

Диссипативные свойства наноструктурированных материалов

А. И. Устинов

Институт электросварки им. Е. О. Патона НАН Украины, Киев, Украина

Обобщены результаты исследований влияния размера микро- и субструктурных элементов (зерна, двойниковые домены и т.п.) на диссипативные свойства материалов. Показано, что при уменьшении размера элементов микроструктуры материалов до наноразмерного масштаба их диссипативные свойства качественно изменяются. Это обусловлено изменением механизма рассеяния механической энергии при переходе материала в наноструктурированное состояние. Обсуждается возможность создания нового класса твердых высокодемпфирующих покрытий на основе наноструктурированных материалов.

Ключевые слова: демпфирование, истинный коэффициент энергетических потерь, наноструктура.

Введение. Для снижения амплитуды резонансных колебаний как отдельных деталей, так и механической системы в целом, например газотурбинного двигателя (ГТД), широко используются конструкционные методы рассеяния механической энергии, основанные на трении между отдельными элементами системы [1]. Вместе с тем эффективной диссипации энергии колебаний можно достичь также путем осаждения тонких покрытий из высокодемпфирующих материалов на поверхность деталей, подвергающихся интенсивным вибрационным нагрузкам, например на лопатки компрессора ГТД [2, 3]. Трудность реализации этого подхода обусловлена отсутствием материалов, характеризующихся не только высоким уровнем демпфирования, но и высокими значениями твердости, предела выносливости и т.п. Кроме того, для его реализации необходимы технологии, обеспечивающие осаждение таких покрытий на детали конструкций. У разработанных ранее [3] высокодемпфирующих материалов необходимый комплекс свойств отсутствует, что препятствует их применению в качестве покрытий для деталей ГТД.

Для достижения высокого уровня прочности материала элементы его субструктуры (дислокации, границы двойников, межфазные границы, границы магнитных доменов и т.п.) должны оставаться неподвижными при как можно более высоких напряжениях. С другой стороны, для обеспечения высокого уровня демпфирования требуется подвижность элементов субструктуры уже при незначительных напряжениях. Следовательно, сочетание высоких уровней прочности и демпфирующей способности в одном и том же материале представляется в определенной мере взаимоисключающим.

Тем не менее некоторые керамические и металлокерамические материалы, сформированные при определенных условиях осаждения в виде покрытий, характеризуются сочетанием высокой твердости и высокого уровня диссипации механической энергии [4, 5]. Поскольку эти материалы осаждались в условиях, обеспечивающих высокую дисперсность зерен и присутствие различного рода дефектов по границам зерен, можно предположить, что

высокий уровень рассеяния энергии в таких покрытиях может быть связан с уменьшением размеров элементов их микро- и субструктуры [5].

В настоящее время известно, что деформационное поведение материала может существенно изменяться с уменьшением размера зерен по достижении некоторого критического значения, вызывая, например, нарушение закона Холла–Петча [6]. Это объясняется тем, что в высокодисперсных (наноструктурированных) материалах доминирующими становятся развивающиеся по границам зерен процессы, которые связывают с генерацией зернограницных дислокаций, проскальзыванием зерен и т.п. [6]. Можно ожидать, что с уменьшением размера зерен ниже определенной величины зернограницные процессы будут также влиять на диссипативные свойства материала.

В данной работе проанализировано влияние размеров элементов микро- и субструктуры конденсатов, осажденных из чистых металлов (Cu, Ni, Fe), интерметаллидов со сложной кристаллической структурой (Al–Fe–Cu, Al–Cr–Cu, Al–Cr–Cu–Fe, Al–Co, Al–Co–Fe) и металлокерамик (Sn–MgO, Sn–Cr–MgO) на характеристики рассеяния механической энергии.

Материалы заданного химического состава получали в виде покрытий на титановых подложках методом электронно-лучевого испарения слитков такого же состава в вакууме. Для каждой из указанных систем микро-структура покрытий изменялась путем вариации параметров осаждения паровой фазы, таких, как скорость осаждения, температура подложки и т.д. [7, 8]. Характеристики микроструктуры конденсатов определяли с использованием методов сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии. Диссипативные свойства материалов покрытий (амплитудные зависимости истинного коэффициента ψ_m энергетических потерь материала при разных температурах) рассчитывали исходя из амплитудных зависимостей декремента колебаний системы подложка–покрытие по методу, предложенному ранее [9, 10]. Экспериментальное измерение амплитудной зависимости декремента колебаний системы подложка–покрытие проводили методом свободно затухающих колебаний плоских консольно-закрепленных образцов на установке, оснащенной системой нагрева образцов до заданной температуры [11].

