

**НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК БЕЛАРУСИ
ИНСТИТУТ ТЕХНИЧЕСКОЙ АКУСТИКИ**

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ТЕХНОЛОГИИ

Под редакцией
члена-корреспондента НАН Беларуси
В. В. Рубаника

Минск
Издательский центр БГУ
2021

УДК 620.22
ББК 30.3
П27

Авторский коллектив:

Алдошин С. М., Андреев В. А., Антанович А. А., Антонов А. С., Аплеснин С. С., Асташинский В. М., Барачевский В. А., Белявин К. Е., Бледнова Ж. М., Бородавченко О. М., Варюхин В. Н., Вегера И. И., Веремейчик А. И., Витязь П. А., Власукова Л. А., Возняковский А. А., Возняковский А. П., Горнакова А. С., Грачев В. П., Григорьева Т. Ф., Гусаков Г. А., Данилова-Третьяк С. М., Девяткина Е. Т., Дёма Р. Р., Евсеева Л. Е., Жарин А. Л., Живулько А. М., Живулько В. Д., Жорник В. И., Зизико А. В., Иванов Д. В., Килмаматов А. Р., Киселева Т. Ю., Ковалева С. А., Колесников С. А., Комаров А. И., Комаров Ф. Ф., Коржов В. П., Кулак М. М., Хина Б. Б., Ливанова Н. О., Лобанов М. Л., Ляхов Н. З., Максимова Д. С., Малашенко В. В., Малашенко Т. И., Марукович Е. И., Масленников К. Б., Мишетьян А. Р., Мишин В. В., Мишин В. М., Мудрый А. В., Муллакаев М. С., Муллакаев Р. М., Мухуров Н. И., Николаев Д. Н., Николаева К. В., Овчинников Е. В., Оковитый В. А., Орда Д. В., Острик А. В., Пайзуллаханов М. С., Пантелеев К. В., Пантелеенко Ф. И., Парпиев О. Р., Пархоменко И. Н., Петрова-Буркина О. А., Платов С. И., Плужникова Т. Н., Покоев А. В., Полякова К. А., Прокофьев С. И., Прохоров Д. В., Реснина Н. Н., Романова О. Б., Рубаник В. В. мл., Рубаник В. В., Русинов П. О., Рыклина Е. П., Садоха М. А., Сазонов М. И., Саркисян С. О., Сдобняков Н. Ю., Семенов В. Н., Семенов Е. М., Сидоров М. М., Синеглазов Д. С., Сосновский И. А., Стеценко А. В., Стеценко В. Ю., Страумал Б. Б., Сурсаева В. Г., Талако Т. Л., Таташев А. Г., Тюфтяев А. С., Тявловский А. К., Удалова Т. А., Урбанович В. С., Уянга Е., Федоров В. А., Федотов Д. Ю., Филиппов В. Г., Филиппов Г. А., Хвисевич В. М., Чевская О. Н., Шаронов Г. В., Янушкевич К. И., Яшина М. В.

Рецензенты:

академик Национальной академии наук Беларуси, доктор технических наук,
профессор *Н. К. Мышкин*;
академик Национальной академии наук Беларуси, доктор технических наук,
профессор *Е. И. Марукович*

П27 **Перспективные материалы и технологии** / С. М. Алдошин [и др.] ; под ред. В. В. Рубаника. – Минск : Изд. центр БГУ, 2021. – 658 с. : ил.
ISBN 978-985-553-727-5

В монографии опубликованы результаты исследований конструкционных и функциональных материалов. Представлены инновационные разработки в области материаловедения. Обсуждены механизмы формирования структуры, результаты исследования фазовых состояний и дефектной субструктуры материалов, а также влияние воздействия ультразвуковых колебаний, электромагнитного излучения, интенсивной пластической деформации на свойства различных материалов.

Книга предназначена для широкого круга специалистов: научных работников, инженеров, а также преподавателей, аспирантов и студентов, специализирующихся в области материаловедения и физики конденсированного состояния.

УДК 620.22
ББК 30.3

ISBN 978-985-553-727-5

© Институт технической акустики НАН Беларуси, 2021
© Оформление. РУП «Издательский центр БГУ», 2021

Глава 1 НАНОСТРУКТУРНЫЕ ПРОЦЕССЫ ПЛАВЛЕНИЯ И КРИСТАЛЛИЗАЦИИ МЕТАЛЛОВ

Марукович Е.И., Стеценко В.Ю., Стеценко А.В.
Институт технологии металлов НАН Беларуси,
г. Могилев, Беларусь, E-mail: stetsenko.52@bk.ru

1. Структура жидких металлов

Жидкие металлы являются одним из самых малоизученных металлургических объектов исследования. По сути, это белое пятно в теории литейных процессов. Тем не менее, структура жидких металлов является исходной базой для теории кристаллизации металлов и сплавов.

Принято считать, что жидкие металлы состоят из атомов, то есть являются атомной системой [1]. Это означает, что процесс плавления заключается в распаде микрокристаллов на атомы. Экспериментальные исследования металлических расплавов с помощью рентгеновского излучения показали наличие в них структуры. Она была кристаллической и очень близкой к структуре микрокристаллов. Кроме этого, были обнаружены многочисленные аномалии на температурных зависимостях свойств металлических расплавов [2]. Это еще раз свидетельствовало о наличии в них структуры и структурных превращений. Они изменили представления о структуре жидких металлов.

В настоящее время принято считать, что в жидких металлах атомы статистически (случайным образом) образуют очень нестабильные нанокристаллические кластеры, не имеющие межфазных границ. Время существования (образования) кластеров в металлических расплавах оценивают по-разному. Одни исследователи время образования кластеров определяют в диапазоне 10^{-7} - 10^{-8} с [3]. Другие считают, что время существования кластеров находится в интервале 10^{-10} - 10^{-11} с [2]. При этом количество атомов в кластере составляет от сотни до нескольких тысяч атомов [2, 3].

Поскольку образование кластера является случайным процессом, то оценить время его жизни можно с помощью теории вероятностей. Пусть имеем кластер, состоящий из n атомов. Вероятность того, что один атом займет место среди n атомов, равна n^{-1} . Вероятность события, в котором n атомов займут места среди n атомов, равна n^{-n} . Тогда время образования кластера, состоящего из n атомов (τ_n) будет определяться следующей формулой:

$$\tau_n = \tau_1 \cdot n^n, \quad (1)$$

где τ_1 – время перескока одного атома.

Согласно Р. Фейману, каждый атом при кристаллизации ударяется о соседние атомы примерно 10^{13} раз в секунду [4]. Следовательно, $\tau_1 = 10^{-13}$ с. Тогда получим следующую расчетную формулу для определения времени образования (жизни) кластера:

$$\tau_n = 10^{-13} n^n. \quad (2)$$

Из формулы (2) следует, что время образования кластера, состоящего из 100 атомов, составляет 10^{187} с. Следовательно, образование кластера, состоящего из ста и более атомов, невозможно. Вероятность такого события равна нулю.

Определим, какой кластер может образовываться в жидких металлах за время τ_n , равное 10^{-7} - 10^{-8} с. Подставляя эти значения в формулу (2), решая полученное уравнение относительно n , получим τ_n , равное 6-7 атомов. Следовательно, за время 10^{-7} - 10^{-8} с в жидких металлах статистически могут образовываться только молекулы, состоящие из 6-7 атомов.

Определим, какой кластер может образовываться в жидких металлах за время τ_n , равное 10^{-10} - 10^{-11} с. Подставляя эти значения в формулу (2), решая полученное уравнение относительно n , получаем τ_n , равное 3-4 атома.

Для образования самого простого (кубического) кластера нужно как минимум 8 атомов. Но такие элементарные кластеры не могут образовываться при кристаллизации жидких металлов за время 10^{-7} - 10^{-8} с. Кроме этого, согласно кластерной модели строения жидких металлов, в них постоянно будет находиться 50% свободных атомов от числа тех, на которые распались микрокристаллы при плавлении металлов. Но тогда их удельная теплота плавления Q_n должна также составлять 50% от удельной теплоты сублимации Q_c , которая примерно равна удельной теплоте атомизации Q_a . Согласно справочным данным, Q_n в среднем составляет 4% от Q_c и Q_a (таблица 1).

Таблица 1 – Тепловые характеристики металлов [5]

Металл	Q_n , кДж/моль	Q_c , кДж/моль	Q_a , кДж/моль	$\frac{Q_n}{Q_c}$, %
Магний	9,0	147,8	148,3	6,1
Алюминий	10,8	330,5	325,9	3,3
Титан	17,2	472,9	472,9	3,6
Железо	13,8	418,6	419,3	3,3
Никель	17,5	430,5	425,5	4,1
Медь	13,1	338,9	340,6	3,9
Цинк	7,2	130,2	130,0	5,6
Ниобий	27,6	724,5	724,5	3,8
Серебро	11,4	286,0	286,9	4,0
Олово	7,2	303,3	302,4	2,4
Вольфрам	35,4	854,7	854,7	4,1
Свинец	4,9	195,7	196,7	2,5

Из этой таблицы следует, что при плавлении металлов атомизируется в среднем только 4 % ионов микрокристаллов. По сути, они распадаются на нанокристаллы. Этому способствуют свободные атомы, которые ослабляют металлическую связь в микрокристаллах. Присутствие в металлическом расплаве нанокристаллов экспериментально доказано методом SANS (Small Angle Neutron Scattering) [6, 7].

Таким образом, следует считать, что жидкие металлы в среднем состоят на 96% из нанокристаллов и только на 4% – из атомов.

2. Термодинамика процесса плавления металлов

Плавление металлов – гетерогенный термодинамический процесс, происходящий при постоянной температуре. Выше нее металл находится в жидком состоянии. Принято считать, что плавление не может происходить при термодинамически равновесной температуре [1]. Хотя это мнение термодинамически не обосновано, оно лежит в основе теории плавления металлов и сплавов.

При термодинамическом равновесии гетерогенного процесса, которым является плавление, молярные энергии Гиббса жидкой и твердой фаз равны. Это условие выражается известным уравнением:

$$H_{ж} - T_0 S_{ж} = H_{т} - T_0 S_{т}, \quad (3)$$

где $H_{ж}$ и $H_{т}$ – молярные энтальпии жидкой и твердой фаз; $S_{ж}$ и $S_{т}$ – молярные энтропии жидкой и твердой фаз; T_0 – равновесная температура плавления.

Известно, что $H_{ж} - H_{т}$ равна молярной энтальпии плавления H_M . Поэтому условие термодинамического равновесия (3) можно выразить следующим уравнением:

$$H_M = T_0 (S_{ж} - S_{т}). \quad (4)$$

Из уравнения (4) следует, что затрачиваемая тепловая энергия в процессе плавления металлов полностью идет на увеличение энтропии системы, то есть на максимальное разрушение ее микрокристаллической структуры. Причем этот энергетически оптимальный процесс происходит при постоянной температуре T_0 в термодинамически равновесных условиях. Исходя из этого, произведем термодинамический расчет процесса плавления металлов.

Для жидкой и твердой фаз изменения молярных энергий Гиббса $dG_{ж}$ и dG_m определяются следующими уравнениями [8]:

$$\begin{aligned} dG_{ж} &= V_{ж}dP_{ж} - S_{ж}dT, \\ dG_m &= V_mdP_m - S_mdT, \end{aligned} \quad (5)$$

где $V_{ж}$ и V_m – молярные объемы жидкой и твердой фаз; $P_{ж}$ и P_m – давление в жидкой и твердой фазах; T – температура жидкой и твердой фаз.

При термодинамическом равновесии выполняется условие $dG_{ж} = dG_m$. Тогда из уравнений (4) и (5) получим следующее уравнение:

$$\frac{H_M}{T_0} dT = V_{ж}dP_{ж} - V_mdP_m. \quad (6)$$

Это уравнение определяет равновесные условия плавления металлов. При постоянном значении удельной межфазной поверхностной энергии (σ) сферического кристалла радиуса r значения P_m и V_m определяются следующими уравнениями [9]:

$$\begin{aligned} P_m &= -\frac{2\sigma}{r}, \\ V_m &= \frac{M}{\rho}, \end{aligned} \quad (7)$$

где M и ρ – молекулярный (атомный) вес и плотность кристалла металла.

Тогда уравнение (6), учитывая (7) и то, что $P_{ж} = const$, преобразуется в следующее уравнение термодинамического равновесия процесса плавления металлов:

$$\frac{H_M}{T_0} dT = -\frac{2\sigma M}{\rho r^2} dr. \quad (8)$$

Интегрируя левую часть этого уравнения от T_0 до температуры окончания процесса плавления $T_{ж}$, а правую часть (8) – от радиуса кристалла начала плавления r_m до радиуса кристалла конца этого процесса $r_{ж}$, получим, после соответствующих преобразований, следующее уравнение:

$$T_{ж} - T_0 = \frac{2\sigma M T_0}{H_M \rho} \left(\frac{1}{r_{ж}} - \frac{1}{r_m} \right). \quad (9)$$

Поскольку $H_M > 0$, $r_{ж} \ll r_m$, то $T_{ж} \gg T_0$. Но это противоречит экспериментальным температурным кривым процесса плавления металлов. Они, как известно, плавятся при постоянной температуре, то есть должно выполняться условие $T_{ж} = T_0$. Но оно, при термодинамическом расчете, не выполняется, поскольку принято считать, что $\sigma = const$. Следует полагать, что σ определяется следующим уравнением [9]:

$$\sigma = k \cdot r, \quad (10)$$

где k – коэффициент пропорциональности, который является постоянной величиной. В этом случае $P_m = const$. Поскольку $P_{ж} = const$, то (6) сводится к следующему уравнению:

$$\frac{H_M}{T_0} dT = 0. \quad (11)$$

Это означает, что равновесная температура плавления металла является постоянной величиной, что подтверждается экспериментально. Следовательно, плавление металлов – равновесный термодинамический процесс, который осуществляется при $T_0 = const$.

Пусть при плавлении металла его сферический микрокристалл радиуса r_1 , имеющий удельную межфазную поверхностную энергию σ_1 , распадается на n одинаковых сферических нанокристаллов радиусом r_2 с удельной межфазной поверхностной энергией σ_2 каждый. Изменение энергии Гиббса этого процесса ΔG_{12} будет определяться следующим уравнением:

$$\Delta G_{12} = 4\pi r_2^2 n \sigma_2 - 4\pi r_1^2 \sigma_1. \quad (12)$$

Значения r_1 , σ_1 и σ_2 определяются следующими уравнениями:

$$\begin{aligned} r_1 &= r_2 \sqrt[3]{n}, \\ \sigma_1 &= k r_1, \\ \sigma_2 &= k r_2. \end{aligned} \quad (13)$$

Подставляя эти значения в (12) получим, что $\Delta G_{12} = 0$. Это означает, что процесс распада микрокристаллов на нанокристаллы является равновесным и составляет суть механизма плавления металлов.

Принято считать, что при плавлении металлов микрокристаллы распадаются на атомы [1]. Но в этом случае $\sigma_2 = 0$ и $\Delta G_{12} \neq 0$, что соответствует неравновесному процессу, то есть не относится к плавлению металлов. Кроме этого, распад микрокристаллов только на атомы в процессе плавления не возможен, поскольку удельная теплота плавления металлов в среднем составляет всего 4% от их удельной теплоты сублимации, которая равна удельной теплоте атомизации. Это означает, что при плавлении металлов атомизируется в среднем только 4% ионов.

Механизм процесса плавления металлов можно представить следующим образом. Примерно 4% ионов микрокристаллов «забирают» свои коллективизированные электроны и образуют свободные атомы. На это расходуется теплота плавления металлов. При атомизации ионов уменьшается концентрация свободных электронов. Это приводит к тому, что в кристаллических решетках металлов начинают преобладать силы отталкивания. В результате микрокристаллы распадаются на нанокристаллы. Поэтому плавление металлов – это процесс распада их микрокристаллов на нанокристаллы и атомы. Последние образуют разупорядоченную бесструктурную зону – атомный газ. Он обеспечивает металлическому расплаву реологические свойства жидкости. Кроме этого, свободные атомы ослабляют связь между нанокристаллами, снижают удельную межфазную поверхностную энергию между нанокристаллами и разупорядоченной зоной (атомным газом). Это стабилизирует нанокристаллы и делает металлический расплав двухфазной системой. Одна фаза – нанокристаллы, а другая – разупорядоченная зона, состоящая из атомного газа. С учетом лапласовского давления к металлическому расплаву применимо уравнение правила фаз:

$$P = C - F + 2, \quad (14)$$

где P – число фаз, C – количество компонентов, F – число степеней свободы. Для жидких металлов $F = 1$ и $C = 1$, поэтому $P = 2$.

Определим условие термодинамической устойчивости нанокристаллов в жидких металлах. Сферический нанокристалл радиусом r_n будет иметь термодинамическую стабильность, если изменение объемной энергии Гиббса dG_V будет превышать изменение межфазной поверхностной энергии $d\Gamma$:

$$dG_V \geq d\Gamma. \quad (15)$$

Величина G_V определяется объемом нанокристалла и значением удельной объемной энтальпии плавления, равной $\frac{H_M \rho}{M}$. Величина Π определяется площадью поверхности нанокристалла и значением удельной межфазной поверхностной энергии нанокристалла σ_n . Тогда неравенство (15), учитывая, что $\sigma_n = k r_n$, будет иметь следующий вид:

$$d \left(\frac{4}{3} \pi r_n^3 \frac{H_M \rho}{M} \right) \geq d (4 \pi r_n^3 k) . \quad (16)$$

Решая это неравенство относительно k , и учитывая, что $r_n = \frac{\sigma_n}{k}$, получим следующее условие термодинамической стабильности нанокристаллов в жидких металлах:

$$r_n \geq \frac{3 \sigma_n M}{H_M \rho} . \quad (17)$$

Величина σ_n соответствует удельной поверхностной энергии металлического расплава σ_s , который состоит из нанокристаллов, окруженных атомным газом в поверхностном слое жидкого металла. Тогда из неравенства (15) следует, что минимальный радиус термодинамически устойчивого сферического нанокристалла r_{nm} будет определяться следующим уравнением:

$$r_{nm} = \frac{3 \sigma_s M}{H_M \rho} . \quad (18)$$

Значения r_{nm} для жидких металлов, рассчитанные по формуле (18), при температуре плавления T_0 , представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Свойства металлов [5]

Металл	$M \cdot 10^3$, кг	ρ , кг/м ³	H_M , Дж/моль	σ_s , Дж/моль	r_{nm} , нм
Алюминий	27,0	2700	10800	0,914	2,54
Медь	63,6	8920	13060	1,351	2,22
Цинк	65,4	7140	7240	0,810	3,07
Железо	55,9	7860	13775	1,780	2,76
Никель	58,7	8960	17500	1,700	1,92
Олово	118,7	5750	7200	0,554	4,77
Титан	47,9	4500	17170	1,390	2,59
Магний	24,3	1740	8960	0,569	2,65

С увеличением температуры жидкого металла значение σ_s уменьшается, что приводит к снижению r_{nm} до очень малых значений. Следовательно, в металлических расплавах термодинамически стабильно существуют нанокристаллы размером от единиц до сотен нанометров. Это подтверждается седиментационными и нейтрографическими (метод SANS) методами исследования металлических расплавов [6, 7, 10].

Таким образом, термодинамическими основами плавления металлов являются следующие положения:

- плавление металлов – термодинамически равновесный процесс, происходящий при постоянной температуре;
- при плавлении удельная межфазная поверхностная энергия кристаллов (нанокристаллов) не является постоянной величиной, а пропорциональна их размерам (радиусам);
- при плавлении микрокристаллы в основном распадаются не на атомы, а на нанокристаллы;
- металлический расплав является двухфазной системой, в которой одна фаза – нанокристаллы, а другая – разупорядоченная зона, состоящая из атомного газа;

– в металлических расплавах термодинамически стабильно существуют нанокристаллы размером от единиц до сотен нанометров.

3. Термодинамика процесса кристаллизации металлов

Кристаллизация металлов – гетерогенный термодинамический процесс, происходящий в основном при постоянной температуре. Исключение составляет кристаллизация при очень высоких скоростях охлаждения металлического расплава, когда выделяющейся теплоты затвердевания не хватает, чтобы стабилизировать температуру кристаллизации жидкого металла.

Принято считать, что процесс затвердевания металлов, а значит и кристаллизация, не может происходить при термодинамически равновесной температуре [1]. Хотя это мнение термодинамически не обосновано, оно лежит в основе теории кристаллизации металлов и сплавов.

При термодинамическом равновесии гетерогенного процесса, которым является кристаллизация, молярные энергии Гиббса жидкой и твердой фаз равны. Это условие выражается известным уравнением:

$$H_{ж} - T_e S_{ж} = H_m - T_e S_m, \quad (19)$$

где $H_{ж}$ и H_m – молярные энергии энтальпии жидкой и твердой фаз; T_e – равновесная температура кристаллизации. Известно, что $H_m - H_{ж}$ – это молярная энтальпия кристаллизации H_o . Поэтому условие термодинамического равновесия (19) можно представить следующим уравнением:

$$H_o = T_e (S_m - S_{ж}). \quad (20)$$

Из уравнения (20) следует, что выделяемая тепловая энергия в процессе кристаллизации металлов является результатом уменьшения энтропии системы, то есть идет на создание микроструктурной структуры. Причем этот энергетически оптимальный процесс происходит при постоянной температуре T_e в термодинамически равновесных условиях. Исходя из этого, произведем термодинамический расчет процесса плавления металлов.

Для жидкой и твердой фаз изменения молярных энергий Гиббса $dG_{ж}$ и dG_m определяются уравнениями (5). При термодинамическом равновесии выполняется условие $dG_{ж} = dG_m$. Тогда из уравнений (20) и (5) получим следующее уравнение, которое определяет равновесные условия кристаллизации металлов:

$$\frac{H_o}{T_e} dT = V_m dP_m - V_{ж} dP_{ж}. \quad (21)$$

При постоянном значении удельной межфазной поверхностной энергии σ сферического кристалла радиуса r значения P_m и V_m определяются уравнениями (7).

Тогда уравнение (21), учитывая (7) и то, что $P_{ж} = const$, преобразуется в следующее уравнение термодинамического равновесия процесса плавления металлов:

$$\frac{H_o}{T_e} dT = \frac{2\sigma M}{\rho r^2} dr. \quad (22)$$

Интегрируя левую часть этого уравнения от температуры начала процесса кристаллизации $T_{ж}$ до T_e , а правую часть (22) – от радиуса кристалла начала кристаллизации $r_{ж}$ до радиуса кристалла конца этого процесса r_m , получим, после соответствующих преобразований, следующее уравнение:

$$T_e - T_c = \frac{2\sigma M T_e}{H_o \rho} \left(\frac{1}{r_{ж}} - \frac{1}{r_m} \right). \quad (23)$$

Поскольку $H_o < 0$, $r_m \gg r_{ж}$, то $T_e \ll T_{ж}$. Но это противоречит экспериментальным температурным кривым процесса кристаллизации металлов. Они, как известно, затвердевают при постоянной температуре, то есть должно выполняться условие $T_{ж} = T_e$. Но оно, при термодинамическом расчете, не выполняется, поскольку принято считать, что $\sigma = const$. Следует полагать, что σ определяется уравнением (10). В этом случае $P_m = const$. Поскольку $P_{ж} = const$, то (21) сводится к следующему уравнению:

$$\frac{H_o}{T_e} dT = 0. \quad (24)$$

Это означает, что равновесная температура плавления металла является постоянной величиной, что подтверждается экспериментально. Следовательно, кристаллизация металлов – равновесный термодинамический процесс, который осуществляется при $T_e = const$. Кроме этого, $\sigma = kr$, что делает нанокристаллы стабильными в металлическом расплаве.

Пусть при кристаллизации металла его n сферических нанокристаллов радиуса r_2 каждый, имеющие удельную межфазную поверхностную энергию σ_2 , объединяются в микрокристалл радиусом r_1 с удельной межфазной поверхностной энергией σ_1 . Изменение энергии Гиббса этого процесса ΔG_{21} будет определяться следующим уравнением:

$$\Delta G_{21} = 4\pi r_1^2 \sigma_1 - 4\pi r_2^2 n \sigma_2. \quad (25)$$

Значения r_2 , σ_1 и σ_2 определяются уравнениями (13).

Подставляя (13) в (25), получим, что $\Delta G_{21} = 0$. Это означает, что процесс объединения нанокристаллов в микрокристаллы является равновесным и составляет суть механизма кристаллизации металлов.

Принято считать, что при кристаллизации металлов микрокристаллы в основном формируются из атомов [1]. Но в этом случае $\sigma_1 = 0$ и $\Delta G_{21} \neq 0$, что соответствует неравновесному процессу, то есть не относится к кристаллизации металлов. Кроме этого, формирование микрокристаллов при кристаллизации только из атомов не возможно, поскольку удельная теплота плавления металлов в среднем составляет всего 4% от их удельной теплоты сублимации, которая равна удельной теплоте атомизации.

Таким образом, термодинамическими основами кристаллизации металлов являются следующие основные положения:

- кристаллизация металлов – термодинамически равновесный процесс, происходящий при постоянной температуре;
- при кристаллизации удельная межфазная поверхностная энергия кристаллов (нанокристаллов) не является постоянной величиной, а пропорциональна их размерам (радиусам);
- кристаллизация металлов – это процесс агрегации нанокристаллов и свободных атомов металлического расплава в микрокристаллы.

4. Процессы наноструктурной кристаллизации металлов

При кристаллизации металлов в изотермических условиях происходят изменения энтальпии, энтропии и поверхностной энергии гетерогенной системы. Поэтому для математического описания процесса необходимо использовать термодинамику. Тогда изменение энергии Гиббса при кристаллизации жидкого металла будет выражаться следующим уравнением:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S + \Delta \Gamma, \quad (26)$$

где ΔH , ΔS и $\Delta \Gamma$ – изменения энтальпии, энтропии и поверхностной энергии при кристаллизации жидкого металла; T – температура этого процесса.

Известно, что ΔH , T и ΔS связаны следующим уравнением:

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T}. \quad (27)$$

Из уравнений (26) и (27) следует, что изменение энергии Гиббса при кристаллизации металлов будет определяться следующим уравнением:

$$\Delta G = \Delta \Gamma. \quad (28)$$

Величина $\Delta \Gamma$ выражается следующим уравнением:

$$\Delta \Gamma = \Gamma_m - \Gamma_{ж}, \quad (29)$$

где Γ_m и $\Gamma_{ж}$ – поверхностные энергии твердой и жидкой фаз.

Если считать, что жидкие металлы состоят из термодинамически нестабильных (неравновесных) кластеров, не имеющих межфазных границ, то величина $\Gamma_{ж} = 0$. Тогда $\Delta \Gamma = \Gamma_m > 0$, и значение ΔG также будет больше нуля. Это означает, что процесс

кристаллизации металлов термодинамически невозможен. Но он реален. Кроме того, кристаллизация металлов происходит в термодинамически равновесных условиях. В этом случае $\Delta G = 0$, а $\Pi_{ж}$ должно быть равной $\Pi_{т}$. Для выполнения такого условия жидкие металлы должны состоять не из кластеров, не имеющих межфазных границ, а из термодинамически стабильных (равновесных) нанокристаллов, обладающих поверхностной энергией. Такое представление о металлических расплавах обоснованно теоретически и подтверждено экспериментально методом SANS (малоуглового рассеяния нейтронов) [6, 7, 9]. Поэтому процесс кристаллизации металлов является наноструктурным. В нем вначале из элементарных нанокристаллов (ЭН) формируются структурообразующие нанокристаллы (СН). Затем из них образуется компактный центр кристаллизации (ЦК). Далее из ЦК и СН формируется дендритный кристалл (ДК). Схема такого процесса представлена на рисунке 1.

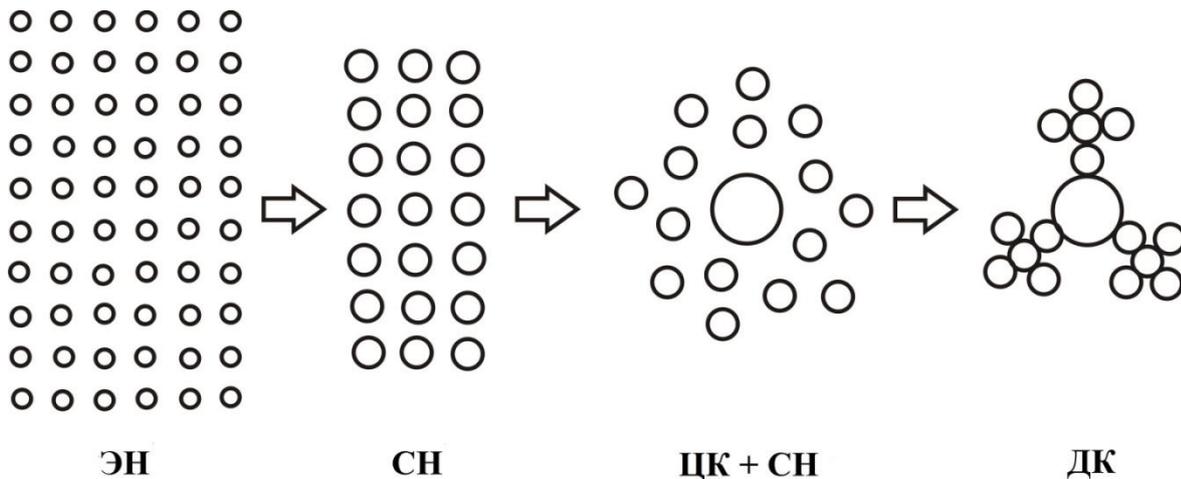


Рисунок 1 – Схема формирования дендритного кристалла

Формирование дендритного кристалла можно выразить следующим уравнением:

$$\text{ЦК} + \text{СН} + \text{А} = \text{ДК} + \text{Q}, \quad (30)$$

где А – свободные атомы, Q – теплота кристаллизации.

Жидкий металл на 96% состоит из ЭН и на 4% – из атомов. Последние являются связующими элементами для формирования СН, ЦК и ДК. При этом выделяется теплота кристаллизации.

В качестве СН можно принять тригональные и тетрагональные нанокристаллы, которые имеют наиболее компактные формы. Схема их формирования представлена на рисунке 2.

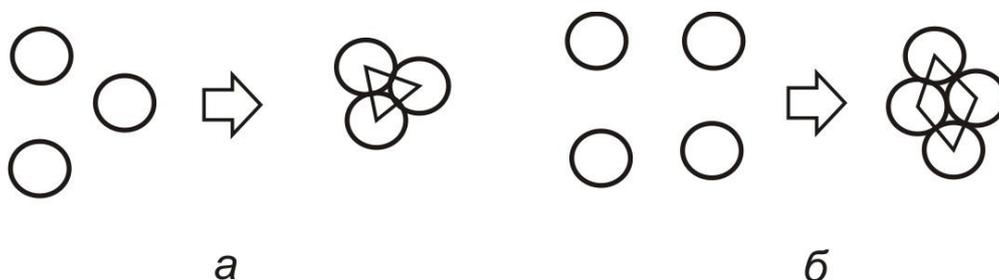


Рисунок 2 – Схема формирования тригонального (а) и тетрагонального (б) СН

Изменение энергии Гиббса при образовании СН определяется формулой (28). Обозначим поверхностную энергию одного ЭН – $\Pi_{ЭН}$. Тогда изменения энергии Гиббса при формировании тригонального и тетрагонального СН будут равны $3\Pi_{ЭН} - 3\Pi_{ЭН} = 0$ и

$4\Gamma_{эН} - 4\Gamma_{эН} = 0$ соответственно. Следовательно, образование СН при кристаллизации металлов является термодинамически равновесным процессом.

Если нанокристаллы условно заменить точками, то символом тригонального СН будет служить равносторонний треугольник, а символом тетрагонального СН – ромб. Тогда процесс формирования ЦК из тригональных и тетрагональных СН схематично можно представить следующим образом (рисунок 3).

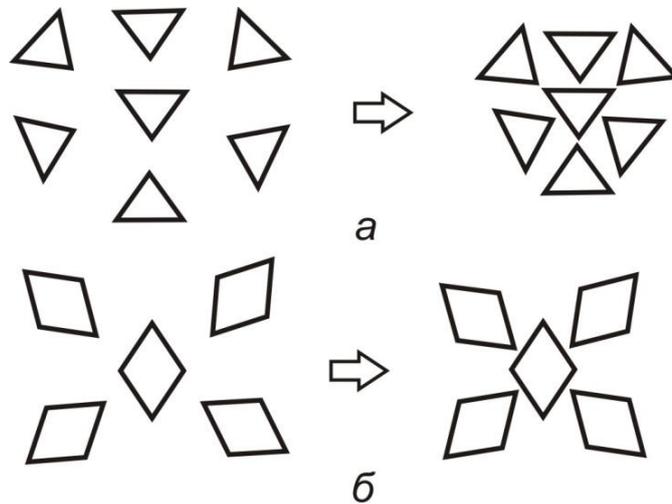


Рисунок 3 – Схема формирования ЦК из тригональных (а) и тетрагональных (б) СН

Изменения энергии Гиббса при формировании ЦК из тригональных и тетрагональных СН будут равны $21\Gamma_{эН} - 21\Gamma_{эН} = 0$ и $20\Gamma_{эН} - 20\Gamma_{эН} = 0$ соответственно. Следовательно, образование ЦК при кристаллизации металлов является термодинамически равновесным процессом.

Дендритными кристаллами металлов являются тетрагональные и гексагональные дендриты. Они образуются из ЦК и СН с помощью связующих свободных атомов. Схема формирования тетрагонального дендрита представлена на рисунке 4.

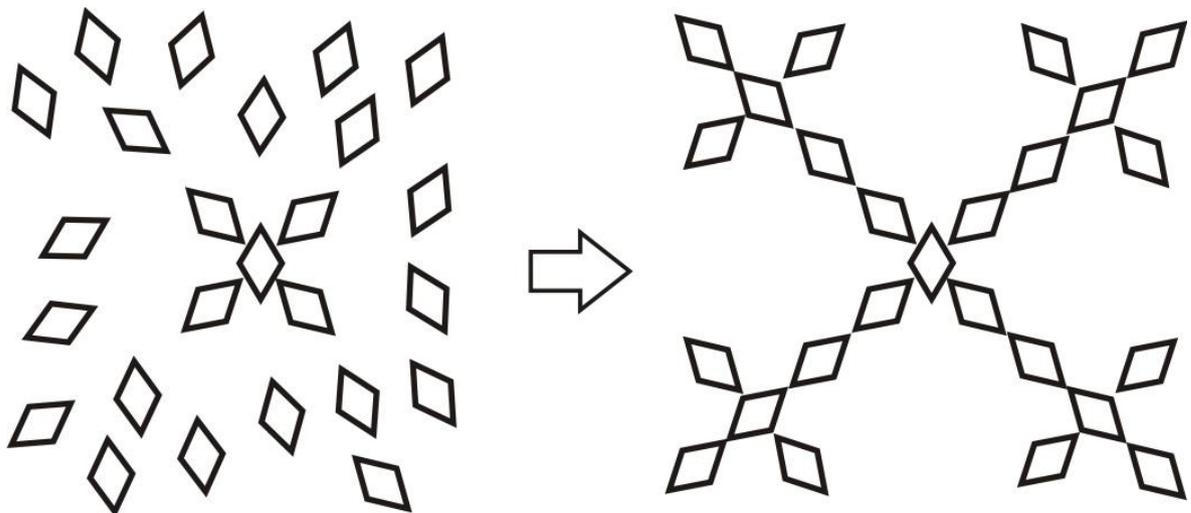


Рисунок 4 – Схема формирования тетрагонального дендрита

Изменение энергии Гиббса при формировании тетрагонального дендрита будет равно $100\Gamma_{эН} - 100\Gamma_{эН} = 0$. Следовательно, образование таких дендритов при кристаллизации металлов является термодинамически равновесным процессом.

Схема формирования гексагонального дендрита представлена на рисунке 5. Изменение энергии Гиббса при формировании гексагонального дендрита будет равно $111\Gamma_{ЭН} - 111\Gamma_{ЭН} = 0$. Следовательно, образование таких дендритов при кристаллизации металлов является термодинамически равновесным процессом.

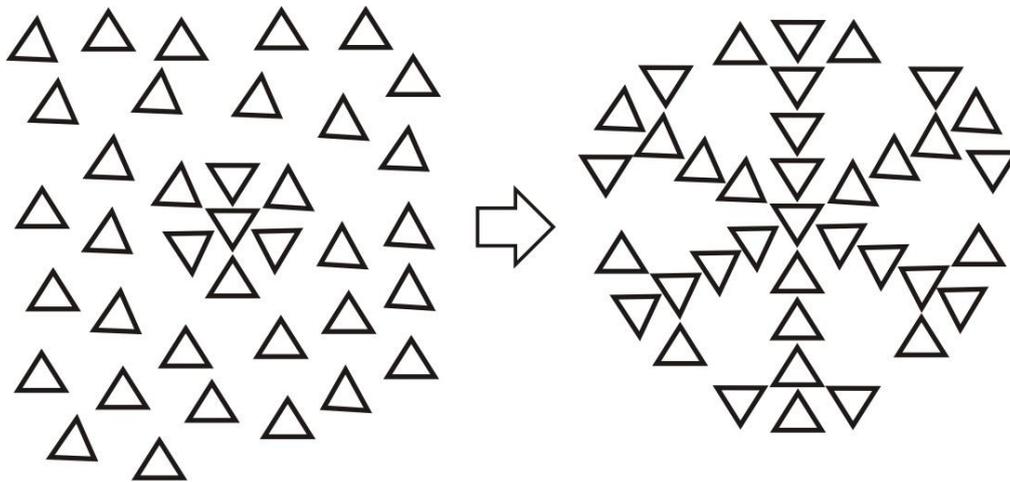


Рисунок 5 – Схема формирования гексагонального дендрита

Формы гексагональных и тетрагональных дендритов металла зависят от степени их разветвленности. На нее большое влияние оказывают растворенные в расплаве газы, поверхностно-активные примеси (ПАП), а также интенсивность теплоотвода. Чем больше разветвлен дендрит, тем он более компактен и похож на кристалл. Схема формирования компактного тетрагонального дендрита представлена на рисунке 6.

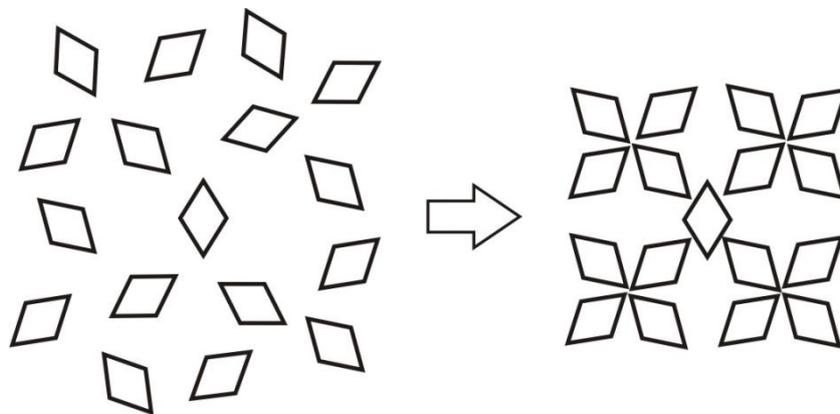


Рисунок 6 – Схема формирования компактного тетрагонального дендрита

Такой дендрит является кристаллом кубической формы. Компактный гексагональный дендрит – гексагональный кристалл. Газы, которые выделяются на дендрите, препятствуют его разветвлению. Это приводит к формированию в отливке крупнокристаллической структуры. Аналогично действуют ПАП. Для повышения разветвленности дендритов и получения мелкокристаллической структуры в жидкие металлы необходимо вводить модификаторы. Они дегазируют расплав, связывают ПАП, предотвращают выделение газов на ветвях дендритов. Повышенная интенсивность теплоотвода увеличивает скорость затвердевания жидких металлов. Она уменьшает демодифицирующее действие ПАП и газов на структуру отливок и увеличивает количество центров кристаллизации. В результате ускоренной кристаллизации металлов в них формируется мелкокристаллическая структура. Повышенная скорость затвердевания расплава является универсальным и наиболее эффективным модифицирующим действием на структуру отливок.

Таким образом, наноструктурная кристаллизация металлов является термодинамически равновесным процессом и заключается в образовании из элементарных нанокристаллов тригональных или тетрагональных структурообразующих нанокристаллов, из которых формируются центры кристаллизации, тетрагональные и гексагональные дендриты.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Чалмерс, Б. Теория затвердевания / Б. Чалмерс. – М.: Металлургия, 1968. – 288 с.
2. Исходные расплавы как основа формирования структуры и свойств алюминиевых сплавов / И.Г. Бродова [и др.]. – Екатеринбург: УрО РАН, 2005. – 369 с.
3. Ершов, Г.С. Высокопрочные алюминиевые сплавы из вторичного сырья / Г.С. Ершов, Ю.Б. Бычков. – М.: Металлургия, 1979. – 192 с.
4. Фейман, Р. Феймановские лекции по физике. Физика сплошных сред / Р. Фейман, Р. Лейтон, М. Сэндс. – М.: Мир, 1966. – 290 с.
5. Свойства элементов. Ч. 1. Физические свойства: справочник / Под ред. Г.В. Самсонова. – М.: Металлургия, 1976. – 600 с.
6. Structure of molten Al – Si alloys / U. Dahlborg [et al.] // Journal of Non–Crystalline Solids. – 2007. – Vol. 353. – No. 32–40. – P. 3005–3010.
7. Structure of molten Al and eutectic Al – Si alloy studied by neutron diffraction / U. Dahlborg [et al.] // Journal of Non–Crystalline Solids. – 2013. – Vol. 361. – P. 63–69.
8. Жуховицкий, А.А., Физическая химия / А.А. Жуховицкий, Л.А. Шварцман. – М.: Металлургия, 1968. – 520 с.
9. Марукович, Е.И. Модифицирование сплавов / Е.И. Марукович, В.Ю. Стеценко. – Минск: Беларуская навука, 2009. – 192 с.
10. Никитин, В.И. Наследственность в литых сплавах / В.И. Никитин, К.В. Никитин. – М.: Машиностроение–1, 2005. – 476 с.

Глава 2 ТЕРМОАКУСТИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ДОБЫЧИ ТЯЖЕЛОЙ И ВЫСОКОВЯЗКОЙ НЕФТИ

¹Муллагаев М. С., ²Муллагаев Р. М.

¹Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,
г. Москва, Россия, : mullakaev@mail.ru

²Российский государственный университет нефти и газа имени И.М. Губкина,
г. Москва, Россия, r.m.mullakaev@mail.ru

В структуре мировых нефтяных запасов преобладают запасы высоковязких и тяжелых нефтей, которые составляют примерно 260 млн тонн. В территории РФ месторождения высоковязких и тяжелых нефтей в основном сосредоточены в Татарии, Коми, Удмуртии, Краснодарском крае и др. [1, 2]. Разработка новых технологий для освоения месторождений высоковязких и тяжелых нефтей остаётся актуальной проблемой для нефтесервисных компаний, и требует разработки инновационных технологий и оборудования.

Среди третичных методов добычи нефти одним из наиболее перспективных физических методов является ультразвуковой (УЗ), который как показали результаты опытно-промышленных испытаний (ОПИ) не заменяет, а достаточно эффективно дополняет традиционные технологии добычи нефти [3-5]. Как известно, что при добыче вязких и тяжёлых нефтей кольматация призабойной зоны скважины (ПЗС) происходит достаточно быстро и поэтому необходимо разработать УЗ скважинный прибор, который может опускаться в зону перфорации на насосно-компрессорной трубе на постоянной основе и работать в периодическом режиме очищая ПЗС. УЗ технология обработки ПЗС не требует дорогостоящих вложений поскольку технология спускоподъёмных операций прибора аналогична применяемой при спуске погружных нефтяных насосов типа ЭЦН, а режимные параметры работы прибора определяются по специальной программе, составленной на основе анализа геофизических исследований и режима работы скважины, которые и так проводятся на любой скважине [6-12].

1.1. Разработка ультразвукового скважинного излучателя

Как известно метод конечных элементов (МКЭ) используются при решении самых разнообразных задач математической физики [13, 14]. Популярность метода конечных элементов объясняется простотой его физической интерпретации и математической формы. А использование ЭВМ позволяет получать приближенные решения многих технических задач. Метод конечных элементов уже сейчас используется в качестве обычного инженерного метода во многих конструкторских организациях.

Инженерные конструкции можно рассматривать как некоторую совокупность конструктивных элементов, соединенных в конечном числе узловых точек. Если известны соотношения между силами и перемещениями для каждого элемента, то, используя известные приемы, можно описать свойства и исследовать поведение конструкции в целом.

В сплошной среде число точек бесконечно, и именно это представляет основную трудность получения численных результатов. Понятие конечного элемента позволяет преодолеть это затруднение. Сплошное тело разбивается на отдельные элементы, взаимодействующие между собой только в узловых точках. Если такое приближение допустимо, то непрерывная задача может быть сведена к конечной и может быть решена численно.

Цель работы состояла:

1. В моделировании и определении геометрических размеров ультразвуковой колебательной системы, состоящей из волновода и магнитострикционных преобразователей, для обеспечения их согласованной работы.

2. Изготовлении ультразвукового скважинного излучателя ПСМС-102;

3. Проведение стендовых испытаниях скважинного прибора с целью

определения его рациональных эксплуатационных характеристик.

Скважинный излучатель представляет собой волновод с присоединенными по бокам магнитоотрицательными преобразователями. В местах узлов колебаний волновода привариваются защитные кожухи. Волновод состоит из двух симметричных частей, соединенных сваркой. Магнитоотрицательные преобразователи, изготовленные из пермендюра, имеют резонансную частоту колебаний 20965 Гц. Необходимо уточнить геометрические размеры волновода, расположение мест, где будут прикрепляться кожухи. Материал волновода – титановый сплав ВТ6.

1. Моделирование ультразвуковой колебательной системы

Для расчета собственных частот физических тел использовалось однородное уравнение Гельмгольца [15]:

$$\nabla \left(-\frac{1}{\rho_c} \nabla p \right) - \frac{\omega^2 p}{\rho_c c_s^2} = 0, \quad (1)$$

где P - акустическое давление, $p = p_0 e^{i\omega t}$, [Н/м²];

ρ_c - плотность среды, [кг/м³];

c_s - скорость звука, [м/с];

ω - угловая частота, [Гц], $\omega = 2\pi f$.

Собственное значение λ связано с собственной частотой следующим образом: $\lambda = i2\pi f = i\omega$ (2).

Скорость продольной волны:

$$c_p = \sqrt{\frac{K+4G/3}{\rho_c}}, \quad (2)$$

где K - объемный модуль $K = \frac{E}{3(1-2\nu)}$;

G - модуль сдвига, $G = \frac{E}{2(1+\nu)}$;

E - модуль упругости первого рода;

ν - коэффициент Пуассона.

Скорость поперечной волны:

$$c_s = \sqrt{\frac{G}{\rho_c}} \quad (3)$$

Для уточнения модуля Юнга E и плотности ρ_c имеющегося титанового сплава ВТ- 6, из которого будет выполнен волновод экспериментальным путем определялись собственные частоты в диапазоне от 0 до 25 кГц для круга диаметром 105 мм и длиной 1980 мм, изготовленного из того же материала, из которого должен быть изготовлен волновод.

а) В среде COMSOL Multiphysics при использовании расчетных модулей (которые вычисляют собственные частоты твердых тел по уравнениям (1) – (3) с применением метода конечных элементов уточнены физические характеристики материала ВТ6: $E = (1.175 \pm 0.005) \cdot 10^{11}$ [Па] и $\rho_c = 4505 \pm 39$ [кг/м³].

б) В среде COMSOL Multiphysics с помощью модулей расчета колебаний твердых тел, использующих уравнения (1) - (3) с применением метода конечных элементов рассчитаны геометрические размеры волновода с использованием уточненных физических характеристик титанового сплава ВТ6.

в) Проведена сравнение акустических характеристик изготовленной половины волновода с расчетными значениями, которые показали хорошее совпадение в пределах погрешности (разрешение 50 Гц).

г) Проведены расчеты собственных частот целого волновода, которые показали, что интересующая мода продольных колебаний с тремя узлами соответствует собственной частоте волновода 20971 Гц.

д) Проведены расчеты всей колебательной системы, включающие волновод с 2-мя магнитоотрицательными преобразователями, которые показали, что собственная

частота системы составляет 20970 Гц (рис. 1).

Конструктивно прибор представляет собой трубу диаметром 102 мм и длиной 1960 мм, в средней части которого образована герметичная полость для размещения в ней электроакустического преобразователя магнитострикционного типа (рис. 2). Полость заполнена трансформаторным маслом. С глухой стороны трубы имеется поршень для компенсации объема масла при температурных изменениях.

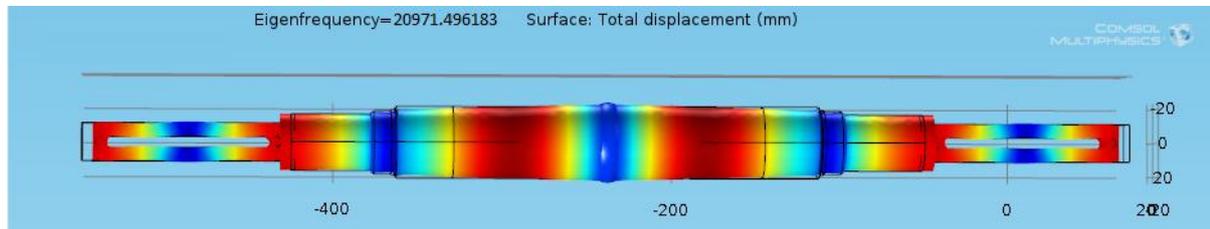


Рисунок 1 - Мода колебательной системы с пятью узлами

Подача электропитания на излучатель осуществляется от УЗ генератора, который располагается на поверхности у устья нефтяной скважины, по каротажному кабелю, через соответствующий электрический ввод. Прибор соединяется с НКТ, расположенной внутри нефтяной скважины, с помощью специального патрубка [16-19]. Основные эксплуатационно-технические характеристики прибора представлены в табл. 1.

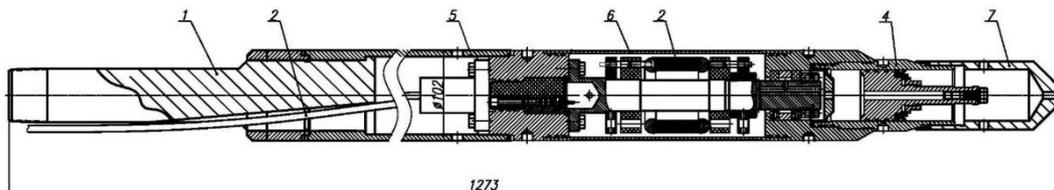


Рисунок 2 - Прибор скважинный магнитострикционный ПСМС-102: 1- переходник НКТ-60, 2- кабельный наконечник, 3- магнитострикционный излучатель, 4 – гидрокompенсатор избыточного давления, 5 – корпус прибора, 6- корпус магнитострикционного излучателя, 7 – наконечник

Таблица 1 - Технические характеристики прибора ПСМС-102

Характеристика	Значение
<i>Технические характеристики</i>	
Электропитание, В	380/480 (50 Гц)
Потребляемая мощность, кВт, не более	10
Частотный диапазон, кГц	18...25
Резонансная частота, кГц	
Масса, кг, не более	55
Габаритные размеры, диаметр × длина, мм	102×1960
<i>Эксплуатационные характеристики</i>	
Допустимая глубина погружения в скважину, м	до 3500
Допустимая температура скважинной среды, °С.	до + 120
Максимальное давление в скважине, МПа	50
Время установления рабочего режима, ч, не более	0,5
Режим работы	периодический
Время непрерывной работы, ч, не более	8
<i>Ресурсы и срок службы</i>	
Средняя наработка на отказ, час, не менее	2000
Межремонтный ресурс, час	2400

Фотография УЗ скважинного прибора ПСМС-102 приведена на рис. 3.



