

PACS: 62.20.-x, 61.43.-j

Б.А. Урюков, Г.В. Ткаченко

МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ ОБЪЕМНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ ПРИ ВЫСОКОСКОРОСТНОМ СОУДАРЕНИИ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ЧАСТИЦ С МИШЕНЬЮ

Институт проблем материаловедения им. И.М. Францевича НАН Украины
ул. Кржижановского, 3, г. Киев, 03142, Украина
E-mail: uryukov@meta.ua

Статья поступила в редакцию 23 июля 2010 года

Проведен аналитический обзор литературы, посвященной методам получения объемных наноматериалов. Установлены необходимые технологические условия их реализации. Предложен новый метод получения объемных наноматериалов путем создания наноразмерных структур в макрочастицах при их высокоскоростном соударении со слабдеформируемой мишенью. Изложен метод расчета степени фрагментации зерен и упрочнения металлических материалов в процессе соударения. Рассмотрены газодинамический и газопламенный способы реализации процесса ударного упрочнения материала частиц, и показано существование оптимальных режимов работы разгонных устройств.

Ключевые слова: объемные наноматериалы, высокоскоростной удар, интенсивная пластическая деформация, фрагментация зерен металлов, ударное упрочнение металлов

Введение

В последние два десятилетия большой научный и прикладной интерес вызывают нано- и субмикрорекристаллические материалы, имеющие средний размер зерен, меньший $d = 100$ nm и 1 μ m соответственно. Для обозначения этих материалов часто употребляется также единый термин «наноструктурные» материалы. Использование его обосновывается тем, что, несмотря на размер зерен, превышающий 100 nm, в субмикрорекристаллических материалах имеется структурная модуляция в масштабах, меньших 100 nm, обусловленная дислокационными ячейками, субзернами и т.д. Повышенный интерес к наноструктурным материалам обусловлен тем, что их конструкционные и функциональные свойства значительно превосходят свойства обычно применяемых крупнокристаллических материалов [1]. Прочность мелкокристаллического материала больше, чем крупнокристаллического вследствие различных причин. В частности, существенную роль здесь игра-

ет межзеренное (или зернограничное) вещество, состоящее из чрезвычайно мелких фрагментов [1–3]. Прочность поликристаллических материалов описывается формулой Холла–Петча.

Объемные наноматериалы могут быть получены множеством способов, которые основаны на двух главных принципах: 1) «снизу–вверх», когда предварительно дезинтегрированный на нанопорошки материал компактируется в объемный; 2) «сверху–вниз», когда измельчение зерен осуществляется без нарушения сплошности исходного материала путем создания большеугловых границ [1,4]. Ко второму классу относятся деформационные методы наноструктурирования (ДМН), базирующиеся на делении зерен путем пластической деформации. С точки зрения промышленного применения перспективными ДМН являются: равноканальное угловое прессование [5,6], всесторонняя изотермическая ковка [1,7] и винтовая экструзия [8].

В [9] сформулированы некоторые эмпирические правила для процессов интенсивной пластической деформации (ИПД), позволяющие получать наноструктурный («ультрамелкозернистый» – УМЗ) материал:

- необходимо проводить деформирование при низких температурах (как правило, меньше $0.4T_m$, где T_m – температура плавления). Повышение температуры обработки ведет к резкому уменьшению плотности дислокаций и увеличению ($> 1 \mu\text{m}$) размера зерен;

- степень деформации при обработке (истинная деформация) должна превышать 6–8 для формирования УМЗ-структур с большеугловыми границами;

- для эффективной ИПД-обработки нужны высокие ($> 1 \text{ GPa}$) гидростатические давления, которые способствуют повышению деформируемости обрабатываемого материала и, следовательно, обеспечивают целостность заготовок даже после очень больших деформаций;

- формирование равноосных ультрамелких зерен зависит от турбулентности течения металла. На макроуровне турбулентность связана с немонотонным характером деформации, на микроуровне – выражена вращением и перемещением зерен.

Деформация пластичного материала осуществляется несколькими путями – перемещением одних зерен относительно других (скольжение по границам зерен), возникновением ротационной (турбулентной) моды [10] и деформацией самих зерен, вероятно, по границам субзерен с возможным образованием новых зерен.

