тунельного струму, дозволяє ідентифікувати атоми різних елементів.

Інформація про розміри зерен (шарів, включень, пор) та їх розподіл є досить важливою, проте її отримання часто є непростою задачею. Тому бажано використовувати, щонайменше два незалежні методи. Це підвищує достовірність отриманої інформації.

1.1.2 Електронний мікроскоп, різновиди і принципи роботи

Електронне зображення формується електричними і магнітними полями приблизно так само, як світлове – оптичними лінзами. Тому в електронному мікроскопі пристрої фокусування і розсіювання електронного пучка називають “електронними лінзами”. Існує велика кількість різних типів електронних мікроскопів, серед яких найбільш популярний растровий електронний мікроскоп (РЕМ). У такому мікроскопі тонкий промінь електронів (діаметр пучка близько 10 нм) пробігає (сканує) зразок по горизонтальних рядках, точку за точкою, і передає сигнал на кінескоп. Джерелом електронів служить метал (звичайно вольфрам), з якого при нагріванні в результаті термоелектронної емісії вибиваються електрони. При проходженні електронів через зразок одні з них розсіюються в результаті

зіткнення із ядрами атомів зразка, інші - через зіткнення з електронами атомів зразка, а треті проходять крізь нього. При цьому випускаються вторинні електрони та індукується рентгенівське випромінювання. Всі ці процеси реєструються спеціальними детекторами і у перетвореному виді виводяться на екран, завдяки чому отримують збільшену картинку досліджуваного об'єкта. Збільшення в цьому випадку розуміється як відношення розміру зображення на екрані до розміру області, яку пучок електронів проходить на зразку. У сучасних растрових електронних мікроскопах (РЕМ) збільшення може досягати 10 мільйонів разів, що відповідає роздільній здатності в одиниці нанометрів і дозволяє візуалізувати окремі атоми. Досягти вказаного збільшення можливо завдяки тому, що довжина хвилі електрона на порядки менше, ніж фотона, Головний недолік електронної мікроскопії - необхідність роботи в повному вакуумі, адже наявність будь-якого газу усередині камери мікроскопа може привести до іонізації його атомів, що істотно спотворить результати.

Нейтронні мікроскопи. Нейтрони звичайно входять до складу атомних ядер поряд із протонами і мають майже в 2000 разів більшу масу, ніж електрон. Відповідно до формули де-Бойля, довжина хвилі нейтрона в стільки ж разів менше, тобто становить пікометри тисячні частки нанометра. Нейтронний мікроскоп має багато плюсів – зокрема, нейтрони добре відображають атоми водню й легко проникають у товсті шари зразків.

Сканувальна зондова мікроскопія. Принцип обстукування зондом поверхні лежить в основі так званих сканувальних зондових мікроскопів, що визначають дрібні нерівності поверхні при проведенні по ній кінчиком надтонкого зонда. Сканувальні зондові мікроскопи забезпечують атомарну розрізняльну здатність і працюють не тільки у вакуумі, але і у газовому та рідкому середовищах. Сьогодні вони є основним аналітичним устаткуванням нанотехнологів.

Сканувальний тунельний мікроскоп (СТМ) Основою СТМ є дуже гостра голка, що ковзає над досліджуваною поверхнею, майже торкаючись її (зазор між голкою і поверхнею становить менш одного нанометра) (рис.1.1).

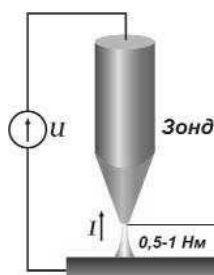


Рисунок 1.1 – Схема атомно-силового мікроскопу

При цьому внаслідок тунельного ефекту між вістрям голки й поверхнею зразка виникає тунельний струм. Сильна залежність тунельного струму від відстані (при зміні зазору на одну десятю нанометра струм змінюється в 10 разів) забезпечує високу чутливість мікроскопа. Положення голки на такій малій відстані від досліджуваної поверхні забезпечується п'єзотрансформатором, для керування яким використовують результати вимірювань тунельного струму. Вимірюванням величини керувальних сигналів визначають висоту досліджуваної області, а переміщенням голки уздовж поверхні зразка визначають профіль поверхні з точністю до окремих атомів. Зображення поверхні, що побудовані за результатами вимірювання тунельного струму, надає інформацію про просторовий розподіл щільності електронних станів поблизу поверхні. Тунельний мікроскоп ніби “ бачить” розподіл електронних хмар атомів зразка поблизу поверхні.

Проте у СТМ є недолік - з його допомогою можна вивчати тільки матеріали, що добре проводять електричний струм. Тому для вивчення за допомогою СТМ непровідних речовин, їх необхідно покривати тонкою металевією плівкою, що не завжди зручно.

Атомно-силовий мікроскоп вільний від цього недоліку. Його схему роботи наведено на рис. 1.2, а принципову схему та загальний вид на рис.1.3.

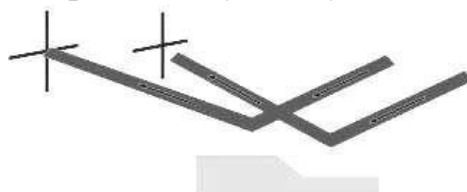


Рисунок 1.2 – Схема роботи АСМ

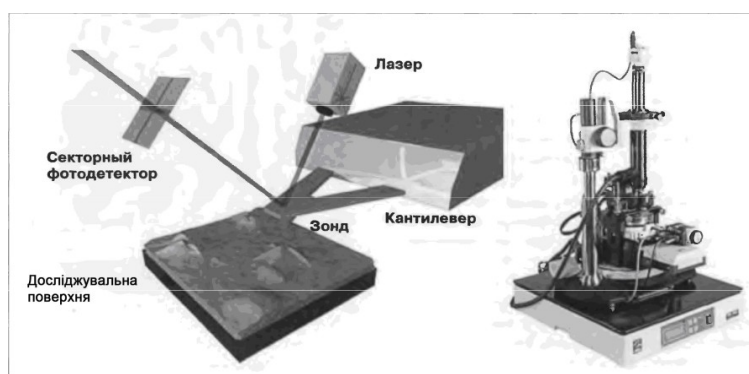


Рисунок 1.3 – Принципова схема та загальний вид атомно-силового мікроскопу

У цьому мікроскопі реєструють зміни сили притягування голки до поверхні. Голка розташована на кінці кантилевера, здатного згинатись під дією невеликих міжатомних сил, які виникають між досліджуваною поверхнею і кінчиком вістря. Зонд рухається над поверхнею зразка та торкається її з певною частотою, тобто таким способом переміщується на певну відстані. Відхилення кантилевера детектуються за допомогою лазерного променя, що відбивається від його зворотної поверхні і попадає на фотодіод. По зміні струму фотодіода, значення якого залежать від відхилення кантилевера, роблять висновки про рельєф досліджуваного об'єкта. Атомно-силова мікроскопія виявилася настільки ефективною, що на її основі були створені інші специфічні методики, які дозволяють одержувати картини не тільки рельєфу поверхні, але й багатьох інших показників. Зокрема, на сьогоднішній день поширення набули наступні різновиди АСМ:

- магнітно-силовий мікроскоп (МСМ) як зонд використовує намагнічене вістря. Його взаємодія з поверхнею зразка дозволяє реєструвати магнітні мікрополя й представляти їх як карту намагніченості;
- електро-силовий мікроскоп (ЕСМ) — у ньому вістря і зразок розглядаються як конденсатор і вимірюється зміна ємності уздовж поверхні зразка;
- сканувальний тепловий мікроскоп реєструє розподіл температури по поверхні зразка. Його розрізнявальна здатність досягає 50 нм;
- сканувальний фрикційний мікроскоп “ дряпає” по поверхні зондом і тим самим створює карту сил тертя;
- магніторезонансний мікроскоп дозволяє одержувати зображення спинів окремих електронів, відслідковувати реакцію поверхні на магнітне поле, що швидко змінюється;
- атомно-силовий акустичний мікроскоп дозволяє дуже точно вимірювати модуль Юнга в кожній точці як м'яких, так і твердих зразків.

Одним з недоліків АСМ є неможливість вивчити структуру в глибині зразка.

Це завдання можна вирішити за допомогою семблера, приладу названого тривимірним атомнозондовим томографом, що сканує невелику ділянку, потім видаляє шар товщиною в один атом і сканує ділянку знову, записує параметри кожного нового атомного шару. Сучасні томографи

встигають видаляти 20000 атомів у секунду, тобто 72 мільйона атомів у годину.