Рисунок 3 - Ультразвуковой скважинный прибор ПСМС–102

1.2. Стендовые испытания УЗ скважинного прибора ПСМС-102

Стендовые испытания излучателей были проведены на установке, имитирующей реальную скважину, Стенд представляет собой цилиндрический реактор из бесшовной трубы диаметром 1250 мм и высотой 1560 мм и позволяющей проводить эксперименты в проточном режиме (расход 10 л/мин) в диапазоне давлений до 500 атм. и температур до 100 °С (рис. 4). Кроме того, состав стенд включает УЗ генератор, насосный блок, контрольно-измерительный блок и блок питания.



Рисунок 4 - Испытательный стенд

Вначале испытаниям подвергалась головная часть ПСМС -102 с излучателем имеющим 27 витков с индуктивностью $L_{10кГц} = 1,94$ мГн и резонансную частоту $\nu_{рез} = 20,970$ кГц при давлении в камере $P=40$ атм, через эквивалент кабеля (кабель КПсТБП) длиной 2,5 км, при токе подмагничивания генератора УЗГ-10А равное 3,5 А и напряжении $U_{ген} = 400$ В.

В работе использовался акселерометр AP19 с чувствительностью 0,305 пКл/г или 3 пКл/м*с⁻² с диапазоном измерений до 328 км/с².

Для аналогового выхода виброметра SVA-912M максимальному диапазону 3,16 нКл или 101,6 км*с⁻² соответствует амплитуда $316 \cdot 1,41 = 447$ мВ, то масштабный коэффициент составляет 0,227 км*с⁻²/мВ.

Считая сигнал на осциллограмме прямоугольным с амплитудой 100 мВ, получаем оценку амплитуды колебаний ξ стенок скважинного прибора, например, для ускорения $a = 22,7$ км*с⁻² и периода колебаний $T = 50$ мкс частоты

20 кГц получаем значение: $\xi = \frac{a \times T^2}{16} = 3,6$ мкм.

Результаты испытаний представлены в табл. 2.

В следующей серии экспериментов определялись температурные режимы работы скважинного прибора ПСМС-102.

При расходе охлаждающей воды 3,5 л/мин. нагрев прибора свыше 100 °С происходил в течении 5 мин. при этом температура воды изменялась от 30 до 33°С, как показано на рис. 5. В интервале 25–30 мин. производилась подстройка частоты по максимальному току потребления и ускорение вибрации составляла 40 – 63 км/с² по обоим каналам.

Таблица 2 - Результаты испытаний головной части прибора ПСМС -102

Условия испытаний	Излучатель	ПСМС-102 при t = 27 °С	ПСМС-102 при t = 50 °С
Резонансная частота $\nu_{рез}$, кГц	20,970	20,970	20,970
Напряжение на осцилляторе $U_{осц.}$, В	398	460	380
Ток на осцилляторе $I_{осц.}$, А	4,0	3,6	3,3
Соппротивление $Z_{изл.}$, Ом	100	127	115
Мощность излучения $P_{изл.}$, ВА	1,6	1,66	1,25
Ток потребления $I_{потр.}$, А	1,7	2,8	2,7
Ускорение вибрации a , км/с ²		22	17
Амплитуда колебаний ξ , мкм.		1,2	1,0

На рис. 6 приведены результаты экспериментов прибор ПСМС-102, в которых отработывался также и импульсный режим с периодом времени работы $T_{\text{раб}} = 400$ мс и периодом остановки $T_{\text{паузы}} = 600$ мс. При этом нагрев как самого прибора, так и охлаждающей воды происходил значительно медленнее.

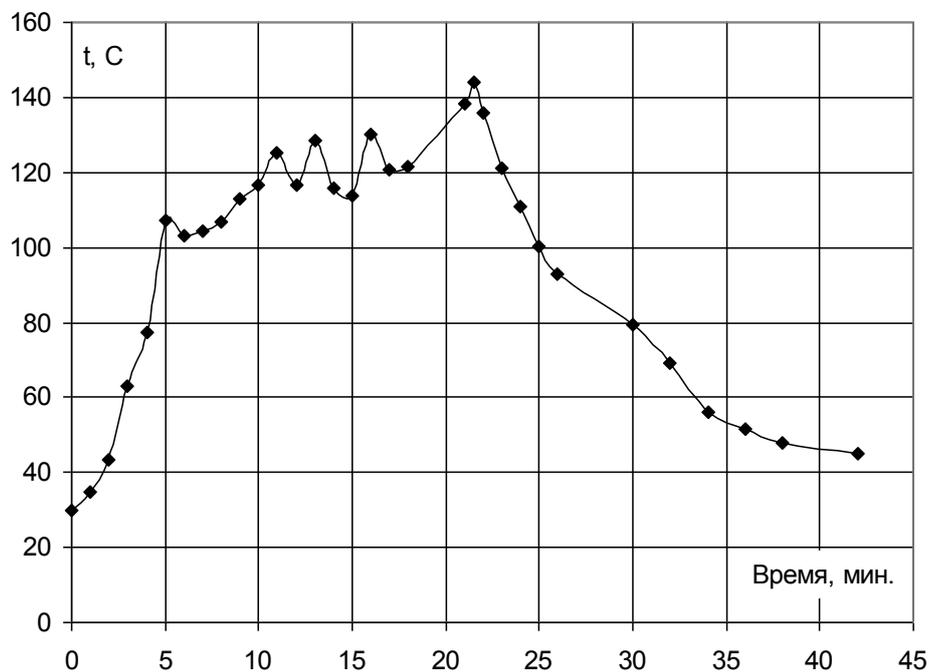


Рисунок 5 - Зависимость температуры нагрева скважинного прибора ПСМС-102 от времени работы

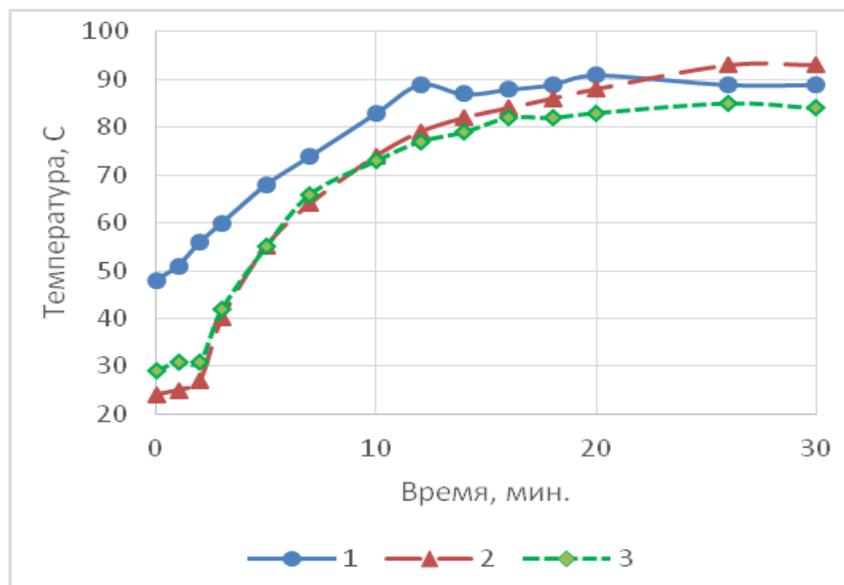


Рисунок 6 - Параметры работы прибора ПСМС-102 в импульсном режиме при различных давлениях P и расходе охлаждающей жидкости Q л/мин: 1 - $P = 1$ атм., $Q = 10$ л/мин; 2 - $P = 40$ атм., $Q = 3,5$ л/мин; 3 - $P = 5$ атм., $Q = 3,5$ л/мин

В табл. 3 приведены результаты испытаний 8 скважинных излучателей ПСМС-102 при следующих режимных параметрах: режим - импульсный, напряжение УЗ генератора - 500 В, давление - 40 атм., расход жидкости - 7 л/мин. время испытания 7–10 мин.

Таблица 3 - Результаты испытаний скважинных приборов ПСМС-102

Параметр	№1	№2	№3	№4	№5	№6	№7	№8
$V_{рез}$, кГц	20,1	20,1	20,1	20,1	20,1	20,2	20,1	20,2
$U_{осц}$, В	600	600	680	500	700	700	750	530
$U_{осц}$, А	4,0	3,6	3,8	3,9	4,0	4,1	4,2	4,1
$Z_{изл}$, Ом	150	167	179	128	175	171	178	129
$R_{изл}$, ВА	2,4	2,2	2,6	2,0	2,8	2,9	3,1	2,2
$I_{потр}$, А	5,1	5,1	6,3	4,3	6,0	5,8	6,8	4,6
a , км/с ²	75-95	36-63	80-110	80-130	90-110	110-150	95-140	140-150

Таким образом, проведенные стендовые испытания позволили выбрать рациональные эксплуатационные режимы скважинных приборов ПСМС-102 для проведения опытно-промышленных условий на месторождениях тяжелых и высоковязких нефтей.

1.3. Разработка термоакустического скважинного комплекса КСТА

Перспективна методика комбинированного применения УЗО совместно с другими методами интенсификации различных технологических процессов [20, 21]. Устройство и испытания первых моделей ультразвуковых скважинных приборов на основе магнестрикционных излучателей описаны в работах [22–24]. Цикл работ был посвящен разработке автоматизированного скважинного комплекса КСУА [25–30]. Для более полного использования УЗ метода необходимо проведения комплексных научно-исследовательских работ и ОПИ совместно с предприятиями нефтегазового комплекса. Данный раздел посвящен данной работе разработке термоакустического скважинного комплекса и комбинированной технологии интенсификации добычи нефти [31].

Термоакустический скважинный комплекс (КСТА) предназначен для комбинированной обработки скважин с тяжелой нефтью различными методами воздействия: ультразвукового, индукционного нагрева, химического и их комбинаций. Внешний вид комплекса КСТА представлен на рис. 7, а технические характеристики в табл. 4.

В состав комплекса КСТА входят станция управления, прибор скважинный термоакустический (ПСТА), кабель питания на барабане, измерительный кабель на барабане, а также монтажный комплект.

Станция управления предназначена:

- для питания прибора в режимах термоакустического и сонохимического воздействия, индукционного нагрева в автоматическом режиме;
- для установки и индикации параметров рабочего режима;
- для записи индицируемых параметров с возможностью их последующего считывания на внешний носитель;
- автоматического отключения прибора ПСТА при возникновении нештатной ситуации, с последующим включением прибора с сохранением прежнего режима работы.

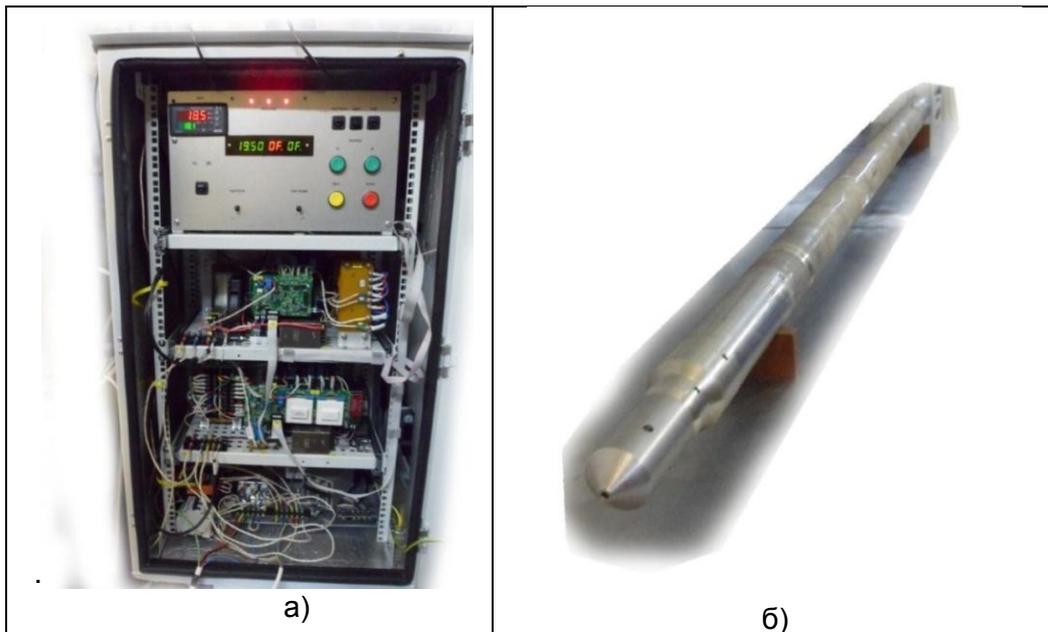


Рисунок 7 - Термоакустический скважинный комплекс КСТА: а) станция управления комплексом; б) термоакустический скважинный прибор ПСТА

Таблица 4 - Технические характеристики комплекса КСТА

Максимальная глубина обработки скважины, м	1500
Максимальная мощность прибора при термоакустическом воздействии, кВт, не менее	2
Рабочая частота прибора, кГц	$19,0 \pm 0,5$
Максимальная мощность прибора при индукционном нагреве, кВт, не менее	5
Рабочая температура прибора, °С, не более	85
Диапазон измеряемой температуры в скважине, °С	от - 40 до +120
Диапазон измеряемой температуры в термокармане, °С	от - 50 до +120
Электропитание от 3-ех фазной сети переменного тока:	220/380 В, 50/60 Гц
Потребляемая от сети мощность, кВт	не более 10
Габаритные размеры, мм, не более	
– станция управления	880 x490 x1060
– прибор ПСТА	Ø 102 x 3480

Термоакустический скважинный прибор ПСТА предназначен для возбуждения акустических колебаний и индукционного нагрева в забое нефтяной скважины. Прибор ПСТА состоит из двух секций – секции индукционного нагрева и секции термоакустического воздействия. Для комбинированной обработки ПЗС с использованием химических реагентов предусмотрена подача химических реагентов.

В режиме нагрева в приборе ПСТА используется эффект индукционного нагрева корпуса прибора, заключающийся в том в том, что при протекании переменного тока по обмотке возбуждения, вокруг индуктора возникает электромагнитное поле, которое наводит в металлическом корпусе вихревые токи. При таких частотах вихревые токи вытесняются образованным ими же магнитным полем в тонкие поверхностные слои металла, в результате чего их плотность резко возрастает, и корпус прибора разогревается. Удаленные от индуктора слои металла прогреваются за счёт явления теплопроводности.

Конструкция секции индукционного нагрева приведена на рис. 8.

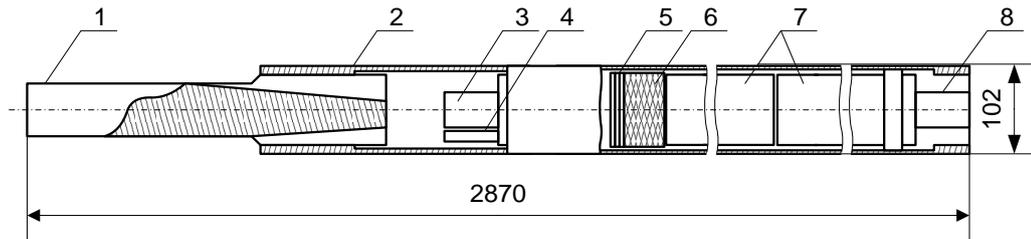


Рисунок 8 - Конструкция секции индукционного нагрева: 1 – переходник, 2 – корпус, 3, 4, 8 – электрические соединители, 5 – кольцо, 6 – блок термометрии, 7 – индуктор

Корпус секции (2) рассчитан на внешнее давление до 15 МПа, в котором размещены функциональные узлы – блок термометрии (6) и четыре одинаковых индуктора (7) мощностью 1,25 кВт каждый. Для фиксации функциональных узлов в корпусе и компенсации теплового расширения индукторов предусмотрены уплотнительные кольца (5). В хвостовой части секции имеется переходник (1) для монтажа на колонну НКТ-60. В переходнике предусмотрены пазы для ввода кабеля питания и измерительного кабеля, подключаемых, соответственно, к соединителям (3) и (4). В головной части секции размещен соединитель (8), через который осуществляется питания секции термоакустического воздействия.

Конструкция секции термоакустического воздействия приведена на рис. 9.

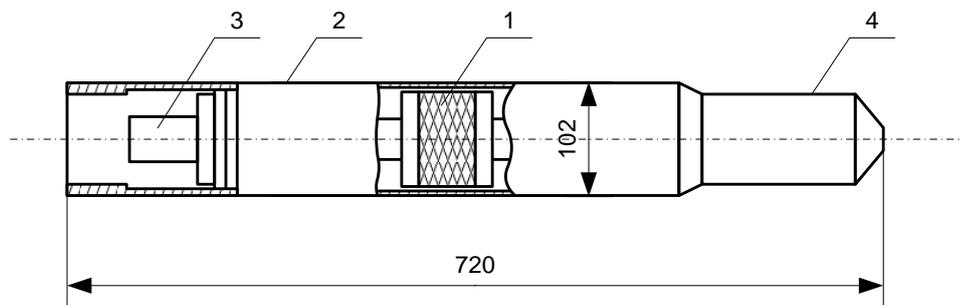


Рисунок 9 - Конструкция секции термоакустического воздействия: 1 – магнестрикционный преобразователь, 2 – корпус, 3 – электрический соединитель, 4 – наконечник

Основой секции термоакустического воздействия является магнестрикционный преобразователь (1), который состоит из возбуждающей обмотки, выполненной на сердечнике из магнестрикционных пластин. Магнестрикционный преобразователь размещен в корпусе (2) из нержавеющей стали. Корпус прибора заполнен трансформаторным маслом и служит резонатором. В хвостовой части корпус (2) закреплен соединитель (3), обеспечивающий электрическое соединение с секцией индукционного нагрева. Головная часть секции закрыта наконечником (4).

Работа секции термоакустического воздействия основана на том, что при протекании переменного тока по обмотке возбуждения в сердечнике магнестрикционного преобразователя возникает переменное магнитное поле. В результате происходят колебания сердечника с частотой переменного напряжения, которые через корпус излучаются в окружающую среду.

1.4. Опытно-промышленные испытания термосонохимической технологии и комплекса

Сущность комбинированной технологии обработки ПЗС

Сущность предлагаемой технологии и комплекс реализуются на скважинах, осуществляющих добычу тяжелой нефти. Их применение происходит во время эксплуатации насосного оборудования, в частности плунжерных насосов. С помощью акустического воздействия осуществляется очистка ПЗС и предварительный разогрев флюида. С целью в зоне продуктивного пласта на НКТ размещается прибор ПСТА,

который соединён с наземных УЗ генератором. Дальнейший нагрев осуществляется с помощью индукционных нагревателей.

Благодаря синергетическим эффектам комбинированного использования ультразвукового и химического эффектов, а также индукционного нагрева, разработанная технология и термоакустический скважинный комплекс КСТА обеспечивают снижение вязкости флюида, тем самым увеличивая коэффициент продуктивности скважины.

Состав и режимы работы комплекса КСТА

В состав комплекса КСТА входят:

- станция управления комплексом;
- термоакустический скважинный прибор ПСТА;
- комплект эксплуатационной документации (ЭД);
- комплект технологической документации по режимам и параметрам обработки ПЗС (ТД);
- комплект ЗИП-О.

Комплекс КСТА обеспечивает комбинированную обработку ПЗС с сочетанием ультразвукового, теплового и химического воздействия в автоматизированном режиме. Режимы работы комплекса приведены в табл. 5.

Таблица 5 - Режимы работы комплекса КСТА

Режимы комплекса	Вид обработки ПЗС
Режим 1	ультразвуковая
Режим 2	индукционный нагрев
Режим 3	химическая
Режим 4	термоакустическая
Режим 5	сонохимическая
Режим 6	термосонохимическая

Для обработки ПЗС комплексом КСТА привлекается следующее оборудование и техника, не входящим в комплект комплекса:

- подъёмник каротажный самоходный с кабелем;
- геофизический комплекс типа «Сова» в подъёмнике каротажном самоходном;
- регистратор геофизических параметров типа «Югра» в подъёмнике каротажном самоходном;
- лубрикатор;
- податчик каротажного кабеля;
- устройство дозирования химических реагентов (УДХ) типа УДПХ "ЛОЗНА" с блоком управления в блок-боксе на автомобильном шасси для подготовки смеси химических реагентов из сухих и жидких компонентов и её подачи с необходимым расходом и давлением;
- насосный агрегат типа СИН-32;
- автоцистерна АЦ-10 с технической водой.

Подготовительные операции

- остановка скважины и демонтаж насосного оборудования;
- оборудование устья скважины для спуска НКТ с кабелем для питания погружных электронасосов;
- установка пакера на расстоянии не более 1 метра над зоной перфорации, в зоне ПЗС создание депрессии (обеспечивается бригадой КРС/ПРС).
- подъёмник заземляется и подключается к источнику электрического питания на кусте.
- на устье скважины монтируются лубрикатор и податчик для каротажного кабеля.
- на подъёмнике вывешиваются ролики, протягивается кабель и монтируется в податчике.

Схема компоновки оборудования при комбинированной обработке ПЗС комплексом КСТА приведена на рис. 10.

Комбинированная технология обработки ПЗС реализуется следующим образом:

1. Геофизический комплекс «Сова» подключается к кабелю через специальный переходник и спускается по НКТ в зону перфорации. Исследуются параметры ПЗС (давление, температура, профиль притока и др.), после чего геофизический комплекс извлекается из скважины и отсоединяется от кабеля.

2. На поверхности на НКТ монтируются: скважинный прибор ПСТА, который устанавливается под низ приёмного фильтра насоса, перфорированный участок трубы и нефтяной насос, причём его расположение определяется динамическим уровнем;

3. Вся полученная конструкция опускается в скважину на НКТ на глубину, при которой скважинный прибор располагается в зоне продуктивного пласта.

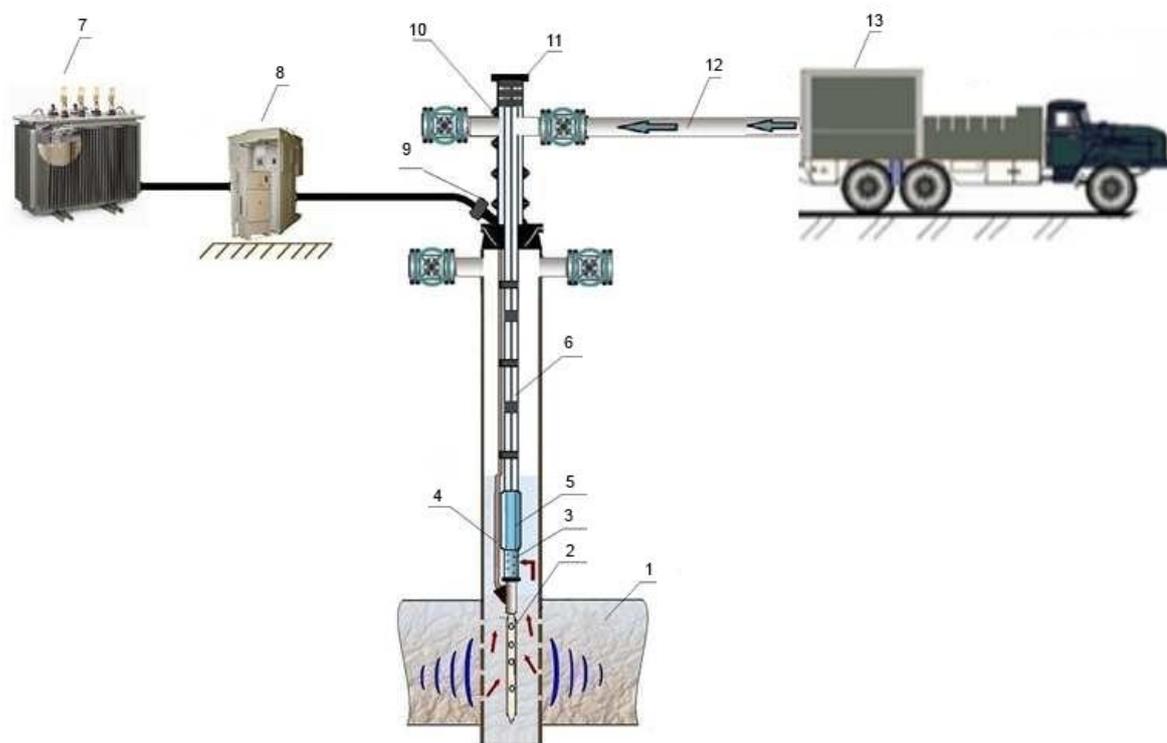


Рисунок 10 - Схема компоновки оборудования для обработки ПЗС с использованием комбинированной технологии: 1 – продуктивный пласт, 2 – термоакустический скважинный прибор ПСТА, 3 – фильтр, 4 – кабель, 5 – струйный насос (НСН), 6 – НКТ, 7 – трансформатор, 8 – станция управления комплексом, 9 – кабельный ввод, 10 – фонтанная арматура, 11 – сальник устьевого с самоустанавливающейся головкой (СУСГ), 12 – выкидная линия, 13 – насосный агрегат СИН-32

4. Посредством электрического кабеля подается электропитание на скважинный прибор ПСТА от наземного источника. Для подвода кабеля электропитания перфорированный участок трубы снабжен технологическим отверстием. Питание скважинного прибора ПСТА производится током, имеющим постоянную и переменную составляющие, задаваемые блоком управления, с учетом физических параметров ПЗС.

5. С помощью скважинного прибора ПСТА производится УЗ обработка ПЗС с целью ее очистки и предварительного разогрева зоны и нефти, для снижения ее вязкости. Дальнейший нагрев ПЗС осуществляется с помощью индукционных нагревателей. Причем температура нефти не должна превышать температуру коксования нефти.

6. В режиме химической обработки ПЗС:

– подключается насосный агрегат: шланг подачи химических реагентов к

НКТ, электропитание к распределительному щитку 220/400 В подъёмника; по линии связи – к станции управления;

– внешний расходный бак с химическими реагентами подключается шлангом к приёмному штуцеру насосного агрегата;

– в подпакерную зону с помощью насосного агрегата через НКТ закачивается раствор химических реагентов и осуществляется продавливание раствора в ПЗС за счёт создания им высокого давления.

– после создания давления перекрывается входная задвижка на устье скважины и насосный агрегат отключается от НКТ

6. Включают насос и выходят на дебит, предшествующий монтажу скважинного прибора ПСТА;

7. Производится комбинированная обработка ПЗС в периодическом режиме при постоянной работе струйного насоса по заданной программе, составленной индивидуально для данной скважины.

8. Выделенная в призабойной зоне нефть поднимается к перфорированному участку трубы, обтекая цилиндрический корпус скважинного прибора 2, в зоне которого осуществляется ультразвуковое, тепловое и химическое воздействие на добываемую нефть.

9. Момент переключения режимов преимущественно ультразвукового, теплового или химического воздействия определяется динамическим уровнем флюида скважины, температура которого не должна превышать температуру коксования нефти.

10. Корректировка текущих рациональных режимов воздействия происходит на основе измерения температуры и давления в ПЗС. Если температура нефти растёт, а дебит падает, то зона закольматировалась, и надо провести УЗ обработку ПЗС.

Опытно-промысловые испытания комбинированной технологии и комплекса

Нефтесервисной фирмой «ЦУТ-Сервис» проведены 14 скважинно-операций на Самотлорском месторождении с применением комбинированной технологии обработки ПЗС.

Критерии, которым должны удовлетворять физико-химические свойства пластовой нефти и геофизические характеристики скважины-кандидата для проведения ОПИ с использованием комбинированной технологии, приведены в табл. 6.

Анализ результатов испытаний показывает, что среднесуточный дебит нефтяных скважин увеличился в 1,8 раза, а средний коэффициент продуктивности – в 2,3 раза (табл. 7). Абсолютный прирост среднего суточного дебита скважин составил 4,0 тонны. Продолжительность действия эффекта от УЗО по обработанным скважинам длится от 6 до 10 месяцев.

ОПИ комбинированной технологии и комплекса КСТА проведены на скважинах Самарской области (ОАО «Самаранефтегаз») (табл. 7). Анализ результатов ОПИ показывает, что среднесуточный дебит флюида увеличился в 1,5 раза, среднесуточный дебит скважин увеличился в 2,1 раза, среднее снижение обводненности составило 8,6 %.

Сочетание ультразвукового, теплового и химического воздействия на ПЗС позволяет не только регулировать реологические свойства нефти, но и очищать ПЗС.

Таблица 6 - Критерии для скважины-кандидата для проведения ОПИ

<i>Характеристики пластовой нефти</i>	
Наименование	Значение
Плотность нефти	до 950 кг/м ³
Плотность воды	1152 кг/м ³
Содержание газа	до 15 м ³ /м ³
Вязкость нефти при 20 °С	до 200 мПа*с
<i>Содержание, % по массе:</i>	
H ₂ O	до 30%
CO ₂	до 6% для К1
CO ₂ и H ₂ S	до 6% для К2
CO ₂ и H ₂ S	до 25% для К3
Серы	до 3%
Смолы, асфальтенов, парафинов	до 15%
Механические примеси	3 - 1000 мг/л
Содержание солей	до 9 мг/кг
<i>Геофизические характеристики скважины-кандидата</i>	
Внутренний диаметр обсадной колонны	не менее 124 мм
Вертикальная скважина с кривизной ствола скважины, на 10 м	не более 2 град.
Давление в точке установки скважинного прибора	не более 15 МПа
Средняя температура в пластовых условиях	22 °С

Таблица 7 - Усреднённые результаты опытно-промысловых испытаний технологии и комплекса

Параметр	Самотлорское (14 скв)		Самарская обл. (3 скв)	
	До УЗО	После УЗО	До УЗО	После УЗО
Среднесуточный дебит флюида, т/сут	77,7	15,7	35,3	53,3
Среднесуточный дебит скважин, т/сут	3,99	7,0	10,0	20,7
Обводненность, %	37,1	38,2	66,6	60,9

Заключение

1. Методом конечных элементов смоделированы и определены геометрические размеры ультразвуковой колебательной системы для обеспечения согласованной работы системы: магнитоотрицательный преобразователь □ волновод.

2. На основе выполненных расчетов изготовлен ультразвуковой скважинный излучатель ПСМС-102;

3. Стендовые испытания позволили выбрать рациональные эксплуатационные параметры скважинного прибора ПСМС-102 для проведения опытно-промысловых условий на месторождениях с тяжелой и высоковязкой нефтью.

4. Разработана ресурсосберегающая и экологически безопасная комбинированная технология интенсификации добычи нефти с использованием ультразвукового, теплового и химического воздействия.

5. Создан термоакустический автоматизированный скважинный комплекс КСТА позволяющий проводить комбинированную обработку ПЗС с различными геолого-технологическими параметрами и структурно-групповым составом нефти, а также новые программы и методики проведения его опытно-промысловых испытаний.

6. Нефтесервисной фирмой «ЦУТ-Сервис» проведены ОПИ комбинированной технологии и комплекса КСТА, которые показали эффективность обработки скважин на

Самотлорском месторождении (ОАО «Самотлорнефтегаз») и Самарской области (ОАО «Самаранефтегаз»). Разработанная технология обладают следующими преимуществами:

- простотой применения (не сложнее технологии спуско-подъёмных операций погружных насосов);
 - возможностью проводить комбинированную обработку избирательно;
 - низкие экономические затраты на обработку;
 - экологическая безопасность, как для недр, так и для окружающей среды.
7. Разработанную комбинированную технологию и комплекс КСТА, а также полученные научно-технические решения целесообразно использовать при добыче тяжелых и высоковязких нефтей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Государственный доклад «Государственный доклад "О состоянии и использовании минерально-сырьевых ресурсов Российской Федерации в 2018 году». Москва: Минприроды России; НПП «Кадастр», 2019. – 426 с.
2. Муллакаев М.С. Современное состояние проблемы извлечения нефти // Современная научная мысль. 2013. – № 4. – С. 185-191.
4. Кузнецов О.Л., Ефимова С.Ф. Применение ультразвука в нефтяной промышленности. – М.: Недра, 1983. – 192 с.
5. Сургучев М.Л., Желтов Ю.В., Симкин Э.М. Физико-химические микропроцессы в нефтегазоносных пластах. – М.: Недра, 1984. – 330 с.
6. Вахитов Г.Г., Симкин Э.М. Использование физических полей для извлечения нефти из пластов. – М.: Недра, 1985. – 231 с.
7. Caicedo S. Feasibility study of ultrasound for oil well stimulation based on wave-properties considerations // SPE Prod. Oper. 2009. – Vol. 24. – № 1. – P. 81-86.
8. Hamidi H., Rafati R., Junin R.B., Manan M.A. A role of ultrasonic frequency and power on oil mobilization in underground petroleum reservoirs // J. Pet. Explor. Prod. Technol. 2012. – Vol. 2. – № 1. – P. 29-36.
9. Kobayashi T., Kobayashi T., Fujii N. Effect of ultrasound on enhanced permeability during membrane water treatment // Jpn. J. Appl. Phys. 2000. – Vol. 39. – № 5B. – P. 2980-2981.
10. Hamida T., Babadagli T. Fluid-fluid interaction during miscible and immiscible displacement under ultrasonic waves // Eur. Phys. J. 2007. – Vol. 60. – P. 447-462.
11. Mullakaev M.S. Ultrasonic intensification of the processes of enhanced oil recovery, processing of crude oil and oil sludge, purification of oil-contaminated water. – Moscow: HELRI, 2018. – 376 p.
12. Муллакаев М.С. Ультразвуковая интенсификация процессов добычи и переработки нефти, очистки нефтезагрязненных вод и переработки нефтешламов. – М.: НИИ ИЭП, 2019. – 412 с.
13. Галлагер Р. Метод конечных элементов. Основы: Пер. с англ. – М.: Мир, 1984. 428 с.
14. Mohamad S., Kamil R., Montazeri A., Zahari R., Jalil N.A. Modeling and Eigenfrequency Analysis of Sound-Structure Interaction in a Rectangular Enclosure with Finite Element Method // Advances in Acoustics and Vibration. 2009. <https://doi.org/10.1155/2009/371297>
15. Владимиров В.С., Жаринов В.В. Уравнения математической физики. – М.: Физматлит, 2004. – 400 с.
16. Mullakaev M.S., Abramov V.O., Abramova A.V. Development of ultrasonic equipment and technology for well stimulation and enhanced oil recovery // J. Petrol. Sci. Eng. 2015. – Vol. 125. – P. 201-208.
17. Mullakaev M.S., Abramov V.O., Abramova A.V. Ultrasonic automated oil well complex and technology for increasing the productivity of marginal wells // J. Petrol. Sci. Eng. 2017. – Vol. 159. – P. 1-7.

18. Mullakaev M.S., Abramov V.O., Abramova A.V. Ultrasonic piezoceramic module and technology for stimulating low-productivity wells // J. Petrol. Sci. Eng. 2017. – Vol. 158. – P. 529-534.
19. Муллакаев М.С., Абрамов В.О., Градов О.М., Новоторцев В.М., Еременко И.Л. Исследование воздействия ультразвуковой обработки и химических реагентов на реологические свойства нефти Лузановского месторождения // Нефтепереработка и нефтехимия. 2011. – № 11. – С. 23-28.
20. Муллакаев М.С. Ультразвуковая интенсификация технологических процессов добычи и переработки нефти, очистки нефтезагрязненных вод и грунтов. Дис. докт. техн. наук. Московский государственный университет инженерной экологии. – М.: 2011. – 391 с.
21. Муллакаев М.С. Ультразвуковая интенсификация добычи и переработки нефти. – М.: ОАО "ВНИИОЭНГ", 2014. – 168 с.
22. Mullakaev, M.S., Abramov, O.V., Abramov, V.O. Development and study of operating efficiency of technological ultrasonic installations // Chem. Pet. Eng. – 2008. – Vol. 44. – P. 433–440.
23. Mullakaev M.S., Abramov V.O., Pechkov A.A. Ultrasonic unit for restoring oil wells // Chemical and Petroleum Engineering. – 2009. – Vol. 45. – № 3–4. – P. 133–137.
24. Mullakaev M.S., Abramov O.V., Abramov V.O., Gradov O.M., Pechkov A.A. An ultrasonic technology for productivity restoration in low-flow boreholes // Chemical and Petroleum Engineering. – 2009. – Vol. 45. – № 3–4. – P. 203–210.
25. Пат. № 2396420 РФ. Способ очистки призабойной зоны пласта и устройство для его осуществления. – Заявл. 23.01.2009; опубл. 10.05.2012; Бюл. № 22. – 5 с.
26. Пат. № 2450119 РФ. Комплекс оборудования для добычи высоковязкой нефти. – Заявл. 10.11.2010; опубл. 10.05.2012; Бюл. № 138. – 6 с.
27. Муллакаев М.С., Кереметин П.П., Абрамова А. В., Прокопцев В.О. Расчёт ультразвуковой излучающей системы скважинного прибора ПСМС-42 // Нефтепромысловое дело. – 2013. – № 4. – С. 24–27.
28. Муллакаев М.С., Абрамова А.В., Асылбаев Д.Ф., Прокопцев В.О. Разработка автоматизированного рабочего места для эксплуатации ультразвукового скважинного комплекса // Оборудование и технологии для нефтегазового комплекса. – 2013. – № 3. – С. 48–51.
29. Муллакаев М.С., Абрамов В.О., Абрамова А.В., Прокопцев В.О. Разработка ультразвукового скважинного комплекса и технологии восстановления дебита нефтяных скважин // Оборудование и технологии для нефтегазового комплекса. – 2013. – № 2. – С. 25–31.
30. Муллакаев М.С., Прокопцев В.О. Разработка ультразвукового автоматизированного скважинного комплекса и сонохимической технологии повышения продуктивности скважин // Оборудование и технологии для нефтегазового комплекса. – 2014. – № 4. – С. 37–45.
31. Mullakaev M.S., Abramov V.O., Prachkin V.G. Development of a combined technology and ultrasonic scheme for stimulation of oil recovery. Chemical and Petroleum Engineering. – 2015. – Vol. 51. – № 3. – P. 237–242.

Глава 3 СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ В ПРОЦЕССЕ САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩЕГОСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА БОРИДОВ ТИТАНА С УЛЬТРАЗВУКОВЫМ ВОЗДЕЙСТВИЕМ

Кулак М.М.¹, Хина Б.Б.^{2,3}

¹ИТА НАН Беларуси, г. Витебск, Беларусь, *mmk_vit@tut.by*,

²ФТИ НАН Беларуси

³БГАА, г. Минск, Беларусь, *khina@tut.by*

Введение. Открытие самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), (диплом на открытие № 287) А.Г. Мержановым, И.П. Боровинской и В.М. Шкиро с приоритетом от 5 июля 1967 года привело к развитию нового научного направления в области химической физики – структурной макрокинетики СВС-процессов [1], для которой важнейшим направлением развития является поиск эффективных путей управления процессом с целью получения материалов и изделий с заданным фазовым составом, структурой и свойствами. Использование традиционных методик, предусматривающих регулирование процессов СВС путем изменения внешнего давления, начальной температуры, параметров смеси (состава и относительной пористости) – ограничено. Для СВС характерны неравновесные механизмы фазо- и структурообразования продукта. А для системы, находящейся в неравновесном состоянии, даже слабое внешнее воздействие может существенно изменить ее состояние [2, 3].

Эффективным способом воздействия на различные процессы получения новых материалов является использование физических полей, например, ультразвуковых колебаний (УЗК). В литературе имеется ряд работ по исследованию влияния УЗК на процесс СВС в классических системах титан-углерод (Ti-C) и титан-бор (Ti-B). Для этих систем получены некоторые данные по изменению характеристик горения и его концентрационных пределов при ультразвуковом воздействии. Однако влияние УЗК на структурно-фазовые состояния конечного продукта в современной литературе изучено в незначительной степени.

В связи с вышеизложенным, целью данной работы является исследование влияния УЗК на параметры горения, фазовый состав и структуру СВС-продуктов в системе Ti-B, в которой имеется 3 равновесные фазы: TiB, Ti₃B₄ и TiB₂.

Методика эксперимента. С целью установления закономерностей процесса синтеза тугоплавких неорганических соединений при воздействии УЗК был создан лабораторный комплекс [4]. Синтез проводился в среде аргона при давлении 1 МПа. Ультразвуковые колебания создавались при помощи магнитострикционного преобразователя ПМС-15А-18, который запитывался от ультразвукового генератора УЗГЗ-4. Погрешность измерения амплитуды колебаний не превышала 5 %, погрешность измерения скорости и температуры горения была не выше 3 %.

Фазовый состав и структура продуктов синтеза были изучены методами оптической и электронной микроскопии, рентгеновскими методами анализа. Рентгеноструктурный анализ проводился на дифрактометрическом комплексе D8 ADVANCE фирмы “BRUKER” в CuK_α излучении.

Для металлографических исследований использовался оптический микроскоп “МИКРО-200”, оснащенный цифровой камерой и программой для количественного металлографического анализа “Image SP” [5]. Анализ проводился на 8-10 образцах с последующим усреднением результатов.

Микроструктура шлифов и морфология поверхности изломов были исследованы при помощи растрового электронного микроскопа (СЭМ) марки LEO1455VP фирмы “Carl Zeiss” с рентгеноспектральным микроанализатором (РСМА) фирмы “Röntec”. Калориметрический анализ конечных продуктов синтеза проводился на дифференциальном сканирующем калориметре DSC 822^e фирмы “Mettler Toledo” (Швейцария).

Для исследований использовали порошок титан с размером частиц менее 50 мкм и порошок бора аморфного с удельной поверхностью 16,5 м²/г. Мольное отношение бора к титану (параметр *x*) в шихте варьировали от 0,75 до 2,25, что

соответствует области составов от 42,9 до 69,2 ат. % В. Шихту прессовали в цилиндрические образцы диаметром 20 мм и высотой 20-25 мм и просушивали в вакуумном сушильном шкафу при 100 °С. Относительная плотность образцов составляла 55–60 % [4].

Температура и скорость горения в системе Ti-B. Зависимости температуры и скорости горения от амплитуды УЗК для составов Ti + xB, x=0,75, 1 и 1,5 показаны на рисунке 1, а и 1, б.

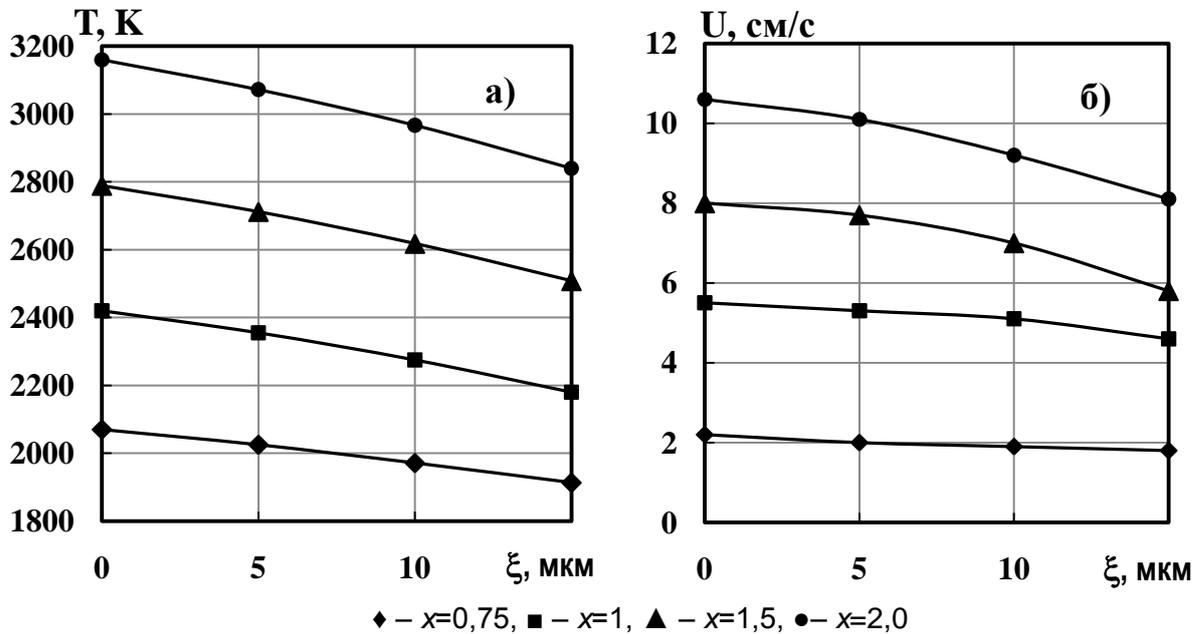


Рисунок 1 – Зависимости температуры и скорости горения составов системы титан-бор с различным мольным соотношением компонентов от амплитуды УЗК

Видно, что для исследованных составов в отсутствии УЗК ($\xi=0$) температура СВС существенно (на 400-500 K) ниже, чем адиабатическое значение, рассчитанное при термодинамическом моделировании (ТМ). Это свидетельствует о неполном реагировании, то есть в конечных продуктах должно быть меньше боридов и больше непрореагировавшего титана, чем в случае равновесного взаимодействия.

Из сопоставления рисунков 1, а и 1,б, снижение скорости распространения волны СВС при увеличении амплитуды УЗК происходит одновременно с уменьшением температуры горения данных составов. Это согласуется с положениями классической теории горения [6].

Уменьшение скорости и температуры горения при наложении УЗК на СВС-процесс в данной системе, связано с макроскопическим фактором – вынужденной конвекцией окружающего инертного газа в результате колебаний образца. Однако может также иметь место физическое, то есть нетепловое влияние ультразвука, которое должно проявляться в изменении структурно-фазового состояния продукта взаимодействия в волне СВС и его микроструктуры. Поэтому был проведен анализ микроструктуры по описанной ранее методике, а также исследован фазовый состав продуктов синтеза с использованием РСА.

Фазовый состав СВС-продуктов. Анализ рентгенограмм показал, что после синтеза в системе присутствуют непрореагировавший титан, орторомбическая модификация TiB, фазы TiB₂ и Ti₃B₄. Также имеется небольшое количество кубической модификации фазы TiB; известно, что обе модификации этой фазы устойчивы при комнатной температуре.

Были проведены расчеты равновесного содержания фаз в продуктах синтеза для составов Ti + xB, результаты которых приведены в таблице 1.

Таблица 1 - Равновесное содержание фаз в продуктах синтеза для составов Ti+xV.

x	V, ат. %	Доли фаз, масс. %
0,75	42,86	88,1 % TiB + 11,9 % Ti
1,0	50,0	100 % TiB
1,5	60,0	86,2 % Ti ₃ B ₄ + 13,8 % TiB ₂
2,0	66,67	100 % TiB ₂
2,25	69,23	98,7% TiB ₂ + 1,3% B

Результаты полуколичественного фазового анализа продуктов СВС в системе Ti+xV для различных значений коэффициента x в отсутствие УЗК приведены на рисунке 2. Массовые доли фаз определяли пропорционально интенсивности их характеристических линий. При x=0,75 количество фазы TiB меньше, а не прореагировавшего титана – больше, чем должно быть в условиях термодинамического равновесия. Это свидетельствует в пользу высказанной выше идеи о неполном реагировании в волне СВС из-за недостаточно высокой температуры горения, которая ниже $T_m(V)$ (рисунок 1, а). При этом процесс фазообразования может лимитироваться растворением бора в жидком титане, что должно привести к отклонению фазового состава продукта от равновесного, оцененного путем ТМ. При x=1,0 (50 ат. % V), что соответствует 100 % TiB в продукте синтеза, без УЗК отклонение результатов РФА от равновесного состава (таблица 1) несколько возрастает, однако это отличие находится в пределах ошибки эксперимента: содержание TiB ниже теоретического на $\approx 10\%$, имеется менее 1 % непрореагировавшего титана и 6,3 % Ti₃B₄ (рисунок 2). Как и в случае x=0,75, фаза TiB₂ должна отсутствовать, но по результатам РСА она имеется в количестве $\approx 5\%$. При этом температура СВС выше точки плавления бора (рисунок 2, а). Следовательно, фазообразование без УЗК протекает в условиях, близких к равновесным, но небольшое количество тугоплавкой фазы TiB₂ ($T_m(TiB_2) > T_{СВС} \approx 2420$ К) кристаллизуется из бинарного расплава Ti-B в зоне реакции волны СВС. Основной продукт (фаза TiB), у которого также $T_m > T_{СВС}$, формируется из расплава в зоне реакции.

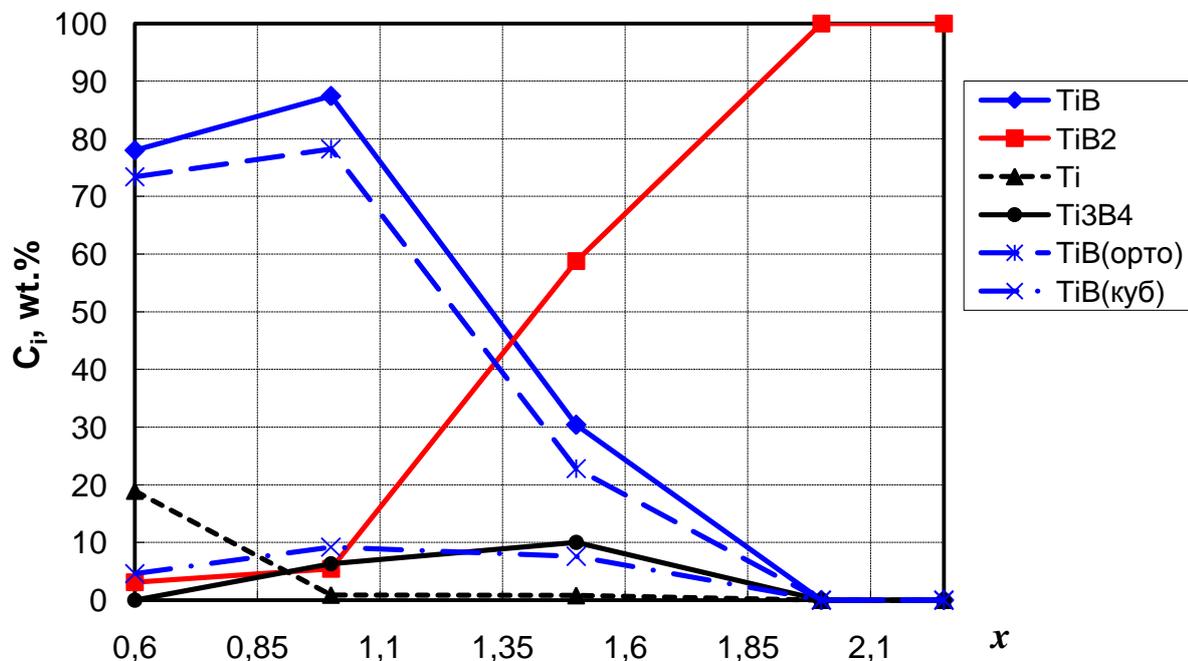


Рисунок 2 – Экспериментально определенный фазовый состав продукта при СВС без ультразвука в зависимости состава исходной шихты Ti + xV

При x=1,5 температура СВС (≈ 2520 К) также выше $T_m(V)$ и превышает точки плавления фаз TiB и Ti₃B₄, но ниже, чем $T_m(TiB_2)$. При этом фазовый состав СВС-

продукта (рисунок 2) существенно отличается от равновесного (таблица 5.1): количество фазы Ti_3B_4 в 8,6 раз ниже (10 % по данным РФА вместо 86 %), содержание TiB_2 в 2 раза превышает равновесное (60 % по данным РСА вместо 13,8 % в таблица 1), и имеется 30 % фазы TiB , которая должна отсутствовать.