Имеются упоминания [11] о том, что именно субзерна определяют свойства металлов, подвергнутых ИПД, поскольку их микроструктуру следует рассматривать как структуру деформации фрагментированных зерен с образовавшимися при деформации дислокационными границами. Размеры субзерен при ИПД обратно пропорциональны приложенному напряжению сжатия [12].

Изучение процесса ИПД производится с различных позиций – на основе механики сплошной среды, мезомеханики и физики микропроцессов [13],

причем каждая из них вносит свой вклад в понимание и описание рассматриваемого явления. Так, например, анализ слоистых и вихреподобных образований позволил применить к процессу ИПД некоторые подходы, характерные для исследования турбулентных потоков жидкости [14,15].

В работе [16] отмечены два основных недостатка, существующих в настоящее время в проблеме получения и изучения объемных наноматериалов: недостаточное понимание механизмов основных процессов ИПД; отсутствие достаточно большого количества технологий производства объемных наноматериалов.

Упрочнение металлических материалов при высокоскоростном ударе

Наряду с указанными выше двумя основными принципами создания объемных наноматериалов можно рассматривать и промежуточный, когда наноразмерные структуры создаются в материальных объектах (частицах) значительно большего размера, чем нанопорошки, и значительно меньшего размера, чем конечный продукт. Способом получения наноразмерных структур в макрочастицах может служить их высокоскоростное соударение со слабдеформируемой мишенью. При ударе происходит в основном пластическая деформация, достигающая десятков процентов за очень короткое (10^{-6} – 10^{-7} s) время. Образование наноструктур в таких условиях подтверждено исследованиями частиц размером в несколько микрометров при их соударении с мишенью [17] в технологическом процессе «холодного» газодинамического напыления [18–20].

Пластическая деформация частицы при высокоскоростном соударении с недеформируемой мишенью рассматривалась в работе [21] на основе уравнения сохранения энергии

$$\frac{mu^2}{2} + U = \frac{mu_0^2}{2}, \quad (1)$$

где m – масса частицы; u_0 и u – соответственно начальная и текущая скорости деформируемой частицы; U – суммарные потери энергии на структурные преобразования в материале частицы в процессе соударения. В [21] принималась во внимание только работа деформации, причем в основном пластической, поскольку в сравнении с ней энергия упругой деформации при высокоскоростном ударе очень мала. Считалось, что материал подчиняется закономерностям деформации линейно-упрочняемого тела.

Процесс фрагментации зерен при ИПД также можно рассчитать с помощью уравнения (1), но для этого необходимо знать величину энергии, затрачиваемой на дробление зерен. Для этого была рассмотрена модель фрагментации частицы под действием напряжения сжатия σ и получена следующая формула:

$$A_f = \frac{3}{K_V} \int \left(1 - \frac{d_f}{D}\right) \sigma dV, \quad (2)$$

где A_f – энергия фрагментации зерен в объеме V частицы; D – исходный диаметр зерен; K – коэффициент в зависимости размеров субзерен от приложенного напряжения [9]; d_f – средний размер фрагмента в данном малом объеме:

$$d_f = K \frac{Gb}{\sigma}, \quad (3)$$

где G – модуль упругости; b – вектор Бюргерса; σ – напряжение; коэффициент K может меняться в широких пределах (от нескольких десятков до нескольких сотен).

Чтобы представить себе порядок скоростей удара, при которых можно получить заметный уровень упрочнения, приведем результаты расчета фрагментации частицы алюминия с исходным размером зерен $D = 10 \mu\text{m}$ при значении $K = 20$. На рисунке показаны расчетные зависимости экстремальных (на контактной площадке) и средних по объему величин модуля линейного упрочнения и размеров фрагментов от скорости удара.