Экспериментальные результаты и их обсуждение. На рис. 1 представлены микроструктуры вакуумных конденсатов меди, полученных при различных температурах подложки. Видно, что чем ниже температура подложки, тем меньше размер зерен в конденсате. По оценкам, средний размер D зерен конденсатов, сформированных на подложках при температурах 600, 300 и 165°C, составляет соответственно 3,5; 1,4 и 0,8 мкм. Таким образом, понижение температуры подложки от 600 до 165°C проводит к четырехкратному уменьшению размера зерен. Однако кроме уменьшения размера зерна наблюдаются качественные изменения их субструктуры: конденсаты, полученные при низких температурах подложки, характеризуются полидоменной субструктурой зерен вследствие появления двойниковых границ (рис. 1, б, в). Причем плотность последних резко возрастает при температурах подложки ниже ~350°C, а средняя толщина d двойниковых доменов достигает значений порядка 100 нм. С дальнейшим понижением температуры подложки толщина двойниковых доменов уменьшается до 10...30 нм.

Следовательно, на примере меди видно, что путем понижения температуры подложки можно формировать покрытия, в которых размер зерен изменяется в несколько раз, а толщина двойниковых доменов – от микро- до наномасштабного уровня [12]. Такая возможность модификации в широких пределах характеристик суб- и микроструктуры покрытий без изменения их химического состава позволяет впервые оценить влияние этого фактора на демпфирующую способность материалов.

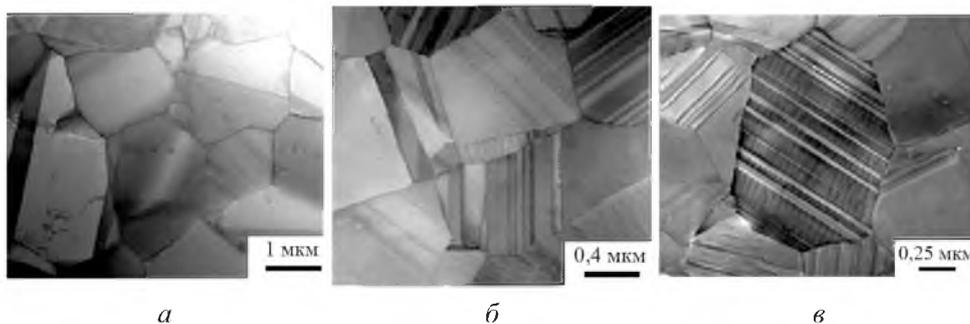


Рис. 1. Микрофотографии (СЭМ) конденсатов меди, осажденных при температурах подложки 600 (а), 300 (б) и 165°С (в).

Исследование диссипативных свойств конденсатов меди с различными характеристиками микроструктуры показывает, что с уменьшением размеров зерна и толщины двойниковых доменов форма амплитудной зависимости истинного коэффициента энергетических потерь $\psi_{Cu}(\varepsilon)$ претерпевает качественные изменения: наблюдается плавный переход от экспоненциального вида к практически линейному (рис. 2). Сопоставление влияния размера зерна и толщины двойниковых доменов на диссипативные свойства меди свидетельствует, что наиболее существенные изменения этих свойств обусловлены главным образом формированием нанодвойникового состояния [13].