Сканувальний оптичний мікроскоп ближнього поля. Особливої уваги заслуговує оптичний мікроскоп ближнього поля (SNOM). За принципом дії він нагадує тунельний мікроскоп, тільки як зонд тут застосовується дуже тонка «прозора голка» з оптоволокна, а замість тунельного струму реєструються зміни характеристик лазерного променя, який ковзає у «прозорій голці» (рис.1.4).

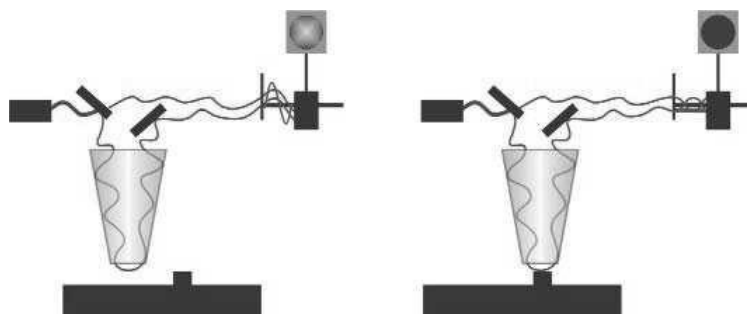


Рисунок 1.4 - Схема роботи оптичного сканувального мікроскопу

Оптоволоконний зонд, що звужується до діаметра меншого за довжину хвилі світла, підноситься впритул до поверхні, яку сканують (на відстань менше довжини хвилі) і він ніби “відчуває” поверхню.

“Відчувати” означає, що відповідно до законів оптики на границі розподілу двох середовищ різної щільності (скло/повітря) світловий промінь переломлюється і відбивається від торця голки. При цьому світлова хвиля не виходить із хвилеводу на велику відстань, а лише злегка “вивалюється” з його кінчика. На іншому кінці хвилеводу встановлений приймач відбитого від вільного торця світла. Зонд сканує зразок подібно голці тунельного мікроскопа, і якщо змінюється відстань між досліджуваною поверхнею і кінчиком зонда, то змінюються і характеристики відбитої світлової хвилі (амплітуда та її фаза). Ці зміни реєструються приймачем і використовуються для побудови зображення рельєфу поверхні. Розрізнявальна здатність, такого методу досягає 50 нм, що на порядки перевершує вказаний параметр звичайного оптичного мікроскопа. Крім того, оптична мікроскопія ближнього поля ідеально підходить для дослідження різних біоб’єктів, адже при використанні простих світлових хвиль біоб’єкт не піддається ніякому руйнівному впливу на відміну від АСМ, де можливе механічне ушкодження зразка, або електронної мікроскопії з її іонізуючим опроміненням.

1.1.3 Дослідження механічних властивостей наноматеріалів

Метод наноіндентування. Для дослідження механічних властивостей різних матеріалів у нанометровому діапазоні широко застосовується спеціальний метод визначення мікротвердості речовини – наноіндентування (від англ. “indent” – утворювати виїмку) схему якого наведено на рис. 1.5.

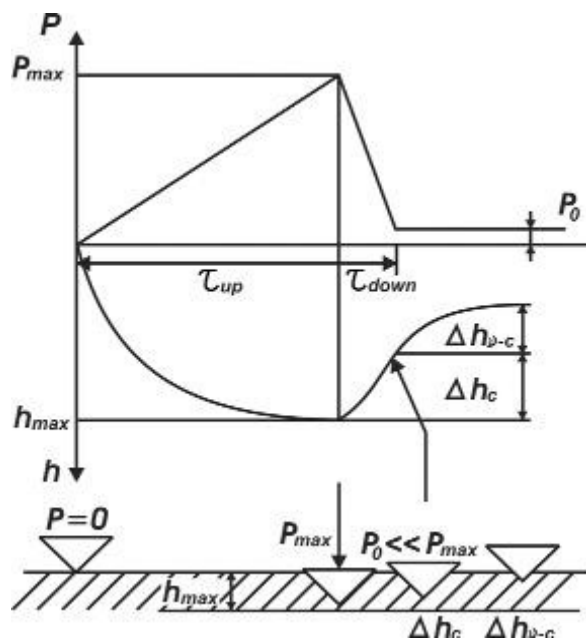


Рисунок 1.5 – Принцип дії наноіндентора

Наноіндентування полягає в механічному впливі на досліджувану поверхню і не здійснює візуалізацію її рельєфу. Метод полягає в прецизійному зануренні зонда в поверхню зразка на глибину декількох нм і безперервній реєстрації прикладеного зусилля. Потім за цими даними будується діаграма “ сила навантаження – глибина занурення”, з якої можна визначити десятки параметрів, що характеризують матеріал на нанометровому рівні. Цей спосіб при мінімумі матеріалу дозволяє робити комплексні дослідження його поверхневих властивостей. Наноіндентування дозволяє досліджувати динаміку процесів у наномасштабі, що недоступно іншим методам, зокрема, атомно-силовій, електронній та оптичній мікроскопії.

Крім безпосередньо сканувальних мікроскопів у комплекті з ними звичайно постачаються ще й складні вібро-, термо- і шумоізоляційні установки. Крім того, для роботи на атомному рівні ці мікроскопи повинні знаходитись в глибокому вакуумі і при наднизьких температурах.

Все це самим безпосереднім чином позначається на їхніх розмірах і вартості - мікроскоп середнього рівня займає багато місця і коштує сотні тисяч доларів.

Сканувальний тунельний мікроскоп “ УМКА”, зроблений концерном “ Наноіндустрія”, на відміну від закордонних аналогів, поміщається в невеликому кейсі, коштує менше 9 тисяч доларів і працює в кімнатних умовах.

Створена спеціально для навчання нанотехнологів така установка може бути використана для дослідницьких і лабораторних робіт на атомномолекулярному рівні в області фізики, хімії, біології, медицини, генетики та інших наук. Комплекс “ УМКА” містить у собі: тунельний мікроскоп, систему віброзахисту, набір тестових зразків та інструментів. Програма з відкритим кодом дозволяє керувати експериментами і реєструвати результати на звичайному комп'ютері. Його роздільна здатність близько 0,01 нм.

1.3 Контрольні питання

1. Охарактеризувати засади, на яких базується робота електронних сканувальних мікроскопів. Їх переваги та недоліки порівняно з світловим мікроскопом.
2. Описати призначення детектора відбитих електронів, кільцевого детектора та аналізатора.
3. Описати метод атомно-силової мікроскопії (АСМ) та навести приклади її застосування.
4. Описати метод тунельної мікроскопії (СТМ) та навести приклади його застосування.
5. Охарактеризувати режим постійної висоти та постійного струму.
6. Які властивості крім топографії поверхні дозволяє візулізувати атомно-силова мікроскопія.
7. Описати застосування режимів: контактного, безконтактного та обстукування при застосуванні АСМ.
8. Описати сутність методу близькопольної сканувальної оптичної мікроскопії БСОМ. Порівняти її розрізнявальну здатність з світловою звичайною мікроскопією.
9. Описати метод наноіндентування.

ТЕМА № 2 Дослідження можливості застосування методів порошкової металургії для виробництва наноматеріалів

2.1 Загальні відомості

Методи порошкової металургії можна умовно підрозділити на дві групи – методи одержання нанопорошків і методи компактування з них виробів. Ряд методів може бути використано для одержання нанопорошків і для формування з них об'ємних виробів.

2.1.1 Способи одержання порошків

Можна виділити ряд загальних підходів, які є характерними для всіх методів одержання нанопорошків, і що відрізняють їх від методів одержання звичайних порошків:

- висока швидкість утворення центрів зародження частинок;
- мала швидкість росту частинок;
- найбільший розмір одержуваних частинок не більше 100 нм;
- вузький діапазон розподілу частинок за розмірами;
- стабільність одержання частинок заданого розмірного діапазону,
- відтворюваність хімічного та фазового складу частинок;
- підвищені вимоги до контролю та керування параметрами процесу одержання порошків.

Загальною особливістю наночастинок порошків, отриманих будь-яким методом, є їхня схильність до об'єднання в агрегати й агломерати. У результаті необхідно враховувати не тільки розміри окремих наночастинок, але і розміри їхніх об'єднань. Чіткого термінологічного розходження між агрегатами і агломератами провести не можна, однак вважається, що в агрегатах зв'язок між частинками міцніший, а пористість менша. При наступному компактуванні для досягнення заданої пористості матеріалу агрегатовані порошки вимагають вищих температур і тиску в порівнянні з неагрегатованими.