Следовательно, фазообразование в волне СВЧ в данном случае протекает в существенно неравновесных условиях, при этом важную роль играет кинетика кристаллизации расплава $Ti-B$ при его остывании в зоне догорания волны СВЧ, а также особенности строения бинарной диаграммы $Ti-B$ [7]. Вероятно, при быстром остывании расплава не успевают пройти перитектическая реакция образования фазы Ti_3B_4 , а при более низких температурах она не может образоваться из-за медленной диффузии в твердых фазах. При $x=2$ продукт состоит только из TiB_2 (рисунок 2), что отвечает исходному составу шихты; это соединение может образоваться путем кристаллизации бинарного расплава $Ti+B$, температура которого выше, чем $T_m(B)$. Также на рисунке 2 видно, что при СВЧ без УЗК соотношение количества двух кристаллографических модификаций фазы TiB (орторомбической O и кубической C) сильно изменяется с изменением исходного состава: так, при $x=0,75$ отношение $O/C \approx 15,6$, а при $x=1,5 - O/C = 3$.

Наложение УЗК на СВЧ-процесс системы $Ti-B$ при одном и том же соотношении компонентов x приводит к изменению соотношения фаз в продукте синтеза. Это наглядно представлено на рисунке 3.

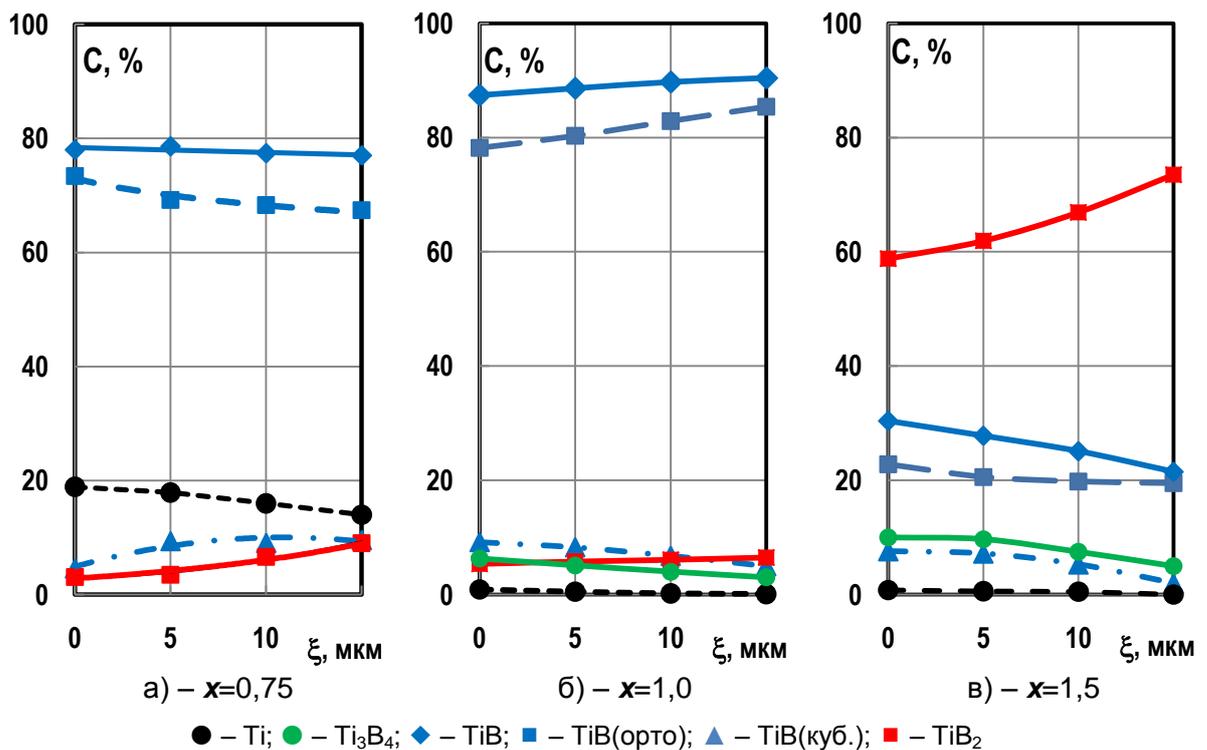


Рисунок 3 – Изменение содержания фаз при СВЧ в составах $Ti + xB$ от амплитуды УЗК

Видно, что для $x=0,75$ и $1,0$ (рисунок 3, а и б) влияние УЗК на СВЧ менее выражено, чем для состава с $x=1,5$ (рисунок 3, в), что, вероятно, связано с относительно невысокой температурой СВЧ при наложении УЗК – она становится ниже $T_m(B)$ (рисунок 1,а). В составе с $x=0,75$ (рисунок 3, а) с увеличением амплитуды УЗК содержание TiB почти не меняется, изменяется соотношение между орторомбической и кубической модификаций этой фазы (доля последней увеличивается почти в 2 раза), несколько снижается количество остаточного титана при почти двукратном возрастании доли высокобористой фазы TiB_2 .

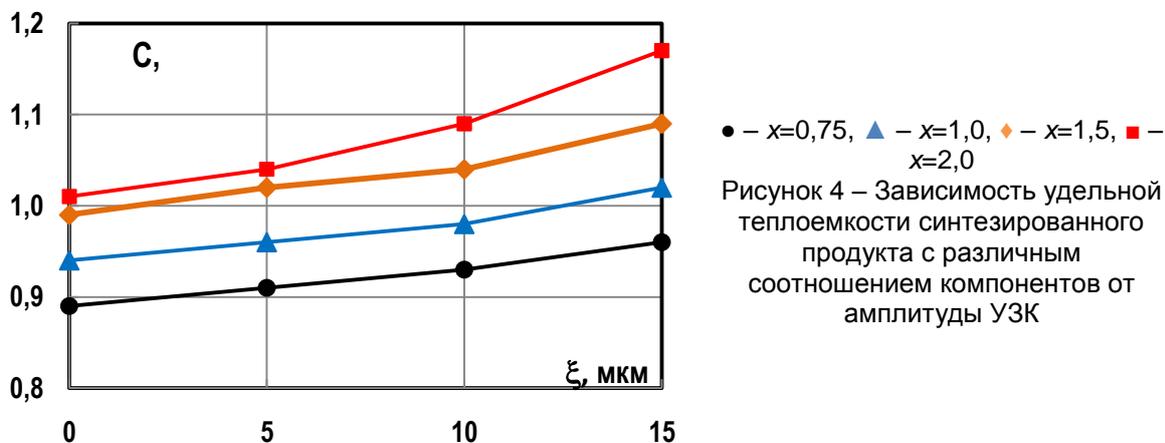
В шихте состава $x=1,0$ (рисунок 3, б) зависимость несколько иная: количество TiB изменяется мало. Имеет место обратное (по сравнению со случаем $x=0,75$) соотношение орторомбической и кубической модификаций фазы TiB : доля первой

увеличивается, а второй уменьшается (почти в 1,3 раза). Также возрастает доля TiB_2 и снижается содержание фазы Ti_3B_4 . В этом составе при амплитуде УЗК $\xi=5$ и 10 мкм температура СВС становится ниже точки плавления бора.

Наиболее сильно влияние УЗК на СВС проявляется в составе с $x=1,5$ (рисунок 3, в), где в исследованном интервале $\xi=0-10$ мкм температура горения выше $T_m(B)$. Видно, что наложение УЗК на СВС ($\xi=10$ мкм) приводит к увеличению содержания фазы TiB_2 в 1,14 раза, снижению доли фазы TiB на 20% и уменьшению количества фазы Ti_3B_4 на 25%. При этом отношение доли орторомбической модификации фазы TiB к кубической изменяется от 3 в отсутствие УЗК до 3,7 при $\xi=10$ мкм. Это свидетельствует о микроскопическом (нетепловом) влиянии УЗК на СВС – изменение условий перемешивания расплава и кристаллизации зерен продукта. Можно утверждать, что такое влияние связано как с составом шихты, так и с температурой горения. При этом имеет место положительная обратная связь: снижение температуры СВС из-за вынужденной конвекции окружающего газа вокруг осциллирующего образца сопровождается изменением фазового состава продукта из-за воздействия УЗК на гетерогенное взаимодействие и, как следствие, изменяется тепловыделение в волне СВС.

Следовательно, существуют условия СВС (состав шихты и температура горения), при которых влияние УЗК на фазообразование при гетерогенном горении будет наиболее эффективным.

Для подтверждения результатов рентгеновских исследований фазового состава требовалась проверка с помощью метода, использующего другой физический принцип измерения. В качестве такого метода был выбран метод дифференциальной сканирующей калориметрии. Были определены удельные теплоемкости конечных продуктов синтеза. На рисунке 4 представлены графики зависимости удельной теплоемкости синтезированных фаз от амплитуды УЗК.



При росте амплитуды УЗК удельная теплоемкость продуктов синтеза повышается, что подтверждает увеличение содержания фазы TiB_2 во всех синтезированных образцах, так как теплоемкость фазы TiB_2 имеет наибольшее значение [8].

Поскольку, как отмечено выше, имеется физическое (нетепловое) влияние УЗК на СВС в данной системе, изменение условий кристаллизации продукта в волне СВС может сопровождаться изменением не только соотношения фаз, но и их кристаллографических параметров – периодов и объема элементарной ячейки. Это проявляется в искажении профилей дифракционных спектров и смещении центров тяжести характеристических пиков. В связи с этим, по данным РФА выполнены расчеты параметров кристаллических решеток (ПКР) фаз и объемов элементарных ячейки (ОЭЯ) V в продукте СВС. Так как кристаллические решетки фаз Ti и TiB_2 имеют гексагональную сингонию, фаза TiB имеет орторомбическую и кубическую сингонии, а фаза Ti_3B_4 – орторомбическую, то объем элементарных ячеек для этих фаз

рассчитывали по формулам [9]:

для фаз Ti и TiB₂: $V=a^2 \times c \times \sin 120^\circ$;

для фаз TiB и Ti₃B₄: $V=a \times b \times c$;

для фазы TiB (куб.): $V=a^3$,

где a, b, c – параметры кристаллической решетки, Å.

Полученные значения ПКР и ОЭЯ для всех фаз, имеющих в СВС-продуктах для составов Ti + xB, где x=0,75, 1 и 1,5, приведены в табл. 2-5.

Из таблиц 2-5 следует, что без УЗК ОЭЯ всех фаз, полученных в результате СВС, отклоняется от эталонных значений в сторону уменьшения, то есть их кристаллическая решетка сжата. При увеличении амплитуды УЗК эта величина несколько увеличивается, то есть смещается в сторону эталонных значений. Так, для состава Ti + 0,75B отношение ОЭЯ для титана изменилось с 0,989₅ до 0,999₆; для TiB с 0,995₉ до 0,998₂; для TiB₂ с 0,998₅ до 0,999₇ при увеличении амплитуды УЗК до 10 мкм. Это свидетельствует в пользу физического воздействия ультразвуковых колебаний на гетерогенное взаимодействие в волне СВС.

Таблица 2 – Зависимость параметров решетки и ОЭЯ фаз Ti, TiB и TiB₂ в СВС-продукте от амплитуды УЗК для состава Ti+0,75 B

Ti				TiB				TiB ₂		
ξ, мкм	a, Å	c, Å	V, Å ³	a, Å	b, Å	c, Å	V, Å ³	a, Å	c, Å	V, Å ³
0	2,941 ₈	4,661 ₀	34,931 ₉	6,116 ₀	3,051 ₈	4,557 ₀	85,055 ₅	3,020 ₂	3,239 ₈	25,592 ₁
5	2,942 ₂	4,666 ₃	34,981 ₂	6,117 ₄	3,055 ₃	4,558 ₄	85,198 ₇	3,021 ₀	3,240 ₅	25,611 ₂
10	2,942 ₉	4,673 ₀	35,169 ₆	6,117 ₉	3,055 ₉	4,559 ₅	85,243 ₀	3,021 ₃	3,241 ₁	25,621 ₁
Эталон: a ₃ =2,950 ₅ Å, c ₃ =4,682 ₆ Å, V ₃ =35,30 Å ³				Эталон: a ₃ =6,12 Å, b ₃ =3,06 Å, c ₃ =4,56 Å, V ₃ =85,40 Å ³				Эталон: a ₃ =3,028 ₀ Å, c ₃ =3,228 ₀ Å, V ₃ =25,63 Å ³		

Таблица 3 – Зависимость параметров решетки и ОЭЯ фаз Ti и TiB в СВС-продукте от амплитуды УЗК для состава Ti + 1,0 B

Ti				TiB			
ξ, мкм	a, Å	c, Å	V, Å ³	a, Å	b, Å	c, Å	V, Å ³
0	2,948 ₄	4,681 ₈	35,245 ₄	6,117 ₇	3,054 ₂	4,559 ₀	85,183 ₄
5	2,948 ₅	4,681 ₉	35,248 ₆	6,118 ₀	3,054 ₅	4,559 ₃	85,202 ₉
10	2,948 ₇	4,682 ₁	35,254 ₉	6,118 ₁	3,054 ₈	4,559 ₅	85,215 ₁
Эталон: a ₃ =2,950 ₅ Å, c ₃ =4,682 ₆ Å, V ₃ =35,30 Å ³				Эталон: a ₃ =6,12 Å, b ₃ =3,06 Å, c ₃ =4,56 Å, V ₃ =85,40 Å ³			

Таблица 4. – Зависимость параметров решетки и ОЭЯ фаз TiB₂ и Ti₃B₄ в СВС-продукте от амплитуды УЗК для состава Ti + 1,0 B

TiB ₂				Ti ₃ B ₄			
ξ, мкм	a, Å	c, Å	V, Å ³	a, Å	b, Å	c, Å	V, Å ³
0	3,027 ₄	3,227 ₁	25,613 ₅	3,254 ₂	13,739 ₉	3,040 ₄	135,943 ₅
5	3,027 ₅	3,227 ₃	25,616 ₈	3,254 ₃	13,740 ₀	3,040 ₅	135,953 ₁
10	3,027 ₇	3,227 ₃	25,620 ₂	3,254 ₅	13,740 ₃	3,040 ₅	135,964 ₄
Эталон: a ₃ =3,028 ₀ Å, c ₃ =3,228 ₀ Å, V ₃ =25,63 Å ³				Эталон: a ₃ =3,259 ₀ Å, b ₃ =13,730 ₀ Å, c ₃ =3,042 ₀ Å, V ₃ =136,120 ₀ Å ³			

Таблица 5 – Зависимость параметров решетки и ОЭЯ фаз Ti, TiB и TiB₂ в СВС-продукте от амплитуды УЗК для состава Ti + 1,5 В

Ti			TiB				TiB ₂			
ξ, мкм	a, Å	c, Å	V, Å ³	a, Å	b, Å	c, Å	V, Å ³	a, Å	c, Å	V, Å ³
0	2,942 ₄	4,673 ₂	35,037 ₇	6,116 ₈	3,057 ₁	4,559 ₂	85,255 ₅	3,027 ₁	3,216 ₇	25,525 ₉
5	2,942 ₆	4,673 ₃	35,043 ₂	6,116 ₉	3,057 ₁	4,559 ₃	85,258 ₇	3,027 ₁	3,216 ₈	25,526 ₇
10	2,942 ₇	4,673 ₃	35,045 ₆	6,116 ₉	3,057 ₂	4,559 ₃	85,261 ₅	3,027 ₃	3,216 ₈	25,530 ₁
Эталон: a ₃ =2,950 ₅ Å, c ₃ =4,6826 Å, V ₃ =35,30 Å ³			Эталон: a ₃ =6,12 Å, b ₃ =3,06 Å, c ₃ =4,56 Å, V ₃ =85,40 Å ³				Эталон: a ₃ =3,028 Å, c ₃ =3,228 Å, V ₃ =25,63 Å ³			

Из вышеизложенных результатов влияния УЗК на фазовый состав и ПКР СВС-продуктов следует, что наложение ультразвуковых колебаний на СВС-процесс является физическим методом целенаправленного воздействия как на параметры волны горения (скорость и температуру), так и на структурно-фазовые состояния конечных продуктов синтеза.

Микроструктура СВС-продуктов в системе Ti-B. Влияние ультразвука на микроструктуру и состав синтезированного материала в системе Ti-B с различным соотношением компонентов исследовали с помощью РЭМ и оптического микроскопа с последующей обработкой по программе "Image S.P." (количественная металлография). Вначале на оптическом микроскопе при небольшом увеличении исследовали образцы синтезированного материала Ti + 1,0 В без УЗК и с амплитудой УЗК 5 мкм.

Проведение количественного металлографического анализа структуры СВС-продуктов в данной системе осложняется тем, что из-за высокой химической стабильности боридов титана на микрошлифах поперечного среза образцов не удастся выявить границы зерен с помощью травителей, используемых в металлографии. Поэтому выполняли анализ поперечных изломов (сколов) синтезированных образцов на РЭМ с последующей обработкой изображений по программе "Image S.P.". Как видно из рис. 5, на РЭМ-изображении скола СВС-материала состава Ti + 1,0 В без УЗК, зеренная структура не выявляется, она видна только вблизи пор при большем увеличении.

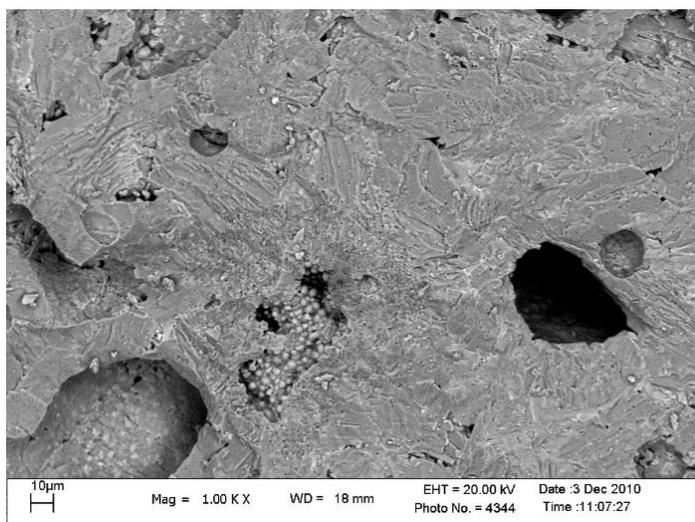
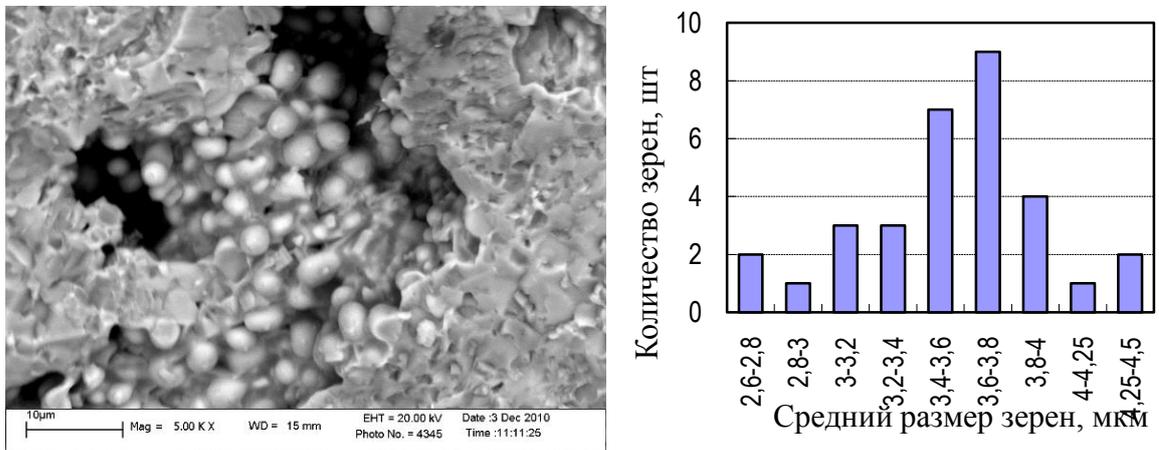


Рисунок 5 – РЭМ-изображение скола материала состава Ti + 1,0 В (СВС без УЗК)

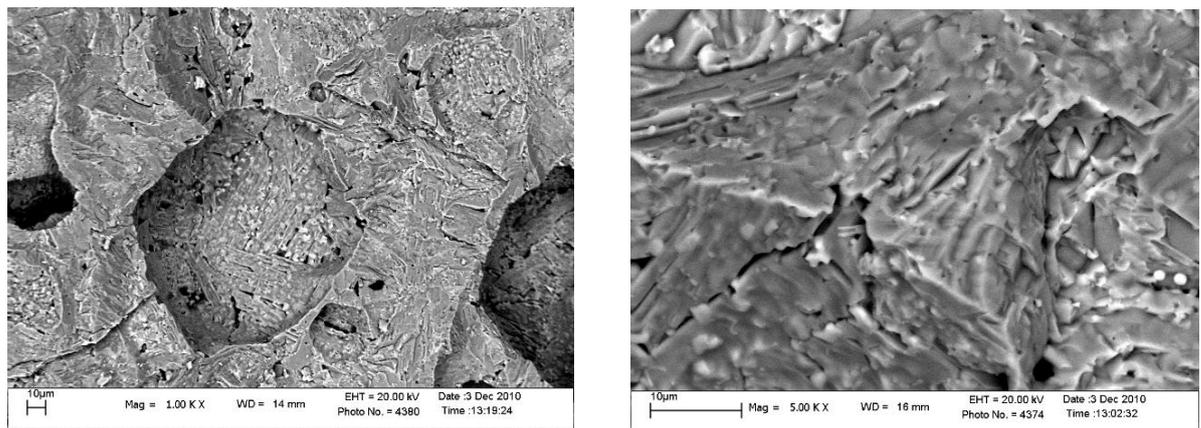
Микроструктура (РЭМ) образца состава Ti + 1,0 В, полученного путем СВС без УЗК, ее обработка с помощью программы "Image S.P." и полученная гистограмма

размеров зерен продукта показаны на рис. 6. Видно, что зерна боридов в выбранной области имеют округлую форму и почти одинаковый размер – 3-4 мкм (см. рисунок 6, а и б).

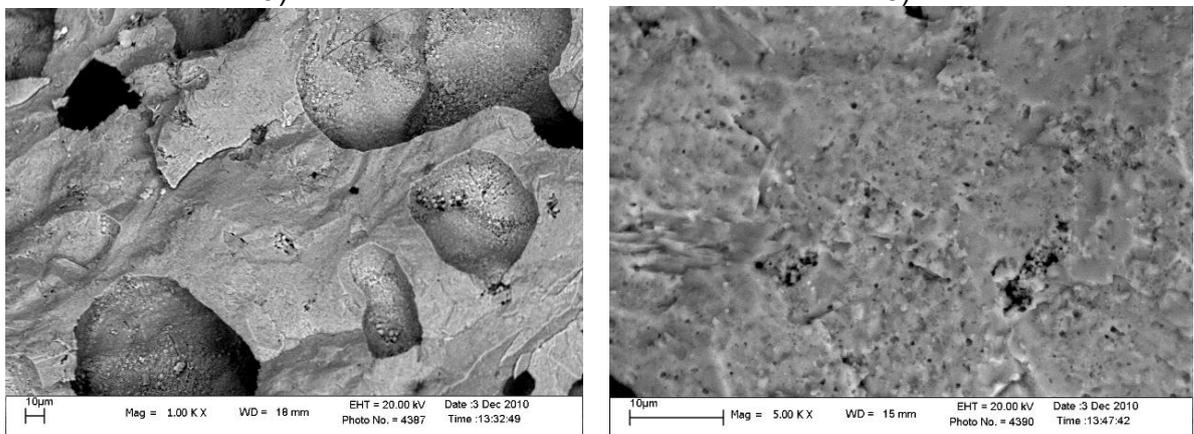
При наложении УЗК в процессе синтеза ($\xi=5$ и 10 мкм) зеренная структура СВС-продукта не выявляется на РЭМ-изображениях даже при увеличении в 5000 раз (рисунок 7). Это может быть связано с растеканием непрореагировавшего титана, содержание которого в продукте составляет около 20 % (см. рисунок 3, б).



а) б)
Рисунок 6 – Количественная металлография образца состава Ti+1,0 В



а) б)

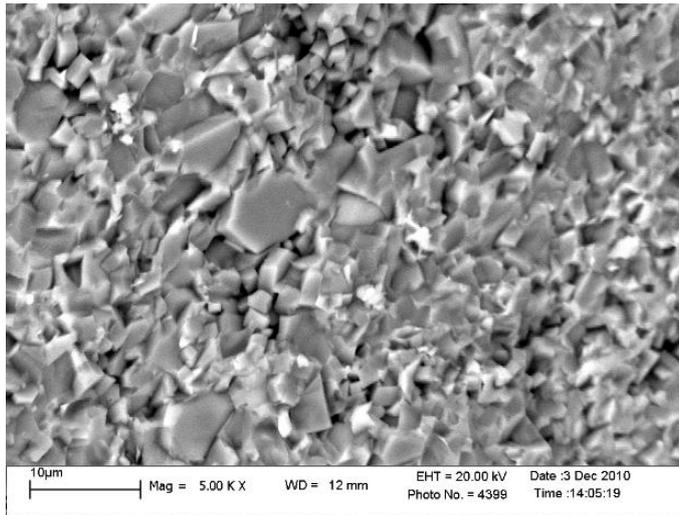


в) г)

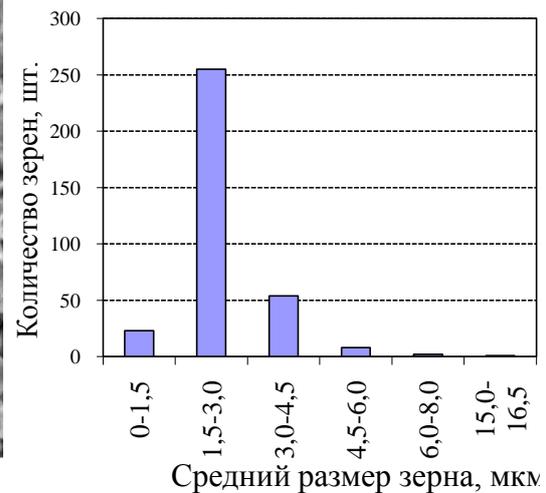
а и б – $\xi=5$ мкм, в и г – $\xi=10$ мкм, а и в – увеличение 1000, б и г – увеличение 5000
Рисунок 7 – Микроструктура (РЭМ) скола материала состава Ti + 1,0В после СВС-процесса с наложением ультразвука различной амплитуды

Микроструктуры образцов состава $Ti + 1,5V$ после СВС с УЗК различной амплитуды и результаты количественной металлографии показаны на рисунках 8-10. Без УЗК подавляющее большинство зерен имеет диаметр 1,5-3 мкм, то есть микроструктура является однородной по размеру зерен (рисунок 8). При наложении УЗК амплитудой 5 мкм (см. рисунок 9) разброс размеров несколько возрастает, но максимум на гистограмме несколько смещается в сторону меньших размеров.

Отметим, что шаг по размерам программа "Image S.P." для каждого изображения выбирает автоматически, поэтому сопоставление гистограмм на рисунках 8, б и 9, б является не вполне наглядным, но видно, что в последнем случае возрастает число зерен с размером 1 мкм. При амплитуде УЗК 10 мкм (см. рисунок 10) разброс по размеру зерен остается почти таким же, как и при $\xi=5$ мкм, но максимум на гистограмме (рисунок 9, б) несколько смещается в сторону больших размеров.



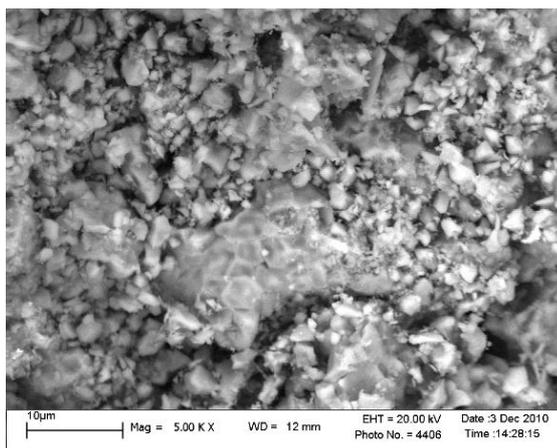
а)



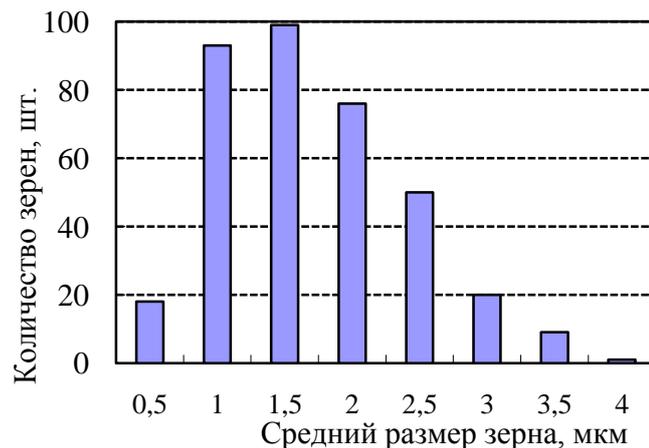
б)

а – микроструктура, б – гистограмма среднего размера зерен

Рисунок 8 – Микроструктура (РЭМ) и количественный металлографический анализ скола материала состава $Ti + 1,5V$ после СВС без УЗК



а)



б)

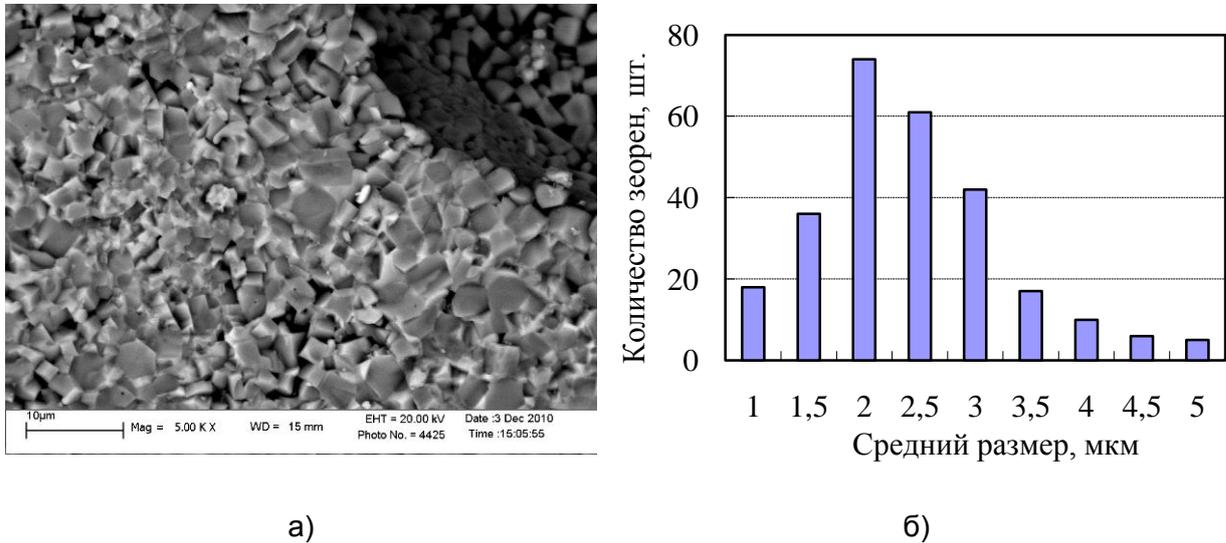
а – микроструктура, б – гистограмма среднего размера зерен

Рисунок 9 – Микроструктура (РЭМ) и количественный металлографический анализ скола материала состава $Ti + 1,5V$ после СВС с амплитудой УЗК 5 мкм

Изменения средних размеров зерен продукта в микроструктуре материала при наложении УЗК на СВС-процесс более наглядно видны на суммарной гистограмме (рисунок 11). Из нее следует, что наложение УЗК на СВС-процесс в шихте состава

Ti + 1,5 В приводит к изменению распределения зерен продукта по среднему размеру. При этом существует некоторая амплитуда (здесь $\xi=5$ мкм), когда максимум на гистограмме смещается в сторону меньших диаметров зерен.

Аналогичное исследование проведено для микроструктур, полученных на РЭМ для состава Ti + 2,0 В после синтеза с разными амплитудами УЗК. На рисунках 12-14 приведены гистограммы среднего размера зерен СВС-продукта в шихте Ti + 2,0 В при разных амплитудах УЗК. Продукт на 100 % состоит из зерен TiB₂.



а) – микроструктура, б) – гистограмма среднего размера зерен
 Рисунок 10.– Микроструктура (РЭМ) и количественный металлографический анализ скола материала состава Ti + 1,5 В после СВС с амплитудой $\xi=10$ мкм

В отсутствие УЗК средний размер большинства зерен лежит в интервале 4,5–8,5 мкм (рисунок 12, а). При наложении на СВС-процесс ультразвука с амплитудой 5 мкм интервал размеров, в который попадает большинство зерен, составляет 3,0–8,0 мкм (рисунок 12, б), то есть, практически не меняется. Однако при увеличении амплитуды УЗК до 10 мкм микроструктура претерпевает изменение: в ней присутствует небольшое количество зерен со средним диаметром 5,0–8,0 мкм, но подавляющее большинство зерен имеет малый размер – от 0,5 до 2,0 мкм (рисунок 12, в). Следовательно, для данного состава шихты амплитуда УЗК, обеспечивающая наибольшее изменение микроструктуры СВС-продукта (твердой тугоплавкой фазы TiB₂), составляет $\xi = 10$ мкм. Поскольку температура СВС для данного состава высока и единственным продуктом взаимодействия является соединение TiB₂, влияние УЗК на СВС связано только с физическим воздействием на растекание расплава в волне СВС и его кристаллизацию.

Таким образом, наложение УЗК на СВС позволяет воздействовать как на фазовый состав, так и на микроструктуру тугоплавких продуктов синтеза, формирующихся из высокотемпературного расплава в волне горения.

По-видимому, роль УЗК в СВС-процессах заключается как в тепловом воздействии (снижение температуры горения, вызванное вынужденной конвекцией окружающего газа из-за осцилляций горячего образца), так и физическом (нетепловом) влиянии УЗК на растекание высокотемпературного расплава в зоне реакции волны СВС и изменению условий зародышеобразования боридных фаз Ti₃B₄ и TiB при протекании перитектических реакций в кратковременно существующей жидкой фазе.

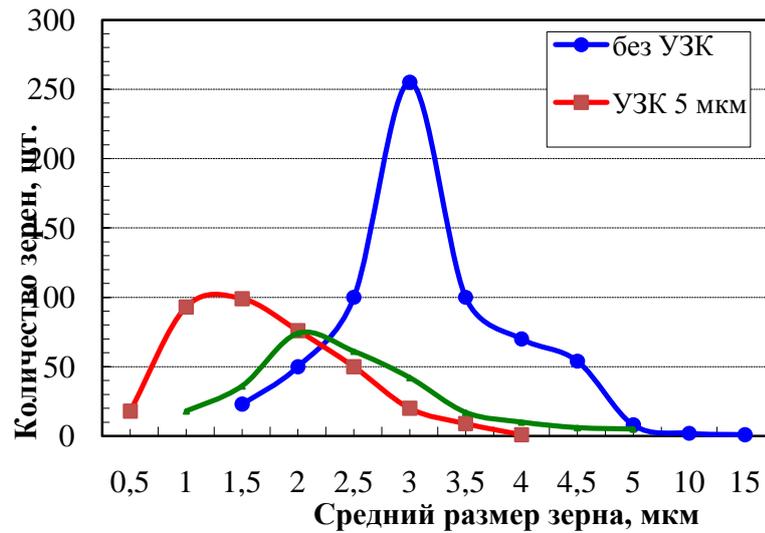
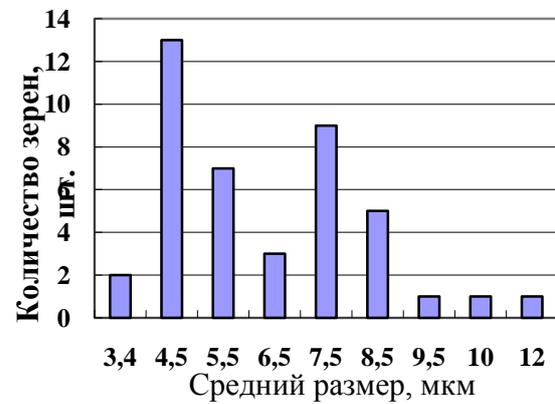
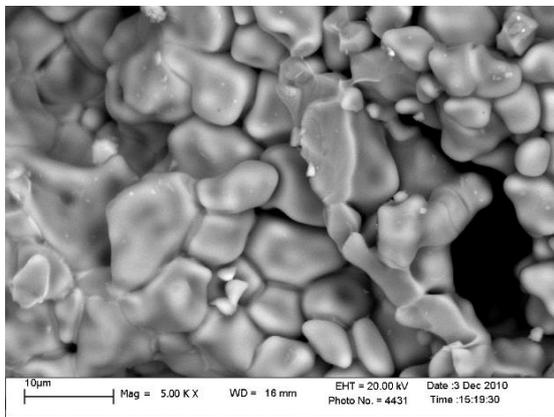


Рисунок 11 – Суммарная гистограмма среднего размера зерен СВС-продукта в шихте Ti + 1,5 В при разных амплитудах УЗК

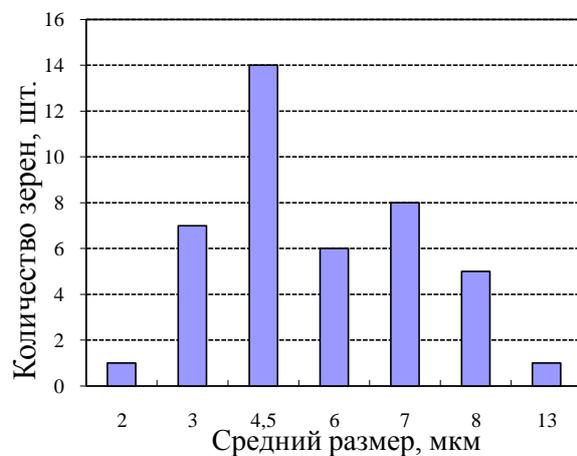
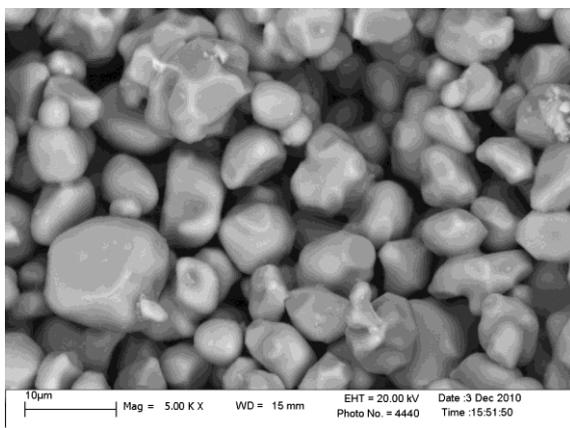


а)

б)

а – микроструктура, б – гистограмма среднего размера зерен

Рисунок 12 – Микроструктура (РЭМ) и количественный металлографический анализ скота материала состава Ti + 2,0 В после СВС без УЗК

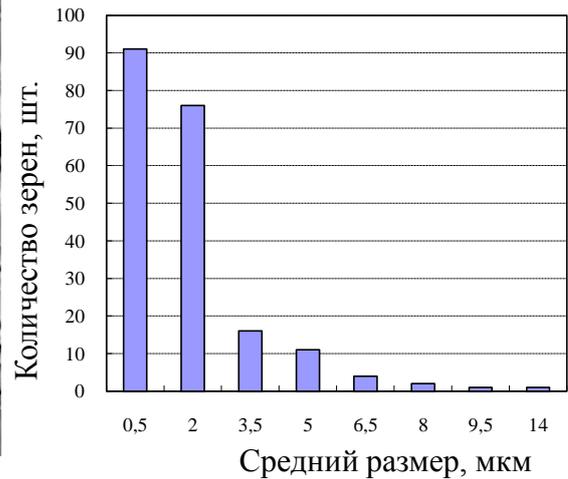
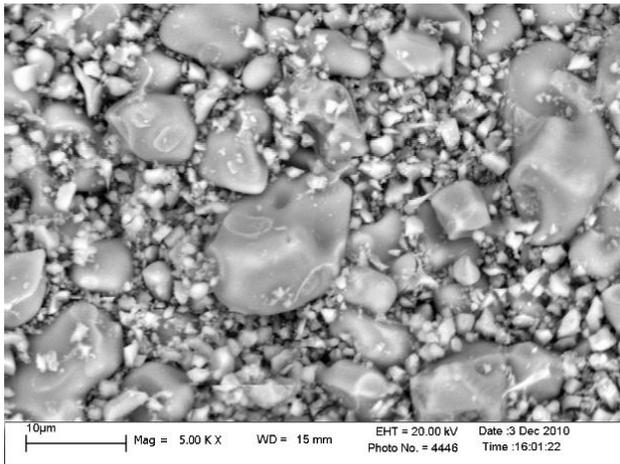


а)

б)

а – микроструктура, б – гистограмма среднего размера зерен

Рисунок 13 – Микроструктура (РЭМ) и количественный металлографический анализ скота материала состава Ti + 2,0 В после СВС с амплитудой УЗК 5 мкм



а)

б)

а – микроструктура, б – гистограмма среднего размера зерен

Рисунок 14 – Микроструктура (РЭМ) и количественный металлографический анализ скола материала состава Ti + 2,0 В после СВС с амплитудой УЗК 10 мкм

Механизм влияния ультразвука на горение и структурообразование при СВС в системах на основе титана

В имеющихся работах по исследованию влияния ультразвуковых колебаний на процесс горения гетерогенных систем нет модели, которая объясняет изменение температуры и скорости горения при СВС с ультразвуком.

Поэтому целью данной части работы является разработка модели, объясняющей полученные результаты.

При малых числах Рейнольдса коэффициент теплообмена α пропорционален скорости обтекания газом конденсированной фазы. Можно записать, что

$$\alpha \sim v, \tag{1}$$

где v – скорость относительного движения фаз (конденсированной и газообразной) (м/с).

В задачах акустики максимальная скорость относительного движения конденсированной фазы v может быть записана в следующем виде:

$$v = 2\pi f\xi, \tag{2}$$

где f – частота, Гц; ξ – амплитуда смещения (мкм).

В частности, для $f = 18$ кГц, $\xi = 10$ мкм имеем, что $v = 1,13$ м/с. Для исследуемых нами систем и таких скоростей v число Рейнольдса $Re \sim 1000$.

Комбинируя выражения (1) и (2), получаем, что коэффициент теплообмена зависит от произведения

$$\alpha \sim v\xi. \tag{3}$$

Таким образом, выражение (3) хорошо коррелирует с экспериментальными данными: при увеличении амплитуды колебаний линейно падает температура.

Рассмотрим характерное время τ для охлаждения объекта диаметром d :

$$\tau = \frac{d^2}{4\mu_0 a}. \tag{4}$$

Здесь a – коэффициент температуропроводности смеси реагирующих порошков, Вт/(м К); $\mu_0 = 2,4048$ – первый корень функции Бесселя нулевого порядка [10].

$$a = \lambda / (\rho c_p),$$

где λ – теплопроводность, Вт/(м×К); ρ – плотность, кг/м³; c_p – теплоемкость, кДж/(кг·К).

Для титана $\lambda = 23,5$ Вт/(м·К) при 1135 К, $\rho = 4,35 \cdot 10^3$ кг/м³ (α -Ti) при 1143 К [11], $c_p = 0,617$ кДж/(кг·К) при 1023 К [12]. Тогда $a \approx 8,8 \cdot 10^{-6}$ м²/с.

Из выражения (4) для титана с $d = 20$ мм имеем $\tau = 2$ с. Эта величина представляет собой характерное время выравнивания температуры по радиусу цилиндрического образца, то есть может рассматриваться как верхняя оценка влияния “теплового” фактора.

Характерным временем t_x для процессов горения является время прохождения волной горения зоны прогрева (зоны Михельсона). Ширина зоны Михельсона $L \sim a/U$, где U – скорость горения, a – коэффициент температуропроводности; для спрессованного СВС-образца, $a \sim 10^{-5}$ м²/с. Тогда $t_x = L/U$, или $t_x \sim a/U^2$. По экспериментальным данным для системы Ti–В при мольном соотношении Ti : В = 1 : 0,75 и амплитуде УЗК $\xi = 15$ мкм скорость горения составляла $U = 2$ см/с. Тогда $L = 500$ мкм и $t_x = 0,025$ с, что в 8 раз меньше, чем τ . При размере частиц Ti 50 мкм в зону прогрева помещается ~ 10 частиц. Обычно ширина зоны быстрой реакции в волне СВС – всего несколько частиц [13].

Для СВС-процессов такая оценка величины t_x является заниженной, поскольку не учитывает наличие типичной для СВС широкой зоны догорания. В последней протекают пост-процессы с малым тепловыделением, которые определяют структуру продукта синтеза: а) коалесценция твердых частиц продукта, образовавшихся в зоне быстрой реакции за счет диффузии атомов через прослойки жидкой фазы между частицами; б) кристаллизация оставшегося расплава; в) твердофазное спекание зерен, которое обычно протекает не полностью.

При прохождении ультразвуковой волны по образцу происходит поглощение УЗ-энергии, что приводит к нагреву, однако скорость этого нагрева незначительна. При наложении УЗК коэффициент теплоотдачи с поверхности колеблющегося образца увеличивается, что приводит к снижению скорости и температуры горения.

Отсюда следует вывод, что наибольшее влияние на температуру образца ультразвуковые колебания оказывают на стадии охлаждения, когда идет кристаллизация и формирование зерен и т.п. Это говорит о том, что роль теплового фактора существенна в основном в зоне догорания. Понижение температуры из-за вынужденной конвекции, вызванной осцилляциями образца, приводит к снижению коэффициента диффузии, что замедляет коалесценцию (растворение мелких частиц и рост более крупных, что в обычных условиях обуславливает уменьшение общего числа частиц и увеличение их размера). В результате “выживает” существенно (на порядки) большее количество мелких зерен и не успевают вырасти более крупные [14]. Из закона сохранения массы следует, что в этом случае средний размер зерен продукта будет меньше, что и наблюдается экспериментально в данной работе. При этом, чем выше скорость охлаждения расплава, тем сильнее должны проявляться эти кинетические эффекты: чем больше амплитуда колебаний и, соответственно, скорость охлаждения, тем меньше средний размер зерен и тем больше их кристаллическая структура может отличаться от равновесной. В этом заключается один из аспектов влияния УЗК на структуру СВС-продукта. Однако, поскольку, как уже отмечено, значение τ является верхней оценкой, а t_x – нижней, то влияние теплового фактора может распространяться на все зоны волны СВС.

Путем термодинамического (ТД) расчета на примере системы Ti–В [15] показано, что тепловыделение, необходимое для поддержания волны горения, происходит за

счет образования тугоплавких частиц TiB_2 из расплава $Ti-B$, обладающего отрицательной избыточной энтальпией смешения. Это происходит в узкой зоне высокотемпературной реакции, причем зерна продукта кристаллизуются из расплава, что подтверждается ТД-расчетом – состав системы при адиабатической температуре T_{ad} находится между линиями ликвидус и солидус. Как известно из теории кристаллизации, в однокомпонентной системе переохладение расплава ΔT существенно изменяет условия образования твердой фазы: с увеличением ΔT скорость нуклеации возрастает, а скорость диффузионно-контролируемого роста зародышей уменьшается. В условиях СВС, когда зародыши твердого продукта образуются за счет химического взаимодействия в высокотемпературном расплаве, даже небольшое переохладение может оказывать сильное влияние на кинетику фазообразования. Поэтому тепловой фактор (макроуровень) может действовать и в зоне реакции, влияя на основное тепловыделение в волне СВС и тем самым на скорость горения.

Приведенные данные свидетельствуют о том, что в зависимости от величины воздействия происходит изменение распределения температуры по волне горения. При этом наблюдается расширение зоны прогрева примерно в 2-2,5 раза, зоны химического реагирования и высокотемпературной части зоны догорания, что указывает на существенное влияние ультразвуковых колебаний, на перераспределение тепла в волне горения исследуемых систем, а тем самым на процесс протекания синтеза под действием ультразвуковых колебаний.

Это может быть связано с нетепловым фактором – непосредственным воздействием УЗК на физико-химическое взаимодействие в волне СВС – “микроуровень”. Макровоздействие связано с охлаждением поверхности образца из-за возникновения вынужденной конвекции окружающего газа, а микро- – с влиянием УЗК на комплексные процессы взаимодействия в волне СВС (растекание расплава, гетерогенные реакции и массоперенос в жидкой фазе).

Влияние ультразвука на кинетику взаимодействия в волне СВС

Кроме рассмотренного выше теплового воздействия УЗК на СВС-процесс возможно прямое или физическое (микроскопическое) влияние ультразвука на кинетику превращений в высокотемпературной зоне волны горения. Прежде всего воздействие УЗК на жидкости приводит к ультразвуковому капиллярному эффекту (УКЭ) [16] – ускорению капиллярного растекания, вызванного кавитацией. Влияние капиллярного растекания на режимы и скорость волны СВС теоретически исследовано в работе [17] на примере системы $Ti-C$. Показано, что скорость стационарного горения зависит от отношения характерного времени реакции t_r и характерного времени растекания t_s : $\varepsilon = t_r/t_s$. Величина t_r зависит от кинетики диффузии в слое образовавшегося твердого продукта или в жидкой фазе:

$$t_r = r_c^2 / D(T),$$

где r_c – радиус капилляра (в данном случае – половина расстояния между дисперсными частицами сажи, окружающими частицу титана при СВС в системе $Ti-C$), мкм; $r_c \sim 1$ мкм.

Величину t_s можно оценить следующим образом. Капиллярное давление p_c определяется как [18]

$$p_c = 2\sigma \cos \theta / r_c,$$

где σ - поверхностная энергия, Дж/м²; θ - контактный угол смачивания.

Для смачивания поверхности углерода жидким титаном $\theta=0$ [19], поскольку движущей силой смачивания является химическое сродство компонентов.

Расстояние l , проходимое жидкостью по капилляру, определяется из уравнения

$$[18]: \quad dl/dt = \frac{r_c^2 p_c}{8\mu l},$$

где μ - динамическая вязкость, Па·с.

Тогда характерное время растекания составляет $t_s = 2\mu l^2 / (r_c \sigma)$. Рассматривая реакционную ячейку радиусом R_{cel} , состоящую из частицы титана радиусом R_{Ti} , окруженной частицами сажи, получим характерное расстояние $l = R_{cel} - R_{Ti}$.