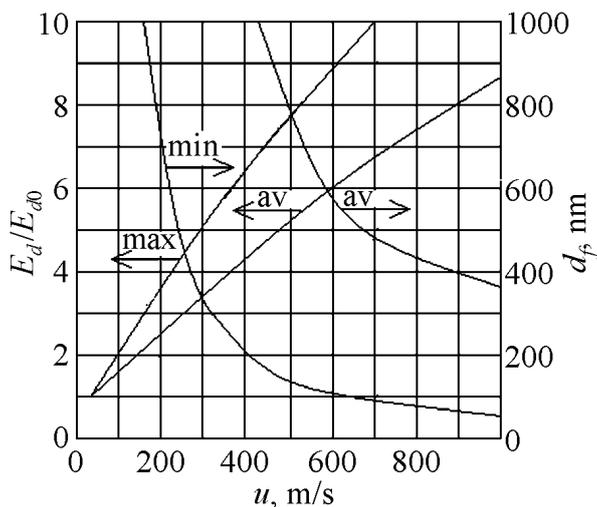


Рис. Влияние скорости удара на прирост модуля упрочнения и размер фрагментов алюминиевой частицы: min – минимальный, max – максимальный, av – средний

Для оценки величины модуля линейного упрочнения использовали формулу, подобную формуле Холла–Петча:

$$\frac{E_d}{E_{d0}} \approx \sqrt{\frac{D}{d_f}}, \quad (4)$$

где E_d и E_{d0} – модули упрочнения соответственно подвергшегося силовому воздействию и исходного материалов.

В конечном счете для оценки качества конструкционного материала важна его прочность, а не внутренняя структура. С этой точки зрения рисунок показывает, что при скорости удара $\sim 400 \text{ m/s}$ можно получить 4-кратное увеличение средней прочности при максимальном 6-кратном упрочнении. При этом средний размер зерна уменьшается примерно в 10 раз при минимальном размере фрагмента, равном $\sim 200 \text{ nm}$.

Способы реализации процесса упрочнения материалов при высокоскоростном ударе

Гетерогенные высокоскоростные потоки используются главным образом при нанесении покрытий различного назначения. Различают газодинамический, газопламенный, плазменный и детонационный методы ускорения частиц газовым потоком.

Газодинамический способ ускорения характерен тем, что, в принципе, он не требует затрат тепловой энергии для получения большой скорости потока и используется в технологии известного «холодного» газодинамического напыления. Для его осуществления требуется компрессор для сжатия газа (обычно – воздуха) или баллоны со сжатым газом.

В установках газопламенного ускорения гетерогенных потоков кроме энергии, запасенной в баллонах со сжатым газом, содержащим кислород, используется еще и тепловая энергия сжигания жидкого или газообразного топлива. Температура воспламенения смеси не превышает ~ 3000 К. Процессы так называемого высокоскоростного напыления HVOF, HVAF по сути дела являются модификацией газопламенного метода.

В плазмотронах основной энергией, идущей на ускорение потока и частиц, является энергия, выделяемая в электрической дуге. Средняя температура газового потока достигает $(4-6) \cdot 10^3$ К.

Детонационно-газовый метод использует энергию взрыва газовых смесей (в основном пропан-бутана) в смеси с кислородом, а также со сжатым воздухом (азотом, аргоном). Продукты детонации имеют температуру ~ 4000 К. Твердые частицы могут достигать достаточно высоких (> 600 m/s) скоростей. Этот процесс, в отличие от упомянутых, является циклическим.

Долгое время считалось, что для надежного сцепления частиц, в том числе и металлических, напыляемых на подложку (основу), необходимо, чтобы частицы подлетали к поверхности подложки в расплавленном состоянии. Однако активное химическое взаимодействие расплавленного материала с окружающей средой приводит к изменению химического состава материала покрытия в сравнении с исходным, что негативно сказывается на свойствах покрытий. В последние годы большое внимание уделяется созданию методов образования покрытий высокоскоростными частицами с минимальным нагревом. В этом случае на смену термической активации процесса адгезионной связи покрытия и подложки приходит механическая активация [21] (за счет увеличения давления на контакте).

Эти же требования (высокая скорость и малый нагрев) применимы и для процесса образования наноразмерных структур при ударе. Действительно, расплавленный материал после соударения с мишенью кристаллизуется при низком давлении, что приводит к неконтролируемому образованию кристаллических зерен, которые не обязательно будут иметь достаточно малые размеры или состоять из наноразмерных зерен.