Всі групи методів одержання нанопорошків можна умовно розділити на дві групи. До першої групи можна віднести технології, що базуються на хімічних процесах, а до другого – на фізичних процесах. Відповідно до цього більш докладно розглянемо основні методи одержання нанопорошків.

Технології осадження з розчинів. Дана група технологій є однієї

з найбільш вивчених способів одержання нанопорошків. Загальною рисою цієї групи є проведення хімічних реакцій у водяних розчинах солей. Використаються кілька різних методів.

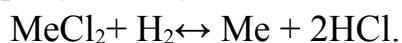
Метод хімічного осадження полягає в приготуванні розчину солей металів, додаванні речовини - осаджувача та осадженні металевого порошку у виді оксиду металу. Умови осадження регулюють шляхом зміни рН, температури, додавання буферних розчинів. Як осаджувач найбільш часто використовують розчини аміаку, вуглекислий амоній, щавлеву кислоту, оксалат амонію, а як осаджуємі речовини переважно використовують розчинні азотнокислі солі. У результаті одержують нанопорошки оксидів. При необхідності шляхом їхньої термообробки у середовищі, що відновлює можна одержувати металеві нанопорошки. Метод знайшов досить широке застосування для одержання багатоконпонентних порошків, коли з багатоконпонентних розчинів осаджують відразу кілька з'єднань. Основним недоліком методу є значний вміст домішок у порошках і великий розкид їх частинок за розмірами.

Золь-гель процес був розроблений спеціально для одержання оксидної кераміки. Процес складається з наступних стадій: приготування розчинів алкоксидів, їх каталітична взаємодія з наступним гідролізом, конденсаційна полімеризація, подальший гідроліз. Як продукт процесу одержують оксидний полімер (гель). Його піддають старінню, промиванню, сушінню й термообробці. Недоліком методу є складність апаратурного оформлення, а перевагою - високі чистота та однорідність синтезованих з'єднань, а також можливість одержання різноманітних нанопорошків.

Метод рідиннофазного відновлення з розчинів використовується для одержання тільки нанопорошків металів з невисокими значеннями відновлювального потенціалу (мідь, срібло, нікель). Він полягає в приготуванні розчину органічної солі металу з наступним додаванням сильного відновника та відділенням з осаду металевого нанопорошка. Розмір частинок одержаного порошку становить 20-40 нм і розкид частинок за розмірами дуже низький. До переваг даного методу відноситься можливість одержання гомогенних нанопорошків, що уявляють собою багатоконпонентні сплави. Даним методом отримують порошки оксидів міді, ітрію.

Використання процесів відновлення. Найбільш відомим із цієї групи є метод водневого відновлення з'єднань металів. З'єднання металів (гідрооксиди, хлориди, нітрати, карбонати) вступають у реакцію відновлення

в струмені водню при температурі порядку 500 ° С. Хімічну реакцію відновлення на прикладі хлориду металу можна записати у вигляді:



Даним методом можна одержувати порошки заліза, вольфраму, нікелю, ренію, молібдену, міді, кальцію. Існує також можливість одержання порошків легованих сплавів і сталей. Одержані нанопорошки металів відрізняються низьким вмістом домішок і вузьким розподілом частинок за розмірами.

До цієї ж групи можна віднести хіміко-металургійний метод. Відповідно до цього методу спочатку проводиться реакція синтезу маловодневих гідрооксидів шляхом газофазної взаємодії, а потім проводиться термообробка отриманих гідрооксидів у відновлювальному середовищі, наприклад у водні. В результаті одержують нанопорошки заліза, нікелю, кобальту, молібдену, вольфраму, міді. Якщо термообробку проводять на повітрі, то одержують, наприклад, нанопорошок оксиду Al_2O_3 або його композиції. Перевагами методу є малий розкид частинок нанопорошка за розмірами, низький вміст домішок, порівняно недороге технологічне встаткування, легкий перехід з випуску одного порошку на випуск іншого.

Термічне випаровування. При даному методі проводять нагрівання речовини, що випаровується, у тиглі. При цьому використовуються різні способи нагрівання (високочастотний індукційний, електронно-променевий, електродуговий, лазерний), як правило, з використанням високоінтенсивних джерел енергії. Типова принципова схема одержання нанопорошка цим методом показана на рис. 2.1.

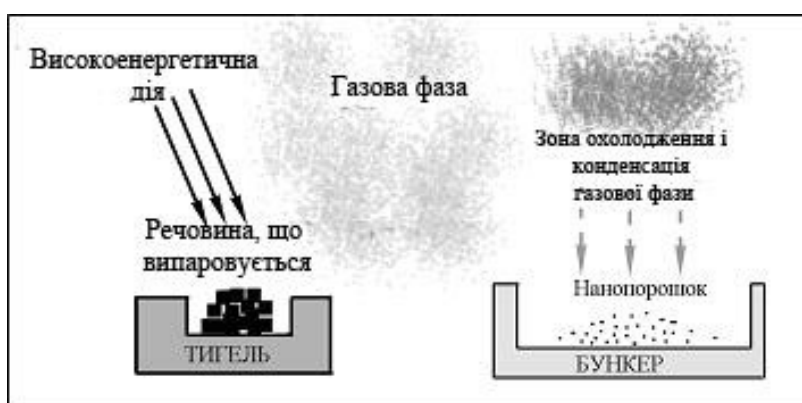


Рисунок 2.1 - Принципова схема одержання нанопорошка методом термічного випаровування та конденсації матеріалу з парової фази

Одержані цим методом порошки мають сферичну або огранену форму і можуть бути, як металевими, так і уявляти собою інтерметаліди або інші з'єднання. Термічним випаровуванням оксидів електронним пучком в

інертній атмосфері одержують порошки аморфних Al_2O_3 , Si_2O і кристалічного Y_2O_3 . Перевагою методу є одержання чистих порошоків з вузьким розподілом частинок за розмірами, а недоліком - низька продуктивність процесу. Даний недолік є тимчасовим і обумовлений не самою технологією процесу, а відсутністю великих установок для виробництва нанопорошків у промислових масштабах.

Вибухове випаровування. Даний метод заснований на виділенні дуже великої кількості енергії за малий проміжок часу. При цьому матеріал випаровується, і потім, внаслідок швидкого збільшення об'єму, охолоджується з конденсацією пару у частинки малого розміру. У ряді випадків частина матеріалу може не встигнути випаруватися, розплавляється і вибухом розділяється на рідкі краплі. Додатковим фактором, що сприяє розпиленню, може бути виділення розчинених у вихідному матеріалі газів. Для підведення необхідної кількості енергії використовують потужний імпульс електричного струму, дуговий розряд або імпульс лазерного випромінювання. Найбільше поширення одержав варіант подібної технології, при якому використовують вибух дроту діаметром 0,1-1 мм під дією короткого імпульсу струму тривалістю 10^{-5} - 10^{-6} с з напругою 10-15 кВ і щільністю струму 10^4 - 10^6 А/мм². Схема одержання порошку із дроту вибуховим випаровуванням наведений на рис. 2.2. У цьому випадку розряд струму створюється конденсатором (С). Керування розміром і структурою частинок відбувається в основному внаслідок зміни щільності й швидкості підведеної енергії. Метод дозволяє виготовляти порошки високої чистоти сферичної форми з розмірами частинок 5...10 нм, у тому числі з металів з високою температурою плавлення і великою хімічною активністю.

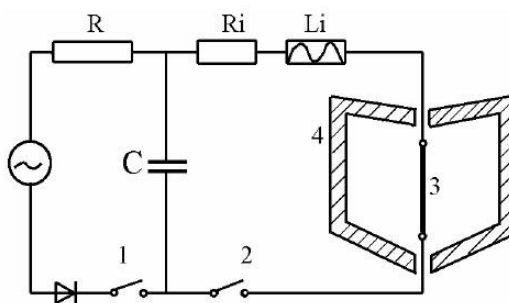
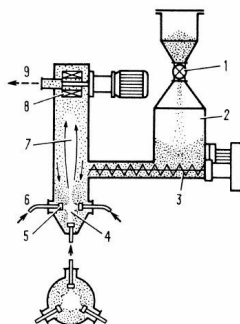


Рисунок 2.2 – Схема установки для випаровування дроту

Недоліками методу є значні витрати енергії і, як наслідок, відносна коштовність одержаних нанопорошків, та труднощі видалення частинок мікронного діапазону розмірів, які утворюються з крапель розплаву.