В случае, когда лимитирующей (наиболее медленной) стадией является растекание (так называемый капиллярный режим), то есть t_s велико ($\varepsilon = t/t_s \ll 1$), для стационарного горения скорость U связана с величиной ε как [18]:

$$U^2 \sim \varepsilon.$$

При наложении УЗК на волну СВЧ скорость растекания возрастает вследствие УКЭ, то есть характерное время t_s уменьшается, что должно привести к возрастанию скорости горения. Но тогда изменится соотношение характерных времен: $\varepsilon = t/t_s \gg 1$, и лимитирующей стадией станет кинетика взаимодействия, то есть процесс горения перейдет в кинетический режим.

Кинетика взаимодействия в волне СВЧ включает образование зародышей твердой фазы-продукта в расплаве (с энергией активации E_n) и их последующий рост, лимитируемый диффузией в расплаве (с энергией активации E_d). Оба указанных “элементарных” процесса являются термически активируемыми, поэтому их суммарное действие можно охарактеризовать одной эффективной энергией активации E , Дж/моль, которую при исследовании СВЧ-процессов определяют из экспериментальной зависимости скорости горения U от температуры T . Для кинетического режима скорость стационарного горения обычно оценивают по формуле Зельдовича – Франк-Каменецкого [6]:

$$U^2 = \frac{\lambda RT_{ad}^2}{\rho QE} k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT_{ad}}\right), \quad (5)$$

где λ - теплопроводность, Вт/(м·К); ρ - плотность, кг/м³; R – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К); k_0 – кинетическая константа, с⁻¹; Q – тепловыделение реакции, Дж/кг; T_{ad} – адиабатическая температура горения, К.

Подставляя в формулу (5) выражение для адиабатической температуры горения $T_{ad} = T_0 + Q/c_p$, где $T_0=298$ К – начальная температура, c_p – теплоемкость, Дж/(моль·К), получим:

$$U^2 = \frac{\lambda R(T_0 + Q/c_p)^2}{\rho QE} k_0 \exp\left[-\frac{E}{R(T_0 + Q/c_p)}\right]. \quad (6)$$

Поскольку для сильно экзотермических СВЧ-систем $T_{ad} \gg T_0$, то есть $Q/c_p \gg T_0$, то можно записать выражение (6) в приближенном виде:

$$U^2 = \frac{\lambda RQ}{\rho c_p^2 E} k_0 \exp\left[-\frac{E}{RQ/c_p}\right]. \quad (7)$$

На микроскопическом уровне УЗК могут влиять как на эффективную энергию активации E за счет перемешивания расплава, так и на тепловыделение Q за счет изменения условий зародышеобразования конкурирующих фаз в многофазной системе. Как видно из формулы (7), при определенном соотношении между изменением параметров E и Q это может обеспечить снижение скорости горения, которое наблюдалось авторами экспериментально в системах Ti-C-Ni-Mo [20].

Рассмотрим это влияние несколько подробнее. При кристаллизации сплавов в ультразвуковом поле наблюдается изменение структуры слитка – в частности, существенное уменьшение размеров зерен как основы сплава, так и интерметаллических включений, что связано с изменением условий кристаллизации [21]. В отсутствии внешних полей энергия активации гомогенной кристаллизации,

которая соответствует энергии Гиббса образования критического зародыша $E_r = \Delta G^*$, имеет вид [223]:

$$E_n = \frac{16\pi\sigma^3}{3\Delta G_v^2}, \quad (8)$$

где ΔG_v – изменение энергии Гиббса при кристаллизации в расчете на единицу объема, Дж/м³.

В акустической волне имеется давление P_a , и при возникновении кавитации под действием УЗК, когда P_a превышает внутреннее давление в жидкости P_0 , происходит снижение энергии активации зародышеобразования [23]:

$$E_n = \frac{16\pi\sigma^3}{3[\Delta G_v + (P_a - P_0)]^2}, \quad (9)$$

С другой стороны, микроскопическое (физическое) воздействие УЗК на кристаллизующийся расплав в многофазной системе может привести к изменению фазового состава твердого продукта, что наблюдалось экспериментально. Это связано с тем, что в жидких сплавах имеются кластеры – группы атомов с ближним порядком [24], которые являются предзародышами при гомогенной кристаллизации. Строение и состав кластеров зависит от температуры и состава сплава, и может изменяться под действием внешних факторов [25]. Тогда изменение состава кластеров под влиянием УЗК в бинарном или многокомпонентном расплаве, кристаллизующемся в волне СВЧ, может изменить “конкуренцию” между образующимися зародышами разных фаз в неравновесных условиях, типичных для СВЧ-процессов, что неизбежно приведет к снижению тепловыделения брутто-реакции Q по сравнению со случаем отсутствия ультразвукового воздействия и, соответственно, к уменьшению температуры горения.

В связи с вышеизложенным, совместное действие таких физических факторов, как понижение эффективной энергии активации горения E из-за уменьшения E_n и снижение тепловыделения Q вследствие изменения кинетики зародышеобразования различных конкурирующих фаз, может привести к снижению скорости горения (см. формулу (6)).

Таким образом, предложена и обоснована концепция разделения влияние УЗК на СВЧ в бинарных и многокомпонентных система на тепловое (макроскопическое), связанное с охлаждением образца из-за вынужденной конвекции окружающего газа, и физическое (нетепловое, или микроскопическое), заключающееся в изменении условий неравновесной кристаллизации твердого продукта.

Заключение

В результате проведенных исследований показано, что наложение УЗК на процесс СВЧ приводит к изменениям скорости и максимальной температуры горения. При этом характер их изменения одинаков: при снижении скорости горения одновременно снижается и максимальная температура горения.

Установлено, что для системы титан-бор, независимо от соотношения компонентов в исходной смеси, воздействие ультразвука приводит к уменьшению, как скорости, так и максимальной температуры горения.

Показано, что для многофазной системы титан-бор увеличение содержания бора в исходной шихте приводит к измельчению зерен в структуре синтезированного материала, а наложение ультразвуковых колебаний на процесс СВЧ – к изменению морфологии зерен: их форма становится более равноосной, размер уменьшается с 12–14 мкм до 8–10 мкм и разброс по размеру снижается. Наложение УЗК на процесс горения смесей с многофазным конечным продуктом при мольном соотношении реагентов 0,75; 1,0; 1,5; 2,0 и 2,25 приводит к изменению фазового состава продуктов синтеза. Наибольшее количество фазы TiB содержится в образцах Ti-1.0B, содержание свободного титана уменьшается при увеличении x от 0,75 до 2,25, содержание фазы Ti₃B₄ достигает максимума для $x=1,5$. Так, для состава Ti-0,75B наложение УЗК приводит

к уменьшению содержания фазы TiV(орто) с 73,4 % без УЗК до 68,3 % при $\xi=10$ мкм, при этом уменьшается доля непрореагировавшего титана с 18,9 % до 16,0 % и увеличивается количество фаз TiV(куб) с 4,6 % до 9,1 %, а TiV₂ – почти в 2 раза. Для состава Ti-1,0В содержание фазы TiV(орто) увеличивается с 78,2 % при $\xi=0$ до 82,9 % при $\xi=10$ мкм, а доля TiV(куб) уменьшается с 9,2 % (без УЗК) до 6,8 % при $\xi=10$ мкм. Для всех исследованных составов количество титана и фазы Ti₃V₄ уменьшается, а содержание TiV₂ увеличивается.

Для всех исследованных составов наложение УЗК приводит к увеличению содержания фазы TiV₂. При составе Ti+0,75В и Ti+1,5В обнаружены: фаза титана, TiV с орторомбической и кубической решетками и фаза TiV₂, при горении состава Ti+В, кроме перечисленных фаз, обнаружена фаза Ti₃V₄, а при горении составов Ti+2В и Ti+2,25В выявляется только фаза TiV₂. В результате наложения ультразвуковых колебаний в боридной системе состава Ti+1,5В на внутренней поверхности пор наблюдается увеличение содержания зерен кубической формы, а структура зерен TiV₂ при СВС в составе Ti+2В приобретает более четкую огранку.

Определено, что существует оптимальная амплитуда УЗК (для состава Ti+1,5В это 5 мкм, а для Ti+2,0В – $\xi = 10$ мкм), при которой можно получить однородную мелкозернистую структуру материала.

Установлено, что проведение СВС в поле УЗК приводит к изменению удельной теплоемкости конечных продуктов синтеза: при увеличении амплитуды УЗК от 0 до 10 мкм она возрастает на 4-9 %, что подтверждает факт увеличения содержания фазы TiV₂.

Разделено влияние УЗК на СВС-процессы на макроскопическое (тепловое) и микроскопическое (нетепловое): макроскопическое воздействие связано с охлаждением поверхности образца путем возникновения вынужденной конвекции окружающего газа, а микроскопическое – с влиянием УЗК на комплексные процессы взаимодействия в волне СВС (растекание расплава, гетерогенные реакции и массоперенос в жидкой фазе).

Предложена и обоснована концепция разделения влияние УЗК на СВС в бинарных и многокомпонентных системах на тепловое (макроскопическое), связанное с охлаждением образца из-за вынужденной конвекции окружающего газа, и физическое (нетепловое, или микроскопическое), заключающееся в изменении условий неравновесной кристаллизации твердого продукта.

Таким образом, в результате проведенных исследований установлено, что наложение УЗК на СВС процесс позволяет *in situ* изменять фазовый состав и микроструктуру продукта (относительную плотность, размер, морфологию и распределение пор, размер зерен фаз и их распределение по среднему диаметру) в системе Ti-V. Это открывает перспективу модифицирования СВС-технологий получения новых пористых материалов на основе боридов титана с целью “подстройки” микроструктуры получаемого продукта под конкретную функцию материала. Следовательно, наложение УЗК на СВС-процесс является эффективным физическим методом целенаправленного регулирования фазового состава и структуры конечных продуктов синтеза и может быть использовано в качестве средства управления процессом синтеза.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Явление волновой локализации автотормозящихся твердофазных реакций: диплом № 287 СССР на открытие / А.Г. Мержанов, И.П. Боровинская, В.М. Шкиро; дата публ.: 30.08.1984.
2. Николис, Г. Самоорганизация в неравновесных системах: от диссипативных структур к упорядоченности через флуктуации / Г. Николис, И. Пригожин – М.: Мир, 1979. – 512 с.
3. Пригожин, И. Введение в термодинамику необратимых процессов. – Ижевск: НИЦ “Регулярная и хаотическая динамика”, 2001. – 160 с.
4. Клубович, В.В. Ультразвук в процессах самораспространяющегося высокотемпературного синтеза: монография / В.В. Клубович, М.М. Кулак, Б.Б. Хина. – Мн.: БНТУ, 2006. – 279 с.

5. Image S.P. [Электронный ресурс]: SYSPROG Software Development Company. – Режим доступа: <http://www.sys-prog.com>. 18.08.2018.
6. Зельдович, Я.Б. Математическая теория горения и взрыва / Я.Б.Зельдович [и др.]. – М.: Наука, 1980. – 478 с.
7. Murray, J.L. The B-Ti (boron-titanium) system / J.L. Murray, P.K. Liao, K.E. Spear // Bulletin of Alloy Phase Diagrams. – 1986. –Vol. 7, № 6. – P. 550-555, 587-588.
8. Свойства, получение и применение тугоплавких соединений. Справочник. / Под ред. Т.Я. Косолаповой. – М.: Металлургия, 1986. – 928 с.
9. Анищик, В.М., Гуманский, Г.А. Структурный анализ: (Элементы теории, задачи, лаб. работы). Мн.: Изд-во БГУ, 1979.- 136 с.
10. Франк-Каменецкий, А.. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. – М.: Наука, 1987. – 502 с.
11. Свойства элементов: Справ. / Под ред. М.Е. Дрица. – М.: Металлургия, 1985, 672 с.
12. Лариков, Л.Н., Юрченко, Ю.Ф. Структура и свойства металлов и сплавов. Справ. Киев, Наукова думка, 1985. – 437 с.
13. Mukasyan, A.S., Rogachev, A.S. Discrete reaction waves: Gasless combustion of solid powder mixtures // Progress in Energy and Combustion Science, 2008, v.34, No.3, p.377-416.
14. Питаевский, Л.П., Лифшиц, Е.М. Физическая кинетика. – М, Наука, 1980.
15. Хина, Б.Б. Применение α phad-подхода для термодинамического расчета адиабатической температуры СВС в системе титан-бор / Б.Б. Хина, М.М. Кулак, В.В. Клубович // Вестник Фонда Фундаментальных Исследований. – 2019. – № 2. – С. 146-158.
16. Прохоренко, П.П., Дежунов, Н.В., Коновалов, Г.Е. Ультразвуковой капиллярный эффект. - Мн.: Наука и техника, 1981. - 135 с.
17. Влияние капиллярного растекания на распространение волны горения в безгазовых системах / Е.А. Некрасов [и др.] // Физика горения и взрыва. – 1978. – Т. 14, № 5. – С. 26-32.
18. Левич, В.Г. Физико-химическая гидродинамика. – М.: Физматгиз, 1959. – 699 с.
19. Найдич, Ю.В., Колесниченко, Г.А. Взаимодействия металлических расплавов с поверхностью алмаза и графита. – Киев: Наукова думка, 1967. - 87 с.
20. Khina, B.B. Effect of ultrasound on combustion synthesis of composite material “TiC-metallic binder” / B.B. Khina, M.M. Kulak // Journal of Alloys and Compounds. – 2013. – Vol. 578. – P. 595-601.
21. Eskin, G.I. Ultrasonic Treatment of Light Alloy Melts. – Amsterdam: Gordon and Breach, 1998. - 334 pp.
22. Mullin, J.W. Crystallization, 4th edition. - Oxford, UK: Butterworth-Heinemann, 2001. - 594 pp.
23. Virone, C., Kramer, H.J.M., van Rosmalen, G.M., Stoop, A.H., Bakker, T.W. Primary nucleation induced by ultrasonic cavitation // Journal of Crystal Growth, 2006, v.294, p.9-15.
24. Френкель, Я.И. Кинетическая теория жидкостей. - Л.: Наука, 1975. - 592 с.
25. Boettinger, W.J., Banerjee, D.K. Solidification. In: Physical Metallurgy, 5th edition / Edited by D.E. Laughlin and K. Hono. - Elsevier, 2014, vol. 1, p.639-849.

Глава 4 ФОТОХРОМНЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ СОЛНЦЕЗАЩИТНЫХ УСТРОЙСТВ

Грачев В.П.¹, Барачевский В.А.^{2,3}, Алдошин С. М.¹

¹Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка;

²Центр Фотохимии Федерального научно-исследовательского центра «Кристаллография и фотоника» РАН, Москва,

³Межведомственный центр аналитических исследований при Президиуме РАН, Москва

E-mail: grachov@icp.ac.ru

В работе приведен обзор собственных исследований, направленных на разработку фотохромных полимерных материалов для солнцезащитных устройств. Рассмотрена возможность модифицирования полиметилметакрилатных стекол фотохромными соединениями. Изучены различные подходы к увеличению свободного объема в местах локализации фотохромных соединений и найден способ почти десятикратного увеличения скорости фотохимических реакций в полиметилметакрилате. Разработаны образцы многослойной фотохромной солнцезащитной и энергосберегающей полимерной пленки, состоящей из полиэтилентерефталатной основы, отражающего инфракрасное излучение металлоокисного слоя, фотохромного слоя, автоматически изменяющего светопропускание в зависимости от освещенности, и клеевого слоя, позволяющего крепить такую пленку на новое или существующее остекление.

Введение

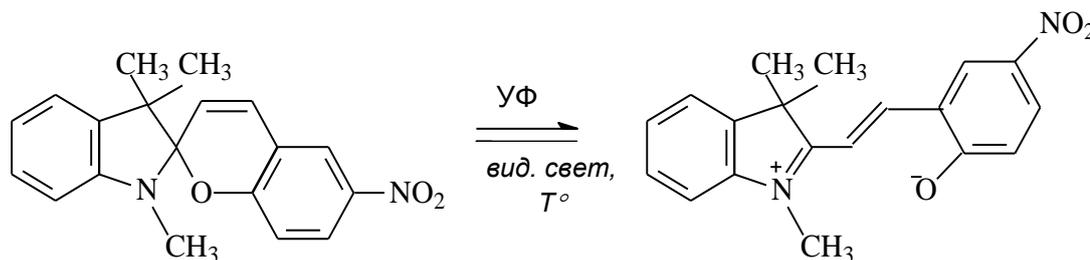
В научной литературе первая публикация по фотохромизму появилась в 1867 году; в ней описывалось фотохромное поведение раствора тетрацена [1]. Стимулом для проведения интенсивных исследований, направленных на разработку фотохромных материалов, послужили высказанные в 50-х годах двадцатого века идеи по использованию их в средствах защиты глаз от солнечной радиации и излучения ядерного взрыва [2]. К настоящему времени фотохромные соединения (ФС) уже нашли применение в некоторых областях техники, в частности, в офтальмологических линзах, автоматически изменяющих светопропускание в зависимости от освещенности [3]. Спектр применения ФС в перспективе очень широк - от крупногабаритных фотохромных солнцезащитных конструкций в жилых и производственных помещениях до оптических дисков с большим объемом памяти (более 1 Тбайт) и фотомагнитных переключателей в средствах обработки информации [4-6]. В подавляющем большинстве действующих и потенциальных устройств на основе ФС в качестве матриц, в которых размещены ФС, используются полимеры, и от свойств этих полимеров в значительной мере зависит эффективность работы фотохромных полимерных материалов (ФПМ). В данной работе мы ограничимся обзором собственных исследований, направленных на разработку ФПМ для солнцезащитных устройств.

Фотохромные стекла из полиметилметакрилата

Одним из вариантов солнцезащитных устройств может быть полимерное остекление транспортных средств, изготовленное из полиметилметакрилата (ПММА), обладающего рекордным пропусканием в видимой области спектра (92 %) среди всех полимеров (Polymer data Handbook. Copyright © 1999 by Oxford University Press, Inc. p. 655).

В качестве примера по влиянию полимеров на эффективность работы ФПМ можно привести фотохромные реакции хорошо изученного нитро-замещенного индолинового спиропирана (**Ф-1**) [7]. После облучения ультрафиолетовым (УФ) светом в результате разрыва ковалентной связи С–О первоначально бесцветный спиропиран переходит в окрашенную мероцианиновую форму (М), которая представляет собой

амфотерный ион, способный при нагревании или облучении видимым светом обратимо восстанавливаться до исходной структуры спиропирана.



В качестве количественной характеристики скорости обесцвечивания М часто используют время полупревращения $t_{1/2}$, в течение которого в 2 раза снижается оптическая плотность в процессе обесцвечивания в темноте. Величина $t_{1/2}$ в полистироле (ПС) оказывается значительно меньше, чем в ПММА (рис. 1). Причиной таких различий, по-видимому, является взаимодействие М с полярной матрицей ПММА. Об этом свидетельствуют спектры Ф-1 в матрицах ПС и ПММА после облучения УФ-светом. Максимум полосы поглощения М в неполярной ПС-матрице соответствует длине волны 603.9 нм. В полярной матрице ПММА максимум полосы поглощения М сдвинут к 577.4 нм. Этот “синий” (гипсохромный) сдвиг, очевидно, обусловлен сильным взаимодействием полярной матрицы ПММА с ионной формой Ф-1.

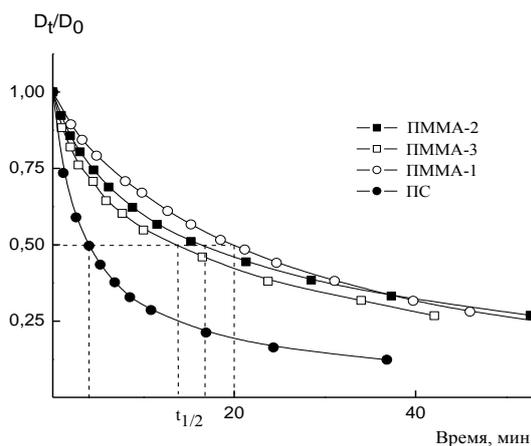


Рисунок 1 - Кинетика обесцвечивания мероцианина в исходный спиропиран в полистироле и полиметилметакрилате с различной молекулярной массой (1 - $M_n=190000$, 2 - $M_n=7000$, 3 - $M_n=1800$) [7]

Стекла из ПС для солнцезащитных устройств непригодны, так как под воздействием солнечного света быстро мутнеют и желтеют [8], в результате снижается пропускание в видимой области. ПММА наряду с высоким пропусканием обладает высокой свето- и атмосферостойкостью.

В стеклообразных полимерных матрицах низкая скорость фотохромных превращений обусловлена малым свободным объемом. Одним из путей увеличения скорости фотохромных превращений спиросоединений в матрицах на основе ММА является сополимеризация его с алкилметакрилатами, имеющими объемные заместители [9]. Введение в полимерную цепь звеньев сомономеров и увеличение длины боковой цепи метакрилатов приводит к снижению плотности молекулярной упаковки, увеличению свободного объема и, как следствие, увеличению эффективности фотохромных превращений. В работе получено почти двукратное увеличение констант скорости фотохимических реакций ФС. Однако возможности роста свободного объема за счет увеличения длины бокового заместителя ограничены

из-за усиления взаимодействия между углеводородными звеньями заместителей, что приводит к образованию упорядоченных структур и понижает сегментальную подвижность макромолекул [10].

Увеличить свободный объем в полимере можно путем введения макромолекул разветвленных или гиперразветвленных полимеров в полимерную матрицу [11]. Введенные в матрицу линейного полимера, макромолекулы разветвленных полимеров могут разрыхлять молекулярную упаковку исходного полимера и способствовать росту подвижности макромолекул.

Были синтезированы линейные и разветвленные полиакрилаты (ПА), которые при температуре эксплуатации находятся в высокоэластическом состоянии и обладают повышенным свободным объемом; получены стекла ПММА, содержащие 0.2 % ФС и добавки ПА, и исследованы их спектрально-кинетические характеристики (табл. 1) [12].

Таблица 1 - Спектральные и кинетические характеристики фотохромных ПММА стекол

Поли-акрилат	[добавка], мас. %	λ_{\max} , нм	$\varphi_0 \times \varepsilon_0 \times 10^{-4}$, л/моль×см	Константа скорости, с ⁻¹		A_1/A_2
				$k_1 \times 10^3$	$k_2 \times 10^2$	
Линейный * Разветвленный Разветвленный	0	586	0.98	2.12	1.27	1.66
	1	586	2.25	2.62	2.18	3.12
	2	582	1.65	2.02	1.63	2.53
	2	582	1.38	2.09	1.18	1.96

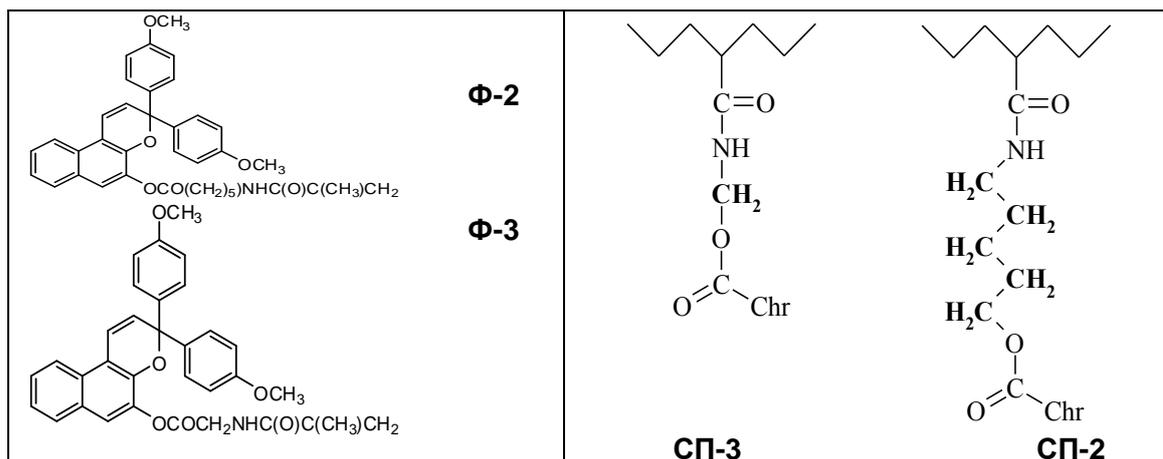
Примечание. Кривые темнового обесцвечивания обработаны биэкспоненциальным уравнением

$D(t) = A_1 \cdot e^{-k_1 \cdot t} + A_2 \cdot e^{-k_2 \cdot t}$, константы которого отражают молекулярную подвижность в зонах локализации ФС; $\varphi_0 \times \varepsilon_0$ – окрашиваемость, где φ_0 – квантовый выход, а ε_0 – коэффициент экстинкции в максимуме полосы поглощения М;

*ФС предварительно вводили в ПЭА, затем растворяли в ММА и полимеризовали.

В отличие от растворов ФС, в которых кинетические кривые процесса темновой релаксации фотоиндуцированной формы, как правило, описываются экспоненциальным уравнением первого порядка, в полимерах наблюдается более сложная картина. ФС локализованы в областях с различной молекулярной подвижностью, каждая область характеризуется своим временем релаксации и кинетика темновой релаксации полиэкспоненциальна. Для упрощения экспериментальные кривые обрабатывались экспоненциальным уравнением второго порядка, константы которого, как видно из данных (табл. 1) различаются почти на порядок. Константа медленной реакции практически одинакова для всех четырех образцов. Константа быстрой реакции возрастает почти в 2 раза в присутствии добавки линейного ПА; наличие в системе разветвленного ПА практически не влияет на скорость обесцвечивания ФС, однако, в образце с предварительно введенным ФС в матрицу ПА наблюдается увеличение скорости быстрой реакции в полтора раза. Отношение предэкспонентов биэкспоненциального уравнения в присутствии добавок указывает на преимущественное распределение ФС в матрице ПММА, откуда следует, что ФС целесообразно локализовать в зоне влияния молекул ПА. Этой цели можно достичь, ковалентно закрепив ФС на макромолекулах ПА.

Были синтезированы функционализированные реакционно-способной метакрильной группой спиросоединения из класса хроменов: 3,3-ди(4-метоксифенил)-5-(N-метакрилоиламиноацетокси)-3Н-нафто[2,1-b]пиран (**Ф-3**) и 3,3-ди(4-метоксифенил)-5-(N-метакрилоил-ε-аминогексаноил)-3Н-нафто[2,1-b]пиран (**Ф-2**).



В этих ФС абсолютно идентичные хромены разделены с метакрильной группой спейсерами различной длины. На их основе были получены сополимеры с этилакрилатом (**СП-3** и **СП-2**) и исследованы их фотохромные свойства в растворах, пленках и стеклах ПММА (табл. 2) [13].

Таблица 2 - Спектрально-кинетические исследования фотохромных превращений хроменов и их сополимеров [13].

Объект исследования	$\lambda_A^{\text{макс}}$, нм (D_A)	$\lambda_B^{\text{макс}}$, нм (ΔD_B)	$\Delta D_B^{\text{фот}}/D_A$	k_{BA} , с ⁻¹	A_1/A_2	$\tau_{1/2 \text{ B-A}}$, с
Ф-2 в ацетоне $c=7.0 \cdot 10^{-5}$ М	352 (0.26)	487 (0.2)	0.8	0.211	-	4
СП-2 в ацетоне	351 (0.28)	488 (0.3)	1.0	0.210	8.2	4
Пленка СП-2	355 (2.1)	498 (>2.5)	>1.2	0.110	-	8
0.1 % Ф-2 в ПММА	342 (1.0)	490 (0.2)	0.2	$k_1=0.021$ $k_2=0.0023$	0.91	81
2 % СП-2 в ПММА	340 (1.7)	491 (0.6)	0.4	$k_1=0.160$ $k_2=0.0094$	4.6	7
Ф-3 в ацетоне $c=7.0 \cdot 10^{-5}$ М	352 (0.29)	490 (0.3)	1.0	0.172	-	4.5
СП-3 в ацетоне	351 (0.22)	491 (0.3)	1.5	0.133	12.7	6
Пленка СП-3	341 (1.4)	501 (0.9)	0.6	0.070	-	12
0.1 % Ф-3 в ПММА	342 (1.0)	493 (0.2)	0.2	$k_1=0.018$ $k_2=0.0023$	0.81	93
2 % СП-3 в ПММА	340 (1.9)	493 (0.7)	0.2	$k_1=0.090$ $k_2=0.0062$	2.7	11

Примечание. $\lambda_A^{\text{макс}}$ и $\lambda_B^{\text{макс}}$ – длины волн максимумов полос поглощения исходной А и фотоиндуцированной В форм; D_A – величина оптической плотности в максимуме полосы поглощения исходной формы; $\Delta D_B^{\text{фот}}$ – фотоиндуцированное изменение величины оптической плотности в максимуме полосы поглощения фотоиндуцированной формы В в фоторавновесном состоянии; k_1 и k_2 – константы скоростей темнового обесцвечивания; A_1/A_2 – отношение предэкспоненциальных факторов реакции темнового обесцвечивания; $\tau_{1/2 \text{ B-A}}$ – время спонтанного снижения в 2 раза фотоиндуцированной оптической плотности в темноте.

Процесс темновой релаксации фотоиндуцированной формы ФС в ацетоне описывается кинетикой первого порядка, а константы скорости темновой релаксации незначительно зависят от длины спейсера. Подобные свойства проявляются и в случае растворов сополимеров в ацетоне, при этом эффективность процесса фотоокрашивания даже возрастает, причем в случае сополимера **СП-3** больше, чем в случае сополимера **СП-2**. Увеличение степени фотоокрашивания фотохромных

сополимеров по сравнению с исходными ФС в растворе ацетона, по-видимому, связано со снижением скорости темнового обесцвечивания ФС при ковалентном связывании их с полимерной цепью. При переходе к тонким пленкам и ПММА стеклам, наоборот, эффективность фотоокрашивания становится выше для сополимеров на основе хромена **Ф-2** с длинным спейсером. При этом в случае пленок сополимеров она существенно превосходит этот параметр для соединений **Ф-3** и **Ф-2** в ПММА. Константа скорости темнового обесцвечивания для сополимера **СП-2** с длинным спейсером выше, чем для сополимера **СП-3** с коротким спейсером, а время $t_{1/2}$ больше в 1.5 раза.

В ПММА стеклах сополимеры ведут себя аналогично. Фотохром не испытывает существенного влияния стеклообразной матрицы на скорость реакции темновой релаксации ($\tau_{1/2}$ практически одинаковы), однако, кинетические кривые описываются биэкспоненциальным уравнением. Резко падает также эффективность процессов фотоокрашивания. При этом более высокая эффективность фотоокрашивания была получена в ПММА стеклах, содержащих сополимер **СП-2**. В отличие от сополимеров, индивидуальные хромены **Ф-3** и **Ф-2** в ПММА стеклах характеризуются резким снижением константы скорости темнового обесцвечивания и падением эффективности фотоокрашивания.

Таким образом, результаты выполненного исследования свидетельствуют о возможности управления в стеклах ПММА эффективностью фотохимических реакций хроменов путем ковалентного связывания их с макромолекулой сополимера и варьируя длину спейсера.

Существенным недостатком ПММА стекол является их невысокая ударная прочность. В настоящее время ведутся работы, направленные на создание ударопрочного ПММА с сохранением высокого пропускания в видимой области света. При наличии хроменов, функционализированных метакрильными группами (по аналогии с Ф-2 и Ф-3), такие стекла можно будет делать фотохромными.

Фотохромные многослойные полимерные энергосберегающие пленочные покрытия.

Другим направлением создания фотохромных солнцезащитных конструкций является разработка фотохромных многослойных полимерных энергосберегающих пленочных покрытий, которые можно крепить на новое или существующее остекление производственных и жилых помещений, а также транспортных средств [14].

Пленочное покрытие (Рис. 2) обеспечивает автоматическое изменение интенсивности светопропускания в видимой области спектра пропорционально освещенности за счет фотоактивации фотохромного полимерного слоя УФ составляющей солнечного излучения, проходящей через ИК отражающее покрытие. ИК -покрытие отражает большую часть теплового излучения, снижая тепловую нагрузку на фотохромный слой. В результате в летнее время обеспечиваются комфортные условия для жизнедеятельности человека и снижаются энергозатраты на кондиционирование помещения. Зимой ИК-отражающее покрытие препятствует выходу теплового излучения через остекление, что позволяет экономить электроэнергию на обогрев помещения.

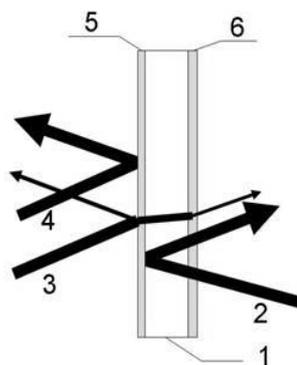
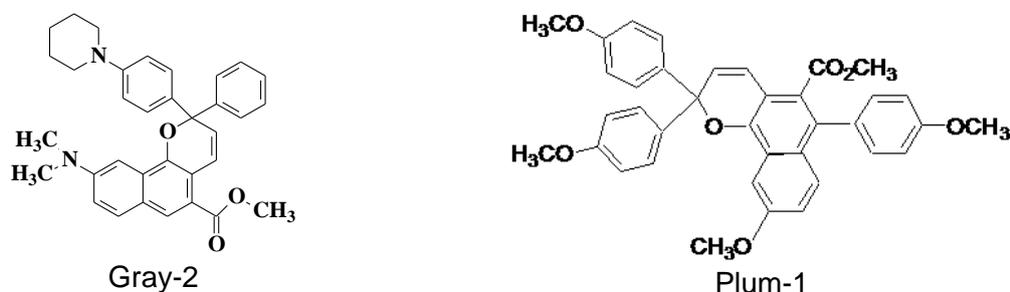


Рисунок 2 - Конструкция полифункциональной многослойной фотохромной пленки и ее функциональные возможности: 1-лавсановая пленка-основа, 2-тепловое излучение в помещении, 3-УФ и видимая часть солнечного излучения, 4- ИК составляющая солнечного излучения, 5- ИК отражающее покрытие, 6 -фотохромный полимерный слой [15]

Такая фотохромная полимерная пленка выполняет несколько функций; она обеспечивает не только защиту от солнечного излучения, но является еще и энергосберегающей. В случае необходимости для ускорения процесса спонтанного обесцвечивания фотоактивированной фотохромной многослойной пленки предусматривается введение дополнительного прозрачного токопроводящего прозрачного ITO слоя, обеспечивающего нагревание фотохромного слоя [16].

По результатам обследования большого числа (более 40) ФС из класса спирооксазинов, синтезированных в ИХФ РАН, хроменов, синтезированных в ЦФ РАН, и коммерческих соединений были выбраны 2 коммерческих ФС с широким спектром поглощения, перекрывающим практически всю видимую область, и относительно высоким уровнем фотостойкости – Gray-2 и Plum-1. Спектры их приведены на рис. 3.



Проведен большой объем работ по подбору полимерных матриц [17]. Были исследованы полиметилметакрилат, триацетат целлюлозы ТАЦ, полиуретан (ПУ), поливинилбутираль (ПВБ), акриловый сополимер (АС) и поликарбонат - нанесение из раствора; промышленный олигокарбонат диметакрилата (ОКМ-2) и синтезированный в

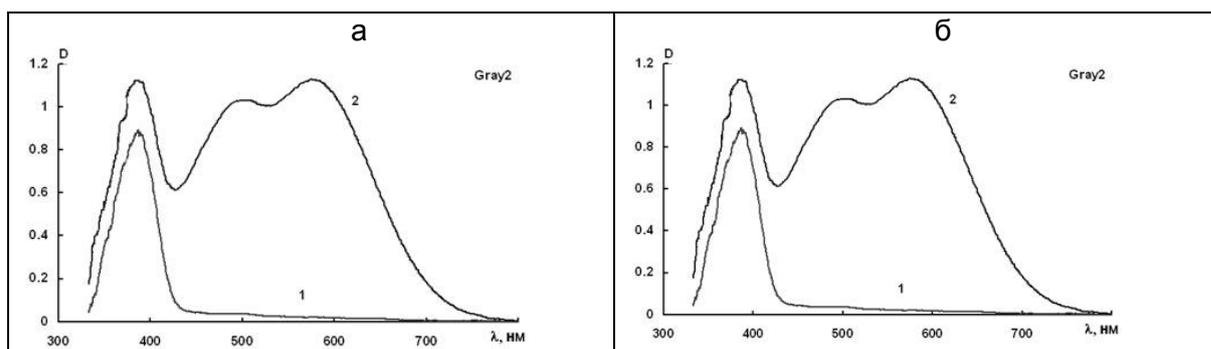


Рисунок 3 - Спектры поглощения соединения Gray-2 (а) и Plum-1 (б) в акрилатном сополимере (АС) до(1) и после (2) УФ облучения [17]

ИХФ РАН пентаэритрол тетракрилата – нанесение из раствора с дальнейшей радикальной фото- и термополимеризацией; блокированный диметилпиразолом изофорондиизоцианат, тример (ТИЦ) – продукт частичной циклотримеризации гексаметилендиизоцианата, – нанесение из раствора с дальнейшей полимеризацией по реакции полиприсоединения. По результатам исследования адгезионных свойств, качества полимерной пленки и совместимости полимерных матриц с фотохромными соединениями для дальнейшей работы были отобраны: ПУ, ТИЦ, ТАЦ, ПВБ и АС (табл. 3).

Таблица 3 - Спектрально-кинетические характеристики фотохромных превращений ФС в полимерных пленках [17].

Соединение	Матрица	$\lambda_{\text{В макс}}$, нм	$\Delta D_{\text{В}}$	$\tau_{1/2 \text{ А-В}}$, с	$\tau_{1/2 \text{ В-А}}$, с	$\tau_{1/2}^{\text{фотдегр}}$, с
Gray-2	ТИЦ100	580 490	0.49 0.32	60	5080с- 30%	20700
	ТИЦ амин	490 580	0.47 0.43	100	3390с- 18%	13970
	ТИЦ ВД	580 490	0.25 0.21	13	910	10500
	АС	580 490	0.88 0.75	2	36	9400
	ТАЦ	580 490	0.52 0.44	17	370	12800
Plum-1	ПУ	530	0.57	16	52	7800
	ПВБ		0.67	30	3460	-
	ТАЦ		0.57	10	987	74000
	АС		1.04	3	94	18700

Примечание: $\lambda_{\text{В макс}}$ – длина волны максимума полосы поглощения фотоиндуцированной В формы; $\Delta D_{\text{В фот}}$ – фотоиндуцированное изменение величины оптической плотности в максимуме полосы поглощения фотоиндуцированной формы В в фоторавновесном состоянии; $\tau_{1/2 \text{ А-В}}$ – время, за которое пленка фотоокрашивается до половины фотоиндуцированной оптической плотности, получаемой в фотостационарном состоянии, $\tau_{1/2 \text{ В-А}}$ – время спонтанного снижения в 2 раза фотоиндуцированной оптической плотности в темноте; $\tau_{1/2}^{\text{фотдегр}}$ – время, за которое в 2 раза снижается равновесная оптическая плотность пленки при облучении не фильтрованным светом; ТИЦ100 - пленка отверждалась при $T=100^{\circ}\text{C}$; ТИЦ амин – пленка отверждалась в присутствии гексаметилендиамина при $T=40^{\circ}\text{C}$; ТИЦ ВД пленка отверждалась в присутствии 1,3-бутандиола при $T=40^{\circ}\text{C}$.

Наибольшей светочувствительностью ($\Delta D_{\text{В}}$) обладают пленки на основе сополимера АС, а наименьшей светочувствительностью – пленки на основе ТИЦ ВД. По эффективности процессов спонтанного обесцвечивания ($\tau_{1/2 \text{ В-А}}$) и фотодеградации ($\tau_{1/2}^{\text{фотдегр}}$) в наибольшей степени приемлемы матрицы на основе полимера АС, хотя в них ФС обладают умеренной светостойкостью. Максимальная светостойкость Gray-2 наблюдается в матрице ТИЦ100, однако скорость темнового обесцвечивания в ней крайне низкая, за 5080 секунд оптическая плотность упала всего на 30%.

С целью оптимизации компонентного состава фотохромного слоя: повышения скорости спонтанного обесцвечивания мероцианиновой формы хроменов и повышения устойчивости фотохромных пленок к необратимым фотопревращениям на солнечном свете было проведено исследование влияния пластификатора - дибутилфталата (ДБФ) и фотостабилизаторов - Тинувин 111 и Тинувин 5151. В качестве основных компонентов фотохромного слоя использовались сополимер АС и фотохромные хромены Gray-2 и Plum-1 [18].

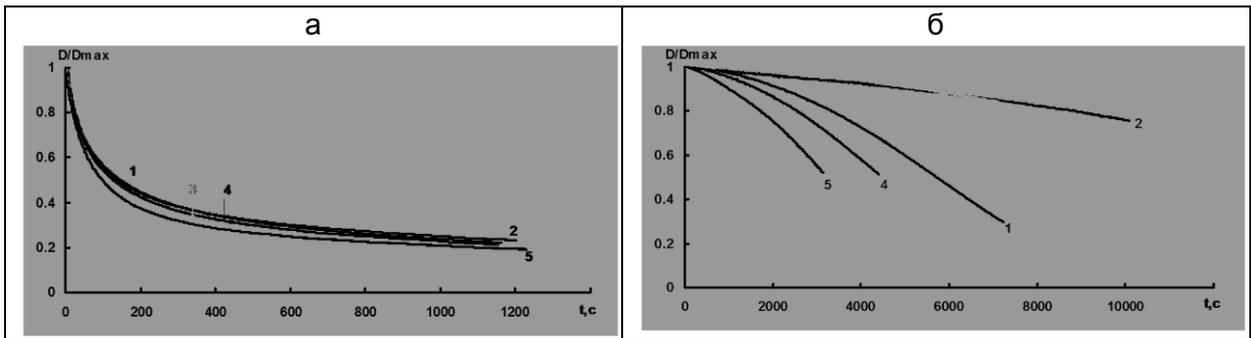


Рисунок 4 - Нормированные кинетические кривые темного обесцвечивания (а) и фотодеградации (б) хромена Gray2 в пленке сополимера АС без пластификатора и фотостабилизатора (1), Gray2 с тинувином 111 (2), Gray2 с тинувином 111 и ДБФ (3), Gray2 с тинувином 5151 (4) и Gray2 с тинувином 5151 и ДБФ (5)

Из результатов, приведенных на рис. 4а, видно, что введение пластификатора приводит к сокращению времени темновой релаксации Gray-2, что представляется важным для практического использования многослойной фотохромной пленки. Следует отметить, что в экспериментах с Plum-1, который по сравнению с хроменом Gray-2 характеризуется более низкой скоростью темновой релаксации, этот эффект выше, особенно в присутствии фотостабилизатора тинувин 111 (рис. 5а).

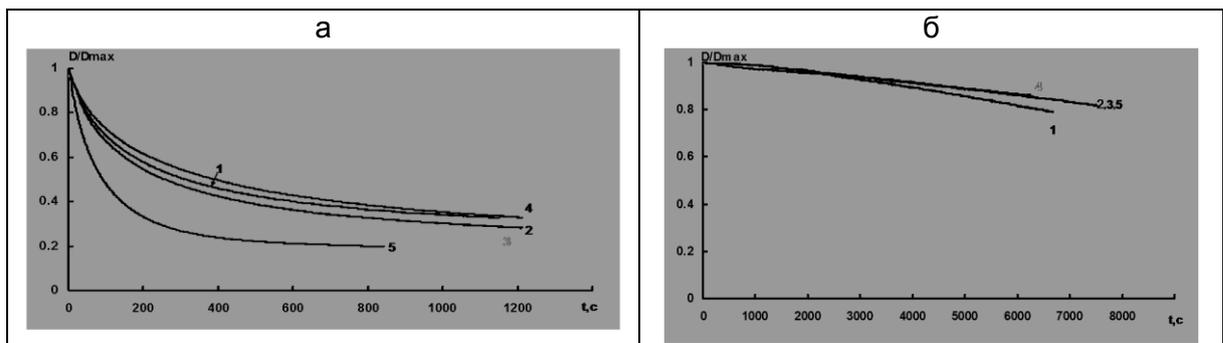


Рисунок 5 - Нормированные кинетические кривые темного обесцвечивания (а) и фотодеградации (б) хромена Plum-1 в пленке сополимера АС без пластификатора и фотостабилизатора (1), в присутствии фотостабилизатора Tinuvin 5151(2), фотостабилизатора Tinuvin 5151 и ДБФ (3), фотостабилизатора Tinuvin 111 (4), фотостабилизатора Tinuvin 111 и ДБФ (5)

Наличие в системе стабилизатора тинувин 111 существенно повышает светостойкость хромена Gray-2, в отличие от тинувин 1515, в присутствии которого скорость фотодеградации даже возрастает (рис. 4б). Хромен Plum-1 характеризуется более высокой фотостойкостью и для него в присутствии фотостабилизаторов эффект слабее (рис. 5б), однако, как и для Gray-2, тинувин 111 показывает более высокую эффективность по сравнению с тинувином 5151. Из приведенных данных следует, что использование ДБФ в качестве пластификатора в составе композиции, содержащей фотостабилизатор, позволяет увеличить скорость термической релаксации его фотоиндуцированной формы, незначительно снижая светостойкость хромена.

К недостаткам Plum1 следует отнести появление необратимо окрашенной формы при длительном воздействии УФ-излучения в процессе исследования на фотостойкость.

В результате проведенных исследований для изготовления фотохромных полимерных слоев многослойной фотохромной солнцезащитной и энергосберегающей пленки были выбраны фотохромный хромен Gray2, фотостабилизатор Тинувин 111, пластификатор ДБФ, а в качестве полимерного связующего – сополимер АС.

Заключение

В обзоре приведен цикл работ, в которых рассмотрена возможность создания двух вариантов фотохромных светоограждающих конструкций: полимерных стекол на

основе полиметилметакрилата и полимерных пленочных многофункциональных покрытий для существующего и нового остекления жилых и производственных помещений, а также транспортных средств.

Первая часть обзора посвящена исследованию возможности увеличения скорости фотохимических реакций хроменов в матрице стеклообразного полиметилметакрилата, обладающего максимальным пропусканием света среди всех полимеров. Показана возможность управления в стеклах полиметилметакрилата эффективностью фотохимических реакций хроменов путем введения в стекло добавок сополимеров, обладающих большим свободным объемом. При условии ковалентного закрепления хромена через спейсер определенной длины на макромолекуле сополимера, скорость фотохимических реакций хромена в модифицированном таким сополимером стекле возрастает почти в 10 раз по сравнению с вариантом введения в полиметилметакрилат исходного хромена.

Во второй части обзора показана возможность создания многослойной фотохромной солнцезащитной и энергосберегающей полимерной пленки. По результатам исследования широкого ряда фотохромных соединений и полимерных матриц для фотохромного слоя разработаны образцы пленки, состоящей из полиэтилентерефталатной основы, нанесенного на нее металло-окисного ИК отражающего слоя, расположенного за ним фотохромного слоя, включающего фотохромный хромен Gray2, полимерное связующее АС, фотостабилизатор Тинувин 111 и дибутилфталат в качестве пластификатора. Пленка характеризуется следующими функциональными свойствами:

- постоянное отражение ИК излучения – до 80%;
- обратимое снижение интенсивности видимого излучения – до 70%;
- постоянное уменьшение интенсивности УФ излучения – до 99%;
- энергосбережение – до 50%;
- срок эксплуатации – до 2 лет.

Эти пленки имеют клеевой слой, который обеспечивает их наклеивание на любое существующее остекление, что способствует повышению ударпрочности и взрывобезопасности силикатного остекления.

Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках выполнения работ по Государственному заданию ИПХФ РАН (N ЦИТИС АААА-А19-119041090087-4) и ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

[1] Fritzsche, J. Note sur les carbures d'hydrogène solides, tirés du goudron de houille, C.R. Acad. Sci. 1867. **69**. 1035.

[2] Барачевский В.А., Лашков Г.И., Цехомский В.А. Фотохромизм и его применение. Химия, М., 1977. с. 161-173.

[3] Crano J.C., Kwak W.S., Welch C.N. Application of Photochromic Polymer Systems, Ed. C.B. Ardle, Blackie, Glasgow, 1992, p. 31.

[4] Barachevsky V.A., Krayushkin M.M., Kiyko V.V. "Light-Sensitive Organic Recording Media for Three-Dimensional Optical Memory" Chapter In: Photon-Working Switches. Eds. Y.Yokoyama, K.Nakatani. Springer Japan KK. 2017, pp.181-207. https://doi.org/10.1007/978-4-431-56544-4_9.

[5] Барачевский В.А. // Современное состояние разработки светочувствительных сред для голографии (обзор). Оптика и спектроскопия, 2018, том 124, вып. 3. 371-399. <https://doi.org/10.21883/OS.2018.03.45659.238-17> [Barachevsky V.A // .The Current Status of the Development of Light-Sensitive Media for Holography (a Review)/ Optics and Spectroscopy 2018 V. 124, P. 373–407. .<https://doi.org/10.1134/S0030400X18030062>.

[6] Aldoshin Sergey M., Sanina Nataliya A. "Polyfunctional photochromic magnetic materials based on 3d metal (tris)oxalates" in the book "Foton-Working Switches" Ed. by

Yasushi Yokoyama, Keitaro Nakatani.- Springer. 2017.- Part III. P. 261-284. https://doi.org/10.1007/978-4-431-56544-4_13.

[7] [Курмаз С.В., Кочнева И.С., Перепелицина Е.О., Королев Г.В., Грачев В.П., Алдошин С.М. Фотохромные превращения спиропирана в матрицах линейных и разветвленных полиметакрилатов // Известия АН. Серия химическая, 2007, №2, С. 191-198. [Kurmaz S.V., Kochneva I.S., Perepelitsina E.O., Korolev G.V., Grachev V.P., Aldoshin S.M. Photochromic transformations of 6-nitrospiropyran in matrices of linear and branched polymers // Russian Chemical Bulletin. 2007. T. 56. № 2. С. 197-204. <https://doi.org/10.1007/s11172-007-0033-0>].

[8] [Энциклопедия полимеров. // Под ред. В.А. Кабанова. М.: Советская энциклопедия, 2007. Т. 1. с. 535].

[9] Каменева О.В., Смирнова Л.А., Кирьянов К.В., Маслов А.Н., Барачевский В.А., Александров А.П., Битюрин Н.М., Структура и свойства полимерного связующего на основе сополимеров (мет)акрилатов для фотохромных композиций. // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45. №9. С. 1508. [Kameneva O.V., Smirnova L.A., Kiryanov K.V., Maslov A.N., Barachevskii V.A. Aleksandrov A.P. Bityurin N.M., Structure and Properties of a polymeric Binder based on (met)acrylate copolymers fo photochromic Compositions. // Polymer Science. Series A. 2003. V. 45. № 9. P. 885-892].

[10] Платэ Н.А., Шибаяев В.П. Гребнеобразные полимеры и жидкие кристаллы. М.: Химия, 1980. С. 94-133.

[11] Г.В.Королев, М.Л.Бубнова. Синтез, свойства и практическое применение гиперразветвленных полимеров // Высокомолек. соед. С., 2007, Т. 49, № 7, С. 1357-1388. [Bubnova M.L., Korolev G.V. Syntesis, Properties, and practical applicacion of hyperbranched Polymers // Polymer Science. Series C. 2007. V. 49. № 4. P. 332-354. <https://doi.org/10.1134/S1811238207040030>].