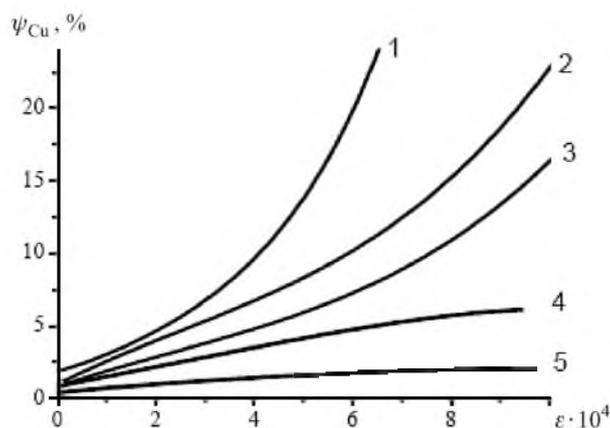


Рис. 2. Амплитудные зависимости истинного коэффициента энергетических потерь при комнатной температуре для конденсатов меди с различными размерами зерен D и толщинами двойниковых доменов d : 1 – $D = 3,5$ мкм, $d = 3000$ нм; 2 – $D = 2,5$ мкм, $d = 2700$ нм; 3 – $D = 2$ мкм, $d = 2500$ нм; 4 – $D = 1,4$ мкм, $d = 100$ нм; 5 – $D = 0,9$ мкм, $d = 30$ нм.

Формирование нанодвойникового состояния в конденсатах меди существенно влияет также на то, каким образом изменяется форма зависимости $\psi_{Cu}(\varepsilon)$ при нагреве образца. Для конденсатов с доменами микронного масштаба повышение температуры приводит в основном к увеличению наклона данной амплитудной зависимости (рис. 3,а). Из амплитудных зависимостей $\psi_{Cu}(\varepsilon)$ для конденсатов, содержащих двойники наноразмерного масштаба, видно, что энергетические потери при повышении температуры заметно увеличиваются для всех амплитуд деформации (рис. 3,б).

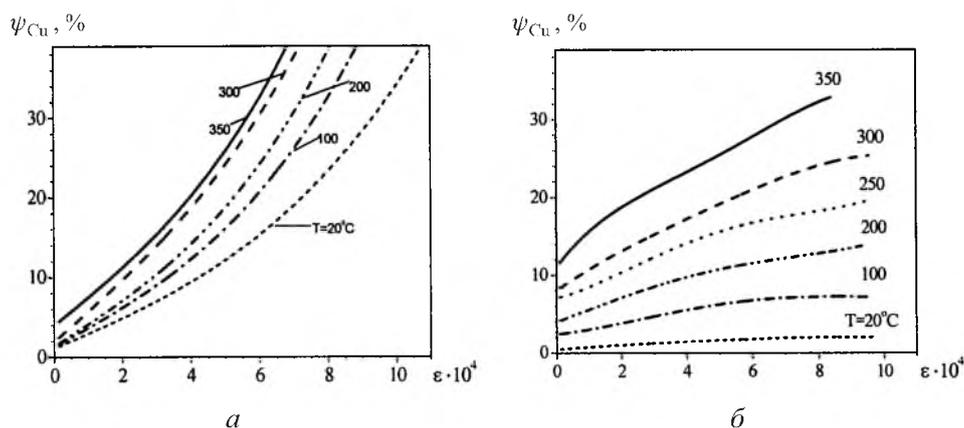


Рис. 3. Амплитудные зависимости истинного коэффициента энергетических потерь для конденсатов меди с двойниковыми доменами толщиной 3000 (а) и 30 нм (б) при разных температурах.

При переходе от микро- к нанодвойниковой субструктуре покрытий наблюдается не только изменение характеристик демпфирования, но и резкий рост микротвердости. Так, значения микротвердости для образцов с двойниковыми доменами толщиной 3000 и 30 нм составляют соответственно 0,8 и 2,9 ГПа.

Установлено, что с понижением температуры подложки размер зерен уменьшается также в вакуумных конденсатах интерметаллических соединений [14]. Однако, в отличие от конденсатов меди, субструктура зерен при этом практически не изменяется [15]. Вместе с тем по достижении некоторой критической величины размера зерен диссипативные свойства интерметаллических конденсатов претерпевают качественные изменения. Если конденсаты с размерами зерен выше критического значения имеют низкий уровень демпфирования, который не изменяется при их нагреве, то демпфирующие свойства конденсатов с размерами зерен меньше критического значения при нагреве существенно повышаются [15].