Механічне подрібнення. Механічне подрібнювання частинок матеріалу (попередньо отримані порошки, гранули, розмелені зливки) належить до числа найпоширеніших методів виготовлення порошків. Особливо легко одержувати порошки на основі крихких матеріалів. Порошки пластичних, високоміцних та аморфних матеріалів одержати важче. У цьому випадку зростає небезпека надмірного нагрівання матеріалу і забруднення його продуктами зношування робочих частин технологічного устаткування.

При використанні методу розмелу в псевдорідкому шарі здрибнювання частинок порошку відбувається внаслідок їх зіткнення між собою. Принципова схема процесу показана на рис. 2.3.



1-живильний пристрій, 2- бункер з вихідними частинками речовини, 3- система подачі частинок у камеру розмелу, 4- псевдорідкий шар, 5- сопла подачі газу, 6- трубопровід подачі газу високого тиску, 7- камера для розмелу, 8- сепаратор, 9- вихідний колектор газу із дрібними частинками

При цьому процеси взаємного зіткнення частинок, розігнаних до високих швидкостей у струмені газу, відбуваються в середині псевдорідкого шару, утвореного цими частинками. Тільки дуже незначна кількість частинок стикається зі стінками камери, у якій здійснюється процес розмелу.

У нижній частині робочої камери є система сопел, з яких під високим тиском виходить газ. Газові струмені, що утворюються, зустрічаються один з одним у центрі нижньої частини камери, розпушують речовину, що подрібнюється, і утворюють псевдорідкий шар. У цьому шарі розмелюють частинки, що з великими швидкостями перемішуються від країв до центра камери. Із зони розмелу потік частинок переноситься струменями газу у верхню частину установки, у якій є сепаратор для поділу частинок за розмірами. Частинки, що менші потрібного розміру, несуться з потоком газу в систему фільтрів, де відокремлюються від газового потоку і попадають у накопичувальний бункер. Великі частинки сепаратор направляє назад у зону розмелу.

Порошки, одержані цим методом, відповідають високим вимогам по чистоті, мають високу однорідність і містять частинки приблизно однакового розміру. Інтенсивний потік газу істотно зменшує нагрівання частинок при подрібненні. Це дозволяє обробляти аморфні і нанокристалічні порошки. Основний недолік - складність і висока вартість технологічного устаткування при одержанні порошоків з нанорозмірними частинками.

2.1.2 Методи формування виробів з нанопорошків

Компактування є технологічним процесом, у результаті якого з порошку одержують готову деталь. Процес звичайно проводять у дві стадії: формування і спікання. У ряді методів забезпечується сполучення цих стадій в одну. Для одержання об'ємних наноматеріалів з порошоків в основному використовується формування при кімнатній температурі з наступним спіканням.

Методи формування. Для пресування нанопорошків найбільш широке поширення одержала технологія одноосьового пресування.

Використовуються такі методи як статичне пресування (пресування в прес-формах або штампування), динамічне пресування (магнітно-імпульсне і вибухове) і вібраційне пресування (ультразвукове).

Для одержання формовок високої густини використовується пресування, при якому умови стиснення матеріалу близькі до всебічного. Ця технологія одержала назву ізостатичного пресування. Існує декілька його варіантів: гідростатичне, газостатичне, квазігідростатичне. Одержувані формовки відрізняються практично однорідною густиною (правда іноді у внутрішніх об'ємах формовки вона трохи менше) і не мають вираженої анізотропії властивостей. Недоліком є достатня складність і висока коштовність устаткування та складність отримання точних розмірів формовки.

Гідростатичне пресування проводять при використанні гумових або інших еластичних оболонок товщиною 0,1-2 мм, в які поміщають порошок. Оболонку з порошком поміщають у робочу камеру гідростата і подають туди рідину (масло, вода, гліцерин ін.) під високим тиском (від 100 до 1200 МПа). Одержані формовки можуть мати складну форму.

Газостатичне пресування проводять при використанні металевих оболонок (капсул) з алюмінію або пластичних сталей. Форма оболонок - проста, максимально наближена до форми та розмірів готових виробів. Часто газостатичному пресуванню піддають вже отриману раніше іншими методами заготовку. Металеву капсулу поміщають у робочій камері газостата, в якій створюють тиск до 200...300 МПа.

Квазігідростатичне пресування є спрощеним варіантом гідростатичного пресування. Порошок поміщають в еластичні оболонки, пресування яких проводять при однобічному або двобічному додатковому стисненні у звичайному пресовому устаткуванні. Матеріал оболонки (гумова маса або епоксидні смоли) повинен під тиском поводитися подібно рідині, мати певну пружність і не склеюватися з порошком.

Методи спікання. Спікання формовок із нанопорошка порівняно із спіканням формовок зі звичайного порошку обмежене неможливістю використовувати високі температури. Підвищення температури спікання приводить до зменшення пористості, але з іншого боку веде до росту зерна. Цю проблему вирішують рядом методів активації, що дозволяють отримати низьку пористість виробів при відносно низьких температурах спікання:

- застосуванням високошвидкісного мікрохвильового нагрівання (при збільшенні швидкості нагрівання з 10 до 300 град/хв необхідна температура спікання нанопорошка TiO_2 знижується з 1050 до 975° С
- ступінчате контрольоване спікання;
- плазмоактивоване спікання;
- проведення спікання у вакуумі або відновлювальних середовищах (для металевих порошків).

Методи спікання під тиском. Поєднання процесів формування і спікання або проведення спікання під тиском дозволяє досягати вищих значень густини, у тому числі і близьких до теоретичного значення при використанні нижчих температур порівняно зі звичайним спіканням.

Найбільш простий спосіб – спікання при одноосьовому додатковому тиску. При проведенні спікання нанопорошку заліза під тиском до 400 МПа температура спікання, при якій відсутня пористість, знижується з 700 до 350 ° С, а розмір зерна виробів зменшується з 1,2 мкм до 80 нм. Схема установки, розробленої в ИМЕТ РАН, для спікання нанопорошків під тиском наведена на рис. 2.4. У випадку металевих нанопорошків для активації процесу проводять у вакуумі або відновлювальній атмосфері.

Більш прогресивним методом поєднання процесів формування і спікання є гаряче ізостатичне пресування. Метод гарячого ізостатичного пресування (ГІП) з використанням газостатів є універсальним. У сучасних установках можуть бути досягнуті тиски до 300 МПа і температури до 2000° С. Металеві зварені капсули для порошків виготовляють у цьому випадку з вуглецевої або коррозійностійкої сталі. Для простих виробів використовують тільки сталеві капсули, а для виробів досить складної форми виготовляють спеціальні металокерамічні форми.

На якість виробів впливають не тільки технологічні параметри ГП, але і якість виготовлення капсул і процес їхнього заповнення порошком. При заповненні порошком капсул часто застосовують віброущільнення порошку та проводять дегазацію і ретельну герметизацію капсул. Нанопорошки мають велику питому поверхню і дуже схильні до газо насичення, тому проведення дегазації особливо важливе.

Більш економічним варіантом, що використовують замість ГП, є так званий метод швидкого ненаправленого компактування. У цьому процесі використовується циліндрична товстостінна прес-форма, що після заповнення порошком нагрівається та піддається одноосьовому стисканню під високим тиском (до 900 МПа). При цьому зовнішні стінки прес-форми щільно прилягають до металевого циліндра відповідних розмірів, що перешкоджає деформації даної прес-форми. У результаті заповнений порошком внутрішній об'єм, який має форму та розміри майбутньої деталі, перебуває під квазістатичним тиском. Метод дозволяє спресувати металевий порошок майже до 100 % густини всього за кілька хвилин.

Метод високотемпературної газової екструзії полягає в одержанні формовок гідростатичним методом при кімнатній температурі, її термічній обробці в середовищі водню при відносно низькій температурі та наступному екструдюванню при підвищеній температурі. Цей метод дозволяє проводити компактування нанопорошків при короткочасному температурному впливі.