Для рассматриваемого способа наиболее подходящими являются два первых метода, позволяющие получать высокую скорость частиц с небольшим

нагревом. Все устройства для получения стационарных высокоскоростных гетерогенных потоков используют сверхзвуковое сопло. Частицы поступают в газовую среду либо в конфузоре сопла (сужающаяся дозвуковая часть), либо в сверхзвуковой, обычно цилиндрической, разгонной части, следующей за расширяющимся участком сопла. В «холодном» газодинамическом процессе используется первый вариант, а в газопламенном необходимо применять второй вариант, поскольку при малой скорости потока в конфузоре частицы быстро нагреваются до высокой температуры. Следует, однако, иметь в виду, что неосторожная подача частиц, имеющих малую первоначальную скорость, в сверхзвуковой поток может привести к его разрушению, образованию ударных волн и областей дозвукового течения.

Важной характеристикой газодинамических устройств является давление газа, величина которого во многом определяет ресурс и безопасность работы аппаратов. Желательно, чтобы газ имел минимально возможное полное (в форкамере) давление. Для ответа на вопрос о существовании подобного минимума рассмотрим следующую задачу.

Пусть заданы такие параметры: результирующая скорость частиц на выходе из разгонного участка сопла и длина разгона. Частицы поступают в газовый поток непосредственно в разгонной части. Будем для простоты считать, что скорость газового потока постоянна вдоль заданного участка и не подвергается влиянию ни со стороны частиц, ни со стороны стенок канала. Ускорение отдельной частицы описывается уравнением

$$mu \frac{du}{dz} = C_f \rho S_m \frac{(v-u)^2}{2}, \quad (5)$$

где z – координата вдоль траектории движения частицы; m – масса частицы; u , v – скорости частицы и газа соответственно; C_f – коэффициент аэродинамического сопротивления частицы; S_m – площадь максимального сечения частицы, нормального к направлению движения («миделево» сечение); ρ – плотность газа.

Теплообмен частицы с газовой средой описывается уравнением

$$mu \frac{d(CT_p)}{dz} = qS, \quad (6)$$

где C , T_p – соответственно теплоемкость и температура материала частицы; q – средний тепловой поток на поверхности частицы; S – площадь поверхности частицы.

Для постоянных значений коэффициента сопротивления и числа Нуссельта $Nu = \frac{qd}{\eta|\Delta T|}$ (где d – средний диаметр частиц, η – теплопроводность газа, ΔT – разность между температурой газа и средней температурой частицы) имеем следующие решения уравнений (5) и (6):

$$\frac{u_L}{v-u_L} + \ln\left(1 - \frac{u_L}{v}\right) = \frac{3C_f \rho L}{4\rho_p d}, \quad (7)$$

$$\frac{T-T_p}{T-T_{p0}} = \exp\left[-6 \frac{\text{Nu}}{C_f} \frac{\eta}{\rho_p C d} \frac{u_L}{v(v-u_L)}\right], \quad (8)$$

где u_L – заданная скорость частицы в конце участка разгона; ρ_p – плотность материала частицы; L – длина участка разгона частицы; T – температура газа; T_{p0} – начальная температура частицы (при $z = 0$). Начальное значение скорости частицы $u = 0$. Считается, что несущая среда подчиняется уравнению состояния идеального газа.

Диапазон варьирования искомой скорости газа лежит в пределах от заданной скорости частицы u_L до предельной скорости газа при данной температуре торможения T_0 :

$$v_{\max}^2 = \frac{2\kappa}{\kappa-1} RT_0,$$

где κ – отношение удельных теплоемкостей; R – газовая постоянная. Например, в воздухе ($\kappa = 1.4$, $R = 287.1 \text{ J/(kg}\cdot\text{K)}$) при $T_0 = 300 \text{ K}$ имеем $v_{\max} = 776 \text{ m/s}$.