На рис. 4 представлены амплитудные зависимости истинного коэффициента энергетических потерь колебаний ψ_{AlCuFe} для конденсатов Al-Cu-Fe с квазикристаллической структурой, отличающихся размерами зерен. Видно, что величина ψ_{AlCuFe} слабо зависит от амплитуды колебаний и характеризуется низким уровнем при комнатной температуре. При повышении температуры образца амплитудная зависимость $\psi_{AlCuFe}(\varepsilon)$ конденсатов с субмикронным размером зерен слабо изменяется (рис. 4,а). В противо-

положность этому для конденсатов с наноквазикристаллической структурой уровень ψ_{AlCuFe} с повышением температуры существенно увеличивается во всем интервале амплитуд деформации (рис. 4,б), как и в случае нанодвойниковой меди. Однако, в отличие от нанодвойниковой меди, увеличение уровня диссипативных свойств наноквазикристаллических конденсатов при нагреве происходит, если температура образца превышает некоторое пороговое значение (около 175°C), до этой температуры амплитудные зависимости $\psi_{\text{AlCuFe}}(\varepsilon)$ практически не изменяются.

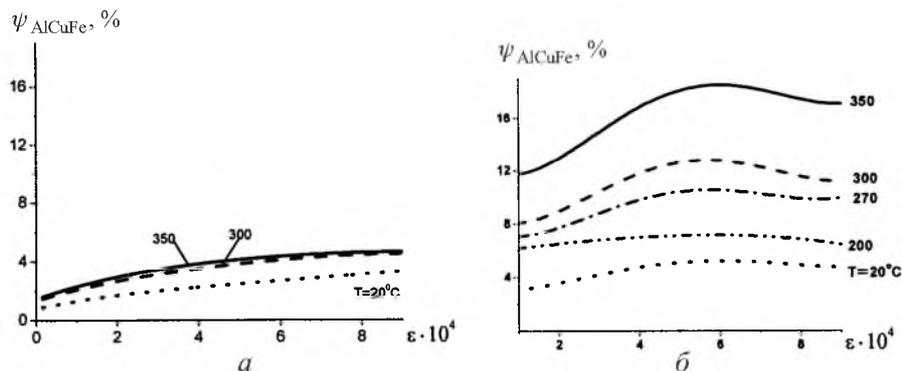


Рис. 4. Амплитудные зависимости истинного коэффициента энергетических потерь для квазикристаллических конденсатов Al–24 вес.% Cu–14 вес.% Fe с размерами зерен 580 (а) и 30 нм (б) при разных температурах.

Значительное изменение демпфирующих свойств установлено также в случае конденсатов, сформированных на основе металлокерамических систем, при условии, что размеры их зерен уменьшаются до наномасштабных величин [5]. В качестве примера на рис. 5 представлена амплитудная зависимость истинного коэффициента энергетических потерь в конденсатах MgO–10 вес.% Sn–17 вес.% Cr со средним размером зерна приблизительно 10 нм [5]. Как и в случае наноквазикристаллических конденсатов, величина ψ_{SnCrMgO} зависит от амплитуды немонотонно: при определенных амплитудах наблюдается максимум диссипации энергии колебаний. Для таких металлокерамических конденсатов, как и для наноквазикристаллических, существует некоторая пороговая температура (~250°C), при нагреве выше которой уровень демпфирования материала растет для всех амплитуд деформации.

Отметим, что микротвердость конденсатов на основе металлокерамической системы MgO–10 вес.% Sn–17 вес.% Cr в наноструктурированном состоянии достигает 16...18 ГПа [5].

Анализ результатов показывает, что независимо от вида материала (интерметаллид, металлоксидная керамика, чистый металл) диссипативные свойства конденсатов претерпевают существенные изменения, если размеры их структурных элементов (зерно или двойниковый домен) достигают величин, меньших некоторых критических значений. С дальнейшим уменьшением размеров структурных элементов эти изменения становятся еще более выраженными.

Согласно существующим представлениям (например, [16]), деформационное поведение материалов при уменьшении размера зерен определяется главным образом процессами, развивающимися по границам зерен. На этом основании можно предположить, что и демпфирование в наноструктурированных материалах контролируется зернограничными процессами. Как следствие такого предположения, с одной стороны, можно ожидать изменения характеристик демпфирования материала независимо от его химического состава при переходе в наноструктурированное состояние. С другой стороны, имеют место различия в характеристиках демпфирования наноструктурированных материалов, отличающихся структурой границ между элементами их микро- или субструктуры: например, наблюдаются различия в изменении диссипативных свойств при нагреве конденсатов Al–Cu–Fe, Sn–Cr–MgO и меди. Если в конденсатах Al–Cu–Fe и Sn–Cr–MgO наноструктурированное состояние формируется на основе зерен, разделенных некогерентными границами [15], то в конденсатах меди наноразмерные элементы субструктуры (двойниковые домены) разделены когерентными границами [12]. Из представленных данных видно, что уровень диссипации энергии колебаний в конденсатах с когерентными границами повышается при нагреве непрерывно. Напротив, у конденсатов, в которых преобладают некогерентные границы зерен, уровень демпфирования начинает повышаться при нагреве только выше некоторого порогового значения температуры.