[12] Грачев В.П., Бакова Г.М., Курмаз С.В., Махонина Л.И., Юрьева Е.А., Алдошин С.М., Барачевский В.А., Спектрально-кинетические характеристики формил-замещенного спиропирана в ПММА, модифицированном эластомерами, Высокомолек. соед. Сер. Б., 2011. т. 53, №9, с. 1648-1654. [Grachev V.P., Bakova G.M., Kurmaz S.V., Makhonina L.I., Yureva E.A., Aldoshin S.M., Barachevskii V.A., Spectral and kinetic Characteristics of formyl-substituted in Polymethylmetacrylate, modified with Elastomers. // Polymer Science. Series B. 2011. T. 53. № 9-10. С. 511-517. <https://doi.org/10.1134/S1560090411090028>].

[13] Грачев В.П., Бакова Г.М., Алдошин С.М., Махонина Л.И., Горелик А.М., Юрьева Е.А., Барачевский В.А., Синтез и исследование фотохромных свойств сополимеров на основе функционализированных хроменов, // Известия Академии наук. Серия химическая, 2011. № 7 с. 1446-1452. [Grachev V.P., Bakova G.M., Makhonina L.I., Yurieva E.A., Aldoshin S.M., Gorelik A.M., Barachevskii V.A., Syntesis and Study of photochromic propeties of Copolymers based on functionalized Chromenes // Russian Chemical Bulletin. 2011. V. 60. № 7. P. 1469-1475. <https://doi.org/10.1007/s11172-011-0219-3>].

[14] [Грачев В.П., Юрьева Е.Ф., Барачевский В.А., Айт А.О., Кобелева О.И., Валова Т.М., Алдошин С.М. Энергосберегающие многослойные пленочные покрытия с переменным светопропусканием для светоограждающих конструкций, Сборник трудов XX Юбилейной Международной научно-практической конференции «Казантип-ЭКО-2012.» «Инновационные пути решения актуальных проблем базовых отраслей, экологии, энерго- и ресурсосбережения», 4-8 июня 2012 года, Щелкино, АР Крым, Украина, т. 1, с. 219-227.

[15] Патент RU 101971 U1 (опубл. 2011.02.10). Многослойная фотохромная пленка.

[16] Патент RU 110329 U1 (опубл. 2011.11.20). Многослойная фотохромная полимерная пленка.

[17] [В.П. Грачев, С.М.Алдошин, В.А. Барачевский, А.О. Айт, Н.Л. Зайченко. Фотохромные энергосберегающие полимерные пленки для светоограждающих конструкций. Материалы докладов 8-ой Всероссийской научной конференции «Технологии и материалы для экстремальных условий» (фотоника и нанофотоника). 2-6 декабря, г. Звенигород, 2013, с 151-161].

[18] Барачевский В.А., Айт А.О., Горелик А.М., Валова Т.М., Зайченко Н.Л., Кольцова Л.С., Шиенок А.И., Грачев В.П., Алдошин С.М. Российский химический журнал, 2016, т. LX, №4, С. 24-38. [V. A. Barachevsky, A. O. Ait, A. M. Gorelik, T. M. Valova, N. L. Zaichenko, L. S. Kol'tsova, A. I. Shienok, V. P. Grachev, and S. M. Aldoshin // A Multifunctional Photochromic Light-Modulating Polymer Film. Russian Journal of General Chemistry ISSN 2018. Vol. 88, No. 12, P. 2773-2787, <https://doi.org/10.1134/S1070363218120460>].

Глава 5 ПРИРОДА ВЛИЯНИЯ ПРИМЕСЕЙ НЕМЕТАЛЛОВ, ПОЛУМЕТАЛЛОВ И МЕТАЛЛОВ НА СОПРОТИВЛЕНИЕ СТАЛИ ЛОКАЛЬНОМУ ЗАМЕДЛЕННОМУ РАЗРУШЕНИЮ

Мишин В.М.*, Филиппов Г.А.**, Мишин В.В.*

*Северо-Кавказский федеральный университет, Пятигорск, Россия

**ЦНИИчермет им. И.П.Бардина, Москва, Россия

mishinvm@yandex.ru

Введение

Сопротивление сталей хрупкому разрушению зависит от содержания примесей. В особенности, это относится к замедленному хрупкому разрушению (ЗХР) – опасному виду разрушения, реализуемому при средних напряжениях ниже предела текучести [1–4]. Зарождение и распространение трещины при замедленном разрушении происходит в условиях недостатка упругой энергии и поэтому решающим фактором развития этого вида хрупкости является наличие в структуре стали неоднородных локальных силовых полей и химических неоднородностей, снижающих эффективную поверхностную энергию разрушения и увеличивающих вероятность термофлуктуационного зарождения и распространения трещины [5–7]. При этом распространение трещины при замедленном разрушении происходит вдоль границ зерен (интеркристаллитно) и со средней скоростью на несколько порядков ниже, чем скорость звука [7]. ЗХР является результатом достижения локальными напряжениями критического уровня (порогового напряжения) – прочности границы зерна [8–9]. С одной стороны, величины локальных напряжений зависят от уровня внешней нагрузки, способа и скорости нагружения и геометрии концентраторов напряжений [10–12]. С другой стороны, прочность границ зерен определяется структурным состоянием стали и охрупчивающим воздействием ряда внутренних факторов: наличием и распределением в стали остаточных внутренних микронапряжений и зернограницных сегрегаций охрупчивающих примесей (фосфора, сурьмы, олова и других) [13–20,25].

Является актуальным изучение влияния примесей разных классов – неметаллов, полуметаллов и металлов на сопротивление стали замедленному хрупкому разрушению: как зарождению трещины, так и ее развитию.

Цель исследования заключалась в изучении природы сопротивления зарождению трещины, так и ее развитию при реализации замедленного хрупкого разрушения мартенситных сталей в зависимости от концентрации примесей неметаллов, полуметаллов и металлов на основе определения величин локальной прочности границ зерен и сопротивления развитию зернограницной трещины методами микромеханики разрушения.

Введение в сталь различных примесей неметаллов, полуметаллов и металлов и регулируемая термообработка дают возможность управлять изменением локальной прочности границ зерен [15]. Интеркристаллитный излом в закаленном состоянии можно получить в условиях статистических или квазистатических испытаний, способствующих развитию явления замедленного разрушения [17]. С этой точки зрения, замедленное разрушение можно рассматривать как метод испытаний, позволяющий вскрывать границы исходных аустенитных зёрен в неотпущенном мартенсите и исследовать влияние примесей на сопротивление развитию интеркристаллитной трещины.

Использование изгибных образцов типа Шарпи с концентраторами напряжений, применяемых для последующего расчета значений напряжений σ_{11max} в области локального разрушения, дает возможность установления истинных значений локальных напряжений, при достижении которых начинается процесс локального замедленного разрушения [10–12]. Проводили испытания сосредоточенным изгибом на замедленное хрупкое разрушение образцов Шарпи (10x10x55, надрез 2.0 мм, угол раскрытия 45°, радиус закругления 0.25 мм). Испытания на ЗХР проводили по методике разработанной авторами [10–12] путем нагружения образцов трехточечным

изгибом до различных уровней нагрузки и выдерживанием до разрушения. Предел текучести, показатель и коэффициент упрочнения, необходимые для расчета максимальных локальных растягивающих напряжений σ_{11max} методом конечных элементов, определяли в результате испытаний на растяжение гладких образцов МРГ-3 диаметром 4.3 мм после аналогичной термообработки. Момент зарождения микротрещины регистрировали с помощью метода акустической эмиссии [7]. С помощью метода конечных элементов (МКЭ) рассчитывали максимальные локальные напряжения σ_{11max} перед вершиной концентратора напряжений [14,15].

1. Влияние неметаллических элементов на сегрегацию примесей в аустените и сопротивление стали замедленному разрушению

1.1. Влияние примеси фосфора на сопротивление зарождению и развитию трещины при замедленном разрушении мартенситной стали

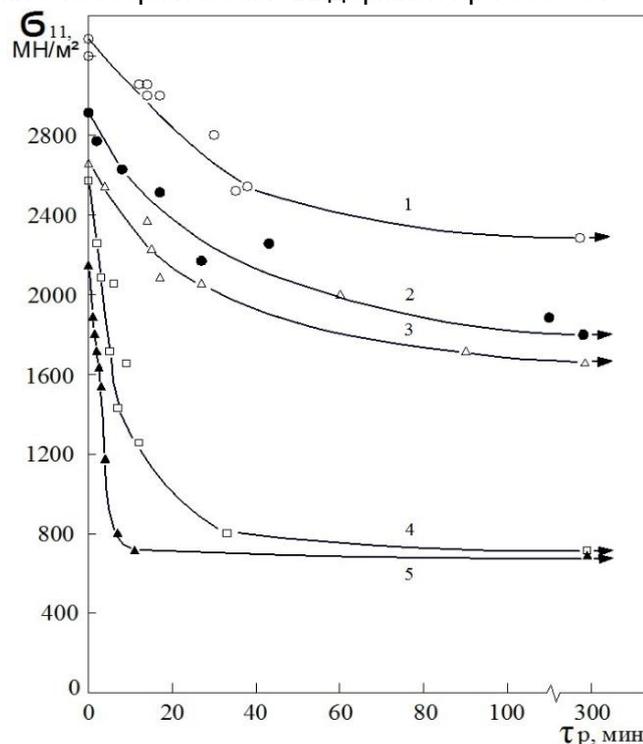
Особенности неравновесной структуры закаленного мартенсита обуславливают склонность стали, прошедшей закалку, к замедленному хрупкому разрушению [21]. В случае замедленного хрупкого разрушения (ЗХР) зарождение и развитие трещины носит интеркристаллитный характер и происходит по границам исходных аустенитных зёрен. Это позволяет использовать процесс замедленного разрушения для вскрытия границ исходных аустенитных зёрен мартенситосодержащих сталей. Интеркристаллитный характер распространения трещины обуславливается образованием на границах зёрен областей объемного растяжения [7,8] и тонких молекулярных слоёв примесей – сегрегаций [18–20]. Это подтверждается результатами Оже–спектроскопии зернограничных изломов. Стадия зарождения микротрещины, а также процесс её развития до размеров, сопоставимых с размером зерна, называемая процессом локального разрушения, является ключевой стадией замедленного хрупкого разрушения [22–24].

Исследовали чистую сталь 18X2H4BA (0.003 S; 0.0005 Sb; 0.0005 Sn; 0.003 As, масс.%) с добавками фосфора [15,18]. По химическому составу стали отличались между собой только содержанием фосфора: 0.003; 0.016 и 0.026 масс. %.

На рис. 1 приведены зависимости времени до разрушения (τ_p) от локального растягивающего напряжения σ_{11max} для стали с содержанием фосфора 0.003; 0.016 и 0.026% после закалки от 1000 °С и закалки с изотермической выдержкой при 860 °С.

Рисунок 1 - Влияние максимального локального растягивающего напряжения (σ_{11max}) на время до разрушения закаленной стали (τ_p) 18X2H4BA с различным содержанием фосфора: 1 – 0.003 %; 2, 4 – 0.016 %; 3, 5 – 0.026 %; 1, 2, 3 – закалка от 1000 °С; 4, 5 – закалка после нагрева до 1000 °С и изотермической выдержки при 860 °С, 1 ч.

Повышение содержания фосфора в стали понижает пороговое локальное напряжение, нагружение ниже которого не вызывает замедленного разрушения, и время до разрушения при постоянном напряжении. Согласно данным фрактографического анализа изломов разрушенных образцов развитие трещины в случае замедленного хрупкого разрушения исследуемых сталей происходит преимущественно по границам исходных аустенитных зёрен. Интеркристаллитный характер развития разрушения свидетельствует, что уровень порогового локального растягивающего напряжения $\sigma_{11порог}$ для каждой кривой ЗХР соответствует локальной прочности



границы зерна (рис. 1, кривые 1–5). Стадия быстрого распространения трещины в сталях с 0.003% и 0.016% реализуется по телу зёрен. В случае стали с 0.026% фосфора, так называемый, "долом" происходит частично по границам исходных аустенитных зёрен.

Таким образом, установлено количественное влияние примесей фосфора на локальную прочность границ зёрен. Так, прочность границы зерна стали, прошедшей закалку от 1000 °С снижается с 2400 до 1700 МН/м² при повышении содержания фосфора с 0.003% до 0.026% (рис. 1, кривые 1–3). В результате формирования структуры мартенсита повышается упругая энергия границ исходных аустенитных зёрен, что и предопределяет интеркристаллитный характер разрушения при замедленном разрушении закалённой стали [9]. Увеличение доли фосфора в стали приводит к снижению локальной прочности границ зёрен [15,18]. Понижение локальной прочности границ зерен вызвано более высокой концентрацией фосфора на границах зёрен аустенита. Вследствие резкой закалки при высокой температуре происходит "фиксация" состояния границ зёрен аустенита с повышенным содержанием фосфора. При этом наличие фосфора способствует уменьшению поверхностной энергии железа. Поэтому образование сегрегаций фосфора на границах исходных зёрен аустенита в закаленной стали приводит к снижению величины эффективной поверхностной энергии разрушения в случае зернограничного распространения трещины и, соответственно, снижает локальную прочность границ зёрен.

В процессе закалки с изотермической выдержкой (860 °С) происходит снижение локальной прочности границ зёрен в случае кратковременного испытания по сравнению с закалкой (при 1000 °С) с 2650 до 2180 МН/м². Вместе с тем, значения порогового локального напряжения, характеризующие локальную прочность границ зёрен в случае замедленного разрушения, снижаются с 1700 МН/м² до 700 МН/м². Испытания стали с содержанием фосфора 0.016% показали аналогичные результаты (рис. 1). Основываясь на том, что склонность к замедленному хрупкому разрушению чистой стали (с содержанием фосфора 0.003 %), прошедшей закалку в результате изотермической выдержки при 860 °С, практически не изменилась по сравнению со сталью после закалки с изотермической выдержкой при 1000 °С можно заключить, что прочность границ зерен также осталась неизменной. В случае закалки с изотермической выдержкой при более низкой температуре в аустенитной области наблюдается уменьшение локальной прочности границ зёрен стали, содержащей фосфор. Это приводит к снижению сопротивления зарождению и развитию трещины вдоль границ исходных аустенитных зёрен [18]. При увеличении температуры аустенизации, напротив, происходит повышение локальной прочности границ зёрен, что в свою очередь, способствует повышению сопротивления зернограничному разрушению.

Таким образом, повышение концентрации фосфора на границах исходных аустенитных зёрен приводит к снижению их локальной прочности. Особенности структуры стали, полученной при выдержке в более низкой температуре в аустенитной области, связанные с образованием сегрегаций фосфора на границах зёрен, способствуют снижению эффективной поверхностной энергии разрушения при распространении трещины по границам зёрен. Уменьшение концентрации фосфора на границах зёрен и увеличение их локальной прочности обеспечивается повышением температуры аустенизации [18]. Увеличение доли фосфора, а также изотермическая выдержка при более низкой температуре в аустенитной области приводит к снижению локальной прочности зерен стали. Это выражается в увеличении склонности стали к замедленному разрушению в закаленном состоянии, что обуславливается адсорбционным обогащением фосфором границ зёрен в аустените, приводящего к ослаблению межзёренного сцепления по границам исходных аустенитных зёрен.

Проведение рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии изломов образцов после замедленного разрушения качественно подтверждает результаты проведенного анализа. В результате закалки с изотермической выдержкой при 860 °С концентрация фосфора увеличилась почти в 70 раз, и в случае стали с содержанием 0.026% Р в 100

раз больше, чем в объеме [18].

Фосфор уменьшает длительность инкубационного периода при замедленном разрушении. Повышение содержания фосфора от 0.017 до 0.026% уменьшает длительность инкубационного периода при напряжении 500 Н/мм² для стали, закаленной от 1000 °С, почти в три раза.

Таким образом, увеличение концентрации фосфора на границах зёрен закаленной стали приводит к снижению локальной прочности границ, характеризуемой величиной пороговых максимальных растягивающих напряжений. На рис. 2 показано изменение средней скорости стабильной трещины на второй стадии замедленного разрушения в зависимости от уровня приложенного напряжения [18].

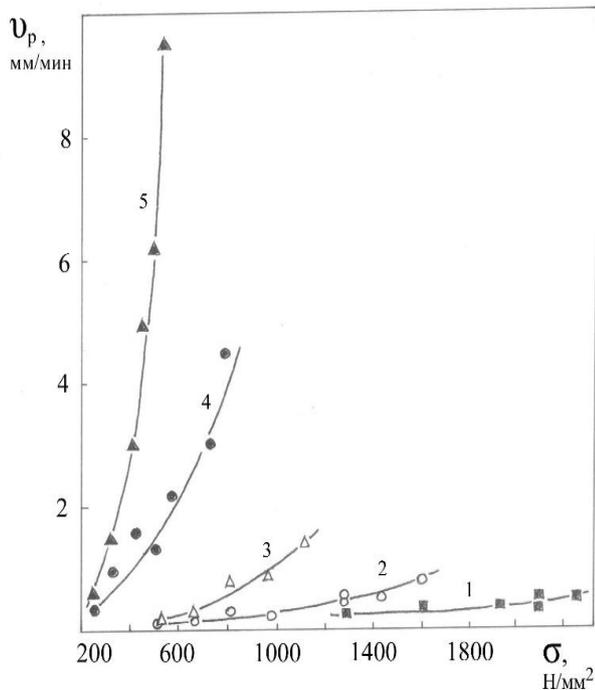


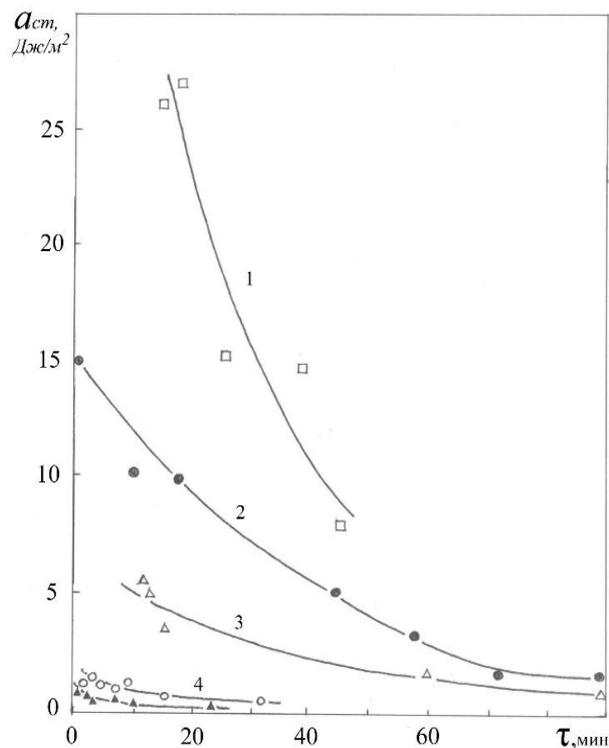
Рисунок 3 - Зависимость работы распространения стабильной трещины a_{cm} от времени до разрушения τ при замедленном разрушении закаленной стали 18X2H4BA с разным содержанием фосфора: 1 – 0.003%; 2, 4 – 0.016%; 3, 5 – 0.026%; 1, 2, 3 – закалка от 1000 °С; 1, 4, 5 – закалка после нагрева до 1000 °С и изотермической выдержки при 860 °С.

Работа распространения трещины зависит от времени до разрушения: чем больше время до разрушения, тем меньше работа распространения трещины. Повышение содержания фосфора от 0.003 до 0.026% уменьшает работу распространения трещины в стали, закаленной от 1000 °С при постоянной длительности разрушения 15 мин, почти на порядок [18].

Склонность закаленной стали к замедленному разрушению связана с состоянием границ исходных аустенитных зёрен [7–9]. Интеркристаллитный характер разрушения при замедленном разрушении закаленной стали является следствием повышенной упругой энергии границ исходных

Рисунок 2 - Влияние приложенного напряжения на скорость стабильного роста трещины при замедленном разрушении закаленной стали 18X2H4BA с различным содержанием фосфора: 1 – 0.003 %; 2, 4 – 0.016%; 3, 5 – 0.026%; 1, 2, 3 – закалка от 1000 °С; 1, 4, 5 – закалка после нагрева до 1000 °С и изотермической выдержки при 860 °С.

Повышение напряжения увеличивает скорость роста стабильной трещины. Чем больше содержание фосфора в стали, тем выше средняя скорость распространения стабильной трещины. Фосфор уменьшает работу распространения стабильной трещины (рис. 3).



аустенитных зёрен, возникающей в результате особенностей мартенситного превращения. Распространение стабильной трещины – процесс термически активируемый с низкой энергией активации, зависящей от напряжения. Уменьшение приложенного напряжения увеличивает длительность разрушения и роль термической активации в процессе разрушения по границам зёрен, что снижает работу разрушения.

Повышение содержания в стали фосфора понижает сопротивление зарождению и распространению трещины вдоль границ исходных аустенитных зёрен. Более низкое сопротивление стали с большим содержанием фосфора интеркристаллитному разрушению после закалки, по-видимому, связано с большей концентрацией фосфора на границах аустенитных зёрен. Резкая закалка от высоких температур, очевидно, фиксирует состояние границ зёрен аустенита с повышенной концентрацией фосфора. Известно, что фосфор уменьшает поверхностную энергию железа. Можно полагать, что сегрегация фосфора на границах исходных аустенитных зёрен в закаленной стали снижает величину эффективной поверхностной энергии разрушения при распространении трещины по границам зёрен.

Закалка с изотермической выдержкой при 860°С увеличивает среднюю скорость роста стабильной трещины для сталей с 0.016 и 0.026% Р (рис. 4). Например, скорость роста трещины при напряжении 500 Н/мм² для стали с 0.026% Р в результате закалки с изотермической выдержкой при 860 °С увеличивается почти на два порядка по сравнению с закалкой от 1000 °С.

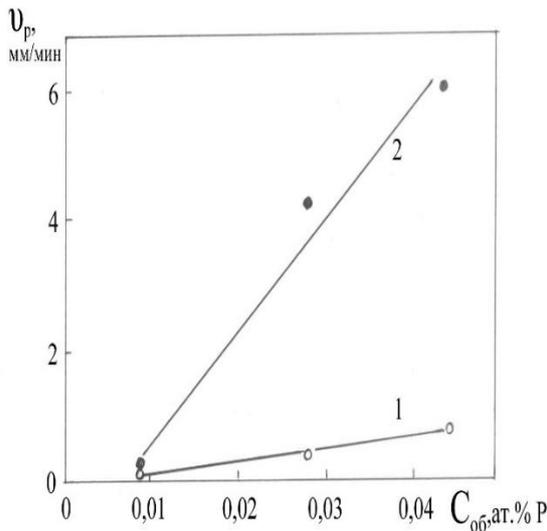


Рисунок 4 - Изменение скорости распространения стабильной трещины v_p при увеличении объемного содержания фосфора $C_{об}$ в стали 18Х2Н4ВА. 1 – закалка от 1000 °С; 2 – закалка с изотермической выдержкой при 860 °С .

Скорость стабильной трещины в чистой стали не зависит от режима аустенизации [18]. Работа распространения стабильной трещины в сталях с фосфором уменьшается в результате изотермической выдержки при 860 °С по сравнению с закалкой от 1000 °С (рис. 4). Для стали с 0.026% Р это

уменьшение вдвое больше, чем для стали с 0.016% Р.

Преимущественно интеркристаллитное распространение стабильной трещины при замедленном разрушении закаленной стали есть следствие возникающих в результате особенностей мартенситного превращения остаточных упругих микронапряжений, локализованных в области границ исходных аустенитных зёрен. Понижение температуры изотермической выдержки в аустенитной области должно было бы понизить склонность закаленной стали к замедленному разрушению из-за изменения условий образования остаточных упругих напряжений за счет изменения температурного градиента при закалке. Однако, этого не происходит. Напротив, склонность к замедленному разрушению в результате понижения температуры изотермической выдержки в аустените увеличивается. Повышение температуры изотермической выдержки уменьшает склонность стали к замедленному разрушению.

Таким образом, увеличение содержания фосфора, а также изотермическая выдержка при более низкой температуре в аустенитной области увеличивают склонность стали к замедленному разрушению в закаленном состоянии, что объясняется адсорбционным обогащением фосфором границ зёрен в аустените, приводящего к ослаблению межзёренного сцепления и облегчению развития трещины по границам исходных аустенитных зёрен.

Скорость стабильного роста трещины по границам исходных аустенитных зёрен

линейно возрастает с увеличением концентрации фосфора в стали (рис. 4). Закалка с изотермической выдержкой при 860 °С увеличивает наклон зависимости скорости роста стабильной трещины от концентрации фосфора в стали по сравнению с закалкой от 1000 °С.

Более высокая скорость распространения интеркристаллитной трещины в сталях с большим содержанием фосфора, по-видимому, связана с более высокой его концентрацией на границах исходных аустенитных зёрен. Увеличение скорости стабильной трещины при понижении температуры изотермической выдержки в аустените, вероятно, связано с изменением условий развития межкристаллитной внутренней адсорбции фосфора в аустените, что приводит к увеличению его концентрации на границах зёрен.

По данным Оже-спектроскопии, концентрация фосфора на границах исходных аустенитных зёрен после закалки пропорциональна его объемной концентрации. Используя известную зависимость концентрации фосфора на границах аустенитных зёрен от его объемной концентрации для аналогичного режима термической обработки, а также зависимость скорости роста стабильной трещины от концентрации фосфора в стали, представленную на рис. 4, можно с определенной степенью приближения оценить концентрацию фосфора на границах, соответствующую данной скорости стабильного роста интеркристаллитной трещины. Проведенная оценка показала, что скорость роста медленной трещины по границам исходных аустенитных зёрен в свежезакаленной стали при данном уровне напряжения пропорциональна концентрации фосфора на этих границах для всех рассмотренных режимов аустенизации. Результаты анализа представлены на рис. 5 в виде зависимости концентрации фосфора на границах аустенитных зёрен $C_{гр}$ от объемной концентрации фосфора $C_{об}$ при закалке от 1000 °С и закалке с изотермической выдержкой при 860 °С. С повышением содержания фосфора в стали возрастает концентрация его на границах зёрен аустенита. Закалка с изотермической выдержкой при 860 °С увеличивает концентрацию фосфора на границах аустенитных зёрен по сравнению с закалкой от 1000 °С.

Так, если для стали с 0.026% P, закаленной от 1000 °С, $C_{гр}$ в 70 раз больше, чем $C_{об}$, то для этой же стали, закаленной с промежуточной изотермической выдержкой при 860 °С, $C_{гр}$ уже в 100 раз больше $C_{об}$.

Изучение изломов образцов после замедленного разрушения с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии качественно подтверждает результаты проведенного анализа. Так, после закалки от 1000 °С в изломе стали с 0.016% P сегрегация фосфора не обнаружена, что может быть следствием малой доли интеркристаллитной составляющей в изломе. Однако, после закалки с изотермической выдержкой при 860 °С концентрация фосфора в изломе этой стали почти в 70 раз, а для стали с 0.026% P – в 100 раз больше, чем в объеме.

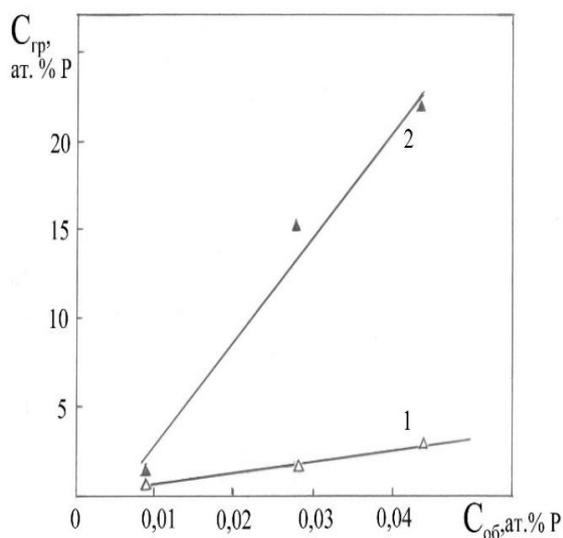


Рисунок 5 - Изменение концентрации фосфора на границах исходных аустенитных зёрен $C_{гр}$ при увеличении содержания фосфора $C_{об}$ в стали 18X2H4BA. 1 – закалка от 1000 °С; 2 – закалка с изотермической выдержкой при 860 °С .

Адсорбционное обогащение фосфором границ аустенитных зёрен в ходе нагрева под закалку может сохраняться в результате резкой закалки от высоких температур не только в закаленном состоянии, но и после отпуска [112]. Например, по данным количественного анализа Оже-спектров марганцевой стали количество фосфора, адсорбированного на границах зёрен в

процессе аустенизации практически одинаково с наблюдаемым после отпуска при 550 °С (5 ч) и больше, чем в изломе стали, отпущенной при более высокой температуре. Концентрация фосфора на поверхности разрушения хромоникелевых сталей с разным содержанием углерода после отпуска при 500 °С (2 ч) в 2.5–1.5 раза больше, чем после закалки.

Таким образом, фосфор склонен к образованию сегрегации на границах зёрен в аустените. Степень сегрегации возрастает с понижением температуры нагрева аустенита. Повышенная концентрация фосфора на границах зёрен, очевидно, снижает сопротивление зарождению и интеркристаллитному распространению медленной трещины в ходе замедленного разрушения стали в закаленном состоянии.

1.2. Влияние примеси серы на склонность к замедленному разрушению мартенситной стали

Влияние фосфора и примесей цветных элементов на склонность к замедленному разрушению связано с обогащением ими границ исходных аустенитных зёрен. Сера же в основном связана в неметаллических включениях (сульфиды), которые могут быть концентраторами напряжений, способствуя зарождению трещины.

Исследовали склонность к замедленному разрушению свежезакаленной от 950 °С стали 20ГФЛ трех видов выплавки: обычного, с дополнительным раскислением SiCa и с использованием железа прямого восстановления. Обработка стали SiCa и повышение степени чистоты стали уменьшают её склонность к замедленному разрушению (см. табл. 1).

Таблица 1 - Влияние серы на склонность к замедленному разрушению стали 20ГФЛ в свежезакаленном состоянии

Марка стали	20ГФЛ							
	Чистая	Zn	Pb	Bi	Sn	Sb	Sn/Sb	S/P (чистая)
Примесные элементы								
% масс.	–	0.0035	0.005	0.0034	0.004	0.0075	0.011/0.014	0.015/0.12
σ_n / σ_p	0.51	0.47	0.44	0.45	0.45	0.41	0.36	0.65

Модифицирование стали 20ГФЛ приводит к глобуляризации и измельчению сульфидов, а выплавка с использованием железа прямого восстановления – в основном к уменьшению их количества.

Зарождение и распространение трещины, как правило, происходит на ослабленных поверхностях раздела или границах зёрен. Наиболее ослабленными в литой стали должны быть междендритные участки и границы первичных аустенитных зёрен. Стабильный рост трещины при замедленном разрушении в стали с SiCa повышенной чистоты происходит по границам мелких аустенитных зёрен, а в стали обычной выплавки – по границам крупных первичных аустенитных зёрен. Можно полагать, что механизм влияния размера, формы и количества неметаллических включений на склонность стали 20ГФЛ к замедленному разрушению может быть связан с их влиянием на прочность указанных поверхностей раздела.

Таким образом, повышение содержания серы в стали 20ГФЛ увеличивает её склонность к замедленному разрушению. Глобуляризация и измельчение неметаллических включений и уменьшение их количества в сталях, выплавленных с добавкой силикокальция и на основе металлизированных окатышей, повышают прочность границ первичных аустенитных зёрен, повышая сопротивление зарождению и распространению трещины.

1.3. Влияние микролегирования стали бором на склонность к замедленному разрушению

Микролегирование стали бором повышает сопротивление интеркристаллитному разрушению в условиях коррозионного растрескивания и водородного охрупчивания, что объясняют его положительным влиянием на состояние границ зёрен. Можно предположить, что микродобавки бора в сталь нейтрализуют вредное влияние сегрегаций примесей на границах зёрен.

Введение в сталь малых добавок бора (до 0,005 %) приводит к увеличению сопротивления водородному охрупчиванию. Бор увеличивает время до разрушения при постоянном напряжении и уровень порогового напряжения при замедленном разрушении. Добавка в сталь бора увеличивает время до появления трещины при замедленном разрушении. Скорость распространения стабильной трещины для стали с добавкой бора ниже, чем для стали без бора. При введении в сталь 40Х небольших добавок бора, величина исходного аустенитного зерна практически не изменяется и равна 7 – 8 баллу.

Бор, как и другие примеси, склонен к образованию сегрегаций на границах исходных аустенитных зёрен. Однако в отличие от вредных примесей, способствующих развитию межзёренной хрупкости, бор уменьшает склонность сталей к межзёренному хрупкому разрушению. Зарождение и распространение трещины при замедленном разрушении стали в условиях насыщения её водородом происходит по границам исходных аустенитных зёрен.

Таким образом, легирование стали бором приводит к повышению сопротивления зарождению и распространению трещины при замедленном разрушении стали при наводороживании, что является следствием увеличения эффективной поверхностной энергии разрушения и роста критической концентрации водорода, необходимой для разрушения.

2. Влияние полуметаллов на сегрегацию примесей в аустените и склонность стали к замедленному разрушению

2.1. Влияние сурьмы

Известно, что на поверхности интеркристаллитных изломов сталей, разрушенных в состоянии отпускной хрупкости, обнаруживаются повышенные концентрации атомов полуметалла – сурьмы. Разрушение сталей в таком состоянии происходит преимущественно вдоль границ исходных аустенитных зёрен. Обогащение сурьмой границ исходных аустенитных зёрен может происходить как в ходе отпуска закаленного мартенсита, так и в аустенитной фазе перед закалкой [19]. Однако, результаты исследований склонности атомов сурьмы к образованию сегрегации на границах зёрен в аустените неоднозначны.

Исследовали сталь 18Х2Н4ВА, выплавленную из чистых шихтовых материалов и содержащую 0.0005 и 0.007% сурьмы [19]. Повышение содержания сурьмы уменьшает прочность стали, пороговое напряжение, нагружение ниже которого не вызывает замедленного разрушения, и время до разрушения при одинаковом напряжении.

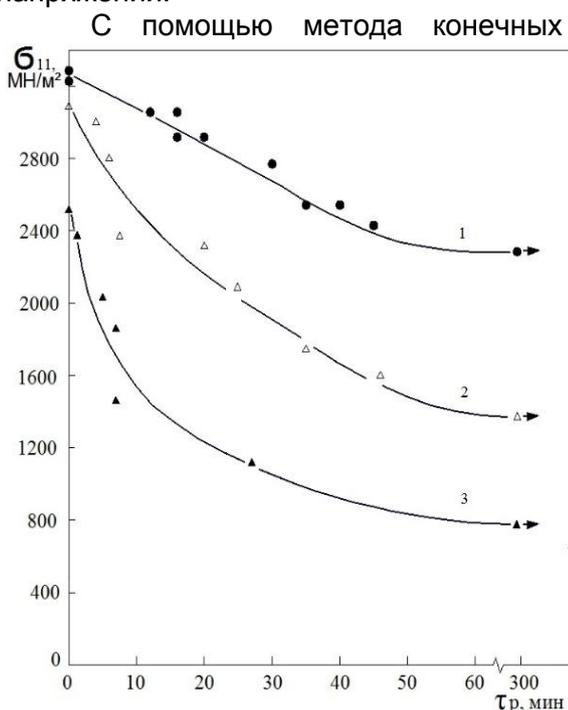


Рисунок 6 - Влияние максимального локального растягивающего напряжения σ_{11max} на время до разрушения закаленной стали (τ_p) 18Х2Н4ВА с различным содержанием сурьмы: 0.0005% Sb (1) и 0.007% Sb (2, 3); 1, 2 – закалка от 1000 °С; 3 – закалка после нагрева до 1000 °С и изотермической выдержки при 860 °С, 1 ч

Для стали с содержанием 0.007% сурьмы после изотермической выдержки при 860 °С склонность к замедленному разрушению увеличивается и практически не меняется для более чистой стали, прошедшей аналогичную термообработку. Изотермическая выдержка стали с содержанием 0.007% сурьмы приводит к снижению сопротивления сколу с 3050 до 2500 МН/м² и снижению порогового напряжения, характеризующего локальную прочность границы зерна, с 1400 до 800 МН/м² (рис. 6).

Можно полагать, что ослабление локальной прочности границ зёрен по мере увеличения концентрации сурьмы и снижения температуры изотермической выдержки в аустените обуславливается адсорбционным обогащением границ зёрен аустенита атомами сурьмы, приводящим к снижению сопротивления замедленному разрушению.

В ходе испытаний на замедленное разрушение установлено, что концентрация атомов сурьмы на границах зёрен увеличивается с 0.1 до 0.5 ат.% при понижении температуры изотермической выдержки с 1000 °С до 860 °С. Это объясняется известными представлениями об образовании равновесной сегрегации примесей на границах зёрен [19].

Образование сегрегаций сурьмы, фиксируемое при резкой закалке, сохраняется при дальнейшем отпуске стали. После закалки при 860 °С на границах зёрен аустенита обнаруживается концентрация атомов сурьмы в 160 раз более высокая, чем в объеме, и после закалки от 100 °С – в 40 раз [19]. Проведение Оже–спектроскопии поверхности интеркристаллитных изломов хромоникелевой стали, закалённой при 860 °С и отпущенной при 480 °С в течении 24 ч, подтвердило, что концентрация сурьмы на границах зерен в 300 раз больше объемной концентрации [19].

Установлено, что снижение локальной прочности границ зёрен хромоникелевой стали обусловлено склонностью примеси сурьмы к образованию сегрегации на границах исходных аустенитных зерен в γ – фазе. Увеличение содержания атомов сурьмы на границах зёрен связано с понижением температуры нагрева аустенита. Таким образом, сопротивление замедленному разрушению (зарождению микротрещины и ее интеркристаллитному распространению) снижается за счет понижения локальной прочности границ зёрен, вызванному сегрегацией атомов сурьмы на границах исходных аустенитных зёрен.

Изотермическая выдержка при 860 °С уменьшает длительность инкубационного периода при замедленном разрушении стали с 0.007%. Средняя скорость роста стабильной трещины увеличивается с повышением приложенного напряжения (рис. 7), а также с увеличением содержания сурьмы.

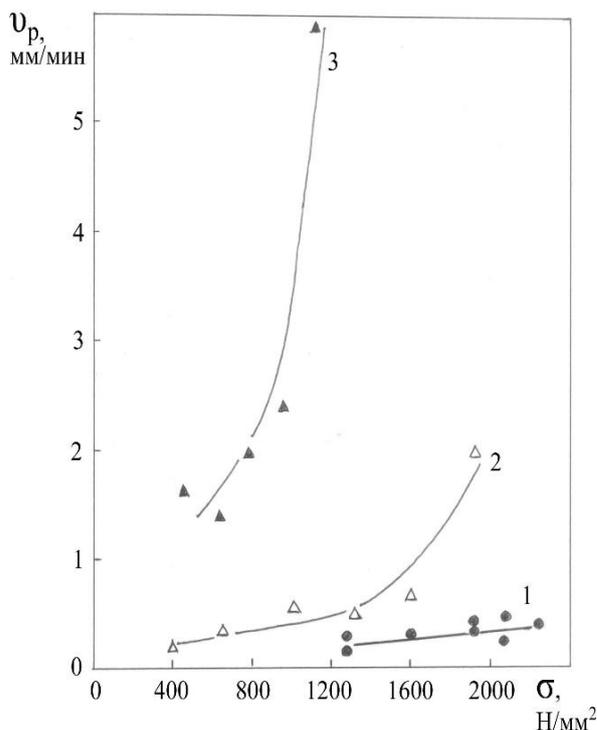


Рисунок 7 - Влияние приложенного напряжения σ на скорость распространения стабильной трещины v_p при замедленном разрушении закаленной стали 18Х2Н4ВА с 0.0005 % Sb (1) и 0.007 % Sb (2, 3); 1, 2 – зак. 1000 °С; 1, 3 – зак. после нагрева до 1000 °С и изотермической выдержки при 860 °С

Изотермическая выдержка при 860 °С повышает скорость стабильной трещины в стали, содержащей 0.007 %, и практически не изменяет её в более чистой стали. Увеличение содержания сурьмы в стали уменьшает работу распространения стабильной трещины. Эта характеристика в стали, содержащей 0.007%, после закалки с изотермической

выдержкой при 860 °С меньше, чем после закалки от 1000 °С.

Распространение стабильной трещины происходит по границам исходных аустенитных зёрен. Повышение содержания сурьмы в стали, а также изотермическая выдержка при более низкой температуре в аустенитной области понижает сопротивление распространению трещины вдоль границ исходных аустенитных зёрен.

Можно полагать, что повышение склонности стали к замедленному разрушению в результате увеличения содержания сурьмы или изотермической выдержки при более низкой температуре в аустените является следствием адсорбционного обогащения границ зёрен аустенита атомами сурьмы, приводящего к понижению сопротивления распространению интеркристаллитной трещины.

Снижение сопротивления распространению интеркристаллитной трещины после закалки в результате понижения температуры изотермической выдержки в аустените, по-видимому, связано с изменением условий развития межкристаллитной внутренней адсорбции атомов сурьмы на границах исходных аустенитных зёрен. На основании данных Оже–спектроскопии и результатов испытаний на замедленное разрушение установлено, что понижение температуры изотермической выдержки с 1000 до 860 °С повышает концентрацию атомов сурьмы на границах зёрен аустенита от 0.1 до 0.5 ат.%. Этот факт можно объяснить с помощью известных представлений об образовании равновесной сегрегации примесей на границах зёрен.

Адсорбционное обогащение границ зёрен аустенита атомами сурьмы, фиксируемое резкой закалкой, по-видимому, сохраняется при последующем отпуске стали. Концентрация атомов сурьмы на границах зёрен аустенита после закалки с 860 °С в 160 раз больше объёмной концентрации, а после закалки с 1000 °С – в 40 раз. Сопоставим эти величины с обогащением границ исходных аустенитных зёрен сурьмой, которое наблюдается после отпуска. Количественный анализ, проведенный с помощью Оже–спектроскопии поверхности интеркристаллитных изломов хромоникелевой стали, закаленной с 870 °С и отпущенной при 480 °С в течение 24 ч, доказал, что концентрация сурьмы на границах зёрен в 300 раз больше, чем в объеме. Концентрация сурьмы на границах исходных аустенитных зёрен в стали близкого состава закаленной с 1075 °С и отпущенной при 480 °С в 110 раз больше, чем в объеме. По данным других работ, степень обогащения аустенитных границ зёрен сурьмой после, отпуска при разных температурах колеблется от 220 до 330. Видно, что концентрация сурьмы на границах исходных аустенитных зёрен после отпуска в среднем в два-три раза больше, чем после закалки. Концентрация атомов сурьмы на поверхности интеркристаллитного разрушения хромоникелевых сталей с разным содержанием углерода после отпуска при 500 °С (2 ч) в 2.5 – 1.5 раза больше, чем после закалки.

Таким образом, сурьма склонна к образованию сегрегации на границах исходных аустенитных зёрен в γ – фазе. Концентрация атомов сурьмы на границах аустенитных зёрен увеличивается при понижении температуры нагрева аустенита. Повышение концентрации атомов сурьмы на границах исходных аустенитных зёрен, очевидно, снижает сопротивление интеркристаллитному распространению трещины при замедленном разрушении после закалки.

3. Влияние легирующих металлов на сопротивление стали замедленному разрушению

3.1. Влияние никеля и хрома

Исследовали склонность к замедленному разрушению сталей типа 18ХНВА с различным содержанием хрома 0; 1; 2%, никеля 0; 2; 4% и одинаковым содержанием фосфора 0.032% [17].

В предыдущем разделе было показано, что изотермическая выдержка при более низкой температуре в аустенитной области увеличивает склонность стали к замедленному разрушению, что является следствием повышения концентрации фосфора на границах исходных аустенитных зёрен в результате образования равновесных сегрегаций. Поэтому о влиянии легирующих элементов на сегрегационное обогащение границ исходных аустенитных зёрен можно судить по изменению склонности к замедленному разрушению в результате подстуживания до более низкой температуры в аустенитной области стали одного состава. С этой целью

сравнивали отношения параметров замедленного разрушения после закалки от 1000 °С (V_p', σ_n', τ_p') к таким же параметрам после закалки с изотермической выдержкой при 860 °С ($V_p'', \sigma_n'', \tau_p''$). Оценивали значения скорости распространения стабильной трещины V_p и времени до разрушения τ_p при нескольких уровнях напряжений и отношения V_p''/V_p' , и τ_p'/τ_p'' усредняли по этим значениям напряжений.

В результате изотермической выдержки при 860 °С пороговое напряжение уменьшается при замедленном разрушении: стали типа 18ХНВА тем в большей степени, чем выше содержание никеля. Повышение содержания никеля в стали от 0 до 4% приводит к увеличению отношения σ_n'/σ_n'' от 1.1 до 2. С повышением содержания никеля в стали также увеличиваются отношения V_p''/V_p' и τ_p'/τ_p'' (рис. 8). Так отношение V_p''/V_p' увеличивается от 1.6 до 2.4; а отношение τ_p'/τ_p'' – от 1.6 до 3.

Изотермическая выдержка при 860 °С уменьшает пороговое напряжение для стали 18ХНВА с различным содержанием хрома. В результате увеличения содержания хрома от 0 до 2% в стали отношения σ_n'/σ_n'' , V_p''/V_p' , τ_p'/τ_p'' возрастают соответственно от 1.25 до 2; от 1.2 до 1.75; от 1.6 до 2.75 (рис. 8).

Таким образом, закалка с изотермической выдержкой при более низкой температуре в аустенитной области увеличивает склонность стали к замедленному разрушению по сравнению с закалкой от 1000 °С тем больше, чем выше содержание в стали никеля. Аналогичное влияние на изменение склонности стали к замедленному разрушению в результате подстуживания в аустенитной области оказывает повышение содержания хрома.

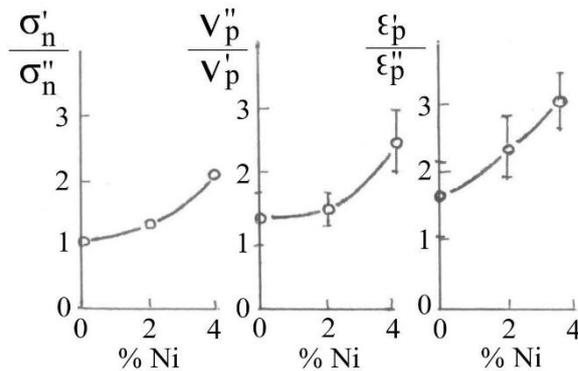
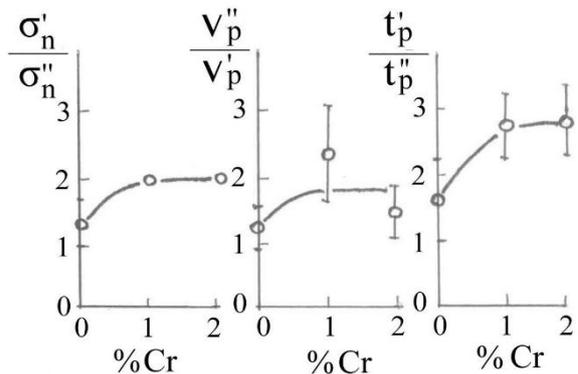


Рисунок 8 - Влияние содержания Ni и Cr в стали 18Х2Н4ВА на изменение порогового напряжения $\sigma_{пор}$, скорости распространения стабильной трещины V_p и времени до разрушения τ_p при замедленном разрушении: V_p', σ_n', τ_p' – зак. 1000 °С; $V_p'', \sigma_n'', \tau_p''$ – зак. 1000 °С + изотермическая выдержка при 860 °С.



Как следует из рис. 8, скорость распространения стабильной трещины пропорциональна концентрации фосфора на границах исходных аустенитных зёрен. В связи с этим, можно полагать, что отношение V_p''/V_p' отражает изменение концентрации фосфора на границах исходных аустенитных зёрен, в результате подстуживания в аустенитной области. Следовательно рост V_p''/V_p' при увеличении

содержания никеля и хрома в стали является следствием повышения степени обогащения границ исходных зёрен фосфором.

3.2. Влияние олова

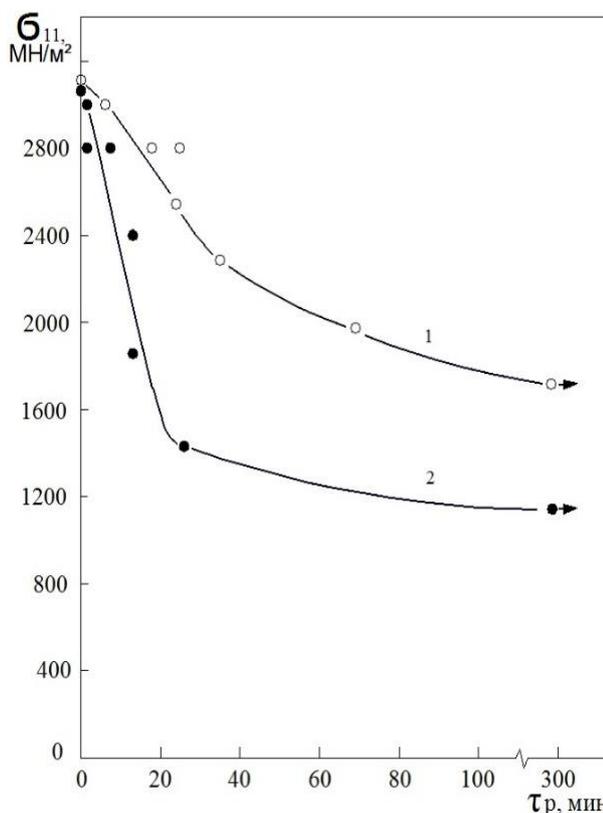
Исследовали сталь 18Х2Н4ВА, выплавленную на чистых шихтовых материалах с добавкой 0.012% Sn. Считали, что изотермическая выдержка при более низкой температуре в аустенитной области повышает концентрацию олова на границах исходных аустенитных зёрен в результате образования равновесных сегрегаций.

Применяли два режима термообработки: закалка от 1000 °С и закалка с изотермической выдержкой при 860 °С [17]. В ходе испытаний образцов Шарпи сосредоточенным изгибом на замедленное разрушение определяли номинальное

напряжение и, соответствующее ему, время до зарождения трещины. С помощью метода конечных элементов производили расчет максимальных локальных растягивающих напряжений (σ_{11max}) для каждого испытания. Строили кривые замедленного разрушения в координатах: время до зарождения трещины (τ_p) – максимальное локальное растягивающее напряжение (σ_{11max}) (рис. 9).

Склонность стали к замедленному разрушению в свежезакаленном состоянии повышается в случае изотермической выдержки при 860 °С по сравнению с закалкой от 1000 °С [17].

Рисунок 9 - Влияние максимального локального растягивающего напряжения σ_{11max} на время до разрушения закаленной стали (τ_p) 18X2H4BA с добавлением олова 0.012%: (1) после закалки от 1000 °С и (2) закалка после нагрева до 1000 °С и изотермической выдержки при 860 °С, 1 ч



Также, в случае стали после изотермической выдержки при 860 °С отмечается уменьшение продолжительности инкубационного периода зарождения трещины при замедленном разрушении и снижение значения порогового напряжения (рис. 9) [17]. Повышение концентрации олова на границах исходных аустенитных зёрен в результате образования равновесных сегрегаций связано со снижением температуры в аустенитной области при изотермической выдержке при более низкой температуре. Количественно установлено, что локальная прочность границ зёрен, оцениваемая величиной порогового локального напряжения, снижаются с 1700 до 1150 МН/м² в результате их ослабления сегрегацией примеси олова.