В первом пределе, как следует из (7), плотность газа, а значит, и полное давление p_0 должны быть бесконечными. Во втором – p_0 также должно быть бесконечным, поскольку при конечной его величине плотность потока ρ будет равна нулю и соответственно нулевой будет и сила воздействия потока на частицу. Отсюда следует, что должно иметься некоторое минимальное значение полного давления, при котором обеспечивается разгон частиц до заданной скорости на заданной длине. Применяя аппарат газодинамических функций для адиабатического течения газа [22] и дифференцируя выражение (7), получаем, что искомая скорость газа является функцией скорости частицы u_L и находится из трансцендентного алгебраического уравнения

$$\frac{\kappa+1}{2} \frac{\Lambda^2}{\lambda^2} T(\lambda) - (\lambda - \Lambda) \left[\Lambda + \ln\left(\frac{\lambda - \Lambda}{\lambda}\right) \right] = 0, \quad (9)$$

где $\lambda = \frac{v}{a_*}$ – приведенная скорость газа; $\Lambda = \frac{u_L}{a_*}$; $T(\lambda) = \frac{T}{T_0} = 1 - \frac{\kappa-1}{\kappa+1} \lambda^2$.

Анализ уравнения (9) показал, что решение для λ обязательно существует в диапазоне $\Lambda < \lambda < \lambda_{\max}$ и оно единственно. Символ λ_{\max} отвечает предельной скорости газа. После нахождения λ определяется необходимое полное давление p_0 из уравнения (7), в котором плотность газа ρ заменяется на $\rho = \frac{p_0}{RT_0} \rho(\lambda)$, где $\rho(\lambda) = \rho/\rho_0 = T(\lambda)^{1/(\kappa-1)}$.

На полученное решение налагается ограничение, заключающееся в следующем. Струя газа вытекает в определенную атмосферу. Если статическое

давление сверхзвуковой струи на выходе из канала меньше давления окружающей среды (так называемое «перерасширенное» истечение [22]), то на срезе ствола возникают скачки уплотнения, которые могут проникать в канал и даже полностью перевести сверхзвуковое течение в дозвуковое. Минимальное полное давление для этого случая отвечает равенству статического давления на выходе атмосферному давлению p_a («расчетное» истечение):

$$p_0 = \frac{p_a}{p(\lambda)}; \quad p(\lambda) = T(\lambda)^{\frac{\kappa}{\kappa-1}}. \quad (10)$$

Это уравнение служит для определения полного давления, а скорость газа находится из соответственно преобразованного уравнения (7):

$$T(\lambda) \frac{\Lambda + (\lambda - \Lambda) \ln \frac{\lambda - \Lambda}{\lambda}}{\lambda - \Lambda} = \frac{3C_f p_a L}{4RT_0 \rho_p d}. \quad (11)$$

Температура частицы в конце разгонного участка находится по формуле (8).

Заключение

Расчеты процесса фрагментации зерен металлических материалов при ударном воздействии показали возможность образования наноразмерных структур и могут служить теоретическим обоснованием нового метода получения объемных наноматериалов с улучшенными прочностными свойствами.

Анализ существующих методов высокоскоростного разгона частиц показал, что для получения объемных металлических наноматериалов следует использовать устройства газодинамического и газопламенного ускорения гетерогенных потоков.

Установлено, что существует возможность подбора оптимальных режимов работы разгонных устройств со сверхзвуковыми соплами для их функционирования при минимальном давлении рабочей среды.

1. *Р.Р. Мулюков*, Российские нанотехнологии **2**, № 7–8, 38 (2007).
2. *С.И. Губкин*, Пластические деформации металлов, Металлургия, Москва (1966).
3. *Н.П. Лякишев*, Вестник РАН **73**, 422 (2003).
4. *A.A. Nazarov, R.R. Mulyukov*, in: Nanoscience, Engineering, and Technology Handbook, W. Goddard, D. Brenner, S. Lyshevski, G. Iafrate (eds.), CRC Press., Boca Raton (2002), chapter 22.
5. *В.М. Сегал, Р.И. Резников, В.И. Копылов, Д.А. Павлик, В.Ф. Малышев*, Процессы пластического структурирования металлов, Наука і тэхніка, Минск (1994).
6. *Р.З. Валиев, И.В. Александров*, Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией, Логос, Москва (2000).