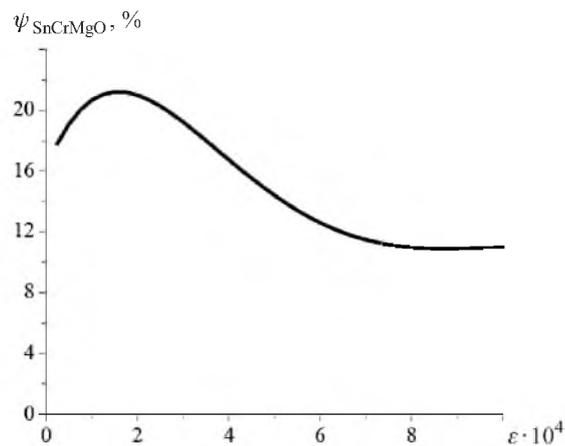


Рис. 5. Амплитудная зависимость истинного коэффициента энергетических потерь механической энергии колебаний в конденсатах MgO–10 вес.% Sn–17 вес.% Cr при температуре 20°С.

С практической точки зрения важно отметить, что с уменьшением размеров характерных элементов микроструктуры (двойниковые домены, зерна и т.д.) в исследованных материалах изменяются не только характеристики демпфирования, но и значения микротвердости. Чтобы представить, какое место могут занять наноструктурированные материалы среди других известных материалов, проявляющих достаточно высокий уровень демпфирования, на рис. 6 приведена сравнительная схема значений твердости и демпфирования для некоторых видов материалов. Видно, что переход к

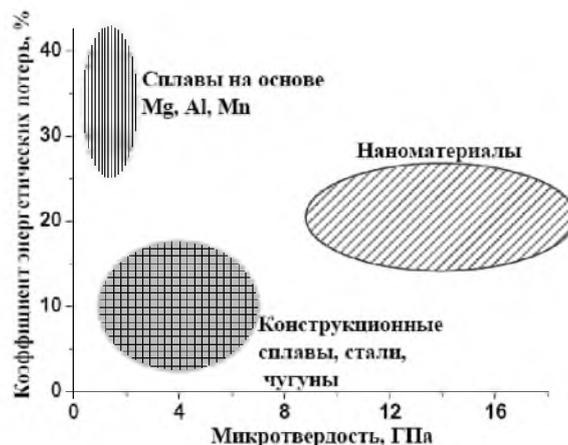


Рис. 6. Сравнительная схема значений микротвердости и истинного коэффициента энергетических потерь для различных материалов.

материалам с более высокими прочностными свойствами сопровождается снижением уровня демпфирования. Особое место занимают наноструктурированные материалы, для которых характерно необычное сочетание свойств: высокий уровень диссипации механической энергии и высокие прочностные свойства.

Заключение. На примере конденсатов Cu, Al–Cu–Fe и Sn–Cr–MgO, полученных электронно-лучевой технологией из паровой фазы, показано, что размер микроструктурных элементов чистых металлов, интерметаллидных соединений и металлокерамических систем оказывает значительное влияние на их диссипативные свойства. Для каждого из материалов существуют критические размеры (наномасштабного уровня) микро- и субструктурных элементов, по достижении которых диссипативные свойства материалов качественно изменяются: повышается уровень демпфирования в области малых амплитуд деформации, изменяется вид амплитудной зависимости коэффициента энергетических потерь механической энергии колебаний материала и происходит его существенный рост с повышением температуры. Сочетание повышенных прочностных свойств с высоким уровнем диссипации механической энергии материалов в наноструктурированном состоянии представляется перспективным для создания на их основе защитных покрытий, которые обеспечили бы не только демпфирование колебаний деталей сложных механических систем, но и защиту их поверхности от механических повреждений.