Метод ежекційного лиття заснований на додаванні в порошок спеціальної зв'язки (наприклад, термопластичних полімерів типу поліпропілену, поліетилену або полістиролу), що забезпечує малу в'язкість порошкової суміші. Порошкову суміш піддають потім литтю під тиском (аналогічно литтю під тиском металів і пластмас). Після одержання виливки проводять випалювання термопластичних речовин, а потім уже здійснюють спікання. Недоліки методу пов'язані зі складністю процесу видалення зв'язувальних речовин (зміна форми деталі, процеси взаємодії продуктів розкладу термопластичних речовин з матеріалом порошку, забезпечення вільного видалення суміші при випалюванні). Цей метод обмежено використовується для одержання невеликих спеціальних деталей складної форми з товщиною стінок менш 10 мм. Більш простим варіантом даного методу є використання водної суспензії порошку. Суспензію відливають у форму, а потім заморожують. Просушка заготовки здійснюється в замороженому виді, а потім проводять процес спікання.

1. Охарактеризувати особливості одержання нанопорошків, що відрізняють їх від методів одержання звичайних порошків.
2. Охарактеризувати схильність до об'єднання в агрегати й агломерати нанопорошків.
3. Описати сутність технологій одержання нанопорошків методами осадження з розчинів.
4. Описати сутність та навести приклади доцільного використання золь-гель процесів.
5. Описати сутність та навести приклади доцільного використання методів рідинно-фазного відновлення.
6. Описати сутність та навести приклади доцільного використання методів використання відновлювальних процесів.

ТЕМА № 3

Дослідження структури та властивостей наноматеріалів отриманих методами рівно-канального кутового пресування та крутіння під тиском

3.1 Загальні відомості

Група методів рівноканального кутового пресування та крутіння під тиском базується на проведенні пластичної деформації з великими ступенями деформації в умовах високих прикладених тисків при відносно низьких температурах. За таких умов деформування відбувається сильне подрібнення мікроструктури в металах і сплавах до нанорозмірного діапазону. При розробці цих методів існує ряд наступних вимог: переважне формування ультрадрібнозернистих структур з великокутовими границями зерен (саме в цьому випадку спостерігаються якісні зміни властивостей матеріалів), необхідність забезпечення стабільності властивостей матеріалу внаслідок однорідного формування наноструктури по всьому об'єму матеріалу, відсутність механічних ушкоджень і тріщин, навіть при інтенсивній пластичній деформації матеріалу.

Ця група методів дозволяє одержувати об'ємні безпористі металеві наноматеріали. Треба відзначити, що діапазон розмірів зерен матеріалів, одержаних розглянутими методами, як правило, становить все ж таки більше 100 нм. Структура, одержана при інтенсивній пластичній деформації, відрізняється сильною нерівноважністю внаслідок малої густини вільних дислокацій і переважно великокутовим характером границь зерен. Тому для оброблених виробів застосовують додаткову термообробку або додаткове пластичне деформування при підвищених температурах з великим ступенем деформації. На цей час найбільш відпрацьовані два методи (рис. 3.1) – метод крутіння під високим тиском і метод рівно канального кутового пресування.

Метод крутіння під високим тиском базується на принципі наковалень Бріджмена, у яких зразок міститься між бойками і стискається прикладанням тиску у декілька ГПа, а потім деформується з більшими ступенями (10 і більше). Нижній бойок обертається, і сили поверхневого тертя змушують зразок деформуватися зсувом. Зразок має геометричну форму у вигляді диска діаметром 10...20 мм і товщиною 0,2...0,5 мм, що забезпечує умови гідростатичного стискання для основного об'єму матеріалу і виконання умови неруйнування зразка. Структура матеріалу починає подрібнюватися вже після деформації на півоберта зразка. Утворення ультрадрібнозернистої структури досягається після деформації в кілька обертів зразка. Середній розмір зерен може досягати 100-200 нм (рис 3.2a) і визначається умовами

деформації - тиском, температурою, швидкістю деформації та видом оброблюваного матеріалу.

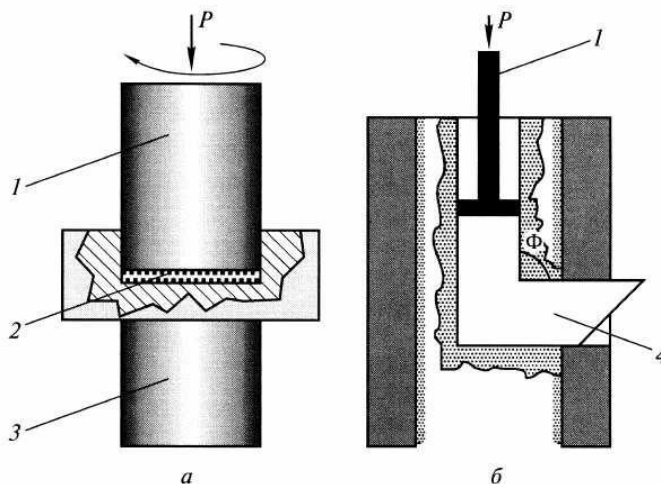


Рисунок 3.1 - Схема методів інтенсивної пластичної деформації: а- метод крутіння під високим тиском, б- метод рівноканального кутового пресування.

Метод рівноканального кутового пресування забезпечує одержання деталей з діаметром до 60 мм і довжиною до 200 мм (рис. 3.3). Цей метод також базується на використанні деформації зсуву. Для цього заготовка багаторазово продавлюється в спеціальному оснащенні через два пересічні канали з однаковими поперечними перерізами. Найчастіше використовується кут між каналами рівний 90° , при якому за одне продавлювання матеріалу забезпечується ступінь істинної деформації ≈ 1 . Температура процесу залежно від оброблюваного матеріалу вибирається кімнатною або дещо підвищеною. Важливою проблемою є збереження цілісності одержаних зразків для малопластичних і важко деформівних матеріалів. Метод дозволяє формувати ультрадрібнозернисту структуру із середнім розміром зерен у діапазоні від 200 до 500 нм (рис 3.2б).

Розроблюються також інші методи інтенсивної пластичної деформації, наприклад, всебічне кування і спеціальна прокатка.

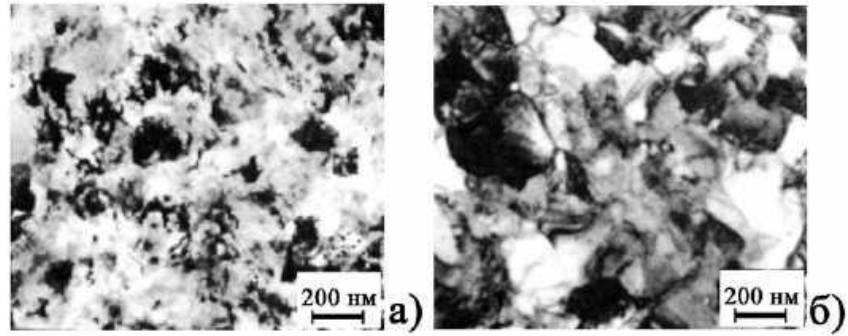


Рисунок 3.2 – Наноструктури міді, отриманої різними методами: а- методом крутіння під високим тиском, б- методом рівноканального кутового пресування.

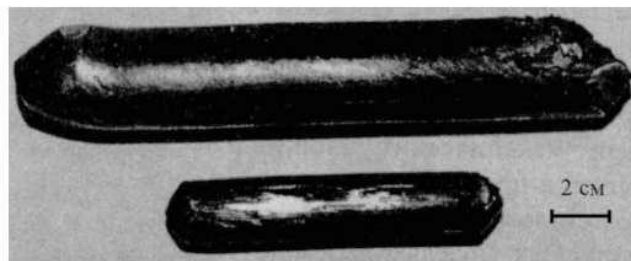


Рисунок 3.3 - Об'ємні заготовки з наноструктурного титана.

3.3 Контрольні питання

1. У які способи здійснюють ПД?
2. Описати вимоги, що висуваються при використанні ПД для подрібнення структури.
3. Охарактеризувати діапазон розмірів та розорієнтації зерен матеріалів, одержуваних методами ПД.
4. Чому структура матеріалів, що одержуються методом ПД характеризується сильною нерівноважністю? Яким чином зменшують вказану нерівноважність структури?
5. Описати можливості та навести приклади застосування методів ПД в промисловості.