Таким образом, сегрегации олова способствуют снижению сопротивления зарождению и распространению трещины при замедленном разрушении закалённой стали и, соответственно, снижению локальной прочности границ исходных аустенитных зёрен.

Увеличение склонности закалённой стали к замедленному разрушению связано со снижением межзёренного сцепления по границам исходных аустенитных зёрен в результате адсорбционного обогащения оловом границ зёрен в аустените. Образование сегрегаций примеси олова на границах зёрен в виде γ – фазы приводит к снижению локальной прочности границ зёрен закаленной стали. Наибольшее влияние на снижение локальной прочности границ зёрен оказывает фосфор, благодаря образованию сегрегаций на границах исходных аустенитных зёрен. В меньшей мере снижают прочность границ зёрен за счет образования сегрегаций – олово и сурьма. Изотермическая выдержка при 860 °С стали с добавкой олова уменьшает длительность инкубационного периода зарождения трещины при замедленном разрушении и повышает скорость распространения стабильной трещины (рис. 10). При этом уменьшается и работа распространения стабильной трещины.

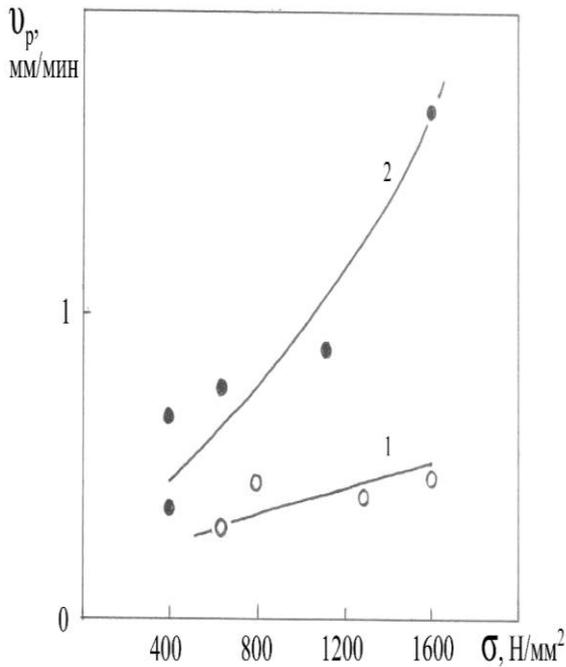


Рисунок 10 - Влияние приложенного напряжения σ на скорость распространения стабильной трещины v_p при замедленном разрушении закаленной стали 18X2H4BA с 0.012 % Sn после закалки от 1000 °C (1) и от 1000 °C с изотермической выдержкой при 860 °C (2).

Таким образом, олово, также как фосфор и сурьма, склонно к обогащению границ зёрен аустенита, что снижает сопротивление зарождению и распространению трещины при замедленном разрушении закаленной стали. Количественно установлено, что образование сегрегаций примесями олова

на границах зёрен в виде γ – фазы приводит к снижению локальной прочности границ зёрен закаленной стали и соответственно понижению сопротивления стали замедленному разрушению.

Заключение

1. Повышение концентрации фосфора на границах исходных аустенитных зёрен приводит к снижению их локальной прочности. Особенности структуры стали, полученной при выдержке в более низкой температуре в аустенитной области, связанные с образованием сегрегаций фосфора на границах зёрен, способствуют снижению эффективной поверхностной энергии разрушения при распространении трещины по границам зёрен. Закалка с изотермической выдержкой при более низкой температуре в аустенитной области увеличивает склонность к замедленному разрушению стали, содержащей фосфор. Повышенная концентрация фосфора на границах зёрен, очевидно, снижает сопротивление зарождению и интеркристаллитному распространению медленной трещины в ходе замедленного разрушения стали в закаленном состоянии.

2. Увеличение содержания серы в стали увеличивает её склонность к замедленному разрушению. Глобуляризация и измельчение неметаллических включений и уменьшение их количества в сталях, выплавленных с добавкой силикокальция и на основе металлизированных окатышей, повышают прочность границ первичных аустенитных зёрен, повышая сопротивление зарождению и распространению трещины.

3. Легирование стали бором приводит к повышению сопротивления зарождению и распространению трещины при замедленном разрушении стали при наводороживании, что является следствием увеличения эффективной поверхностной энергии разрушения и роста критической концентрации водорода, необходимой для разрушения.

4. Полуметалл – сурьма склонна к образованию сегрегации на границах исходных аустенитных зёрен. Концентрация атомов сурьмы на границах аустенитных зёрен увеличивается при понижении температуры нагрева аустенита. Повышение концентрации атомов сурьмы на границах исходных аустенитных зёрен снижает сопротивление интеркристаллитному распространению трещины при замедленном разрушении после закалки.

5. Повышение содержания никеля в стали увеличивает склонность стали к замедленному разрушению после закалки с изотермической выдержкой при более низкой температуре в аустенитной области по сравнению с закалкой от 1000 °C. Аналогичное влияние на изменение склонности стали к замедленному разрушению в результате подстуживания в аустенитной области оказывает повышение содержания

хрома.

6. Добавление олова в сталь уменьшает сопротивление стали замедленному разрушению. После закалки с изотермической выдержкой при 860 °С стали с добавлением олова уменьшается длительность инкубационного периода зарождения трещины при замедленном разрушении, работа распространения стабильной трещины и возрастает скорость распространения стабильной трещины.

7. Наибольшее влияние на снижение локальной прочности границ зёрен оказывает фосфор, благодаря образованию сегрегаций на границах исходных аустенитных зёрен. В меньшей мере, снижают прочность границ зёрен за счет образования сегрегаций – олово и сурьма.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Komatsuzaki Y., Joko H., Yamada K. Influence of yield strength levels on crack growth mode in delayed fracture of structural steels // *Eng. Fract. Mech.*, vol. 75, no. 3–4, pp. 551–559, 2008.

2. Chun Y.S., Park K.T., Lee C. S. Delayed static failure of twinning-induced plasticity steels // *Scr. Mater.*, vol. 66, no. 12, pp. 960–965, 2012.

3. Орлов М.Р., Оспенникова О.Г., Громов В.И. Замедленное разрушение стали 38ХНЗМА в процессе длительной эксплуатации // *Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. «Машиностроение»*, 2011. С.5–12.

4. Мойсейчик Е.А. Работа растянутых высокопрочных болтов в элементах стальных конструкций и их склонность к замедленному разрушению // *Вестник МГСУ*. 2014. № 11. С. 58–67.

5. Семенов Ян.С., Ларионов В.П. Выявление механизмов замедленного разрушения низколегированных высокопрочных сталей // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2001. Т. 67. № 10. С. 43–47.

6. Крутикова И. А., Панфилова Л. М., Смирнов Л. А. Анализ влияния различных факторов на замедленное разрушение крепежных соединений конструкций // *Вестник МГТУ им. Г. И. Носова*. 2012. № 2. С. 68–74.

7. Саррак В.И., Филиппов Г.А. Хрупкость мартенсита // *МиТОМ*. 1978. № 4. С. 21–26.

8. Саррак В.И., Филиппов Г.А. Влияние примесей на хрупкость стали после закалки // *ФХММ*. 1981. № 2. С. 96–101.

9. Филиппов Г.А. О взаимодействии примесей с границами зерен в аустените // *ФММ*. 1983. Т.55. в.3. С. 528–532.

10. Sarrak V.I., Mishin V.M. Delayed failure of steels // *Materials Science*. 1992. V. 28. № 5. P. 419–420.

11. Mishin V.M., Sarrak V.I. Critical local tensile stress as criterion of delayed brittle failure // *Strength of Materials*. 1985. V. 17. Issue 3. P. 348–352.

12. Artemova E. N., Mishin V. M., Sarrak V. I., Suvorova S. O. Force criterion for delayed failure of metastable austenitic steel // *Strength of Materials*. 1989. V. 21. Issue 11. pp. 1522–1525.

13. Mishin V.M., Sarrak V.I. Evaluation of the influence of residual internal microstresses on the strength of 18Kh2N4VA steel with the use of the criterion of tensile stresses // *Strength of Materials*. 1986. V. 18, Issue 4. P. 482–487.

14. Mishin V. M., Filippov G. A. Microstructural factors that decrease the local strength of grain boundaries in martensitic steels // *Physics of Metals and Metallography*. 2018. V. 119. N 5. P. 504–509.

15. Filippov G. A., Mishin V. M., and Mishin V. V. Effect of the Segregation of Embrittling Impurities on the Local Strength of Grain Boundaries in a Martensitic Steel // *Russian Metallurgy (Metally)*. 2020. N 4. P. 449–453.

16. Спектор А.Я., Мишин В.М., Носова И.В. Явление замедленного разрушения в двухфазных аустенитно-мартенситных сталях // *Известия высших учебных заведений (Черная металлургия)*. 1992. № 3. С. 89–90.

17. Мишин В.М., Филиппов Г.А. Физика замедленного разрушения сталей. – Минеральные Воды: Полиграфпром, 2013. – 455 с.
18. Саррак В. И., Филиппов Г.А., Чевская О.Н, Литвиненко Д.А. Адсорбция фосфора на границах зерен аустенита и склонность закаленной стали к задержанному разрушению // ФММ. 1979. №6. С. 1262–1270.
19. Филиппов Г.А., Чевская О.Н. Сегрегация атомов сурьмы на границах зерен в аустените и сопротивление интеркристаллитному хрупкому разрушению стали после закалки // Проблемы прочности. 1982. №11. С. 94–98.
20. Филиппов Г.А., Марченко В.Н., Литвиненко Д.А., Саррак В.И., Чевская О.Н. Влияние примесей на интеркристаллитную хрупкость стали 18Х2Н4ВА после закалки и отпуска // Проблемы прочности. 1980. № 2. С. 114–119.
21. Саррак В.И., Филиппов Г.А. О природе задержанного хрупкого разрушения закаленной стали // МиТОМ. 1976. № 12. С. 36–41.
22. Мишин В.М., Филиппов Г.А. Критерий и физико-механическая характеристика сопротивления стали замедленному разрушению. // Деформация и разрушение материалов. 2007. № 3. С. 37– 42.
23. Мишин В.М., Саррак В.И. Исследование зависимости напряжения зарождения трещины при замедленном хрупком разрушении стали от величины остаточных внутренних микронапряжений // ФММ. 1986. Т. 62. Вып. 1. С. 166–170.
24. Мишин В.М., Филиппов Г.А. Кинетическая модель замедленного разрушения закаленной стали. // Проблемы черной металлургии и материаловедения. 2008. № 3. С.28–33.
25. Мишин В.М., Саррак В.И. Роль остаточных внутренних микронапряжений в термически активированном зарождении трещины при замедленном хрупком разрушении высоко прочных сталей // ФММ. 1990. №1. С. 195–198.

Глава 6 ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОЦЕССА НАПЫЛЕНИЯ МНОГОСЛОЙНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ НИКЕЛЕВЫХ М-КРОЛЕЙ И ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ

¹Пантелеенко Ф.И., ¹Оковитый В.А., ²Асташинский В.М.

¹Белорусский национальный технический университет, Минск, Республика Беларусь, *niil_svarka@bntu.by*

²Института тепло- и массообмена имени А.В. Лыкова НАН Беларуси, Республика Беларусь, *ast@hmti.ac.by*

Введение

Основная функция подслоя в антиметиоритных покрытиях - это пластическая релаксация напряжений, возникающих из-за несогласованного изменения объемов керамических и металлических материалов при нагреве и охлаждении изделия [1-3]. Так как пластичность сплавов катастрофически уменьшается в результате их высокотемпературного окисления, а слой керамики является проницаемым для газов, материал подслоя должен обладать высокой жаростойкостью и ударной вязкостью. Для элементов экранной противометеорной защиты уменьшение пластичности подслоя вследствие окисления является основным зависящим от времени фактором, который уменьшает работоспособность покрытия. Более того, образование на границе раздела металл-керамика оксидной пленки, вязкость разрушения которой заметно меньше, чем у ЧСДЦ, служат основным источником появления очагов зарождения трещин в покрытии [4].

Таким образом, проблема формирования подслоя сцепления для антиметиоритных сводится к решению двух основных задач:

1) обеспечение необходимой пластичности подслоя в рабочем интервале температур;

2) обеспечение его жаростойкости.

Комплексное решение данных задач затруднено рядом обстоятельств. Во-первых, увеличение жаростойкости сплавов на основе никеля путем повышения концентрации образующих защитные пленки элементов: алюминия, хрома неизбежно сопровождается резким снижением пластичности сплава. Налицо необходимость жесткой оптимизации химического и фазового состава сплава, а также технологии нанесения подслоя. Во-вторых, такая оптимизация не имеет общего решения. Конкретные материалы подложки и внешнего керамического слоя, характерные геометрические размеры изделия и покрытия, требования по долговечности и надежности изделия делают необходимым специальные разработки для характерных групп деталей или даже отдельно взятого изделия. Высокая жаростойкость рассматриваемых сплавов и покрытий обусловлена формированием на их поверхности сплошной оксидной пленки, препятствующей взаимодействию агрессивной среды с материалом. Для большинства жаростойких сплавов такой защитной пленкой является пленка оксида алюминия Al_2O_3 , модифицированная в той или иной степени оксидами других компонентов сплава [1,3]. Пленка оксида хрома Cr_2O_3 , имеющая более высокую вязкость разрушения [4], по сравнению с Al_2O_3 , имеет ряд недостатков - склонность к испарению оксида хрома в окислительной среде при температурах более 1370 К; меньшую скорость образования из-за невысокой диффузионной подвижности хрома по сравнению с алюминием. Наиболее важным является то, что хром способствует образованию оксида Al_2O_3 в никель-алюминиевом покрытии, в значительной мере увеличивая активность алюминия. Наконец, хром может подвергаться внутреннему окислению и стимулировать образование оксидов Al_2O_3 [5].

С точки зрения оптимизации содержания алюминия и хрома в антиметиоритном покрытии важным является тот факт, что существует предельная концентрация алюминия в сплаве, которая необходима для образования сплошного защитного слоя оксида Al_2O_3 . Величина предельной концентрации алюминия увеличивается с ростом температуры испытаний и снижается при увеличении концентрации хрома [6]. При

содержании в сплаве алюминия меньше предельного формируется пористый многослойный оксид, внутренний слой которого обогащен Al_2O_3 . Внешний слой представляет собой оксид никеля NiO либо шпинели, обогащенной алюминием и хромом, который легко отслаивается от подложки и не является препятствием для окисления сплава. Более того, недостаточное количество алюминия может привести к ускорению окисления сплава за счет увеличения концентрации дефектов в пленке, создаваемого ионами Al^{3+} , и соответствующего увеличения скорости диффузии в ней ионов Ni^{2+} [7].

Современные сплавы на основе никеля используемые для нанесения антиметиоритных покрытий, обычно содержат 6-12% Al, 20-30% Cr, а также 0,15-1,0% реактивного элемента (иттрия, иттербия, гафния, церия, лантана и др.). Содержание алюминия всегда больше, чем в покрываемом сплаве-подложке, что обеспечивает увеличение жаростойкости материала. Однако, по этой же причине, сплав покрытия оказывается более хрупким, чем материал подложки. Хрупкое покрытие является источником зарождения усталостных трещин, и, если усталостное разрушение изделия не является прямым следствием окисления, то всегда приводит к уменьшению циклической прочности сплавов. Хром значительно слабее снижает пластичность сплавов, поэтому увеличение его содержания свыше 20% позволило снизить концентрацию алюминия, сохранив необходимые жаростойкость и пластичность материала. В соответствии с диаграммой состояния NiCrAlY-покрытие представляет собой матрицу из γ -твердого раствора на основе Ni выделений β -фазы (NiAl), а также раствора никеля в хrome (α -Cr). При высокотемпературной выдержке (>1270 K) в γ -матрице происходят выделения дисперсной γ' -фазы (Ni_3Al) [8], γ' -фаза обладает жаростойкостью, средней между β -фазой и γ -Ni [8], однако ее дисперсные выделения значительно снижают диффузионную подвижность элементов в сплаве, что благоприятно сказывается на общей жаростойкости материала. Влияние реактивных элементов (иттрия, иттербия, гафния, циркония, лантаноидов и др.) на жаростойкость рассматриваемых сплавов обусловлено модифицирующим их воздействием на защитную оксидную пленку, а также изменением диффузионной подвижности атомов в сплаве. Для реализации защитных свойств оксидная пленка должна иметь: 1) низкую проницаемость для компонентов среды и сплава, что обеспечивает медленный рост ее толщины; 2) высокие физико-механические свойства, согласованные со свойствами металла-подложки, что необходимо для сохранения адгезии пленки в условиях частых теплосмен. Характерной особенностью окисления сплавов металл-хром-алюминий является встречная диффузия через оксидную пленку алюминия по направлению к внешней границе пленки и кислорода в сплав [9,10]. В результате образование новых зерен оксидов происходит как на поверхности пленки, так и внутри нее, т.е. на границах зерен уже существующих оксидов и на границе пленка-сплав. Уменьшение размеров зерен приводит к большему увеличению скорости диффузии кислорода, чем алюминия, что связано с диффузией междоузельных атомов по границам зерен, однако данные величины скорости диффузии остаются соизмеримыми и механизм формирования оксидной пленки принципиально не меняется, по-прежнему присутствует внутреннее окисление [11]. При этом над богатой алюминием β -фазой сплава образуется преимущественно пленка из $\gamma-Al_2O_3$, над γ -фазой - оксидная пленка шпинельного типа [12]. Наиболее значительным следствием внутреннего окисления в рассматриваемой пленке на жаростойких сплавах является увеличение ее объема, которое приводит к образованию сжимающих напряжений, главным образом, на границе раздела пленка-сплав и образованию несплошностей на границе раздела. Считают, что именно эти несплошности инициируют отслаивание пленки при последующих теплосменах [13]. Увеличение жаростойкости сплавов при введении небольших добавок реактивных элементов - иттрия, циркония, гафния и др.

связывают, в первую очередь, с резким ростом адгезионной прочности оксидной пленки при термоциклировании. Полагают, что причиной является резкое снижение скорости диффузии в пленке, в результате чего внутреннее окисление переходит во внешнее [14]. В этом случае оксидная пленка растет главным образом за счет диффузии кислорода. Поэтому пленка имеет мелкозернистую структуру столбчатых кристаллов $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и лишь близ ее внешней границы формируются равноосные кристаллы. С увеличением концентрации реактивного элемента образование новых зерен оксидов внутри пленки замедляется и при содержании иттрия более 0,82% прекращается полностью, однако одновременно увеличивается скорость диффузии кислорода [15]. Последнее вызвано измельчением зерна сплава и оксидной пленки, а также образованием богатых иттрием фаз типа Ni_5Y , Ni_9Y , $\text{Ni}_3\text{Al}_2\text{Y}$, $(\text{NiCo})_{4,25}\text{Al}_{0,15}\text{Y}$, которые обладают низкой стойкостью к высокотемпературному окислению. Это должно учитываться при оптимизации содержания редкоземельных металлов (РЗМ) в сплаве. Таким образом, следствием введения реактивных элементов в антиметиоритный сплав является отсутствие напряжений в пленке, вызываемых внутренним окислением.

Введение в сплавы в качестве реактивных элементов РЗМ приводит к стабилизации в оксидной пленке $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, который обладает лучшими защитными свойствами, чем $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, так как более стоек к перепадам температур [2]. Ряд исследователей считают, что увеличение адгезионной прочности оксидной пленки на жаростойких сплавах при введении реактивных элементов обусловлено увеличением их механических свойств за счет формирования более мелкого зерна оксида. С одной стороны, это вызвано мелкозернистой структурой сплава, формируемой при выделении иттрия (при содержании более 0,3%) на границах зерен сплава с образованием субзернистой структуры сплава [11]. С другой стороны, резкое увеличение скорости диффузии алюминия и хрома в сплаве по границам, образованным выделениями реактивных элементов, а также высокая реакционная способность самих добавок приводит к увеличению центров окисления на поверхности сплава, что сопровождается быстрым образованием мелкозернистой пленки оксида [9]. Внутренний слой такой пленки, прилегающий к сплаву, обычно обогащен иттрием, что, согласно теоретическим расчетам, заметно увеличивает адгезию оксидной пленки к сплаву. Для большинства рассмотренных ранее механизмов влияния реактивных элементов на жаростойкость сплавов именно металлические добавки, а не их оксиды, ответственны за улучшение свойств сплавов.

Однако увеличение концентрации реактивного элемента ограничено процессами охрупчивания сплава и ростом скорости диффузии кислорода. Поэтому большинство MCrAlY сплавов имеют ограничения по содержанию кислорода до 0,05% и в качестве основных методов нанесения покрытий представляется целесообразным использовать напыление в динамическом вакууме (VPS), а при отсутствии такой возможности использование насадок для плазмотронов с контролируемой атмосферой. Диффузионное взаимодействие покрытия с металлом основы приводит к уменьшению концентрации легирующих элементов в покрытии и образованию фаз с меньшим сопротивлением окислению. В некоторых случаях такое взаимодействие приводит к возникновению пор (эффект Киркендалла) и снижению адгезии покрытия [15]. Оказанные процессы приводят к снижению его срока службы, поэтому диффузионное взаимодействие с основой рассматривается как один из механизмов разрушения покрытия. Диффузионное взаимодействие покрытия с основой сопровождается образованием двух, в некоторой степени условных, зон: зоны покрытия вблизи основы (внешней диффузионной зоны) и зоны основы вблизи покрытия (внутренней диффузионной зоны) [13]. При этом внешняя диффузионная зона наиболее интенсивно обедняется алюминием [14]. Содержание алюминия в сплаве-основе в значительной мере определяет скорость его диффузии и может влиять даже на саму возможность применения покрытия NiCrAl . С другой стороны, на диффузионную подвижность атомов алюминия влияет фазовый состав покрытия. Так, диффузия алюминия затруднена в системах NiCrAl ввиду высокой термодинамической

стабильности β -фаз NiAl. С другой стороны, даже в отсутствие диффузии более жаростойкое, но всегда более хрупкое покрытие приводит к появлению дополнительного источника трещин на поверхности изделия. Тем не менее, возможность их распространения в основу, в значительной мере зависит от степени диффузионного взаимодействия с ней покрытия. Для уменьшения диффузионного взаимодействия покрытия с основой при высоких температурах необходимо оптимизировать структуры покрытия и режимы плазменного напыления.

Итак из всего вышесказанного следует - качественные антимиоритные покрытия на основе частичного стабилизированного диоксида циркония и никель-хром-алюминий-итриевого сплава необходимо формировать из материалов с равномерным химическим и фазовым составом по сечению исходных порошков, с максимальным количеством тетрагональной фазы и минимальным размером зерна фазовых включений, со строго определенным размером и морфологией частиц исходного порошка.

Методика и результаты исследований.

Оптимизация напыления NiCrAlI проводилась по методике, описанной в источниках [10-15]. На первом этапе проводилась оптимизация на основании получения максимального коэффициента использования материала. Вначале КИП определяли при различных значениях тока (300 - 650 А, с интервалом 50А) и расходах плазмообразующего газа R_{N_2} (45;50) л/мин, но с постоянной дистанцией напыления $L=110$ мм (рис.1). Увеличение тока и расхода плазмообразующего газа (рис.2) до определенных значений приводят к увеличению КИП, т.к. эти параметры влияют на степень проплавления порошка [6]. Дальнейшее их увеличение приводит к тому, что частицы перегреваются и при ударе о подложку разбрызгиваются, следовательно КИП уменьшается. При увеличении расхода N_2 , происходит уменьшение значений тока для максимального КИП. Для $R_{N_2}=50$ л/мин максимальный КИП=90% соответствует $I=550$ А, для $R_{N_2}=45$ л/мин максимальный КИП=85% соответствует $I=600$ А.

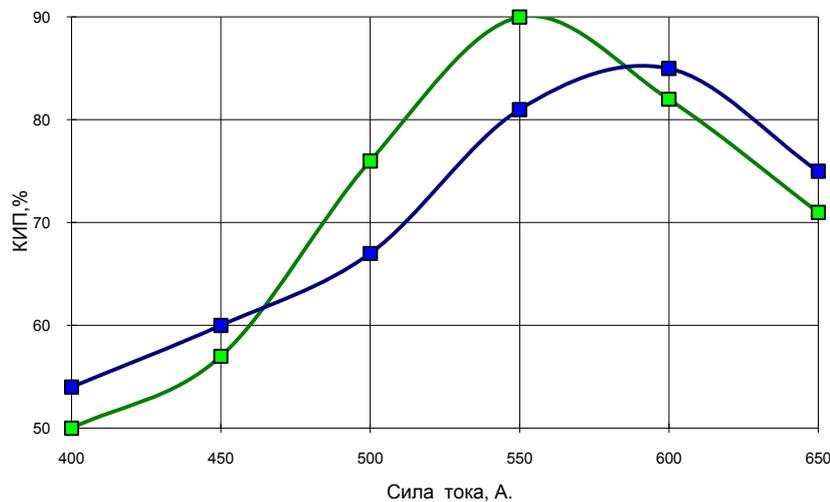


Рисунок 1 - Зависимость КИП, % от силы тока электрической дуги I, А для порошков NiCrAlI с различными расходами плазмообразующего газа R_{N_2} : 1- 50 л/мин; 2 -45 л/мин; ($L=110$ мм, $R_{пор.}=4,5$ кг/час, фракция порошка 40...63 мкм)

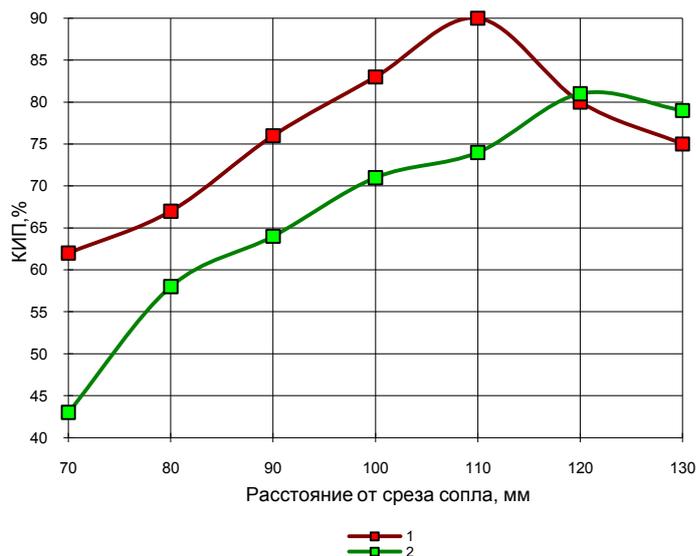


Рисунок 2 - Зависимость КИП, % от дистанции напыления L , мм для порошков NiCrAl : 1 - с фракцией 40...63 мкм; 2 - с фракцией 63...100 мкм ($I=550$ А, $R_{N_2}=50$ л/мин, $R_{\text{пор.}}=4,5$ кг/час)

Похожая тенденция сохраняется и при изменении дистанции напыления (рис.3) при оптимизации значения расхода N_2 и тока (в нашем случае $R_{N_2}=50$ л/мин, $I=550$ А). При малых дистанциях напыления частица не успевает достаточно нагреться и достигает подложки с температурой $<t_{\text{пл}}$. В нашем случае возрастание КИП идет до $L=110$ мм, дальнейшее увеличение дистанции напыления приводит к тому, что частица из-за длительного нахождения в струе переплавляется и при ударе о подложку разбрызгивается, соответственно КИП падает [7]. На оптимальных режимах для NiCrAl (расход плазмообразующего газа азота -50 л/мин, ток- 550А, дистанция напыления-110 мм, фракция порошка 40-63 мкм, расход порошка 4,5 кг/час) получены покрытия с КИП-91%. На рис.4 приведен сравнительный анализ зависимости КИП NiCr, NiAl и NiCrAl от дистанции напыления. Сравнительный анализ зависимости КИП NiCr, NiAl и NiCrAl от дистанции напыления показывает, что при аналогичном характере кривых представленных зависимостей по абсолютной величине значения КИП выше при оптимальных режимах для порошка NiCrAl, что можно объяснить более высокой пластичностью и адгезионной прочностью данного сплава.

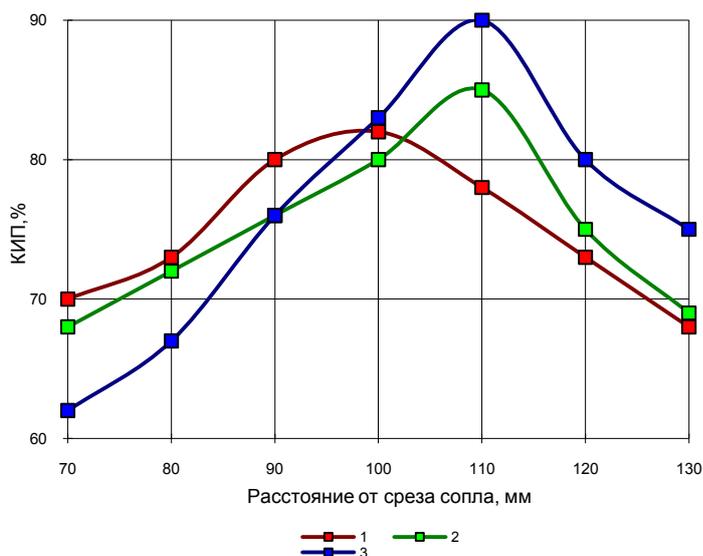


Рисунок 3 - Зависимость КИП, % от дистанции напыления L , мм для порошков NiAl(1), NiCr(2) и NiCrAl(3) - с фракцией 40...63 мкм и расходом порошка 4,5 кг/час: NiAl расход плазмообразующего газа азота -45 л/мин, ток- 500А; NiCr и NiCrAl расход плазмообразующего газа азота -50 л/мин, ток- 550А

В процессе плазменного напыления действует большое число факторов, оказывающих влияние на свойства получаемых покрытий. Важнейшими из них при прочих равных условиях являются: расход плазмообразующего и транспортирующего газов, расход распыляемого порошка, ток электрической дуги (подводимая мощность), дистанция напыления, скорость перемещения подложки [8]. В качестве примера на рис.5-8 представлен характер зависимостей эффективности плазменного напыления твердого комбинированного слоя на основе диоксида циркония на подслое из никельхрома, характеризовать которые можно с помощью коэффициента использования распыляемого материала (порошка) КИП, % от перечисленных условий напыления. Зависимость КИП от дистанции напыления показана на рис.8. При малых дистанциях напыления частица не успевает достаточно нагреться и достигает подложки с температурой $<T_{пл}$.

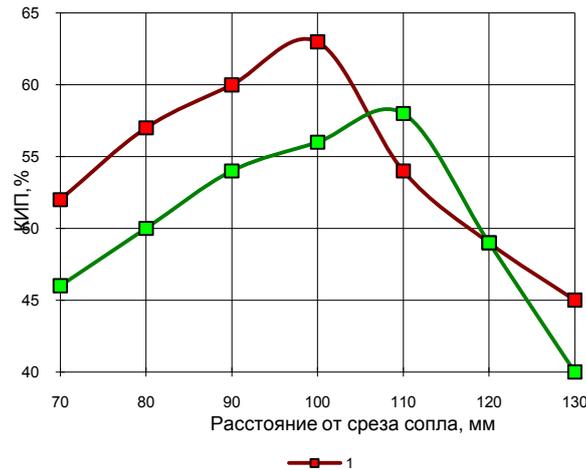


Рисунок 4 -- Зависимость КИП, % от дистанции напыления L, мм для порошков ZrO_2 :
 1- с фракцией < 50 мкм ; 2- с фракцией 50–63 мкм; ($I=500$ А, $R_{N_2}=50$ л/мин, $R_{пор.}=4,5$ кг/час)

В нашем случае возрастание КИП идет до $L=100$ мм для порошков ZrO_2 с фракцией < 50 мкм и до $L=110$ мм с фракцией 50–63 мкм, дальнейшее увеличение дистанции напыления приводит к тому, что частица из-за длительного нахождения в струе переплавляется и при ударе о подложку разбрызгивается, соответственно КИП падает [9]. Увеличение тока и расхода плазмообразующего газа (рис.5 и 6) до определенных значений приводят к увеличению КИП, т.к. эти параметры влияют на степень проплавления порошка [9]. Дальнейшее их увеличение приводит к тому, что частицы перегреваются и при ударе о подложку разбрызгиваются, следовательно КИП уменьшается. При увеличении расхода N_2 происходит уменьшение значений тока для максимального КИП. Для $R_{N_2}=55$ л/мин максимальный КИП=66% соответствует $I=600$ А, для $R_{N_2}=50$ л/мин максимальный КИП=62% соответствует $I=650$ А.

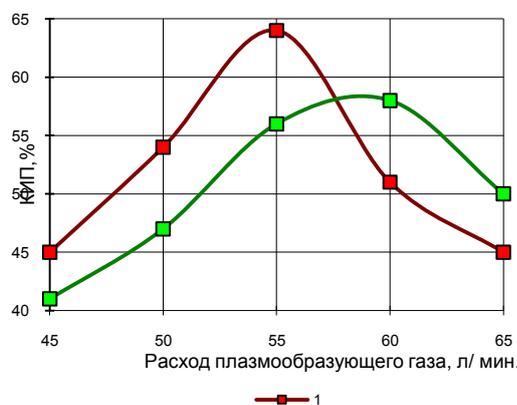


Рисунок 5 - Зависимость КИП, % от расхода плазмообразующего газа N_2 для порошков ZrO_2 :
 1 - с фракцией < 50 мкм; 2 - с фракцией 50–63 мкм; ($L=100$ мм; $I=500$ А; $R_{пор.}=4,5$ кг/час)

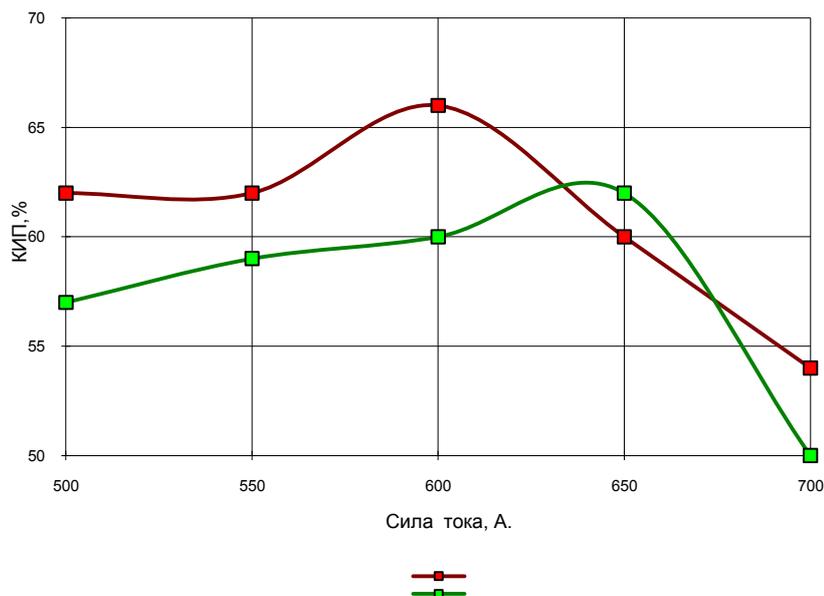


Рисунок 6 - Зависимость КИП, % от силы тока электрической дуги I , А для порошков ZrO_2 :
 1 - с расходом плазмообразующего газа N_2 $R_{N_2}=55$ л/мин; 2 - с $R_N=50$ л/мин ; ($L=100$ мм,
 $R_{пор.}=4,5$ кг/час, с фракцией < 50 мкм)

Для различных фракций порошка ZrO_2 (<50 мкм, 50–63 мкм) при различных токах дуги I (400 А, 500 А, 600 А, 700 А) было измерено процентное содержание фаз в порошке. При увеличении размера фракции с <50 мкм до 50-63 мкм в покрытии уменьшится количество тетрагональной фазы (рис.1. 28), приводящее к ухудшению ударной вязкости.

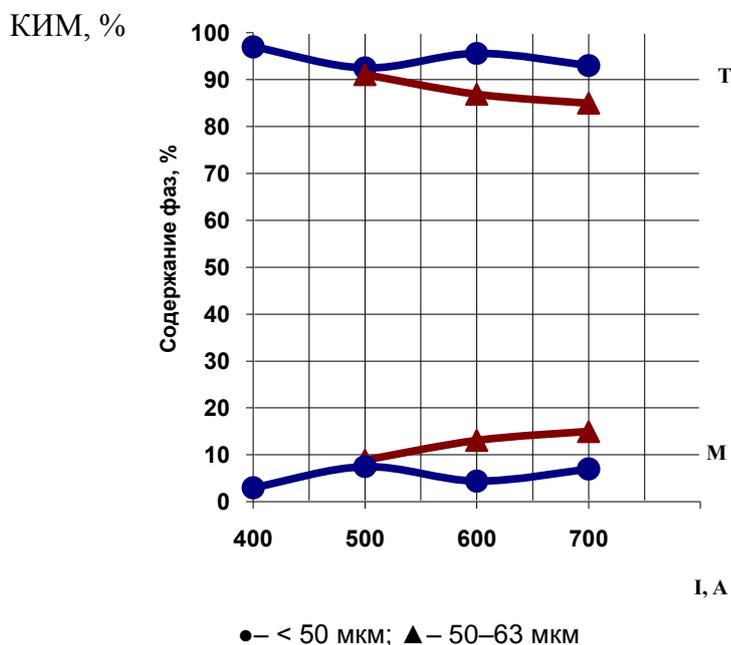


Рисунок 7- Влияние тока и размеров частиц порошка на фазовый состав при напылении покрытий на основе ZrO_2 ($R_{N_2}=55$ л/мин, $L=110$ мм, $R_{пор.}=2$ кг/ч)

Влияние расхода подачи порошка на КИП показано на рис.8. Так как в формировании покрытия принимают участие все частицы в плазменной струе, то наилучшими свойствами будут обладать покрытия, отвечающие плазменным режимам, где доля расплавленных частиц в струе и их концентрация максимальны. Для определенных выше оптимальных режимов максимальный КИП соответствует расходу порошка 4,5 кг/ч, при дальнейшем увеличении расхода КИП уменьшается,

поскольку тепловой энергии плазменной струи не хватает для расплавления всех подаваемых в струю частиц. С увеличением степени охлаждения при одинаковых скоростях подачи порошка КИП уменьшается [29]. В результате проведенной оптимизации отработаны режимы напыления APS (плазменное напыление на воздухе) процесса для материалов ZrO_2 . Оптимизация параметров напыления проводилась на основании получения максимального коэффициента использования материала. На оптимальных режимах для ZrO_2 (расход плазмообразующего газа азота -55 л/мин, ток- 600А, дистанция напыления-100 мм, фракция порошка<50 мкм, расход порошка 4,5 кг/час) получены покрытия с КИП - 68 %. На рис.9 приведено РЭМ-изображение поперечного сечения покрытия, полученного при напылении на оптимальных режимах.

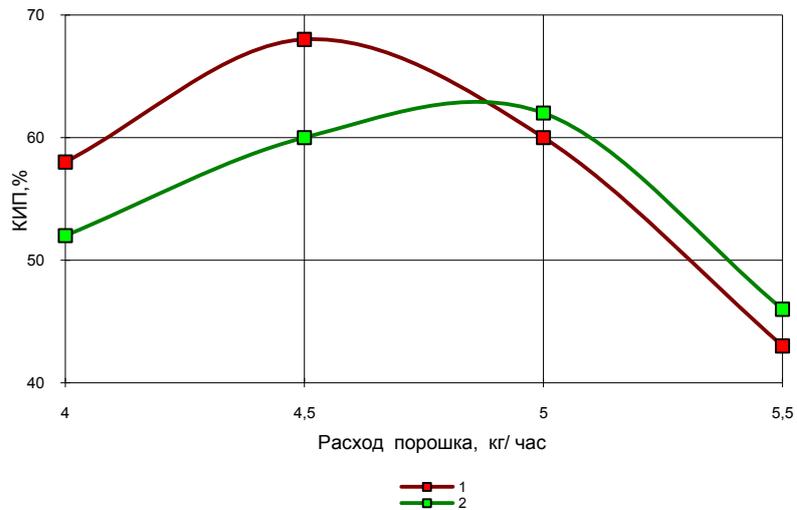


Рисунок 8 - Зависимость КИП, % от расхода порошка $R_{пор}$, кг/час для порошков ZrO_2 : 1 - с фракцией < 50 мкм; 2 - с фракцией 50-63 мкм ($L=100$ мм; $I=600$ А; $R_{N_2}=55$ л/мин)

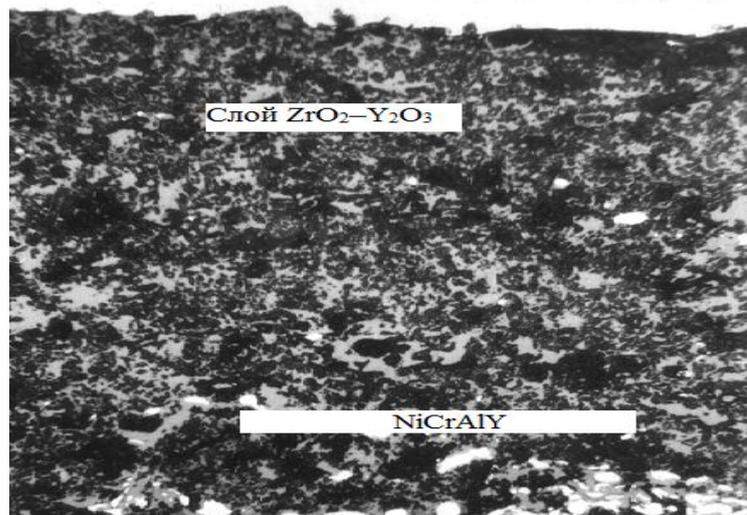


Рисунок 9 - РЭМ-изображение поперечного сечения покрытия, полученного при напылении на оптимальных режимах

Заключение

Таким образом из всего выше сказанного следует, что оптимизация параметров напыления антиметиоритных покрытий на основе диоксида циркония проводилась на основании получения максимального коэффициента использования материала,

максимальных прочностных характеристик и минимальной пористости. На основе проведенных ранее исследований оптимизирован состав многослойных композиционных покрытий. Подробно рассмотрен процесс формирования вязкого металлического слоя на основе никель-хром-алюминий-иттрий. Проведена оптимизация параметров APS процесса (плазменное напыление на воздухе) для формирования вязкого металлического слоя. Проведена оптимизация параметров APS процесса для оксид циркония, частично стабилизированный оксидом иттрия. Проведены исследования влияния параметров плазменной струи (ток, дистанция напыления, расход плазмообразующего газа азота), фракционного состава исходного порошка и степени охлаждения сжатым воздухом на характеристики антиметеоритных покрытий.

На оптимальных режимах формирования двухслойного композиционного покрытия – вязкий металлический слой NiCrAlY и твердый комбинированный слой ZrO₂ (ток дуги -600А; дистанция напыления-100 мм; расход плазмообразующего газа азота-55 л/мин; фракционный состав порошка оксида циркония <50 мкм; расход сжатого воздуха для охлаждения 1 м³/мин; р=4 атм, расход порошка 4,5 кг/час) мы получаем антиметеоритных покрытий на основе оксида циркония с коэффициентом использования материала -68%. Разработаны технологические принципы формирования двухслойных композиционных покрытий – вязкий металлический слой никель-хром-алюминий-иттрий и твердый комбинированный слой оксид циркония.

Сравнительные результаты формирования двухслойных композиционных покрытий с твердым комбинированным слоем ZrO₂ и вязкими металлическими слоями на основе NiCr, NiAl и NiCrAlY показывают преимущество NiCrAlY. В случае применения NiCrAlY прочность сцепления возрастает в 1.3-1.5 раза и максимальный КИП увеличивается с 58% до 68%. Использование сплавов на основе никель-алюминий-хром-реактивный элемент (М-кролей) в качестве вязкого металлического слоя для напыления композиционных многослойных покрытий по мнению авторов значительно улучшат эксплуатационные характеристики моделей элементов экранов противометеорной защиты.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Meclocklin, R.S. Thermal spray coatings for computer components. T. Val. Sei and Technol, 2005 12, 4, p. 783 – 785.
2. Оковитый, В.А. Оптимизация процесса напыления керамических плазменных покрытий / Оковитый В.А., Пантелеенко Ф.И., Девойно О.Г., Оковитый В.В. Асташинский В.А //Тезисы научно-технической конференции “Машиностроение и техносфера 21 века”, 12-19 сентября 2016 г., г. Севастополе, т.2, с.123-127.
3. Современные технологии нанесения теплозащитных керамических покрытий / В.С. Ивашко, А.Ф. Ильющенко, В.А. Оковитый и др.// Известия Белорусской инженерной академии.- 1997. № 2(4). С. 28-32.
4. Aspects of Deposition of the Thermal Barrier Coatings / A.Ilyuschenko, V.Okovity, S.Sobolevsky and othrer// TECHNOLOGY-97: Proc. of the international conf.- Bratislava (Slovakia), 1997. P. 672-673.
5. Effect of Chemical, Phase Composition and Heat Resistance of a Ceramic Layer Coating on Resistance to Temperature Cycling // P.Vityaz, A.Ilyuschenko, V.Okovity and other// Danube Adria Association For Automation & Manufacturing: Proc. of the 4-st International Conference.- Tallinn, 1997. P. 137-140.
6. Особенности формирования керамического слоя теплозащитного покрытия / П.А. Витязь, А.Ф. Ильющенко, В.А. Оковитый и др.// Порошковая металлургия.1997. № 20. С. 81-86.
7. Ильющенко, А.Ф. Формирование газотермических покрытий: теория и практика / А.Ф. Ильющенко, В.А. Оковитый, С.П. Кундас, Б. Форманек.- Минск: Беспринт, 2002.- 480 с.
8. Пантелеенко, Ф.И. Оптимизация процесса напыления керамических плазменных покрытий на модели элементов экранов противометеорной защиты/

Пантелеенко Ф.И., Оковитый В.А., Девойно О.Г., Асташинский В.А. //Тезисы международной научно-технической конференции “Машиностроение и техносфера 21 века”, 15-20 сентября 2014 г., г. Севастополе, т.2, с.123-127.

9. Девойно, О.Г. Плазменные теплозащитные покрытия на основе диоксида циркония с повышенной термостойкостью /Девойно О.Г., Оковитого В.В. // “Наука и техника”, БНТУ - Минск, 2014.-Вып.6.- С.3-10.

10. Пантелеенко, Ф.И. Разработка технологии нанесения плазменных композиционных покрытий на основе диоксида циркония для систем космических аппаратов / Пантелеенко Ф.И.,Оковитый В.А., Девойно О.Г., Асташинский В.М., Оковитый В.В.,Соболевский С.Б.// “Наука и техника”, БНТУ - Минск, 2015.-Вып.3.- С.5-9.

11. Оковитый, В.В. Выбор оксидов для стабилизации диоксида циркония при получении теплозащитных покрытий аппаратов / Оковитый В.В.// “Наука и техника”, БНТУ - Минск, 2015.-Вып.5.- С.26-32.

12. Оковитый, В.А. Оптимизация процесса напыления керамических плазменных покрытий на основе диоксида циркония на модели элементов экранов противометеорной защиты / Оковитый В.А., Пантелеенко Ф.И., Девойно О.Г., Оковитый В.В. Асташинский В.А //Тезисы межд. науч.-техн. конференции “Машиностроение 21 века”, 12-19.0 2016 г.,г. Севастополе, т.2, с.123-127.

13. Оковитый, В.В. Технологические особенности формирования теплозащитных покрытий /Оковитый В.В., Девойно О.Г., Оковитый В.А., Асташинский В.М. // “Наука и техника” БНТУ , 2016.- Вып.3.- С.193-199.

14. Оковитый, В.А. Формирование и исследование многослойных композиционных оксидных покрытий на элементах экранной противометеорной защиты ” / Оковитый В.А., Пантелеенко Ф.И., Девойно О.Г., Оковитый В.В., Асташинский В.м. и др.// “Наука и техника” БНТУ , 2016.- Вып.4.- С.270-276.

15. Пантелеенко, Ф.И. Исследование плазменных двухслойных композиционных покрытий диоксид циркония – нихром /Пантелеенко Ф.И., Оковитый В.А., Пантелеенко Е.Ф. //“Актуальные проблемы в машиностроении. ”, НГТУ – Новосибирск- 2017.Том 4.№ 3.- С.100-105.

Глава 7 РОЛЬ ТРОЙНЫХ СТЫКОВ ПРИ ФОРМИРОВАНИИ СТРУКТУРЫ ПОЛИКРИСТАЛЛА

Сурсаева В.Г., Семёнов В. Н.

*Институт физики твёрдого тела РАН, Черногловка, Россия,
sursaeva@issp.ac.ru*

Введение.

Роль тройных стыков при движении границ обсуждается в науке о материалах уже довольно давно. К концу пятидесятих годов прошлого века общепринятой была точка зрения W.Mullins, что тройные стыки не тормозят движение границ, и их роль в процессе роста зерен сводится к поддержанию равновесных углов в точке пересечения границ. Важное следствие такого теоретического приближения известно больше как соотношение Von Neumann – Mullins, согласно ему зерна в двумерном поликристалле с числом соседей меньше 6 исчезают, а больше 6 - растут. Именно поэтому границы зерен в науке о материалах считались ответственными за микроструктуру элементами, которыми можно охарактеризовать процесс роста зерен. Считалось, что подвижность границ зерен ответственна за изменение среднего размера зерна. Однако число тройных стыков сравнимо по величине с числом границ зерен в поликристалле. Поэтому можно предположить, что тройные стыки являются такими же структурными элементами, как и границы зерен, свойства тройных стыков также определяют процесс роста зерен. Все статьи специального выпуска журнала Scripta Materialia [1] посвящены изучению свойств тройных стыков в материалах. Наиболее изученным с участием тройных стыков является процесс смачивания границ зёрен. Наибольший интерес в последнее время привлекает поведение тройных стыков в процессе роста зёрен. Однако нет ни одной статьи о структуре тройных стыков и гистерезисе его свойств. Полученные нами результаты существенно изменили наше понимание процессов роста зерен в поликристаллах.

Важно отметить три (на наш взгляд) оригинальных подхода при изучении свойств тройных стыков.

1. Выбор в качестве объекта исследования индивидуальных тройных стыков с определённой кристаллогеометрией. Чтобы понять по каким законам перемещаются тройные стыки в поликристалле, надо знать законы перемещения индивидуальных тройных стыков. Нами были разработаны методики изготовления индивидуальных тройных стыков с наперед заданной кристаллогеометрией и исследования их движения *in situ*.

2. Ранее нами было обнаружено экспериментально, что тройной стык может перемещаться как по граничной, так и по стыковой кинетике. На стадии граничной кинетики (при высоких температурах) подвижность системы с тройным стыком определяется подвижностями границ его составляющих. На стадии стыковой кинетики (при низких температурах) подвижность системы определяется подвижностью стыка.

3. Учёные так и не могут пока получить ответ, являются ли свойства тройного стыка проявлением его внутреннего состояния или являются свойствами (комбинацией свойств) составляющих его границ. Чтобы понять, что свойства тройного стыка являются его собственными, мы остановимся на изучении явления гистерезиса подвижности.