Работа выполнена при финансовой поддержке комплексных научно-технических программ НАН Украины “Наносистемы. Нанотехнологии. Наноматериалы” (проект № 81/07-Н) и “Ресурс” (проект № 8/13).

Резюме

Узагальнено результати досліджень впливу розміру мікро- та субструктурних елементів (зерна, двійникові домени та ін.) на дисипативні властивості

матеріалів. Показано, що зі зменшенням розміру елементів мікроструктури матеріалів до нанорозмірного масштабу їх дисипативні властивості якісно змінюються. Це зумовлено зміною механізмів розсіяння механічної енергії при переході матеріалу до наноструктурованого стану. Обговорюється можливість створення нового класу твердих високодемпфівальних покриттів на основі наноструктурованих матеріалів.

1. *Матвеев В. В.* Демпфирование колебаний деформируемых тел. – Киев: Наук. думка, 1985. – 263 с.
2. *Яковлев А. П.* Рассеяние энергии в упругих слоистых стержнях при крутильных и изгибных колебаниях // Пробл. прочности. – 1977. – № 11. – С. 92 – 98.
3. *Фавстов Ю. К., Шульга Ю. Н., Рахматдт А. Г.* Металловедение высокодемпфирующих сплавов. – М.: Metallurgia, 1980. – 272 с.
4. *Torvik P. J.* A survey of the damping properties of hard coating for turbine engine blades // Proc. MFPT 61, Virginia Beach, April 17–19, 2007.
5. *Movchan B. and Ustinov A.* Highly damping hard coatings for protection of titanium blades // The RTO AVT-121 Symposium on “Evaluation, Control, and Prevention of High Cycle Fatigue in Gas Turbine Engines for Land, Sea, and Air Vehicles”. – Spain, 2005. – P. 11-1 – 11-15.
6. *Андреевский Р. А., Глезер А. М.* Размерные эффекты в нанокристаллических материалах. II. Механические и физические свойства // Физика металлов и металловедение. – 2000. – 89, № 1. – С. 91 – 112.
7. *Мовчан Б. А., Демчишин А. В.* Исследование структуры и свойств толстых вакуумных конденсатов никеля, титана, вольфрама, окиси алюминия и двуокиси циркония // Там же. – 1969. – 28, № 4. – С. 653 – 660.
8. *Tornton J. A.* High rate thick film growth // Ann. Rev. Mater. Sci. – 1977. – No. 7. – P. 239.
9. *Устинов А. И., Скородзиевский В. С., Косенко Н. С.* Изучение диссипативных свойств однородных материалов, осажденных в виде покрытий. Сообщ. 1. Метод определения амплитудной зависимости истинного декремента колебания материала покрытия // Пробл. прочности. – 2007. – № 6. – С. 134 – 143.
10. *Устинов А. И., Скородзиевский В. С., Косенко Н. С.* Изучение диссипативных свойств однородных материалов, осажденных в виде покрытий. Сообщ. 2. Конденсаты меди с различными характеристиками микроструктуры // Там же. – 2008. – № 2. – С. 149 – 158.
11. *Устинов А. И., Мовчан Б. А., Лемке Ф., Скородзиевский В. С.* Демпфирующая способность покрытий Co–Ni и Co–Fe, полученных методом электронно-лучевого осаждения // Вибрации в технике и технологиях. – 2001. – № 4. – С. 123 – 126.
12. *Устинов А. И., Фесюн Е. В., Мельниченко Т. В., Романенко С. М.* Влияние температуры подложки на микро- и субструктуру вакуумных конденсатов меди // Сов. электротехнология. – 2007. – № 4. – С. 19 – 26.

13. *Ustinov A. I., Skorodzievski V. S., and Fesiun E. V.* Damping capacity of nanotwinned copper // *Acta Mater.* – 2008 (in print).
14. *Ustinov A. I. and Polishchuk S. S.* Peculiarities of the structure and properties of quasicrystalline Al–Cu–Fe coatings produced by EB PVD process // *Phil. Mag.* – 2006. – **86**, No. 6–8. – P. 971 – 977.
15. *Ustinov A. I., Polishchuk S. S., Skorodzievskii V. V., and Bliznyk V. V.* Dissipation of mechanical energy in nanoquasicrystalline condensate Al–Cu–Fe // *Sur. Tech. Coatings.* – 2008 (in print).

Поступила 25. 10. 2007