ТЕМА № 4 Дослідження стабільності структури та властивостей консолідованих наноматеріалів при високих температурах

4.1 Загальні відомості

У створенні нових матеріалів все більше користуються наноструктурним підходом, що базується на використанні переваг наноматеріалів. Особливості структури наноматеріалів (малий розмір зерен і включень, велика питома поверхня границь поділу, наявність нерівноважних фаз, сегрегацій і залишкових напружень) обумовлюють високий рівень їх фізико-механічних і фізико-хімічних властивостей. Ці ж особливості визначають нерівноважність всіх наноматеріалів за своєю природою. Тому необхідно з особливою увагою ставитись до проблеми їх стабільності. Із загальних міркувань очевидно, що термічні, деформаційні та радіаційні впливи, приводять до рекристалізації, гомогенізації, релаксації і ін. явищ, внаслідок чого може відбуватися зміна наноструктури (а іноді і її анігіляція) і відповідно зниження рівня властивостей. Проте, для наноструктур характерна наявність чинників, що сповільнюють рекристалізацію (присутність великої кількості потрійних стиків, немонотонна залежність вільної енергії від розміру кристалітів, утворення нановключень при спінодальному розпаді, наявність нерозчинних виділень у дисперсно- і дисперсійно-зміцнених сплавах). Оскільки для багатокomпонентних сплавів важко однозначно оцінити внесок різних факторів, які сприяють збереженню наноструктури або навпаки тих, що сприяють її усуненню зараз вивчення стабільності наноструктурних багатокomпонентних сплавів проводять переважно експериментально.

4.1.1 Приклади наноматеріалів та варіанти їх одержання

Як перспективні жароміцні матеріали на сьогодні розглядаються ніобієві сплави із силіцидним зміцненням і керамічні армовані композити на основі карбиду кремнію. Крім високотемпературної тривалої міцності (на рівні сотень МПа при витримці 100 і більше годин) до цих матеріалів пред'являються і ряд інших вимог: високий опір термоциклуванню і повзучості, жаростійкість, високі характеристики в'язкості руйнування, термоміцності та технологічності, невисока густина та ін. У випадку ніобієвих сплавів (наприклад, Nb-16Si-15W-5Mo-5Hf-5C (ат%)) передбачається, що висока стогодинна міцність (150 МПа) при 1500 ° С досягається внаслідок легування ніобієвої матриці вольфрамом і молібденом,

а також у результаті дисперсійного зміцнення силіцидом Nb_5Si_3 і складним карбідом $(Nb,Hf,Mo)C_x$. Необхідна корозійна стійкість забезпечується застосуванням тришарового термобар'єрного покриття.

Виготовлення наноматеріалів з високим рівнем жароміцності можна реалізувати при використанні механо-хімічного синтезу компонентів за допомогою високоенергетичного розмелу, з наступною консолідацією нанопорошків у вакуумованих оболонках з застосуванням високотемпературної екструзії.

Наприклад, у сплаві МА957, (що легована Cr-0.9 % мас., Ti-0,3 % мас., Mo-0.25 % мас.) розмір зміцнювальних нановключень (складні оксиди $Y_2Ti_2O_7$) у вихідних зразках становив $2,1 \pm 0,4$ нм і після відпалу протягом 3000 год. при $900^\circ C$, $950^\circ C$ і $1000^\circ C$ змінювався несуттєво: $2,1 \pm 0,4$; $2,6 \pm 0,5$ і $3,1 \pm 0,9$ нм. відповідно. Значення мікротвердості вихідних і відпалених зразків також були близькі і становили 3330 ± 80 , 3320 ± 80 , 3230 ± 70 і 3300 ± 60 МПа.

Із розробок в області керамічних композитів перспективними є матеріали на основі аморфної матриці Si-B-C-N, зміцненої нановключеннями Si і графітовими волокнами.

Рис. 4.1 ілюструє мікроструктуру цього композита, що виготовляється багатократним піролізним просоченням рідким прекурсором Si-B-CN порошкових заготовок на основі порошку α -SiC і графітових волокон.

Відносна густина після семи циклів просочення і піролізу становила більше 90%; втрата маси при нагріванні до $2100^\circ C$ склала близько 1,8%. Значення міцності на згин вихідних зразків при температурі $1500^\circ C$ була на рівні ~ 210 МПа. Після десятигодинної витримки при температурі $1700^\circ C$ міцність при кімнатній температурі даного матеріалу збереглася на 96%, а руйнування носило не крихкий характер; деформація при сталій повзучості на згин протягом 60 годин ($t = 1400^\circ C$, напруження 100 МПа) склала лише 0,25%.

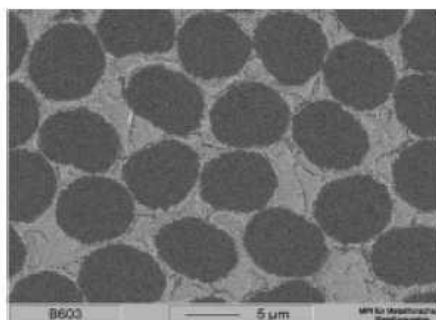


Рисунок 4.1 – Мікроструктура нанокompозита на основі аморфної матриці Si-B-CN, зміцненої нановключеннями Si і графітовими волокнами

Високі параметри термостабільності також мають і наноккомпозити SiCfiller/Si-CNmatrix. Міцність на згин зразків з цих наноккомпозитів при температурі 20° С у вихідному стані і після десятигодинного відпалу при температурі 1700°С, 1900°С і 2000°С становила 357±45; 373±27; 323±33 і 314±40 МПа відповідно.

Величина в'язкості руйнування (K_{IC}), як відомо, є слабким місцем керамічних матеріалів. Для композита SiCfiller/Si-CNmatrix значення K_{IC} також невисоке (2,7 МПа·м^{0,5}). Проте перехід до наноструктур може супроводжуватись значним підвищенням опору поширення тріщин. Так, для тетрагональної модифікації оксиду цирконію, легованої 3%Y₂O₃ (3YTZP), при зменшенні розміру зерна в 10 раз (з 850 нм до 85 нм) значення K_{IC} підвищується приблизно в 2,5 рази (з 5,9±0,2 МПа·м^{0,5} до 15,5±7,9 МПа·м^{0,5}). Згадаємо, що в'язкість руйнування сталі становить приблизно 40 МПа·м^{0,5}.

4.1.2 Вплив опромінення на структуру та властивості наноматеріалів

Результати загальних міркувань показують, що під впливом радіаційних дефектів наноструктура може або аморфізуватись, або, навпаки, сприяти їх видаленню завдяки наявності численних поверхонь поділу, що можуть функціонувати як стоки. На рис. 4.2 показана залежність густини радіаційних дефектів, що фіксується за деформаційним контрастом в електронному просвічувальному мікроскопі, від розміру зерен в опромінених зразках ZrO₂ і Pd. Як видно із цих даних, при розмірі зерен менш 15 нм (ZrO₂) і 30 нм (Pd), дефекти не виявляються, тобто вони виходять по міжзеренним границях за межі зразків і /або регенерують на границях зерен.

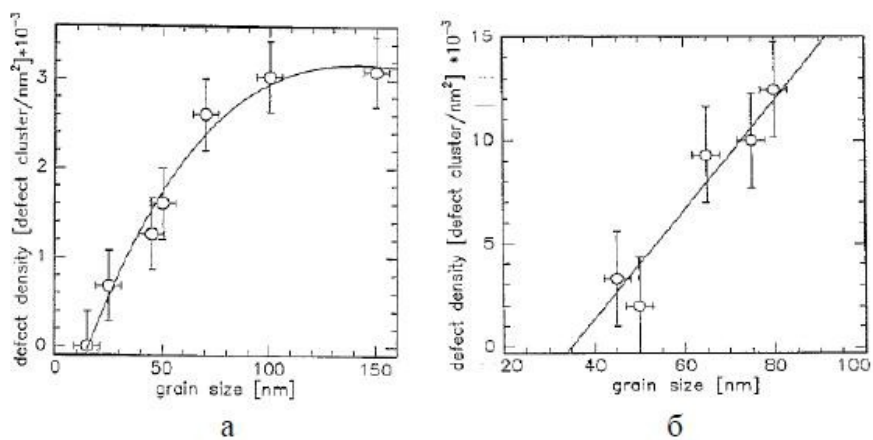


Рисунок 4.2 – Вплив розміру нанокристалітів на концентрацію радіаційних дефектів в оксиді цирконію (а) і паладії (б), опромінених іонами Kr

Розходження в розмірах бездефектних зерен ZrO_2 і Pd, ймовірно, обумовлене більш високою дифузійною рухливістю точкових дефектів у паладію порівняно з оксидом цирконію.

Позитивний вплив наноструктури на зниження частки аморфізованої структури, радіаційного зміцнення і розпухання зафіксоване для наноструктурних феритних, ферито-мартенситних і аустенітних сталей.