Термодинамика Зернограничных Тройных Стыков

Хотя число зернограничных тройных стыков сравнимо с числом границ зерен, рост зерен обычно рассматривается как зернограничная проблема. Чтобы количественно оценить влияние зернограничных стыков на кинетику роста зерен, необходимо в уравнения термодинамики и кинетики (движения) границ зерен и зернограничных стыков подставить экспериментально измеренные значения подвижности и линейного натяжения (энергии) стыков. Был разработан метод определения линейного натяжения тройного стыка в медных поликристаллах, нанопроволоках и специально ориентированных трикристаллах. Зернограничное линейное натяжение определялось сравнением двугранного угла в основании плоской

и искривленной зернограничной канавки. Экспериментальная техника использует атомно-силовую микроскопию для получения топографии зернограничных и стыковых канавок. Построена диаграмма зависимости энергии тройного стыка от энергии образующих его границ. Показано, что в нанокристаллах энергия тройных стыков существенно влияет на движущую силу роста зерен, торможение роста зерен частицами второй фазы, равновесную концентрацию примесей и, что важно, вакансий [2-7].

Кинетика Зернограничных Тройных Стыков.

Недавно в современные модели тройных стыков была введена подвижность тройного стыка как дополнительный кинетический параметр, который успешно был измерен нами в экспериментах по изучению движения двумерных систем границ зёрен с тройным стыком [8]. Тройной стык, который условно выглядит как линия, характеризуется линейным натяжением по аналогии с дислокацией. Сила, действующая на тройной стык, аналогична силе Peierls для решеточных дислокаций. Когда нет внешней силы, действующей на тройной стык, мы предполагаем, что тройной стык занимает позицию локального минимума. Когда приложенная сила превышает максимальное значение силы собственного поля, тройной стык будет перемещаться над энергетическим максимумом в направлении движения. Движущая сила, необходимая для движения тройного стыка, есть разница между приложенной силой и силой торможения. Действие тормозящей силы направлено на изменение двугранного угла. По изменению двугранного угла можно определить тормозящую силу [8].

Как измерить подвижность тройного стыка?

Существуют два возможных способа измерения подвижности тройного стыка.

Подобно границам зерен надежные данные подвижности тройного стыка могут быть получены в ходе стационарного движения. Однако стационарное движение зернограничных систем с тройным стыком возможно только в очень узком классе геометрических конфигураций. Две из них показаны на Рис.1 и Рис.2. Такие зернограничные системы могут двигаться стационарно. В рамках двумерной модели одинаковых границ форма и скорость движущихся границ с тройным стыком может быть выражена аналитически. Анализ модельных зернограничных систем (Рис.1 и Рис.2) позволяет нам понять влияние подвижности тройного стыка на миграцию границ зерен.

Для конфигурации 1 характерно расположение одной из границ вдоль движения тройного стыка, как в процессе исчезновения маленького зерна в поликристалле (Рис. 1). Границы движутся к центру кривизны с постоянной горизонтальной скоростью, которая определяется из формы границ [9,10]

$$v_{ГЗ} = \frac{2\theta m_{ГЗ} \sigma}{a}, \quad (1)$$

где θ – половина двугранного угла в тройном стыке, σ зернограничное поверхностное натяжение; $m_{эз}$ – зернограничная подвижность; a – ширина исчезающего зерна.

С другой стороны, если поверхностные натяжения, действующие на тройной стык, не равны нулю, скорость тройного стыка определяется как

$$v_{ТС} = m_{ТС} (2\sigma \cos \theta - \sigma_3), \quad (2)$$

где σ_3 – зернограничное поверхностное натяжение третьей границы; $m_{ТС}$ – подвижность тройного стыка.

Так как границы и тройной стык движутся согласованно, то скорости можно приравнять

$$v_{ГЗ} = \frac{2\theta m_{ГЗ} \sigma}{a} = v_{ТС} = m_{ТС} (2\sigma \cos \theta - \sigma_3). \quad (3)$$

Из равенства получаем отношение подвижностей – параметр торможения Λ

$$\frac{2\theta}{2\cos\theta - \sigma_3/\sigma} = \frac{m_{TC}a}{m_{ГЗ}} = \Lambda \quad (4)$$

В конфигурации 2 границы расположены, как в зерне с числом соседей $n > 6$, причем одна из границ расположена вдоль движения тройного стыка (Рис. 2). Границы стремятся двигаться к центру кривизны с постоянной горизонтальной скоростью, которая определяется из формы границ [8-10]

$$v_{ГЗ} = -\frac{m_{ГЗ}\sigma}{x_0} \ln \sin\theta. \quad (5)$$

С учетом действия сил поверхностного натяжения скорость тройного стыка определяется как

$$v_{TC} = m_{TC}(2\sigma \cos\theta - \sigma_3). \quad (6)$$

Из равенства получаем параметр торможения Λ

$$\frac{\ln \sin\theta}{2\cos\theta - \sigma_3/\sigma} = \frac{m_{TC}x_0}{m_{ГЗ}} = \Lambda. \quad (7)$$

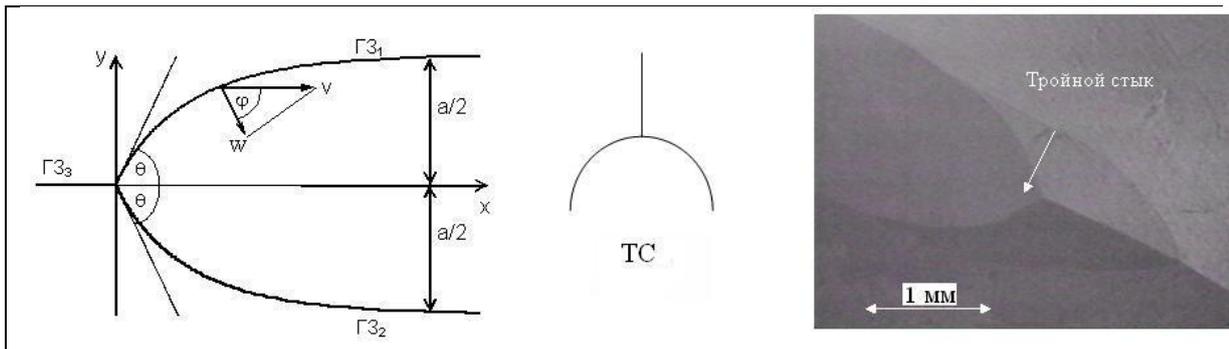


Рисунок 1 - Изображения тройного стыка (в конфигурации 1), характерного для зерна с числом соседей $n < 6$, схематическое и полученное с помощью оптического микроскопа

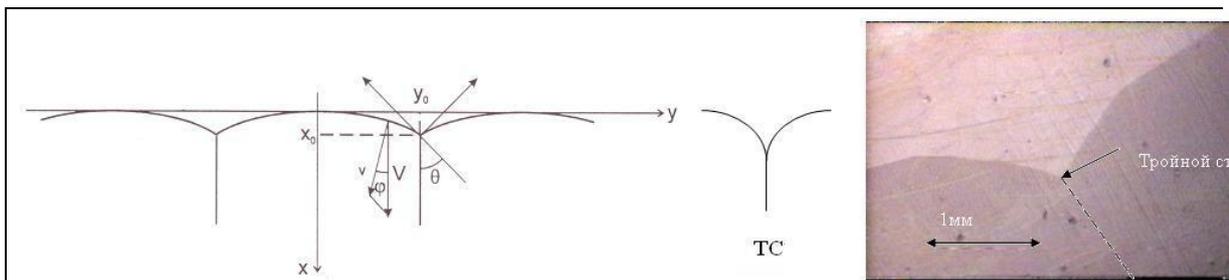


Рисунок 2 - Изображения тройного стыка (в конфигурации 2), характерного для зерна с числом соседей $n > 6$, схематическое и полученное с помощью оптического микроскопа

При малых Λ угол $\theta \rightarrow 0$, и скорость движения системы v определяется подвижностью стыка – стыковая кинетика. При больших Λ стык не тормозит миграцию, угол θ стремится к своему равновесному значению, и скорость движения системы v не зависит от подвижности тройного стыка (определяется лишь свойствами границ и движущей силой) – граничная кинетика. Существует температура (интервал температур), при которой происходит переход от стыковой кинетики движения системы к граничной.

Важно отметить, что есть и второй способ изучения подвижности тройного стыка, или, можно сказать более корректно, способ оценки влияния тройных стыков на зернограничное движение. Основная идея такого подхода состоит в том, что кинетика среднего размера зерна в ходе нормального роста зерен в первом случае будет определяться квадратным корнем от времени,

$$\left(V = \frac{da}{dt} \sim \frac{1}{a}, a \sim \sqrt{t} \right)$$

во втором случае, когда движение контролируется подвижностью тройного стыка, – средний размер зерна будет пропорционален времени отжига

$$\left(V \cong \frac{da}{dt} \sim c, a \sim t \right).$$

Именно такие экспериментальные данные, относящиеся к такого типа измерениям, были получены в ходе изучения роста зерен в тонких (1000 Å) пленках серебра [11,12]. Линейная зависимость среднего размера зерна от времени наблюдалась для всех исследованных температур. Очень важно отметить, что линейный закон роста зерен переходит в параболический на более поздних стадиях процесса. Тем не менее мы хотим подчеркнуть, что, как и в случае с границами зерен, надежные экспериментальные данные, относящиеся к движению тройного стыка и взаимодействию между тройным стыком и границами зерен, могут быть получены только первым способом.

Для того, чтобы изучать движение тройного стыка, мы должны не только фиксировать смещение, но также углы в вершине полупетли. Следовательно, должен быть разработан метод, который бы дал возможность наблюдать и записывать движение зернограничной системы с тройным стыком. Эксперименты с Zn трикристаллами проводились в высокотемпературной камере для исследования зернограничного движения при высоких температурах под оптическим микроскопом в поляризованном свете с непрерывной фиксацией положения и формы границы. Эксперименты проводились в температурном интервале 300 С° – 410 С°. Образцы трикристаллов Zn с тройным стыком выращивались методом направленной кристаллизации в графитовых тиглях в атмосфере чистого аргона.

В зависимости от того, что определяет подвижность системы, тройной стык или границы зерен, мы использовали форму приведенной подвижности:

$$A_{ГЗ} \equiv \frac{v \cdot a}{2\theta} = m_{ГЗ} \sigma = m_{ГЗ} e^{-\frac{H_{ГЗ}}{kT}} \quad (8)$$

$$A_{ТС} \equiv \frac{v \cdot a}{2 \cos \theta - \sigma_3 / \sigma} = m_{ТС} \sigma a = A_0^{ТС} e^{-\frac{H_{ТС}}{kT}} \quad (9)$$

Предложенные и реализованные методики определения подвижности тройных стыков позволили определить подвижность, ее температурную и ориентационную зависимости для зернограничных тройных стыков в специально выращенных трикристаллах алюминия и цинка, влияние типа и разориентации образующих стык границ. Определенные экспериментально энергии активации движения зернограничных стыков, как правило, значительно превышают энергии активации движения границ зерен. Установлено, при низких температурах отжига рост зерен будет происходить по стыковому режиму, а при достаточно высоких – по зернограничному.

Таблица 1 - Кристаллографические и кинетические параметры исследованных тройных стыков

N	Тип тройных стыков	Ось и углы разориентации границ ГЗ ₁ , ГЗ ₂ , ГЗ ₃	T исследования, °C	2θ	λ	H, эВ	Кинетика
1	Тс ГЗ ₃ ГЗ ₁ ГЗ ₂	$[10\bar{1}0]$ 23° 25° 48°	340÷380	85÷90	3÷4	1.5	стыковая
2	Тс ГЗ ₃ ГЗ ₁ ГЗ ₂	$[10\bar{1}0]$ 15° 18° 33°	370÷405	60÷96	0.1÷200	2 2.2	граничная стыковая
3	Тс ГЗ ₃ ГЗ ₁ ГЗ ₂	$[11\bar{2}0]$ 30° 30° 60°	390÷410	86÷117	0.2÷8	2 3.4	граничная стыковая
4	Тр ГЗ ₁ ГЗ ₂ ГЗ ₃	ГЗ ₁ , ГЗ ₂ , ГЗ ₃ большеугловые границы общего типа	350÷385	121÷135	0.4 ÷ 1.2	1.5	стыковая

Экспериментальные результаты исследования движения индивидуальных тройных стыков разной конфигурации с разной кристаллографией границ зёрен представлены в Таблице 1. Тройные стыки в конфигурации 2 оказывают большее тормозящее влияние, чем стыки в конфигурации 1 [9].

Исследование **совместного движения трёх тройных стыков** разной конфигурации и разной кристаллогеометрии, движущихся в одном направлении (исчезающие прямолинейные границы параллельны друг другу и являются общими для соседних стыков) продвинуло наше понимание о роли тройных стыков в ходе роста зёрен. [13].

Таблица 2 - Параметры границ, составляющих тройные стыки

Условный номер границы	Ось разориентации	Угол разориентации, град.	Тип границы
1	$[0\bar{4}31]$	13	Малоугловая
2	$[\bar{4}311]$	12	Малоугловая
3	$[2\bar{5}41]$	10	Малоугловая
4	$[4\bar{6}31]$	51	Большеугловая
5	$[\bar{5}9\bar{7}1]$	37	Большеугловая
6	$[3\bar{4}1\bar{4}]$	67	Большеугловая
7	$[7\bar{1}66]$	13	Малоугловая

Таблица 3 - Углы в вершине тройных стыков

Температура отжига, °С	Величина двугранного угла (град.) в вершине стыка		
	ТС1 (*)	ТС2 (■)	ТС3 (●)
340	52	78	90
350	90	90	96
360	90	90	100
370	90	100	104
380	100	110	106
390	104	110	108
400	108	120	108

Наши данные представляют собой коллективное стационарное движение трёх тройных стыков, так как выполняются условия стационарности: зависимость смещения каждого стыка от времени линейная и значения двугранных углов в вершине тройных стыков остаются неизменными в ходе изотермического отжига. На Рис.4 температурные зависимости скорости тройных стыков. В Таблице 2 представлены данные об осях и углах разориентации границ зёрен в исследованных тройных стыках. В Таблице 3 представлены данные значений двугранных углов в вершинах исследованных тройных стыков при изотермических отжигах. Рассчитанные по значениям углов параметры торможения Λ для стыков растут с повышением температуры Рис.5. Для стыка ТС1 - Λ не превышает значения 1. Это означает, что стык перемещается по стыковой кинетике. Для стыка ТС2 – значения Λ меняются в интервале 2÷66. Что указывает на существование возможного перехода от стыковой кинетики к граничной [13]. Значения Λ для стыка ТС3 лежат в интервале 4÷10, стык ТС3 также не меняет стыковую кинетику движения в исследуемом интервале температур. Возможно, что при относительно низких температурах движение зернограничной системы с тройными стыками определяется подвижностью тройных стыков, в то время как при повышенных температурах зернограничная подвижность контролирует движение стыка ТС2.

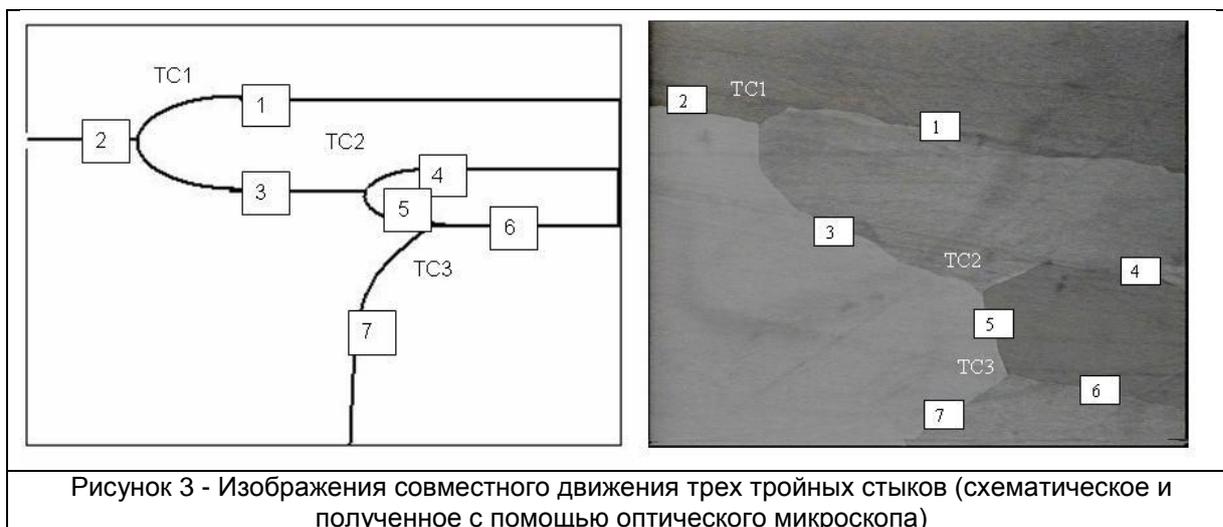


Рисунок 3 - Изображения совместного движения трех тройных стыков (схематическое и полученное с помощью оптического микроскопа)

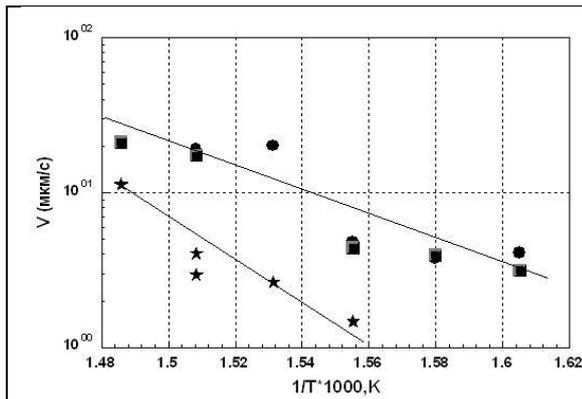


Рисунок 4 - Температурная зависимость скорости тройных стыков.
(*) - TC1, (■)-TC2, (●) – TC3

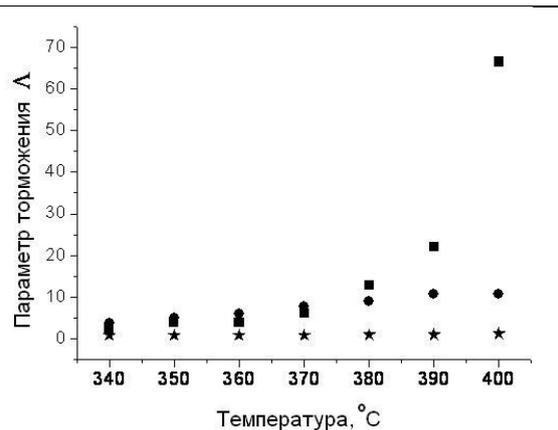


Рисунок 5 - Температурная зависимость параметра торможения тройных стыков.
(*) - TC1, (■)-TC2, (●) – TC3

Мы наблюдали стационарное движение тройных стыков. Показано, что тройные стыки перемещаясь совместно проявляют свою индивидуальность и характеризуются собственными параметрами торможения. Самое сильное торможение оказывает на совместное движение тройной стык TC1 с малоугловыми границами.

Проанализируем, по каким законам перемещаются тройные стыки в поликристаллах.

В работе [14] анализируются результаты, полученные на двумерных фольгах алюминия в ходе in-situ отжига одновременно с дифракционным анализом. Показано, что существует ярко выраженная неоднородность в движении тройных стыков как в пространстве, так и во времени. Авторы показали, что только 20% тройных стыков демонстрируют стационарное движение.

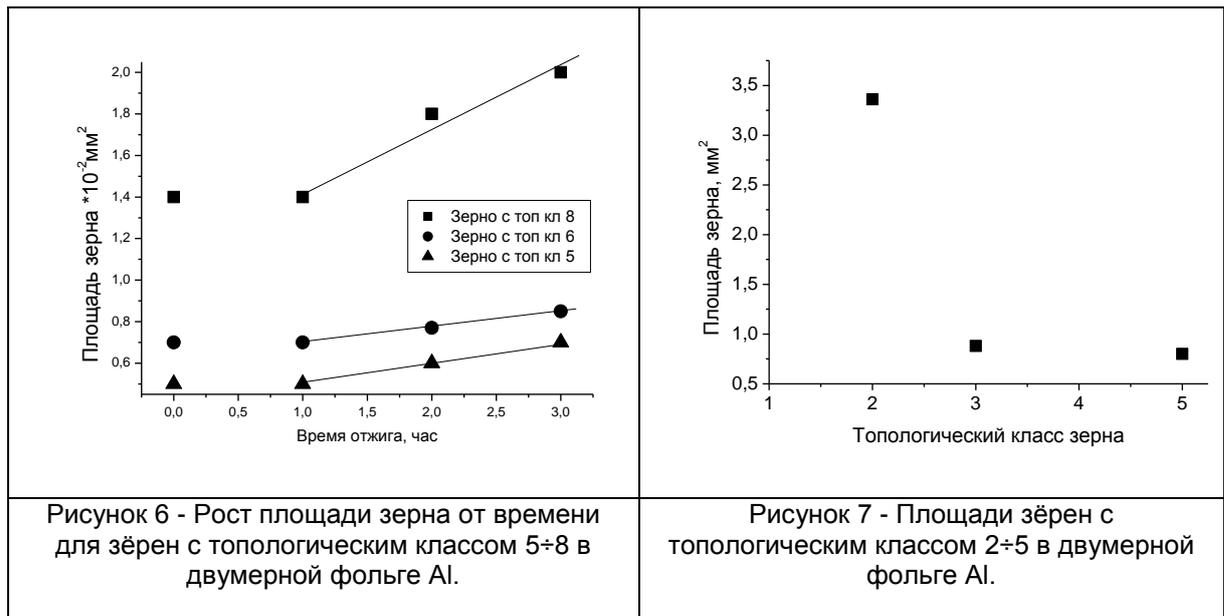
В работе [15] показано с помощью компьютерного моделирования, что стационарное состояние никогда не достигается в процессе эволюции поликристаллических микроструктур в результате изменения размеров зерен и топологических перестроек в ходе роста зёрен. Предсказано с использованием численных расчетов как угол в тройном стыке изменяется со временем и как это отражается на подвижности тройного стыка.

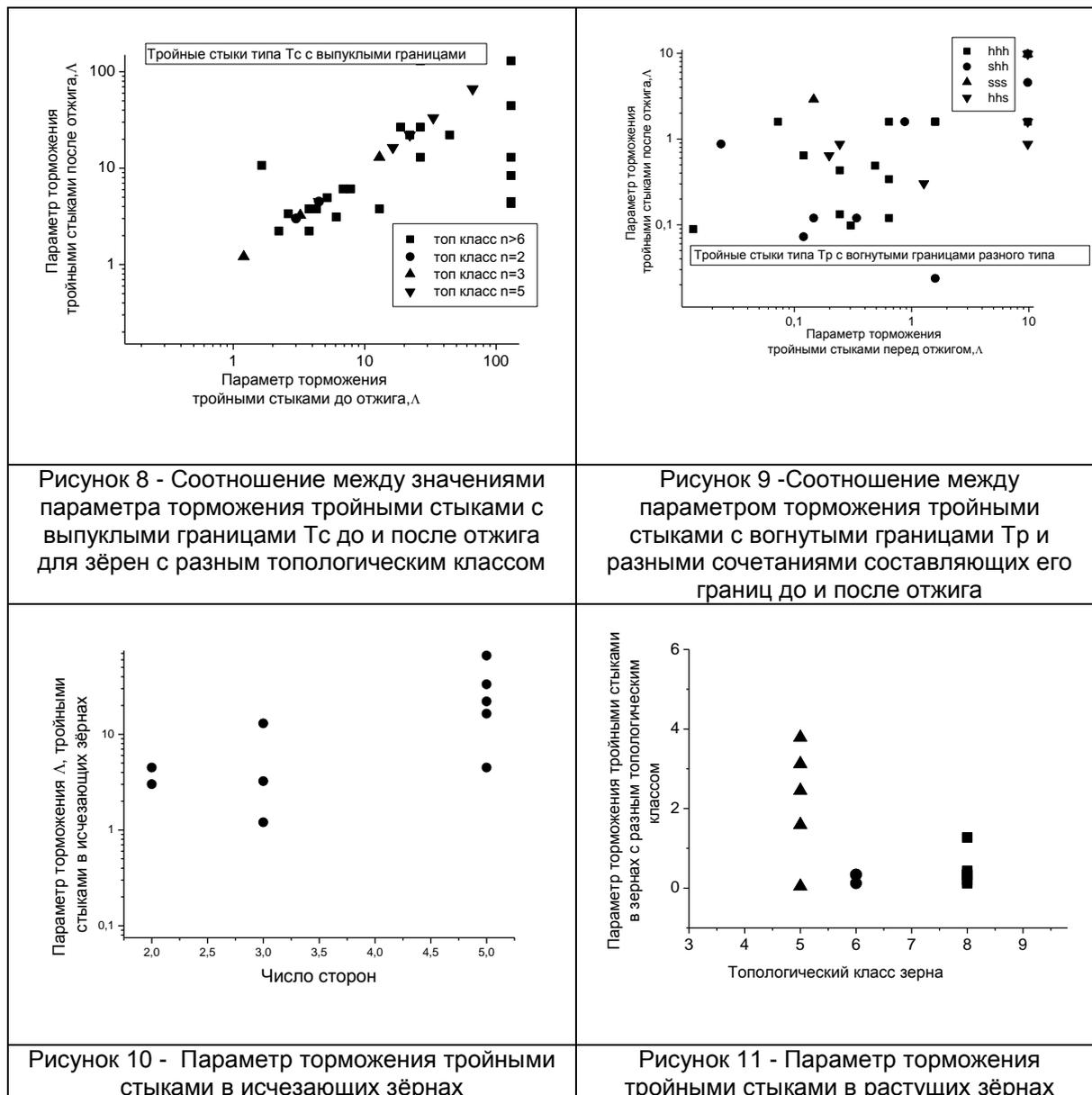
В работе [14] мы изучали двумерную, так называемую, паркетную структуру, алюминиевой фольги из чистого Al с 0.001вес% Mg. Mg необходим для стабилизации микроструктуры и сохранения паркетной зернограницной структуры. Для создания паркетной структуры 2 мм образцы прокатывались при комнатной температуре до толщины 0.07 мм, затем образцы отжигались в течение 20 минут при 560 °C. Экспериментальная методика In-situ отжиговых экспериментов в сканирующем электронном микроскопе и анализ результатов подробно описаны в работе [14]. После индексирования большой области образца ($\sim 10 \text{ мкм}^2$) образец нагревался до $500 \pm 20^\circ\text{C}$ и отжигался в течение 60 мин. Выбранная область ($\sim 1 \text{ мкм}^2$) кристаллографически расшифровывалась в течение каждых 10 мин при температуре образца в печи. Область, которая анализировалась перед нагревом, анализировалась вновь после нагрева. In-situ отжиг и одновременный EBSD анализ даёт нам уникальную возможность оценить характеристики границ зёрен и тройных стыков в ходе изотермического отжига.

Так как микроструктура представляет собой сетку связанных между собой границ тройными стыками, то имеются как границы с выпуклыми, так и с вогнутыми границами. Их количество одинаково, поскольку для одного зерна граница является выпуклой, а для другого вогнутой. Тройной стык будет перемещаться в сторону стыка, который меньше тормозит. В процессе движения возможны топологические перестройки, маленькие зёрна исчезают, и изменяется форма и границы (следовательно, и их подвижность) в тройных стыках. Поэтому стационарное движение тройных стыков возможно лишь в областях, где нет топологических перестроек. Мы

следили за ростом зёрен с топологическим классом 3÷8, для которых в течение изотермического отжига не наблюдалось топологических перестроек. На Рис.6 приведен рост площади зерна от времени для зёрен с разным топологическим классом в двумерной фольге Al. В течение 1 часа мы наблюдаем инкубационный период, зерно не растёт. При дальнейшем увеличении длительности изотермического отжига площадь зерна растёт со временем линейно. В работе [16] были впервые приведены экспериментальные результаты, подтверждающие теоретические предсказания [17] о существовании инкубационного периода, предшествующего заметному росту зёрен при изотермическом отжиге. В теоретической работе [17] авторы обсуждают влияние образования сопровождающих рост зёрен вакансий на кинетику процесса роста зёрен в тонких плёнках с малым размером зерна. Показано, что влияние вакансий намного важнее любых других тормозящих рост зёрен факторов. Сделаны предположения о том, что на первой стадии рост зёрен тормозится образованием вакансий, а затем образование вакансий вызывает рост зёрен. Перед ростом наблюдается инкубационный период, где скорость роста мала. Величина инкубационного периода зависит от начального размера зерна. Авторы [17] приводят зависимость времени инкубационного периода от начального размера зерна и формулу времени в физических параметрах. Последняя формула даёт возможность оценить стабильность микроструктуры. Величина инкубационного периода пропорциональна квадрату вакансионной ёмкости границ зёрен. Границы общего типа обладают большей вакансионной ёмкостью, по сравнению с особыми и малоугловыми границами. Поэтому есть основание ожидать, что системы с границами общего типа будут более стабильными, при условии, что повышенная подвижность не перевешивает этот эффект. Теоретическая модель [17] основана на предположении, что изменение избытка свободного объёма границ зёрен в ходе роста зёрен происходит за счёт объёмной диффузии вакансий, испускаемых в объём движущимися границами зёрен. Другой путь изменения свободного объёма – это сами границы зёрен. По ним вакансии перемещаются на поверхность плёнки и происходит уменьшение свободного объёма.

На Рис.6 представлена зависимость площади зерна от времени отжига. Скорость роста площади зёрен с топологическим классом зерна для $n=8$ $V=6 \cdot 10^{-13}$ м²/сек, для $n=6$ $V=1.75 \cdot 10^{-13}$ м²/сек, для $n=5$ $V=1.85 \cdot 10^{-13}$ м²/сек. На Рис.7 зависимость площади от номера топологического класса зерна исчезающих зёрен: для $n=5$ $V=1.1 \cdot 10^{-10}$ м²/сек, для $n=3$ $V=1.33 \cdot 10^{-10}$ м²/сек, для $n=2$ $V=4.7 \cdot 10^{-10}$ м²/сек.





Скорости уменьшения площади зёрен с низким топологическим классом на три порядка выше, чем скорости роста зёрен с высоким топологическим классом. Площади исчезающих зёрен для топологического класса $n=2$ составляли $S_2= 3.36 \text{ мм}^2$, $n=3$ - $S_3=0.88 \text{ мм}^2$, $n=5$ - $S_5= 0.88 \text{ мм}^2$. Представлены параметры торможения тройных стыков до и после отжига в зависимости от принадлежности к зёрнам с разным топологическим классом Рис.8. Большинство точек ложатся на прямую, что означает, что они мало изменились в процессе отжига. Отклонение от линейного соотношения наблюдаются лишь для тройных стыков у зёрен с числом сторон больше 6 вне зависимости от того, из каких границ они составлены. Если стыки Тс не меняют своей конфигурации, то их параметр торможения меняется незначительно вне зависимости от того, какие границы его составляют. Есть единичные стыки, у которых параметр торможения меняется на порядок. Представлены параметры торможения тройных стыков в зависимости от того из каких границ они составлены Рис.9 (h - высокоугловая граница, s - малоугловая граница) для тройных стыков с вогнутыми границами, которые соответствуют зёрнам с числом сторон больше 6. Видно, что параметры торможения сильно меняются в процессе отжига вне зависимости от составляющих его границ. Поведение же тройных стыков Тр до отжига и после отжига не коррелирует между собой и не зависит от типа границ его составляющих.

На Рис.9 точки отклоняются от линейной зависимости. Параметр торможения меняется в процессе изотермического отжига. Это означает, что меняется угол в вершине тройного стыка. Изменение угла может быть связано с изменением энергии границы, а следовательно её структуры. Изменение структуры может идти как диффузионным, так и бездиффузионным путём в зависимости от кристаллографических параметров границ. Диффузионное изменение структуры характерно для большеугловых границ общего типа. Бездиффузионное изменение как правило связано с незначительным перемещением атомов на короткие расстояния и поэтому должно проходить быстрее. Мы исследовали эволюцию углов в тройных стыках и показали, что происходят большие отклонения от стационарности. Мы утверждаем, что классическое представление о стационарном движении тройного стыка и о его конечной подвижности может быть применено только качественно.

На Рис.10 и Рис.11 представлены значения параметров торможения для стыков исчезающих и растущих зёрен. Тройные стыки в маленьких зёрнах тормозят движение на порядок меньше, чем тройные стыки с $n > 5$.

Естественно, возникает вопрос, если нет топологических перестроек, значит нестационарность вызвана нестационарным движением границ или тройных стыков. Стационарность в таком смысле, что в пределах оптического разрешения искривленная часть границы не изменяет своей геометрической формы, а смещение каждой точки искривленной части границы в направлении нормали в этой точке пропорционально времени хотя и наблюдается в ряде случаев, все же является скорее исключением, чем правилом. Предполагается, что нестационарность движения тройного стыка вызывается сменой механизма миграции: стыковая кинетика движения, меняется на граничную из-за изменения подвижности в процессе анизотропного термического расширения кристаллической решётки. Известен механизм релаксации напряжений на движущихся границах зёрен при изотермических отжигах за счёт фасетирования границ. Релаксация напряжений в тройных стыках может вызывать смену механизма движения за счёт изменения структуры границы, и, как следствие, подвижности тройного стыка. Стыковая кинетика движения тройного стыка может измениться на граничную.

Мы изучали экспериментально движение индивидуальных тройных стыков, которые были специально изготовлены в форме вершин с двух сторон замкнутой вытянутой петли, чтобы наблюдать движение одинаковых тройных стыков, но в противоположных направлениях. Первая полупетля завершалась тройными стыками с двумя боковыми особыми границами наклона $[11\bar{2}0]$ и углом разориентации 86° .

Кинетика тройных стыков этой полупетли, перемещающихся в противоположных направлениях, разная. Один из тройных стыков демонстрирует переход движения от стыковой кинетики к граничной при повышении температуры изотермического отжига. Об этом свидетельствуют различия в значениях энтальпии активации: для двух кинетик. При граничной кинетике стык движется безактивационно, так как движение контролируется движением особых границ наклона [18]. Рис.12. Другой перемещается только по стыковой кинетике. Вторая полупетля образована двумя случайными большеугловыми границами. В качестве третьей границы в обоих случаях была малоугловая граница. Кинетика тройных стыков такой полупетли, перемещающихся в противоположных направлениях, не отличается. Рис.13.

В качестве материала исследования был выбран цинк, как сильно анизотропный материал. Напряжения, возникающие в трикристаллах из-за разности коэффициентов термического расширения в цинке в разных зёрнах, на одних границах могут увеличиваться, на других уменьшаться [19], их можно снизить или снять за счет движения тройных стыков. Объяснение релаксации напряжений предлагает модель делокализации ядер дислокаций, которая описывает релаксацию зернограничных дислокаций как непрерывное «растекание» деформации [20], ядро дислокации как бы «размазывается». «Размазывание» будет идти до тех пор, пока не установится стационарное состояние при определенном размере ядра дислокации. В результате

энергия дислокации уменьшается, а энергия границы растёт. Рост энергии границы означает изменение её структуры, и как следствие, подвижности. В гексагональных поликристаллах, где существует разница в коэффициентах термического расширения в направлении a и c -осей, вокруг границ зерен и тройных стыков концентрируются напряжения и деформация. Максимальная разница в деформации e_{\max} пропорциональна разнице коэффициентов термического расширения (Δa_{\max}) умноженной на разницу в температуре (ΔT).

$$e_{\max} = \Delta a_{\max} \Delta T \quad (11)$$

В монокристалле Zn коэффициент термического расширения в любом направлении в базисной плоскости a_a , в ортогональном направлении a_c . Коэффициент термического расширения a_ω под углом ω к оси c в плоскости перпендикулярной к базисной дается выражением

$$a_\omega = a_c \cos^2 \omega + a_a \sin^2 \omega = a_a + (a_c - a_a) \cos^2 \omega, \quad (12)$$

где $a_c = 64 \cdot 10^{-6}$ град $^{-1}$ и $a_a = 13 \cdot 10^{-6}$ град $^{-1}$ - коэффициенты термического расширения вдоль осей c и a в кристаллографической решетке Zn при $T=300K$.

В самом общем случае, когда оси c в обоих зернах не лежат в плоскости границы зерен, а составляют с ней углы β и γ , эллипсы, описывающие коэффициент термического расширения обоих зерен, имеют различные размеры в плоскости границы зерна. Минимальный размер оси эллипса a_a , а максимальный размер может меняться в пределах между a_a и a_c . Величина максимальных коэффициентов термического расширения в плоскости границы для двух зерен получается из следующих выражений:

$$a_{\max}(1) = a_c \cos^2 \beta + a_a \sin^2 \beta = a_a + (a_c - a_a) \cos^2 \beta \quad (13)$$

$$a_{\max}(2) = a_c \cos^2 \gamma + a_a \sin^2 \gamma = a_a + (a_c - a_a) \cos^2 \gamma \quad (14)$$

Разница коэффициентов термического расширения под любым углом ω к направлению $a_{\max}(2)$ составляет

$$|\Delta a| = (a_c - a_a) - [a_c \cos^2 \beta \cos^2 \omega - a_a \cos^2 \gamma \cos^2 (\omega + \theta)], \quad (15)$$

где θ острый угол между c -осями. В результате дифференцирования получаем, что $|\Delta a|_{\max}$ имеет место, когда

$$\frac{\sin 2\omega^*}{\sin 2(\omega^* + \theta)} = \frac{\cos^2 \gamma}{\cos^2 \beta} \quad (16)$$

При движении стыка вправо мы наблюдаем переход от стыковой кинетики к граничной, при движении стыка влево, мы наблюдаем движение только по стыковой кинетике Рис.12. Мы предполагаем, что релаксация напряжений при движении вправо завершилась во время движения тройного стыка, при движении влево релаксация на прошла. Причину смена механизма мы видим в изменении кинетики движения тройного стыка из-за разности коэффициентов термического расширения в цинке. В тройном стыке со случайными границами деформация от термического расширения незаметна и нет нестационарного движения Рис.13. Это означает, что в ходе эксперимента релаксация прошла только для одного стыка. На стыках со случайными границами релаксация проходит быстро и не вызывает смены кинетики движения.

Анизотропия термического расширения может быть причиной нестационарного движения границ зерен и тройных стыков.

Степень влияния анизотропии термического расширения определяется кристаллографией границ и тройных стыков. В тройном стыке с особыми границами ориентация соответствует максимальной деформации от термического расширения. Наблюдается нестационарное движение и смена механизма движения.

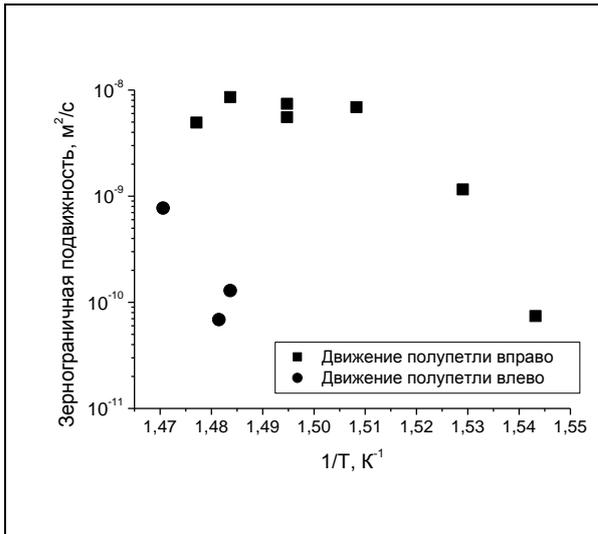


Рисунок 12 - Температурная зависимость подвижностей тройных стыков с особыми границами наклона. Наблюдается смена механизма движения

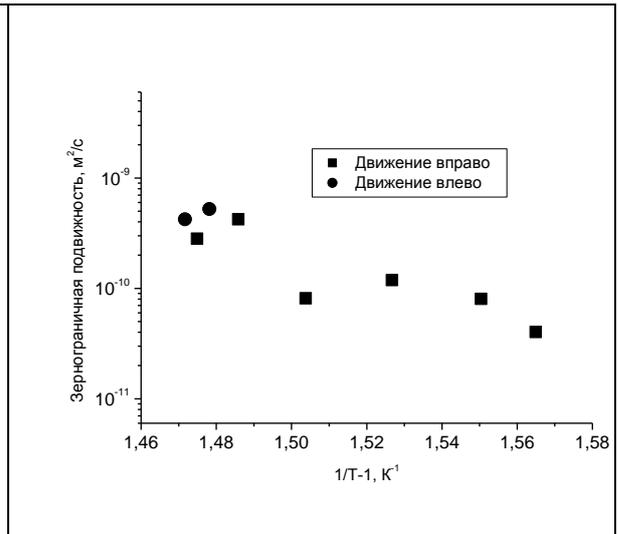
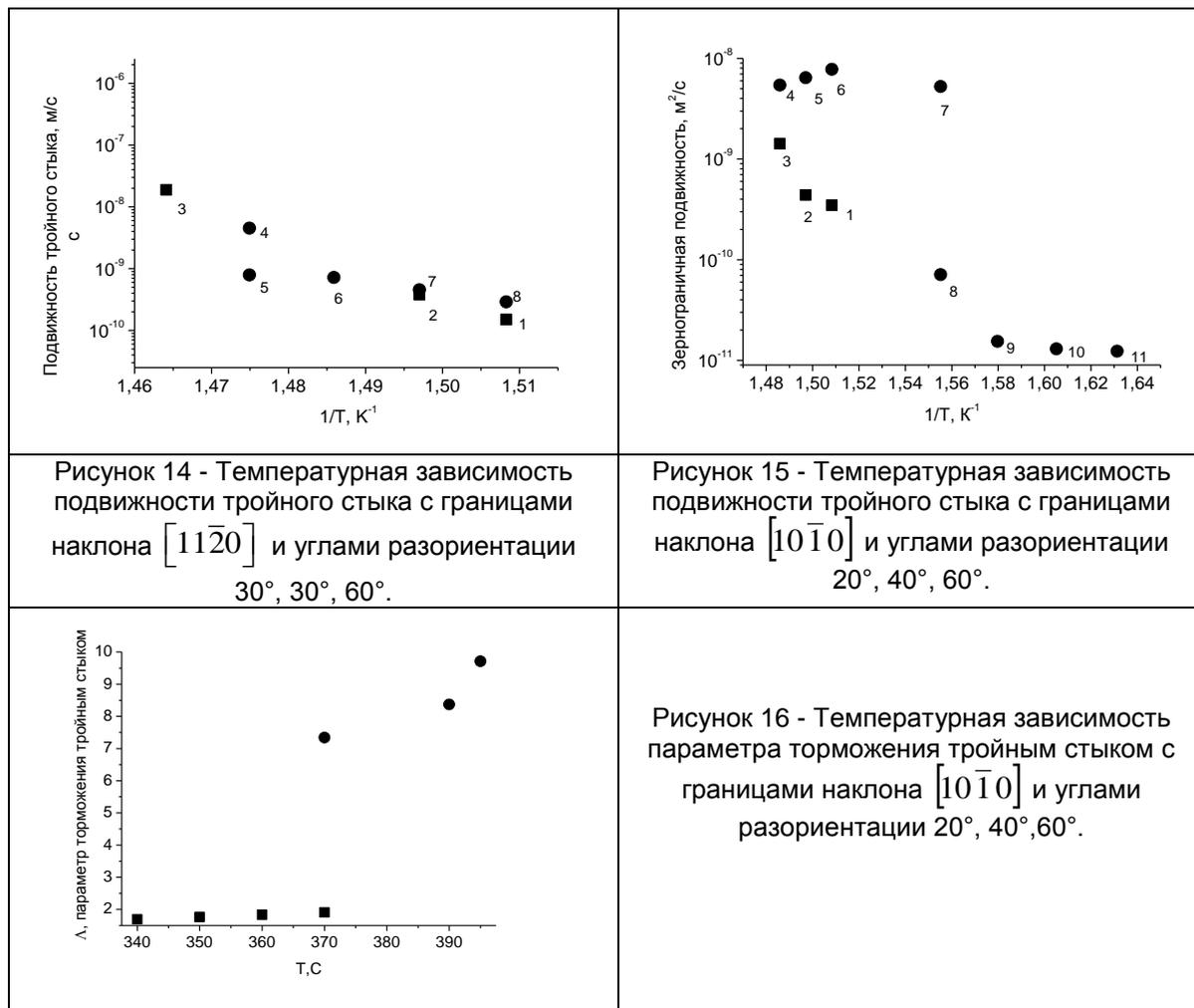


Рисунок 13 - Температурная зависимость подвижностей тройных стыков со случайными границами. Не наблюдается смена механизма движения

Известно, что имеет место *гистерезис зернограничной подвижности* [21,22] Температурная зависимость подвижностей тройных стыков с особыми границами наклона, на Рис.10 выглядит как гистерезис зернограничной подвижности, исследованный нами ранее на индивидуальных границах наклона. А есть ли гистерезис подвижности при движении тройного стыка? Если существует гистерезис стыковой подвижности, то это означает, что стыковая подвижность является собственным свойством тройного стыка.

Гистерезис как правило наблюдается при фазовых превращениях, в том числе при фазовых превращениях на границах зёрен [23]. Так как тройной стык образуется тремя границами, то естественно ожидать появление гистерезиса подвижности при движении тройных стыков.

Работа выполнена на индивидуальных специально изготовленных тройных стыках, исследование проводилось по описанной выше методике [8,9,10]. Выбор кристаллографических характеристик стыков обусловлен тем, что мы хотели изучить движение стыков по стыковой кинетике, а также претерпевающих переход от стыковой кинетики к граничной с повышением температуры. Исследованные стыки образованы границами наклона $[11\bar{2}0]$ и $[10\bar{1}0]$ с углами разориентации, указанными в Таблице 4. Для сравнения изготовлены стыки, образованные границами наклона $[10\bar{1}0]$, в которых третья достраиваемая граница малоугловая. Тройной стык прямолинеен и направлен перпендикулярно плоскости рисунка. Вдали от тройного стыка все три границы плоские, параллельны между собой и также перпендикулярны плоскости рисунка. При этом задача становится квазидвумерной.



На Рис. 14 представлена температурная зависимость подвижности этого тройного стыка с границами наклона $[11\bar{2}0]$ и углами разориентации боковых границ 30° , а достраиваемой третьей границы 60° . Точки 1-3 (■) соответствуют значениям подвижности, полученной в ходе изотермического отжига по схеме ступенчатого нагрева, а точки 4-8 (●) получены по схеме ступенчатого охлаждения. В пределах ошибки измерения точки ложатся на линейную зависимость. Энтальпия активации 6.4 эВ (Таблица 4).

Таблица 4 - Характеристики исследованных тройных стыков

Ось разориентации границ зёрен	Углы разориентации границ зёрен, °	Параметры достраиваемой границы	Температурный интервал исследования, С	Параметр торможения (Λ) тройным стыком	Энтальпия активации движения тройного стыка, Нст, эВ	Ширина среднего зерна, мкм
$[11\bar{2}0]$	30, 30, 60	$[11\bar{2}0]_{60^\circ}$	380-410	0.01÷0.2	6.4	400
$[10\bar{1}0]$	38, 43, 5	$[10\bar{1}0]_{5^\circ}$	380÷406	0.5÷5	9.8	115
$[10\bar{1}0]$	25, 23, 48	$[10\bar{1}0]_{48^\circ}$	380÷405	1.6÷2	3.2	200
$[10\bar{1}0]$	20, 40, 60	$[10\bar{1}0]_{60^\circ}$	340÷ 395	1÷2 7÷10	5.0	50

На Рис. 15 приведена температурная зависимость подвижности тройного стыка с границами наклона $[10\bar{1}0]$ и углами разориентации боковых границ 20° и 40° , а достраиваемой третьей границы 60° . Точки 1-3 (■) соответствуют значениям подвижности, полученной в ходе изотермического отжига по схеме ступенчатого нагрева, а точки 4-11 (●) получены по схеме ступенчатого охлаждения. Значения подвижности, полученные при нагреве и охлаждении, отличаются на два порядка. На Рис.16 представлена температурная зависимость параметра торможения тройным стыком Λ для этого стыка. Точки (■) соответствуют значениям параметра при стыковой кинетике, а точки (●) – значениям параметра при граничной кинетике. Получены по схеме ступенчатого охлаждения. При температуре 370°C наблюдается резкий скачок параметра торможения.

Естественно, встаёт вопрос, почему при движении тройного стыка наблюдается гистерезис зернограничной подвижности при движении по граничной кинетике и не наблюдается гистерезис стыковой подвижности при движении по стыковой кинетике. В работах [21,22] экспериментально обнаружено, что зависимость зернограничной подвижности от обратной температуры отжига нелинейная, и не совпадает при нагреве и охлаждении. На индивидуальных специально изготовленных границах наклона $[11\bar{2}0]$ с фасеткой экспериментально наблюдался гистерезис на температурной зависимости зернограничной подвижности, который авторы соотносят с зернограничным фазовым переходом «фасетирования – дефасетирования». Причиной гистерезиса зернограничной подвижности на границах наклона $[10\bar{1}0]$ считается проявление структурного фазового перехода и зернограничного фазового перехода огрубления. Прямых доказательств причины гистерезиса не приводится.

Нами для изучения гистерезиса на тройных стыках были выбраны границы, на которых не наблюдалось в оптический микроскоп зернограничных фазовых превращений фасетирования-дефасетирования или огрубления рёбер между участками границ. Однако известно, что макрофасетки размером (0,01...1,0 мм) могут быть видимы в световой микроскоп, микрофасетки размером несколько десятков ангстрем можно увидеть с помощью электронного или полевого ионного микроскопа. Атомный размер отдельных фасеток, уступов, соединяет плоские протяжённые участки границы, лежащие в параллельных плоскостях. Можно предположить, если при граничной кинетике гистерезис всё-таки наблюдается, это может вызвано зернограничным фазовым переходом фасетирования- дефасетирования с участием фасеток, невидимых в оптический микроскоп. Обсуждать отсутствие гистерезиса при стыковой кинетике нет возможности, так как нет достоверных знаний о структуре тройного стыка. Известно лишь, что энергия тройного стыка может быть как положительной, так и отрицательной. Если тройной стык имеет разупорядоченную структуру, то по аналогии с границами зёрен, энергия его должна быть положительной, если упорядоченную, то очень низкой.

В заключение можно определенно утверждать, что гистерезис подвижности при движении системы границ с тройным стыком по стыковой кинетике не наблюдается. Наблюдается гистерезис подвижности при движении системы границ с тройным стыком по граничной кинетике. Делается предположение, что гистерезис вызван фазовым переходом фасетирования-дефасетирования с участием фасеток, невидимых в оптический микроскоп.

Выводы.

1. Кинетические свойства одиночных тройных стыков зависят от типа границ наклона его составляющих, $[11\bar{2}0]$ или $[10\bar{1}0]$. Разница в подвижности при стыковой кинетике для границ наклона $[11\bar{2}0]$ или $[10\bar{1}0]$ может составлять три порядка, а разница в значении параметра торможения - два порядка. Это означает, что тройные стыки с большеугловыми границами системы $[11\bar{2}0]$ менее подвижны, чем стыки системы $[10\bar{1}0]$.

2. При коллективном движении связанных между собой тройных стыков сохраняется их индивидуальность.

3. В двумерных поликристаллах наблюдается нестационарность роста зёрен, которая выражается в отклонении со временем от линейности среднего размера зерна, а также изменении в течении отжига критерия торможения тройными стыками.

Нестационарность движения индивидуального тройного стыка возможно связана с изменением механизма движения тройного стыка из-за изменения в структуре в ходе отжига. Стыковая кинетика меняется на граничную.

4. При низких температурах не наблюдается гистерезис стыковой подвижности. Это объясняется тем, что движение лимитируется достройкой нарастающей границы, на которой формируется структура, соответствующая равновесному состоянию при данной температуре.