7. Р.Р. Мулюков, А.А. Назаров, Р.М. Имаев, Вопросы материаловедения № 2, 20 (2008).
8. Я.Е. Бейгельзимер, В.Н. Варюхин, Д.В. Орлов, С.Г. Сынков, Винтовая экструзия – процессы накопления деформации, ТЕАН, Донецк (2003).
9. Р.З. Валиев, ФТВД **18**, № 4, 13 (2008).
10. Ф.З. Утяшев, ФТВД **20**, № 1, 7 (2010).
11. В. Пантлеон, Вопросы материаловедения № 4, 13 (2007).
12. Ж.П. Пуарье, Высокотемпературная пластичность кристаллических тел, Металлургия, Москва (1982).
13. Т.Е. Константинова, ФТВД **19**, № 1, 7 (2009).
14. Т.Е. Константинова, Тезисы 10-й Международной конференции «Высокие давления – 2008. Фундаментальные и прикладные аспекты», ДонФТИ им. А.А. Галкина НАН Украины, Донецк (2008), с. 9.
15. Я.Е. Бейгельзимер, ФТВД **18**, № 4, 77 (2008).
16. Я. Чемпион, С. Дюамель, И. Бреше, Второй Международный форум по нанотехнологии, Москва (2009), с. 23.
17. Л.И. Тушинский, А.П. Алхимов, С.В. Клинков, В.Ф. Косарев, А.В. Плохов, Н.С. Мочалина, Е.С. Сидякина, Технология металлов № 3, 19 (2008).
18. А.П. Алхимов, В.Ф. Косарев, А.Н. Папырин, ПМТФ **39**, 182 (1998).
19. А.П. Алхимов, В.Ф. Косарев, А.В. Плохов, Научные основы технологии холодного газодинамического напыления (ХГН) и свойства напыленных материалов, НГТУ, Новосибирск (2006).
20. Т.Н. Van Steenkiste, J.R. Smith, R.E. Teed, Surface and Coatings Technology **154**, 237 (2002).
21. Б.А. Урюков, Г.В. Ткаченко, Порошковая металлургия № 3/4, 57 (2009).
22. Г.Н. Абрамович, Прикладная газовая динамика, Наука, Москва (1969).

Б.О. Урюков, Г.В. Ткаченко

МЕТОД ОТРИМАННЯ ОБ'ЄМНИХ НАНОМАТЕРІАЛІВ ПРИ ВИСОКОШВИДКІСНОМУ ЗІТКНЕННІ МЕТАЛЕВИХ ЧАСТИНОК З МІШЕННЮ

Проведено аналітичний огляд літератури, присвяченої методам отримання об'ємних наноматеріалів. Встановлено необхідні технологічні умови їх реалізації. Запропоновано новий метод одержання об'ємних наноматеріалів шляхом створення нанорозмірних структур у макрочастинок при їх високошвидкісному зіткненні зі слабодформуємою мішенню. Викладено метод розрахунку ступеня фрагментації зерен і зміцнення металевих матеріалів у процесі зіткнення. Розглянуто газодинамічний і газополум'яний способи реалізації процесу ударного зміцнення матеріалу частинок, і показано існування оптимальних режимів роботи розгінних пристроїв.

Ключові слова: об'ємні наноматеріали, високошвидкісний удар, інтенсивна пластична деформація, фрагментація зерен металів, ударне зміцнення металів

B.A. Uryukov, G.V. Tkachenko

METHOD FOR OBTAINING BULK NANOMATERIALS BY HIGH-VELOCITY IMPACTS OF METAL PARTICLES WITH A TARGET

An analytical review of the literature concerning methods of obtaining bulk nanomaterials is made. The required technological conditions for their implementation are established. A new method for production of bulk nanomaterials by creation of nanoscale structures in macroparticles at their high-speed collision with slightly deformed target is suggested. The method of calculation of the degree of fragmentation of grains and hardening of metal materials in the process of collision is described. The gas-dynamics and gas-flame methods of implementation of the process of the metal particle shock hardening are considered as well as the existence of optimal work conditions of booster devices.

Keywords: bulk nanomaterials, high-speed impact, severe ductile deformation, fragmentation of grains of metal, shock hardening of metals

Fig. The influence of impact velocity on the growth of module of hardening and the fragment size of aluminum particle: min – minimum, max – maximum, av – average