Разом з тим у випадку ізольованих нанокристалів ZrO_2 і Cu спостерігається їх аморфізація, що відображає конкуренцію радіаційно-стимульованих процесів аморфізації і видалення радіаційних дефектів, що можуть відбуватись у наноматеріалах. Розвинена сітка поверхонь поділу, з одного боку, сприяє підвищенню надлишкової вільної енергії і знижує енергетичний бар'єр для аморфізації, а з іншого боку, сприяє видаленню радіаційних дефектів і запобігає аморфізації. На основі енергетичного підходу, можна виділити розмірні зони переважного впливу того або іншого фактора, проте кількісні оцінки і зіставлення з дослідними даними поки утруднені.

Таким чином, наноматеріали демонструють більш високу радіаційну стійкість, у порівнянні з їх крупнокристалічними аналогами, і наноструктура виявляється досить корисною для зниження негативного впливу опромінення. Це робить наноматеріали на основі хромистих сталей, карбїду кремнію і вольфраму перспективними кандидатами для використання, наприклад, в нових моделях реакторів.

4.3 Контрольні запитання

1. Описати особливості структур наноматеріалів.
2. Якими чинниками обумовлені високі фізико-механічних властивості наноматеріалів?
3. Чим обумовлена нерівноважність структури наноматеріалів?
4. Причини можливої нестабільності структури та властивостей наноматеріалів.
5. Які чинники можуть сповільнювати рекристалізацію в наноматеріалах?
6. Якими методами переважно проводять вивчення стабільності наноматеріалів?
7. Які вимоги пред'являються до жароміцних наноматеріалів?

8. наведіть приклади перспективних технологій отримання жароміцних наноматеріалів.
9. З яких причин наноматеріали можуть бути стабільними при підвищених температурах.
10. Навести приклади впливу радіаційних дефектів на наноструктуру наноматеріалів.
11. Охарактеризувати перспективність наноматеріалів як жароміцних та ядерних.

ТЕМА № 5 Дослідження властивостей ультрадрібнозернистих
конструкційних сталей, отриманих у процесі деформаційного
наноструктурування

5.1 Загальні відомості

На певному етапі деформування як традиційними методами, так і методами інтенсивної пластичної деформації (ІПД) структурні зміни в металевих матеріалах багато в чому подібні. До пластичного деформування в грубозернистих металевих матеріалах приводить дислокаційне ковзання по щільноупакованим площинам кристалічної ґратки. Висококутові границі перешкоджають переходу дислокацій з одного зерна в інше, що приводить до їхнього накопичення в зернах. При деформації зі ступенем $\epsilon \geq 0,2-0,3$ скупчення дислокацій ущільнюються, і утворюють складно-переплетену просторову сітку недосконалих границь, що розділяють зерна на безліч дрібних комірок. Особливістю комірчастої структури є відносно невелика густина дислокацій усередині комірок порівняно з їхніми границями і невелика розорієнтація між ними, що складає невелику частку градуса. Така розорієнтація комірок не перешкоджає дислокаційному зсуву, однак його розвиток вимагає безперервного підвищення зовнішніх напружень, тому що поля напружень, створені недосконалими границями комірок, протидіють руху дислокацій. Крім них до підвищення напружень зсуву приводить ріст напружень, необхідних для генерації дислокацій у ґратці дрібних комірок. З утворенням останніх подальша еволюція структури при звичайній і інтенсивній деформаціях відрізняється.

На відміну від традиційних методів при ІПД після деформування зі ступенем $\epsilon \sim 3-4$ у багатьох матеріалах звичайно виявляється не смугова, а рівноосна зеренна та субзеренна структура. В окремих зонах залишаються також і дрібні комірки. З подальшим наростанням деформації комірки зникають

зовсім, а частка сильно здрібнених зерен у змішаній структурі зростає і стає переважною.

Відомо кілька уявлень про механізм утворення великокутових границь, що приводять до формування ультрадрібнозернистої структури при ПД. Одне з них базується на проходженні процесу низькотемпературної рекристалізації, яку називають також «холодною» або рекристалізацією на місці. Враховуючи дифузійну природу рекристалізації, її проходження при великих ступенях холодної деформації пов'язують із накопиченням у металах надзвичайно високої концентрації точкових дефектів і зі значним градієнтом пружних напружень, що створюються дислокаційними скупченнями. На користь рекристалізованого механізму утворення великокутових границь свідчить також відома закономірність зниження температури початку рекристалізації в металах аж до температури звороту з підвищенням ступеня накопиченої деформації.

Разом з тим слід зазначити, що під температурою звороту звичайно розуміють температуру, при якій дислокації в недосконалих границях комірок перерозподіляються і утворюють досконалі малокутові границі комірок-блоків (субзерен). У скупченнях дислокацій зосереджені сегменти їх петель одного знака і одного типу, відомі як зарядові дислокації. Самодовільно, без активації нагріванням, такі границі (скупчення зарядових дислокацій) не удосконалюються і не стають великокутовими, що, і підтверджується присутністю у холоднодеформованому матеріалі недосконалих комірок. Необхідна теплова активація при деформації забезпечується підвищенням температури в зонах локалізації зсуву. При більших зсувах підвищення температури може короткочасно досягати сотень градусів, що цілком достатньо для перебудови зернограничної структури, особливо в чистих металах, які відрізняються високою рухливістю дислокацій. Однак для тотального вдосконалювання границь необхідне загальне нагрівання матеріалу, щонайменше, до температури звороту, а для

формування великокутових границь при цьому потрібен також значний притік граткових дислокацій у границі комірок.

Враховуючи, що при ПД деформація носить немонотонний (різноспрямований) характер, для утворення велико-кутових границь не потрібне накопичення в деформованому матеріалі надзвичайно високої концентрації точкових дефектів. Роль низькотемпературної дифузії в цьому випадку відіграє ротаційний (турбулентний) вид деформації, що виникає під впливом моментів зовнішніх напружень.

У цілому вищевідзначені уявлення розглядають стадію перетворення вже сформованих у ході деформації недосконалих границь комірок у великокутові. До більш пізньої стадії формування великокутових границь дрібних зерен слід віднести модель, засновану на процесі двійникування. Цей процес активізується, коли області разорієнтації, що виникають при деформації (комірки, субзерна, зерна), набувають настільки малих розмірів, що генерація в них граткових дислокацій стає неможливою.

Основна роль у формуванні дрібних зерен належить тим або іншим видам лінійних дефектів, без участі яких неможлива ні активна деформація матеріалу, ні утворення у ньому довільних великокутових границь, у тому числі шляхом перетворення в них двійникових границь.

Можна виділити два уявлення про формування дрібних зерен, обумовлених змінами в лінійних дефектах у ході деформації. Одне з них розглядає процес утворення границь зерен і субзерен як результат більшого або меншого насичення недосконалих границь комірок гратковими дислокаціями. Інше уявлення базується на утворенні і русі вже на ранній стадії деформації при $e \geq 0,2-0,3$ сильно взаємодіючих колективних форм дислокацій – часткових дисклінацій.

Основним фактором, що визначає розміри сформованих зерен, являються мінімальні розміри комірок. До них без великої помилки можна прирівняти розміри зерен і субзерен, одержуваних як при безпосередньому

насиченні границь комірок дислокаціями, так і внаслідок проходження по ним часткових дисклінацій, оскільки в останньому випадку розміри комірок визначають відстані між границями смуг і періодичність їх перетинань.

Самі ж комірки набувають розмірів відповідно до принципу спільності деформації. Уперше така закономірність була наочно продемонстрована Р. Каном на прикладі структуроутворення при вигині пластини цинку. У цьому експерименті вигин пластини, з наступною термоактивацією у ній процесу повернення невеликим нагріванням, привів до утворення блоків (субзерен) із трапецієподібною формою, у якій більша основа розташовувалася в зоні розтягнення, а менша – у зоні стискання пластини. Принцип спільності деформації тут відбився не тільки в набутті субзернами зазначеної форми, але і у тому, що кутові розорієнтації їх бічних границь (сторін трапецій) у сумі відповідали куту вигину пластини.

Таким чином, у зв'язку з перспективою застосування процесів деформаційного наноструктурування для одержання конструкційних матеріалів з комплексом високих механічних властивостей, одним з важливих питань є комплексне дослідження еволюції властивостей ультрадрібнозернистих конструкційних сталей марок 20 і 45 з використанням руйнівних і неруйнівних методів контролю.

5.1.1 Дослідження механічних властивостей ультрадрібнозернистих матеріалів неруйнівним методом контролю

На теперішній час жоден технологічний процес одержання відповідальної продукції не впроваджується в промисловість без відповідної системи неруйнівного контролю з вимірюванням різних інформативних параметрів. До числа найпоширеніших відносяться наступні інформативні параметри: коерцитивна сила, намагніченість, індукція (залишкова індукція), магнітна проникність, ефект Баркгаузена, що пов'язані з фізико-механічними властивостями об'єкта. Наприклад, міцностними і магнітними параметрами.

При магнітному контролі фізико-механічних властивостей об'єкта використовується зв'язок між міцностними і магнітними параметрами. Цей зв'язок виникає у випадку, якщо процеси утворення структури і фазового складу феромагнітних сталей формують їхні магнітні властивості. Одним із прикладів такої кореляції є зв'язок між твердістю вуглецевих і низьколегованих сталей і їх коерцитивної силою.

5.3 Контрольні питання

1. За яким механізмом відбувається пластична деформація грубозернистих металів?

2. Чому розвиток пластичної деформації вимагає постійного підвищення напружень?
3. Вище якої межі зміна структури при звичайній пластичній деформації і ПД відрізняються. В чому полягає різниця?
4. Описати уявлення про механізм утворення УДС.
5. Яка роль низькотемпературної ротаційної моди деформації, що виникає під впливом моментів зовнішніх напружень.
6. Назвати фактори, що визначають розміри сформованих зерен при ПД.
7. Обґрунтувати необхідність застосування неруйнівних методів контролю сталей з наноструктурою.
8. Що є підставою виникнення зв'язку між міцностними і магнітними параметрами.

ТЕМА № 6

Дослідження структури та властивостей наноматеріалів, отриманих методами іонної обробки поверхні

6.1 Загальні відомості

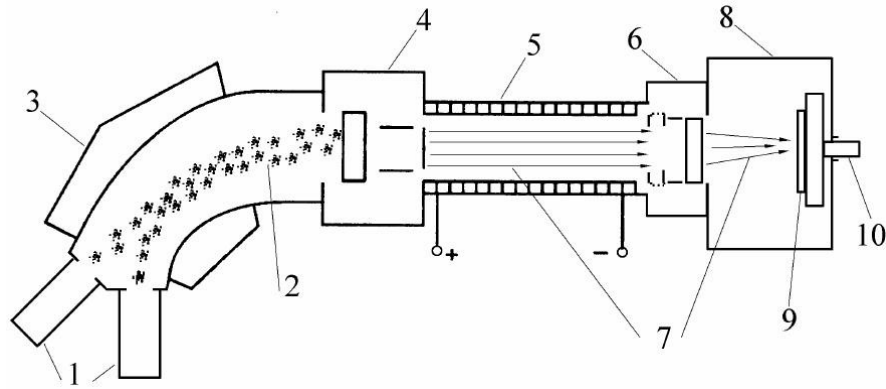
Одержання нанокристалічної структури в об'ємі виробу утруднене навіть при використанні такого методу деформації як гідроекструзія (ГЕ). Значно легше здійснити поверхневе наноструктурування. При такій обробці відбувається заліковування дефектів, на поверхні виробів формується нанокристалічний шар товщиною близько 20 нм, який при навантаженні поводить себе як надпластичний. У результаті підвищується границя плинності без зниження пластичності, що дозволяє використовувати поверхневе наноструктурування для підвищення конструктивної міцності виробів. Його перевагами є дуже високе зміцнення без зниження пластичності, яке не забезпечує жоден з відомих способів.

Одним зі способів одержання нанокристалічного поверхневого шару є іонно-плазмова обробка, яка давно і успішно використовується для підвищення стійкості інструмента, поліпшення трибологічних характеристик поверхонь деталей машин, надання виробам корозійної стійкості. Цей вид обробки викликає не тільки зміну поверхневих властивостей, але й сильно зміцнює весь виріб, тобто впливає на його "об'ємні" механічні характеристики.

Використовуються різні види цієї обробки – іонна імплантація, іонно-променеве перемішування і ін.

Метод іонної імплантації

Даний метод передбачає впровадження іонів високих енергій у поверхню матеріалу. Процес проводять у вакуумі порядку $10^{-4} \dots 10^{-3}$ Па за допомогою іонно-променевих прискорювачів (імплантерів). Ці установки (рис. 6.1) включають один або кілька іонних джерел, у яких відбувається перетворення матеріалу в іонізований стан - плазму. Іони, що імплантуються, можуть створюватися електродуговим методом, методами термічного випаровування і ін. Іони, що утворилися, надходять у систему аналізу і сепарації, де від основного пучка відділяються іони небажаних домішок. Після сепарації пучок іонів за допомогою фокуруючих лінз концентрується в промінь, який попадає в прискорювач, де вони розганяються до високих енергій в електричному полі. Для подальшої стабілізації іонного променя і здійснення його сканування служить система електричних лінз і відхиляючих пластин.



1- джерела іонів, 2- потік іонів, 3- система аналізу і сепарації іонів, 4- система фокусування, 5- прискорювач іонів, 6- система стабілізації і сканування іонного променя, 7- іонний промінь, 8- вакуумна камера, 9- матеріал, що модифікується, 10-деталь кріплення матеріалу, що модифікується

Рисунок 6.1 - Схема методу іонної обробки поверхні.

При потраплянні на матеріал, що модифікується, іони впроваджуються в нього на глибину 5-500нм залежно від їхньої енергії. Умовно виділяють низькоенергетичну іонну імплантацію з енергією іонів 2-10 кєВ і високоенергетичну імплантацію з енергією іонів 10-400 кєВ. Залежно від конструкції імплантера діаметр плями іонного променя на поверхні оброблюваного матеріалу може становити від 10 до 200 мм, а значення середнього іонного струму 1-20 мА.

При бомбардуванні іонами поверхневих шарів матеріалу, що модифікується, відбувається цілий комплекс складних процесів. Крім імплантації (проникнення) іонів у поверхню матеріалу відбуваються, зокрема, такі процеси, як розпилення поверхні, каскадне (балістичне) перемішування атомів матеріалу в поверхневому шарі, радіаційно-стимульована дифузія, утворення метастабільних фаз, радіаційно-стимульована сегрегація (перерозподіл атомів матеріалу в поверхневому шарі), переважне розпилення, адсорбція Гіббса (зміна складу поверхні внаслідок зменшення вільної енергії), ін. Співвідношення між цими процесами залежить від типу іонів, що імплантуються, та матеріалу, що модифікується, а також технологічного режиму обробки.

Основними перевагами іонної імплантації як методу створення модифікованих поверхневих наночарів є:

- можливість одержувати практично будь-які комбінації матеріалів у поверхневому наночарі;

- незалежність від меж розчинності компонентів у твердій фазі (тобто можна одержувати такі сплави, які неможливі у звичайних умовах через термодинамічні обмеження);

- низькі температури матеріалу, що модифікується, відсутність помітних змін розмірів, структури і властивостей основного матеріалу, відсутність явної границі поділу та проблеми адгезії;

- контролюємість глибини обробки;

- висока відтворюваність і стабільність процесу;

- висока чистота процесу у вакуумі;

- можливість за рахунок високоточного сканування іонного променя по оброблюваній поверхні створювати складні поверхневі наноструктури;

- можливість одночасної або послідовної імплантації іонів різних матеріалів.

До недоліків методу відносяться:

- можливість обробки поверхонь матеріалів тільки в зоні прямої дії іонного променя;

- мала глибина проникнення іонів у матеріал (особливо при низьких енергіях);

- протікання процесів розпилення поверхні;

- висока вартість і складність устаткування й обробки;

- складність, недостатня вивченість і труднощі контролювання всього комплексу процесів, що протікають при іонній імплантації.

Іонно-променеве перемішування

Процес ведуть у вакуумі $10^{-3} \dots 10^{-2}$ Па. Як інертний газ використовують найчастіше аргон або ксенон. Використання іонів з більш високими атомними номерами приводить до підвищення ефективності процесів перемішування.

6.3 Контрольні питання

1. У які способи здійснюють ІОП?
2. Описати вимоги, що висуваються при використанні ІОП.
3. Охарактеризувати діапазон розмірів зерен матеріалів, одержуваних методами ІОП.
4. Чому структура матеріалів, що одержуються методом ІОП характеризується сильною нерівноважністю?
5. Описати можливості та навести приклади застосування методів ІОП в промисловості.