При высоких температурах наблюдается движение по граничной кинетике. Движение определяется свойствами границ. Это означает, что возможны фазовые переходы на границах тройного стыка и гистерезис подвижности.

Работа выполнена в рамках госзаказа.

ЛИТЕРАТУРА

1. Preface to the viewpoint set: Triple lines, Scripta Materialia, 62, 2010, pp. 887–888.
2. А. В. Галина, В.Е. Фрадков, Л. С. Швиндлерман, Поверхность, 1,1988, 100.
- 3 Zhao, B., Verhasselt, J., Shvindlerman, L. S., Gottstein, G., Measurement of grain boundary triple line energy in copper, Acta Mater, 2010, 58, 5646-5653.
4. Zhao, B., Gottstein, G., Shvindlerman, L. S., Triple junction effects in solids, Acta Mater 2011, 59, 3510-3518.
5. Gottstein, G., Shvindlerman, L. S., Zhao, B., Thermodynamics and kinetics of grain boundary triple junctions in metals - recent developments, Scripta Mater 2010, 62, 914-917.
6. Zhao, B., Ziemons, A., Shvindlerman L. S., Gottstein, G., Surface topography and energy of grain boundary triple junctions in copper tricrystals, Acta Mater 2012, 60, 811-818.
7. B. Zhao, L. Shvindlerman, G. Gottstein, On the orientation dependence of grain boundary triple line energy in Cu, Internat. J.Mater. Research 105, 12, 2014, pp.1151-1158.
8. Czubako U., Sursaeva V.G., Gottstein G., Shvindlerman L. S., Influence of Triple Junctions on Grain Boundary Motion. Acta Metall. 46, 1998, pp.5863.
9. Сурсаева В.Г., Л.С.Швиндлерман, Г.Готтштайн. Особенности движения тройных стыков различной конфигурации. Известия РАН, серия физическая, Том 71, N12, 2007, стр. 1735-1740.
10. Сурсаева В.Г., Л.С.Швиндлерман, Г.Готтштайн. Стационарное движение тройных стыков и их влияние на рост зёрен. Журнал функциональных материалов N6, 2007, стр. 216-221.
11. G. Gottstein, L. S. Shvindlerman, Scripta Mater, 1998, pp. 1489
12. Czubako U., Sursaeva V.G., Gottstein G., Shvindlerman L. S. Acta Metall. 46, 1998 5863,
13. В. Г Сурсаева. Совместное стационарное движение тройных стыков в цинке Деформация и разрушение материалов 2009, N 9, стр12-178.
14. Piazzolo, V. G. Sursaeva, D. J. Prior. The influence of triple junction on the grain boundary migration during normal grain growth: New evidence from in-situ experiments using columnar Al foil. Z Metallknd 96, 2005, 10, pp. 1152-1157.
15. Quan Zhao, Wei Jiang, David J. Srolovitz, Weizhu Bao. Triple junction drag effects during topological changes in the evolution of polycrystalline microstructures. Acta Materialia 128, 2017, pp. 345-350.
16. Сурсаева В. Г. Особенности роста зёрен в плёнках серебра. Известия РАН серия физическая, 2015, том 79, № 9, с. 1276–1280.
17. Estrin, Y., Gottstein, G. E. Rabkin and Shvindlerman, L. S. Grain growth in thin metallic films. Acta mater. 2001. V.49.p. 673.
18. Ч.В.Копецкий, В.Г.Сурсаева, Л.С.Швиндлерман, Безактивационное движение границ зёрен в цинке, ФТТ, 1979,21, стр.401-405.

19. Evans A.G.// Acta metal, 1978. V.26. P.1845.
20. Новиков В.Ю. Перевезенцев В.Н.// Поверхность. Физика, химия, механика, 1986. Т.12. С.121.
- 21 Сурсаева В. Г. Гистерезис зернограничной подвижности границ наклона [1010] в цинке. Деформация и разрушение материалов. 2020. № 4. С. 2–7.
22. Сурсаева В. Г. Горнакова. Гистерезис зернограничной подвижности при зернограничных фазовых переходах. Деформация и разрушение материалов. 2020. № 5. С. 2-6.
23. Страумал Б.Б. Фазовые переходы на границах зёрен. Наука. Москва. 2003. 326 стр.

Глава 8 ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ И КИНЕТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОСОБЫХ ГРАНИЦ ЗЁРЕН И ИХ ВЛИЯНИЕ НА РОСТ ЗЁРЕН

Сурсаева В.Г.

Институт физики твёрдого тела РАН, Черноголовка, Россия
sursaeva@issp.ac.ru

Введение.

К термодинамическим свойствам мы относим фазовые переходы на границах зёрен и связанного с ними явления гистерезиса зернограничной подвижности. К кинетическим свойствам – подвижность границ зёрен. Если границы выделяются среди остальных границ по своим свойствам, а именно, проявляют высокую подвижность, склонность к фазовым зернограничным переходам и явлению гистерезиса, принято называть их особыми. Как правило такие свойства отражают особенности структуры границы. Если наложить друг на друга две кристаллические решётки соседних зёрен, развёрнутых на некоторый угол вокруг выбранной кристаллографической оси, общей для двух зёрен, то совпадающие атомы образуют сверхрешётку, которую принято характеризовать величиной, обратной числу совпадающих узлов Σ . При развороте вокруг разных осей кристаллической решётки, параметры сверхрешётки будут отличаться, как и число совпадающих узлов. Поэтому и структура границ будет зависеть от оси разворота зёрен. Однако кроме оси разворота, есть второй важный параметр разворота решёток – угол разворота. В сверхрешётке граница может как залегать вдоль плотноупакованных плоскостей этой сверхрешётки, так и отклоняться от них. Это третий важный параметр. В таком случае упорядочение границы сохраняется, но изменяется степень упорядоченности, например, меняется размер периодичности структурных зернограничных элементов. Перечисленные параметры влияют на термодинамические и кинетические свойства, которые экспериментально исследуются и анализируются в представленной главе.

Наиболее исследуемый вид особых границ – границы наклона, для которых ось разворота зёрен лежит в плоскости границы. Такие границы можно характеризовать углом разворота вокруг оси и плоскостью залегания границы. Число совпадающих атомов сильно зависит от этих параметров.

Чем больше число совпадающих атомов в плоскости границы, тем более упорядоченная её структура. Такой является двойниковая граница. Но зернограничная энергия такой границы настолько низкая, что системе не выгодно изменять её положение для снижения энергии. Поэтому для изучения кинетических свойств мы должны выбрать подвижную границу с упорядоченной структурой, чтобы получать значения подвижности в разумное время до образования канавки термического травления, которая является тормозом для движения границы. Такую границу можно найти, изменяя угол разориентации границы вокруг выбранной заранее оси и изменяя положение плоскости залегания границы. Изучение влияние оси разориентации, угла разориентации и плоскости залегания границы на кинетические и термодинамические свойства границ наклона в цинке является целью представленного исследования.

В наших ранних работах [1,2] были получены немонотонные зависимости подвижности и энтальпии активации от угла разориентации для индивидуальных границ наклона $[11\bar{2}0]$ и $[10\bar{1}0]$ используя для изучения движения «метод уголка» [1,2]. Особым границам на ориентационных зависимостях зернограничной подвижности отвечали максимумы, а на ориентационных зависимостях энтальпии активации – минимумы. Положения экстремумов на зависимостях достаточно хорошо коррелируют с числом совпадающих узлов на границе. Так для границ наклона $[11\bar{2}0]$ и $[10\bar{1}0]$ положения экстремумов находятся вблизи углов разориентации 30° , 56° и вблизи интервала $83\div 90^\circ$ [1,2]. Именно на границах с такой разориентацией мы будем изучать проявление особых свойств.

Методика.

В качестве материала исследования был выбран цинк как модельный металл. Относительно низкая температура плавления позволяла наблюдать движение границы *in situ* в оптический микроскоп. Для отжигов использовалась сконструированная нами миниатюрная маломощная безинерционная печь сопротивления. Вторым преимуществом цинка как выбранного в качестве материала исследования является то, что он анизотропный материал. Поэтому наблюдения велись в поляризованном свете оптического микроскопа непрерывно. Ещё одно преимущество - легко определять кристаллогеометрию бикристаллов по следам скольжения дислокаций и следам сколов по базисным плоскостям в жидком азоте. Видны полосы скольжения дислокаций по базисным плоскостям, поэтому легко определять плоскость залегания границы, то есть геометрическое положение участков границы по отношению к базисным плоскостям. Плоские бикристаллы размером 10×100 мкм и толщиной 1 мкм, нормаль к поверхности которых совпадает с направлением $[11\bar{2}0]$ и $[10\bar{1}0]$ в обоих зёрнах бикристалла, были получены из цинка чистотой 99.999 wt.% с помощью модифицированного метода Бриджмена. Границы зёрен росли параллельно и в конце концов с помощью разработанных приёмов закруглялись в полупетлю, как показано на Рис. 1. Изучались смещения и форма вершины полупетли. По зависимостям смещения от времени определялась скорость. Подвижность определялась как скорость, делённая на движущую силу. Для изучения движения границ такая геометрия удобна тем, что движущая сила, определяемая кривизной закруглённой части полупетли, не зависит от длительности отжига, а определяется только шириной внутреннего исчезающего зерна. Миграция границ в форме полупетли предполагает, что существуют плоские участки границ и искривлённая часть границы в виде полуокружности или дуги окружности. Однако, реальная форма искривлённой части границы состоит из плоских и искривлённых сегментов. Типичный пример зернограницной полупетли с фасетированной движущейся вершиной представлен на Рис.1.

Изотермические отжики проводили в высокотемпературной приставке к оптическому микроскопу в температурном интервале $300 \div 419$ С, наблюдали *in situ* за смещением и формой используя в оптическом микроскопе поляризованный свет. Температура во время эксперимента поддерживалась с точностью ± 0.5 С, температуру изотермических отжигов последовательно поднимали на 5 или 10 С, а затем ступенчато снижали. Каждый изотермический отжиг продолжался $60 \div 300$ сек. За это время не успевают вырасти канавка термического травления. Температура в высокотемпературной приставке к микроскопу стабилизировалась в течение нескольких секунд, так как сконструированная нами нагревательная ячейка для наблюдения процесса миграции под микроскопом *in-situ* была маломощная (меньше 50ватт) и безинерционная. Скорость увеличения температуры составляла 8 °/сек, а охлаждения 4 °/сек. Форма границы и смещение фиксировались непрерывно с помощью видеокамеры. Методика изготовления и исследования границ в форме полупетли подробно описана в [3]. Границы в бикристаллах представляли собой границы наклона $[11\bar{2}0]$ с углом разориентации 30° , 56° и 85° и границы наклона $[10\bar{1}0]$ с углом разориентации 30° .

С помощью описанной выше методики изучено движение границ в ходе изотермических отжигов, фасетирование и его влияние на движение границ, гистерезис зернограницной подвижности, которые тесно связаны между собой и оказывают влияние друг на друга. Надёжные данные о подвижности границ могут быть получены в ходе стационарного движения. Однако стационарное движение возможно только в очень узком классе геометрических конфигураций, приведенном на Рис.1. Такая зернограницная система может двигаться стационарно. Подвижность границ зёрен в форме полупетли рассчитывалась исходя из экспериментально измеренных значений ее скорости движения в соответствии с формулами [1]:

$$A_{ГЗ} \equiv \frac{V \cdot a}{2\theta} = m_{ГЗ} \sigma_{ГЗ} = A_{0ГЗ} \exp\left(-\frac{H_{ГЗ}}{kT}\right) \quad (1)$$

где $A_{ГЗ}$ – приведенные подвижности границ зерен, $H_{ГЗ}$ – энтальпии активации, угол в вершине полупетли θ , a – ширина среднего зерна, V – экспериментально измеренная скорость движения, σ – зернограничная энергия.

Явление зернограничного фасетирования тесно связано с существованием особой зернограничной энергии фасетки. Если такая энергия меньше, чем энергия искривлённой границы зерна, появляется вероятность образования фасетки. Образование фасеток на движущейся границе определяется как равновесными (энергетическими факторами), так и неравновесными (кинетическими) факторами. В явлении фасетирования образование равновесных фасеток определяется зависимостью поверхностной энергии от ориентации, в то время как образование неравновесных фасеток определяется анизотропией скорости роста кристаллов. Кинетические факторы способствуют зернограничному фасетированию так же, как и чисто энергетические факторы. Поэтому существует большое многообразие метастабильных фасетированных зернограничных состояний, которые наблюдаются на опыте и которые, не будучи устойчивыми в абсолютном смысле этого слова, могут существовать довольно продолжительное, а иногда практически бесконечно. Фасетирование нами рассматривается как зернограничный фазовый переход, поэтому явление гистерезиса зернограничной подвижности можно связать с фасетированием, или структурным фазовым переходом. Если исчезновение или появление фасеток мы можем зафиксировать с помощью нашей методики, то наличие структурного фазового перехода мы можем только предполагать.

Экспериментальные результаты по влиянию оси разориентации на зернограничное движение особых границ наклона $[10\bar{1}0]$ и $[11\bar{2}0]$.

Для сравнения были изготовлены две границы отличающиеся только осью разориентации, угол разориентации мало отличается: граница наклона $[10\bar{1}0]$ с углом разориентации 30° и граница наклона $[11\bar{2}0]$ с углом разориентации 35° . Ширина зерна в обоих бикристаллах была 400 мкм. Базисная плоскость в среднем зерне в обоих бикристаллах была параллельна неподвижным участкам границы. На Рис.1 приведено фото фасетированной границы наклона $[10\bar{1}0]$ с углом разориентации 30° и двумя зернограничными рёбрами. При низких температурах движущаяся часть границы полупетли фасетирована в обоих бикристаллах. При нагревании фасетки исчезают. Температурная зависимость относительной длины фасетки для границы, показанной на Рис.1 представлена на Рис. 2. Температуру исчезновения фасетки принято считать температурой фазового перехода фасетирования. Для границы $[10\bar{1}0]$ температура фазового перехода составляет 400С (0,97 Тпл). Для границы $[11\bar{2}0]$ - 380С (0.94Тпл). На Рис.3 и Рис.4 представлены зернограничные подвижности для этих границ. Для изотермических отжигов применялась схема ступенчатого нагрева на $5 \div 10$ С и схема ступенчатого охлаждения на $5 \div 10$ С. На Рис.2 и Рис.3 зависимости, полученные по схеме ступенчатого нагрева и охлаждения не совпадают. Такое несовпадение принято называть гистерезисом. На Рис.4 зависимости, полученные по схеме ступенчатого нагрева и охлаждения, совпадают. Исходя из наблюдений за формой границы, и в том и другом случае фазовый переход фасетирования имеет место, однако гистерезис наблюдался лишь для границы $[10\bar{1}0]$. Точки 1-6 (Рис.3) соответствуют значениям подвижности, полученной при изотермических отжигах по схеме ступенчатого нагрева. Наблюдается резкое увеличение подвижности при отжигах 1-6. Эффективная энтальпия активации составляет 4 эВ. Физически необоснованное высокое значение энтальпии активации свидетельствует, что кроме движения границы в ходе изотермических отжигов идёт перестройка структуры границы. Если ступенчатый нагрев сменить ступенчатым охлаждением, видно, что линия зернограничной подвижности идёт значительно выше, чем при ступенчатом нагреве. При отжигах 7-19

значения подвижности практически не меняются. Энтальпия активации практически равна нулю. Имеет место безактивационное движение [4]. Затем наблюдается резкое снижение подвижности при отжигах 19-29 на два порядка.

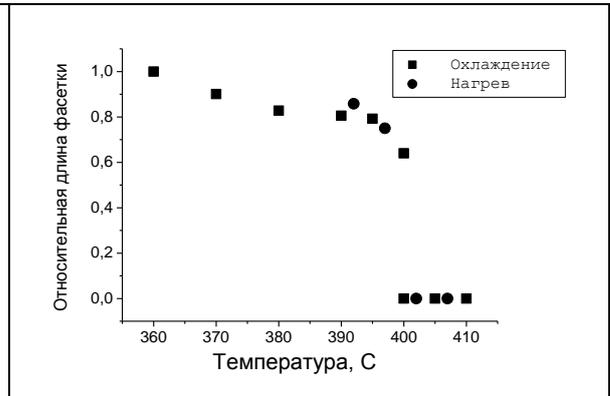
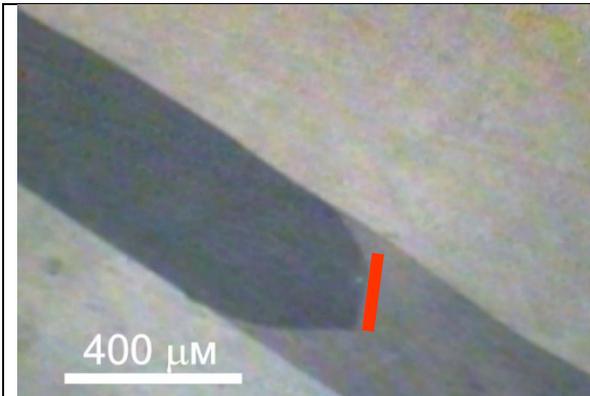


Рисунок 1 - Видеокадр полупетли с границей наклона $[10\bar{1}0]$ [5]. Фасетка обозначена линией.

Рисунок 2 - Температурная зависимость относительной длины фасетки на [5], представленной на рис.1.

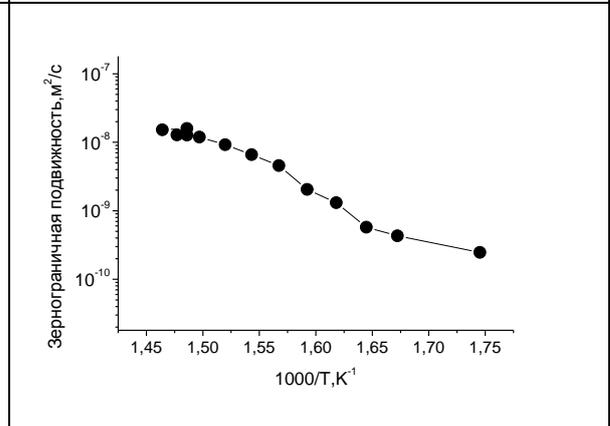
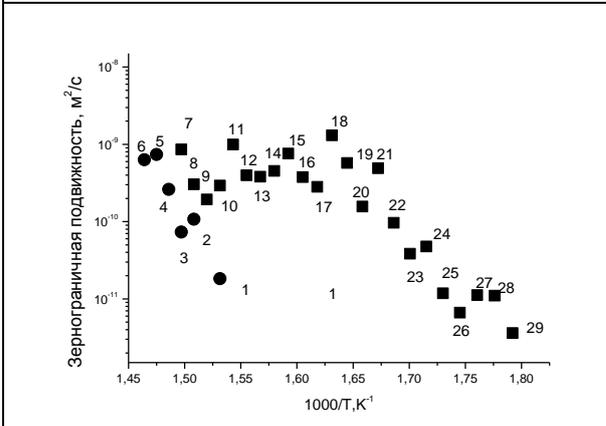


Рисунок 3 - Температурная зависимость подвижности границы наклона $[10\bar{1}0]$ [5]

Рисунок 4 - Температурная зависимость подвижности границы наклона $[11\bar{2}0]$

Эффективная энтальпия активации также составляет 4 эВ. Мы наблюдаем второй фазовый переход, не связанный с фасетированием. Температура зернограничного фазового перехода составляет 300С, что соответствует 0.82Тпл. Гистерезис по температуре 80С Гистерезис по подвижности 2 порядка. Физически необоснованное высокое значение энтальпии активации свидетельствует, что кроме движения границы в ходе изотермических отжигов идёт перестройка структуры границы из упорядоченной в неупорядоченную. Заметим, что линии зернограничной подвижности, полученные по схеме ступенчатого нагрева и охлаждения идут параллельно со смещением по температуре на 80 градусов. Температура зернограничного фазового перехода фасетирования составляет 395С, что соответствует 0.96 Тпл. Гистерезис по температуре - 10С. Гистерезис по подвижности - 2 порядка. Гистерезис по Т для длины фасетки - 5С Гистерезис по длине фасетки составляет 0.14 первоначальной длины фасетки. Рис.2.

Выводы по влиянию оси разориентации на зернограничное движение особых границ наклона $[10\bar{1}0]$ и $[11\bar{2}0]$.

1. Температурные зависимости подвижности отличаются. Для границы наклона $[10\bar{1}0]$ изменение зернограничной подвижности составляет три порядка, в то же время

для границы наклона $[11\bar{2}0]$ изменение зернограничной подвижности составляет два порядка в том же температурном интервале. Что говорит о влиянии оси разориентации на кинетические свойства границ.

2. Термодинамические свойства отличаются. Фасетирование наблюдается для обеих осей разориентации.. Гистерезис подвижности на границе $[10\bar{1}0]$ скорее всего не связан с фазовым переходом фасетирования. Предполагаем, что это структурный фазовый переход, но доказательств нет.

Экспериментальные результаты по влиянию ориентации границы на зернограничное движение особых границ наклона $[10\bar{1}0]$ и $[11\bar{2}0]$.

Первая группа бикристаллов. Границы в бикристаллах представляли собой границы наклона $[11\bar{2}0]$ с углом разориентации 85° , однако положение базисных плоскостей по отношению к прямолинейным участкам полупетли было разным и составляло: 0° and 30° , соответственно. На движущейся границе при низких температурах наблюдалась лишь одна фасетка. Рис.5 и Рис.6. На Рис.7 и Рис.8 показана температурная зависимость длины фасетки. На Рис.7 длина фасетки на границе (Рис.5) сокращается до нуля. На Рис.8 длина фасетки относительно ширины зерна практически не меняется во всём исследуемом температурном интервале. Мы рассматриваем стационарное движение зернограничной полупетли при условиях, которые характерны для системы с границей наклона $[11\bar{2}0]$. Схемы рассматриваемых фасетированных границ представлены на Рис.11 и Рис.12, соответственно. Они близки к экспериментально наблюдаемой в эксперименте форме полупетли. (Рис.5 и Рис.6).[6]

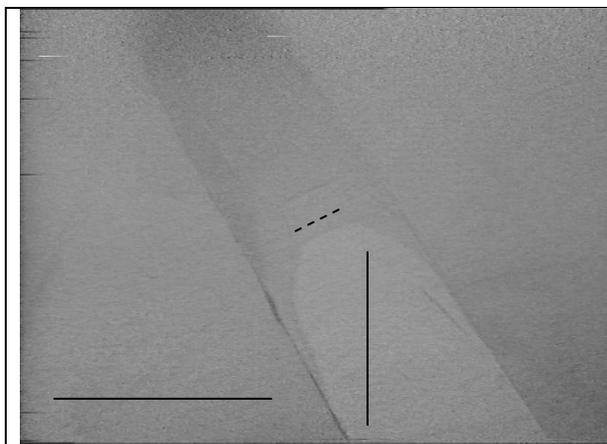


Рисунок 5 - Фото границы наклона $[11\bar{2}0]$ с углом разориентации 85° и базисной плоскостью под углом 30° к прямолинейному участку границы внутреннего зерна
Линиями показано расположение базисных плоскостей и пунктирной линией показано расположение фасетки [6]

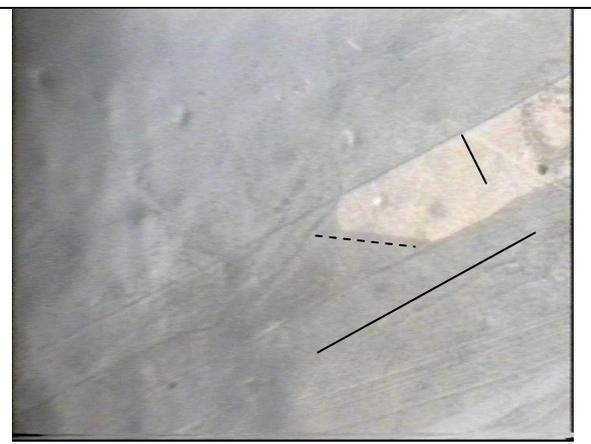


Рисунок 6 - Фото границы наклона $[11\bar{2}0]$ с углом разориентации 85° и базисной плоскостью под углом 0° к прямолинейному участку границы внешнего зерна [6]
Линиями показано расположение базисных плоскостей и пунктирной линией показано расположение фасетки.

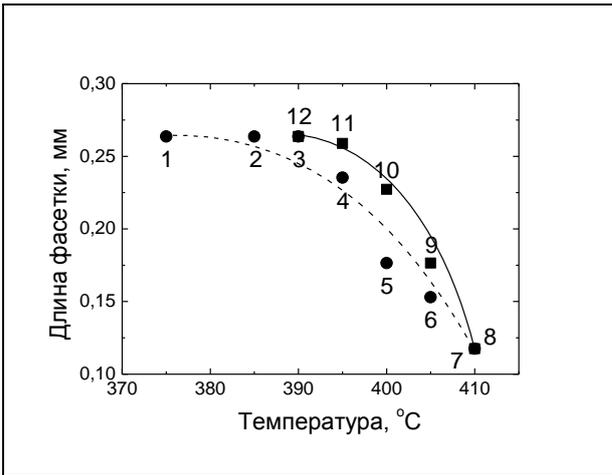


Рисунок 7 - Температурная зависимость длины фасетки для границы, представленной на Рис.5.

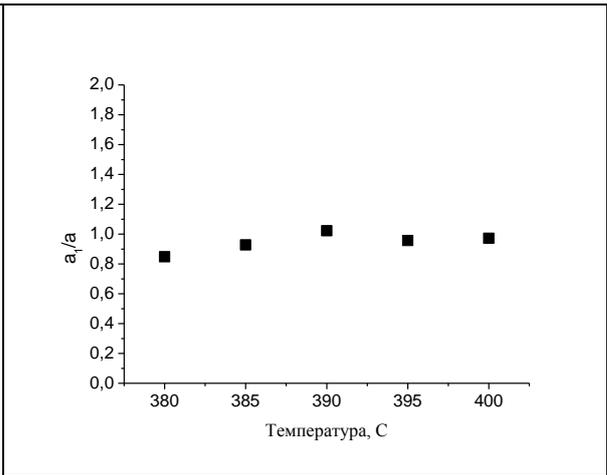


Рисунок 8 - Температурная зависимость относительной длины фасетки для границы, представленной на Рис.6. [5]

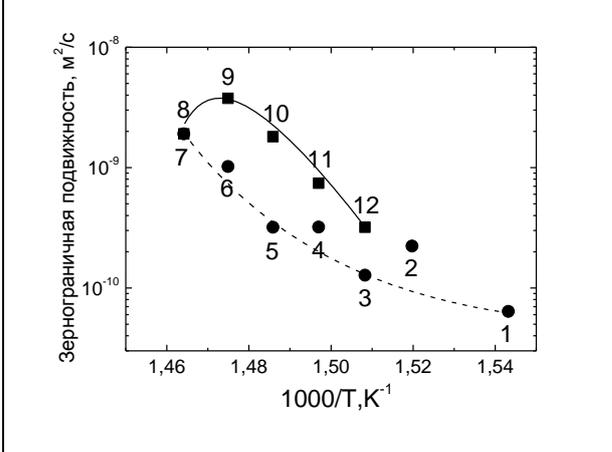


Рисунок 9 - Температурная зависимость подвижности границы наклона для границы, представленной на Ри.5.

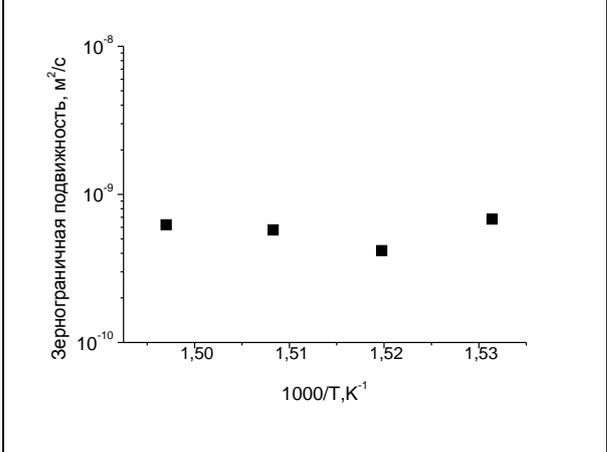


Рисунок 10 - Температурная зависимость подвижности границы наклона для границы, представленной на Рис.6. [5]

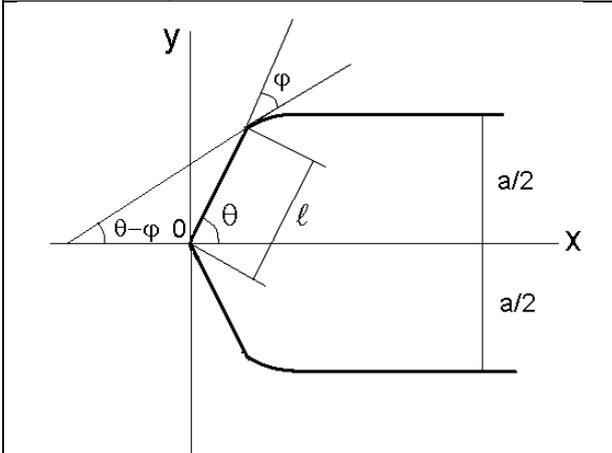


Рисунок 11 - Схема для границы, представленной на Рис.5

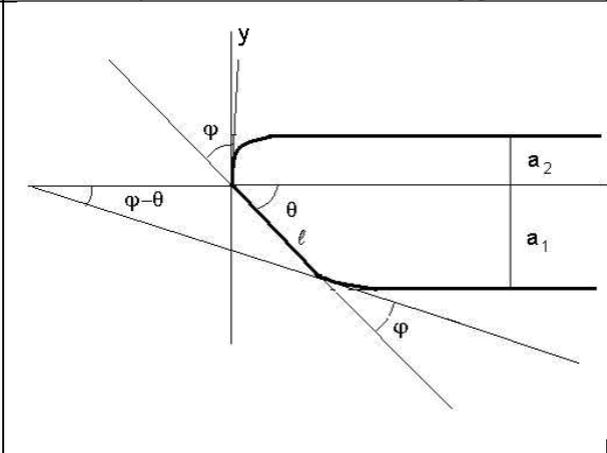


Рисунок 12 - Схема для границы, представленной на Рис.6

Для частично фасетированной границы с единичной фасеткой соответствующие уравнения движения и граничные условия выглядят таким образом (уравнения 2-9). [5] Для границы на Рис.5 в формулах используется значение a – ширина полупетли, а для границы на Рис.6 в формулах используется значение a_1 – часть ширины полупетли, поскольку она несимметричная.

$$y'' = -\frac{V}{\gamma_b m_b} y' (1 + y'^2) \quad (2)$$

$$(a) y'(l \cos \theta) = \tan(\theta - \varphi)$$

$$(b) y(\infty) = a_1$$

$$(c) y(l \cos \theta) = l \sin \theta;$$

Форма движущегося криволинейного сегмента полупетли без фасетки описывается решением уравнения (2):

$$y(x) = a_1 \arccos \left[\exp \left(-\frac{\theta}{a_1} x + \ln(\sin \theta) \right) \right] - \frac{a_1}{\theta} \left(\frac{\pi}{2} - \theta \right); \quad (3)$$

$$V = \frac{\theta m_b \gamma_b}{a_1}$$

где, m_b, γ_b - зернограничная подвижность и поверхностное натяжение, соответственно.

Так как плоскость фасетки задана углом θ , форма искривлённого сегмента движущейся полупетли с фасеткой описывается следующим уравнением:

$$y = a_1 - \frac{m_b \gamma_b}{V} \frac{\pi}{2} + \frac{m_b \gamma_b}{V} \arccos \left[\sin(\theta - \varphi) \exp \left(\frac{V}{m_b \gamma_b} (l \cos \theta - x) \right) \right] \quad (4)$$

Скорость движущейся полупетли может быть определена из граничного условия (c) $y(l \cos \theta) = l \sin \theta$,:

$$V = \frac{m_b \gamma_b (\theta - \varphi)}{a_1 - l \sin \theta} \quad (5)$$

С другой стороны, в процессе стационарного движения плоская фасетка движется с той же самой скоростью, что и искривлённый сегмент граничной полупетли. Скорость фасетки можно написать так

$$V = m_f \gamma_f \kappa \quad (6)$$

где m_f, γ_f - подвижность и поверхностное натяжение фасетки.

Из условия равновесия сил поверхностного натяжения в точке сопряжения искривлённого сегмента и фасетки поверхностное натяжение фасетки выглядит таким образом γ_f :

$$\gamma_f = \gamma_b \cos \varphi \quad (7)$$

Кривизна фасетки может быть определена из приближения средневзвешенной кривизны. Средневзвешенная кривизна определяется как уменьшение полной свободной поверхностной энергии в ходе бесконечно малого смещения фасетки, делённой на объём, заматаемый движущейся фасеткой. Бесконечно малое смещение фасетки меняет поверхностную энергию системы на $\gamma_b \sin \varphi \sin \theta \cdot \delta \cdot dn$, где dn - нормальное смещение фасетки, δ - толщина образца, объём, заматаемый движущейся фасеткой, $-l \cdot \delta \cdot dn$. В этом случае скорость фасетки выражается следующим выражением:

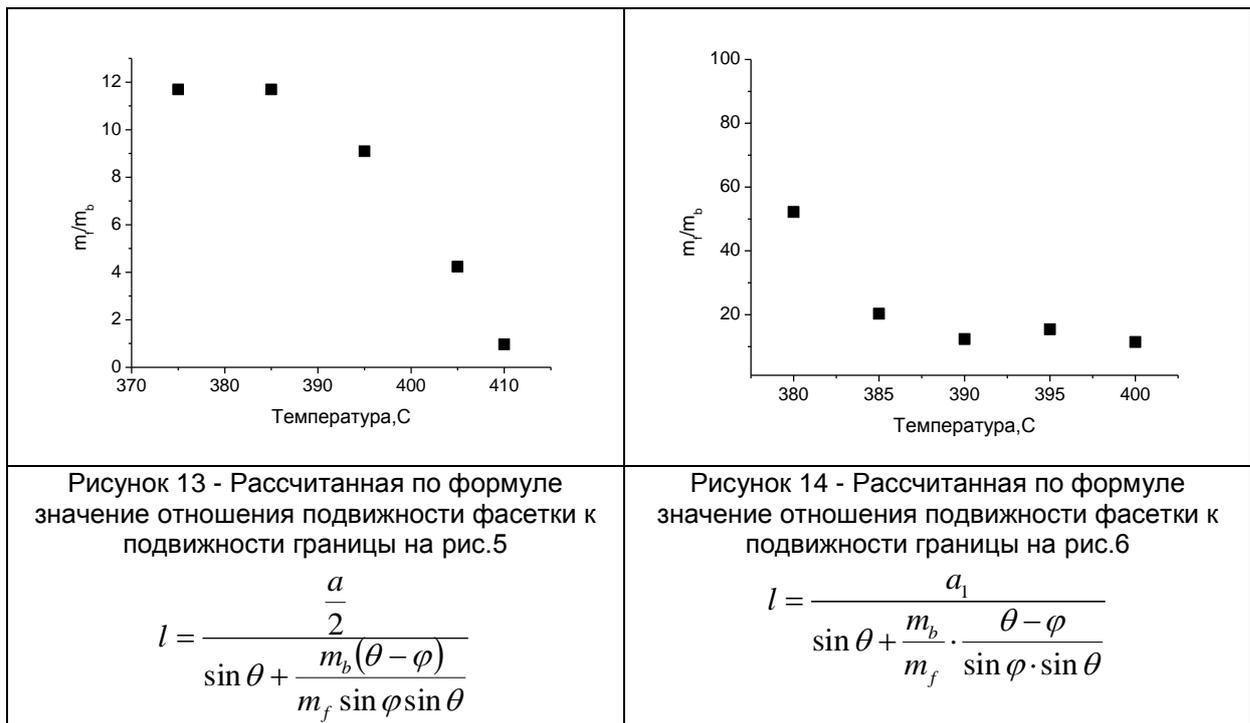
$$V = \frac{m_f \gamma_b \sin \varphi \sin \theta}{l} \quad (8)$$

Из уравнений (5) и (8) получаем соотношение между длиной фасетки и отношением зернограничной подвижности к подвижности фасетки для границ на Рис.5 и Рис.6.

$$l = \frac{\frac{a}{2}}{\sin \theta + \frac{m_b(\theta - \varphi)}{m_f \sin \varphi \sin \theta}} \quad l = \frac{a_1}{\sin \theta + \frac{m_b}{m_f} \cdot \frac{\theta - \varphi}{\sin \varphi \cdot \sin \theta}} \quad (9)$$

Это соотношение демонстрирует предельные состояния. А именно, если подвижность границы m_b большая или подвижность фасетки m_f мала, то длина фасетки стремится к нулю. Для фасетки с большой подвижностью, длина достигает максимального значения $l = \frac{a_1}{\sin \theta}$. Если существование фасетки энергетически невыгодно, что проявляется в маленькой разнице между поверхностными натяжениями фасетки и искривлённого сегмента границы, угол φ становится малым и второй член в знаменателе растёт, и длина фасетки сокращается соответственно. Уравнение (9) ясно показывает, что длина фасетки, которая проявляется в процессе зернограничного движения, есть следствие действия термодинамических и кинетических факторов. Уравнение (9) даёт нам возможность извлечь подвижность фасетки и её температурную зависимость из экспериментально измеренного значения длины фасетки.

Отношение подвижностей (m_f/m_b) на Рис.13 и Рис.14 получено из экспериментальных результатов и уравнения (9) для фасеток на границах наклона с одним и тем же углом разориентации, но с разным расположением прямолинейных участков полупетли (0° и 30° соответственно).

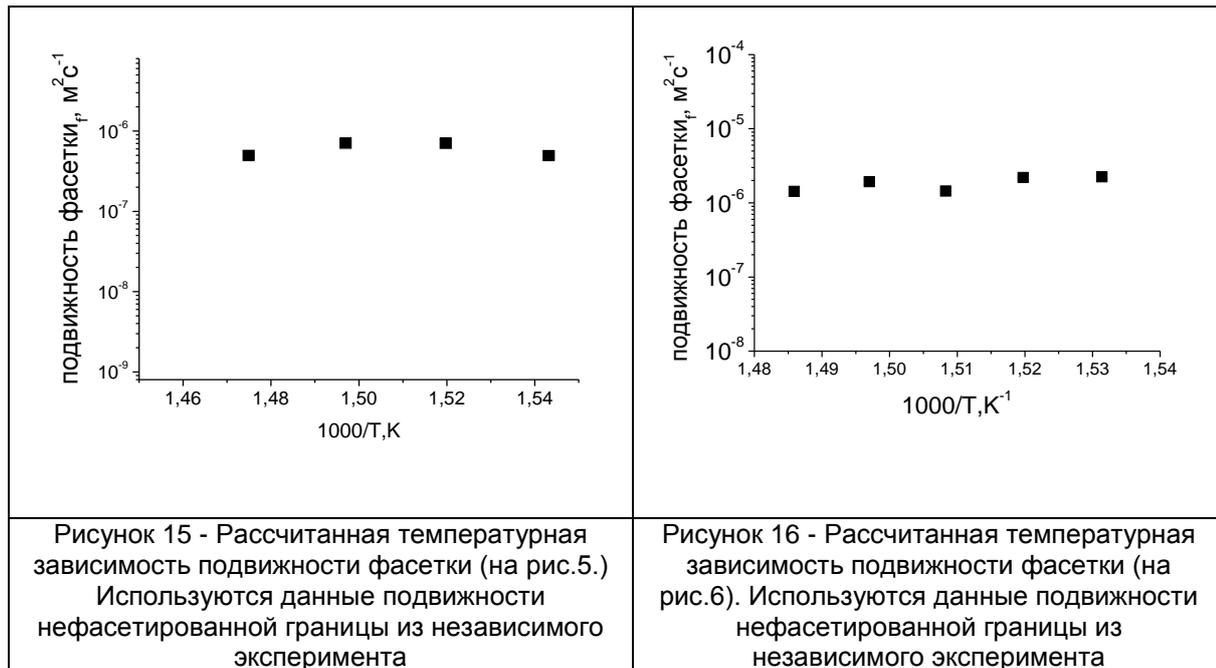


Для границы (Рис.5) отношение подвижности на Рис.13 меняется в пределах одного порядка, а для границы (Рис.6) изменение отношения подвижности на Рис.14 лежит в пределах 15÷60. Поэтому на границе (Рис.5) фасетка с температурой исчезает, а на границе (Рис.6) длина фасетки практически не меняется.

Необходимо подчеркнуть две особенности.

1. Уменьшение длины фасетки с ростом температуры вызвано снижением отношения m_f/m_b . Для того, чтобы извлечь абсолютное значение подвижности фасетки, нужно знать значение зернограничной подвижности измеренное в

независимом эксперименте. В наших ранних работах [1,2] была изучена миграция нефасетированных границ зёрен в цинке, и используя эти данные мы определили подвижность фасетки (Рис. 15 и Рис.16). Как видно из Рис. 15 и Рис.16 энтальпия активации миграции фасетки крайне низка (~ 0.1 eV) для обоих фасеток исследованных в системе границ наклона $[1\bar{1}\bar{2}0]$. Такое низкое значение энтальпии наводит на мысль, что миграция фасетки, то есть скорость смещения по нормали, происходит движением ступенек вдоль фасетки. Необходимо подчеркнуть ещё раз, что длина фасетки уменьшается исключительно за счёт увеличения подвижности искривлённого сегмента границы.



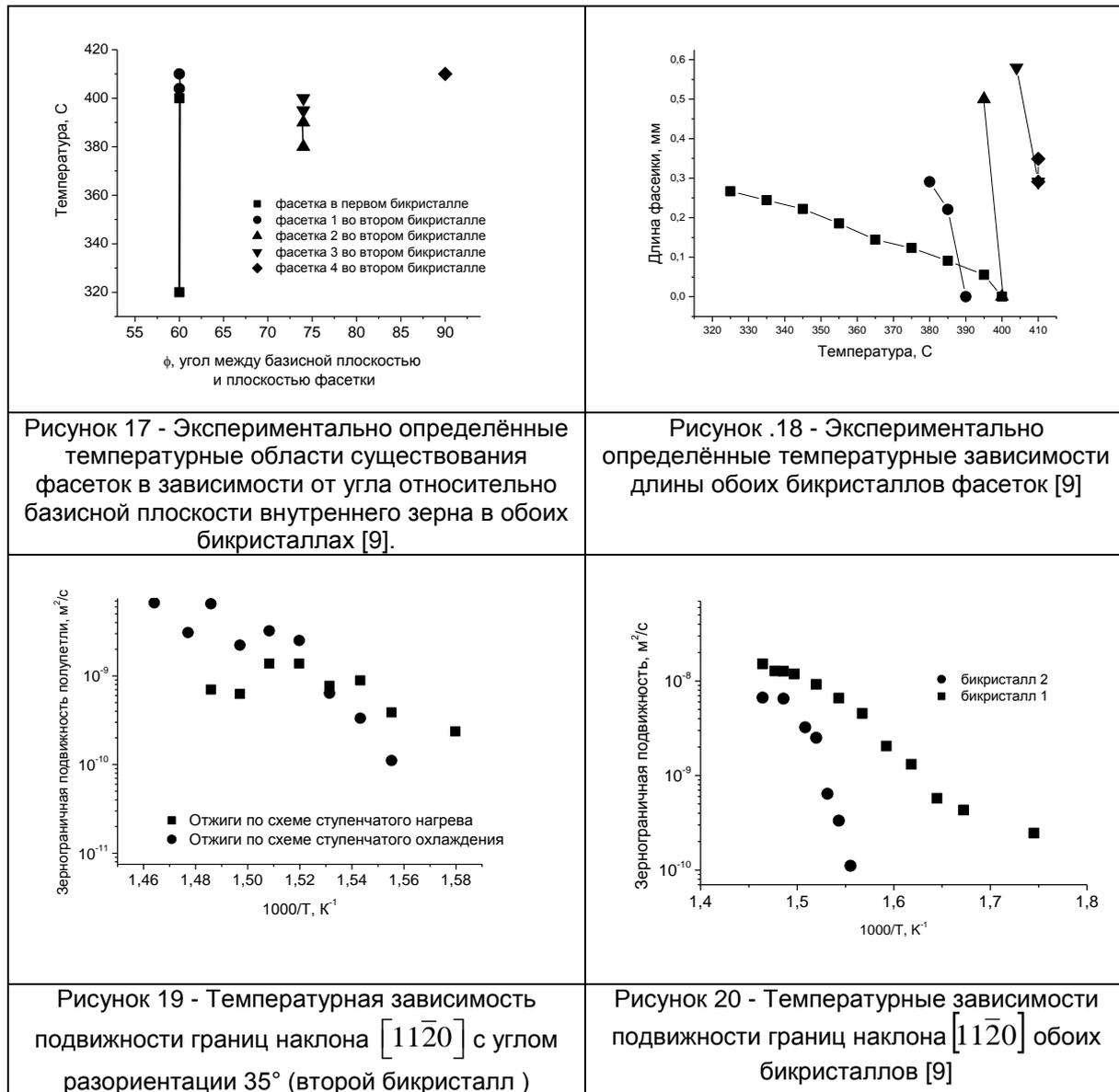
Первое и самое главное, что нужно подчеркнуть, заключается в том, что основной особенностью подвижности фасетки в системе границ наклона $[1\bar{1}\bar{2}0]$ является её высокая подвижность при очень низкой энтальпии активации. Более того, рост длины фасетки с увеличением подвижности фасетки выглядит неправдоподобно, так как часто наблюдается, что фасетированные границы движутся с низкой подвижностью. В этой связи важно отметить, однако, что в нашем исследовании мы изучали **стационарное движение**. Соответственно, скорость миграции и длина фасетки определяются соответственно термодинамическими и кинетическими параметрами, энергией и подвижностью границы. Высокая подвижность фасетки связана с низкой энтальпией активации и приписывается высокой подвижности ступеньки на фасетке. Такое объяснение по умолчанию допускает, что скорость образования ступеньки на фасетке достаточно высока, чтобы не повлиять на скорость фасетки. В частности, можно предположить, что ступеньки вводятся в фасетку из исчезающего сегмента границы. Хотя такое предположение может быть неверным для гладких с низкой энергией когерентных двойниковых границ. В этом случае скорость миграции можно определить скорее как скорость образования ступенек на фасетке, а не скорость миграции ступенек и соответственно, стационарное движение с фасеткой конечной длины невозможно. согласно уравнению (9). Юн [7] предположил, что помимо перехода огранки может существовать также переход шероховатости, когда гладкие грани становятся шероховатыми из-за генерации дефектов, обусловленных энтропией образования дефектов (ступени, вакансии). Соответственно, границы зерен с фасетками могут обнаруживать совершенно иную термодинамику и кинетику при изменении температуры, что подтверждается экспериментально [8]. Движение фасеток, изученное в настоящем исследовании, очевидно, наблюдалось в режиме,

когда подвижность фасеток не была ограничена структурой фасетки, так что можно было установить стационарное движение фасетированной зернограничной полупетли.

Вторая группа бикристаллов. Границы в бикристаллах представляли собой границы наклона $[1\bar{1}\bar{2}0]$ с углом разориентации 86° , однако положение базисных плоскостей по отношению к прямолинейным участкам полупетли было разным и составляло 0° and 90° , соответственно. Полупетля при движении не изменяла свою симметричную форму, состоящую из двух фасеток. Рис.28. Температурная зависимость зернограничной подвижности представлена на Рис.21. (●) и (▲) – зернограничные подвижности двух границ, для которых базисная плоскость во внешнем зерне параллельна неподвижным участкам полупетли. Энтальпия активации для обеих границ составляет 2.4 эВ. (■) – зернограничная подвижность границы, для которой базисная плоскость во внешнем зерне перпендикулярна неподвижным участкам полупетли. Хотя форма не меняется в ходе движения, наблюдается гистерезис. При нагреве зависимость идёт выше, чем при охлаждении. Предполагается, что в процессе движения меняется структура границы, эти изменения накапливаются и сказываются на значении подвижности. Можно высказать предположение, что границы обладают «памятью».

Третья группа бикристаллов. Были изготовлены два бикристалла в форме полупетли с границей наклона $[1\bar{1}\bar{2}0]$ и углом разориентации 35° . В первом бикристалле базисная плоскость во внутреннем зерне параллельна плоским участкам границы, во внешнем зерне базисная плоскость подходит к плоским участкам границы под углом 35° . Такая кристаллогеометрия даёт возможность изучать движение полупетли с одной термодинамически стабильной фасеткой. Во втором бикристалле базисная плоскость во внутреннем зерне расположена под углом в 35° к прямолинейной границе, во внешнем зерне базисная плоскость параллельна прямолинейным границам. Такая кристаллогеометрия способствует появлению метастабильных фасеток при движении границы при температурах, когда уже невозможно появление термодинамически стабильных фасеток, т.е. выше температуры фазового перехода фасетирования-дефасетирования. Экспериментально определённые области существования фасеток в зависимости от температуры и угла, который составляет плоскость фасетки с базисной плоскостью внутреннего зерна для обоих бикристаллов, представлены на Рис.17. Разные фасетки появляются, живут и исчезают при различных температурах. Экспериментально определённые температурные зависимости длины фасеток для обоих бикристаллов представлены на Рис.18. Метастабильные фасетки меняют свою длину в ходе изотермического отжига. Температурный интервал существования фасеток зависит от решётки совпадающих узлов, которая меняется из-за различных коэффициентов теплового расширения вдоль кристаллографических направлений, связанных со сторонами кристаллической решётки. И, как следствие, будут меняться направления залегания фасеток. Если в первом бикристалле существует единственная фасетка, длина которой уменьшается до нуля при 400°C (температура фазового перехода фасетирования-дефасетирования), то во втором бикристалле первая фасетка появляется при 380°C и существует в интервале $380-390^\circ\text{C}$, вторая существует в интервале $395-400^\circ\text{C}$, третья в интервале $404-410^\circ\text{C}$, четвёртая появляется и исчезает при 410°C . Область появления и существования двух фасеток во втором бикристалле располагается вблизи температуры фазового перехода для первого бикристалла, а область существования двух других фасеток находится выше температуры фазового перехода для первого бикристалла. На Рис.19 приведены зависимости зернограничной подвижности, полученной по схеме ступенчатого нагрева (●) и ступенчатого охлаждения (■) для границы с множеством кинетических метастабильных фасеток (показаны на Рис.17 и

Рис.18). На Рис. 20 представлены температурные зависимости подвижности границ для обоих бикристаллов. Можно сделать вывод, что из-за разности процесса фасетирования температурные зависимости подвижности резко отличается. Метастабильное фасетирование бикристалла приводит к значительному снижению подвижности границы. Поскольку нами было показано, что энтальпия активации движения фасеток близка к нулю [5], то температурные изменения скорости движения зернограничной системы мы связываем с температурными изменениями свойств зернограничных рёбер



Четвёртая группа бикристаллов.

Для сравнения были изготовлены границы наклона $[10\bar{1}0]$ с углом разориентации 30° . Отличаются они лишь расположением базисных плоскостей. В первом бикристалле базисная плоскость во внутреннем зерне параллельна неподвижным границам, а во втором зерне базисная плоскость во внешнем зерне параллельна неподвижным границам. Поэтому фасетки отличаются. Однако подвижности границы с фасетками и без фасеток совпадают. Рис.22. Это говорит о том, что кинетические свойства границ наклона $[10\bar{1}0]$ не зависят от ориентации границы.

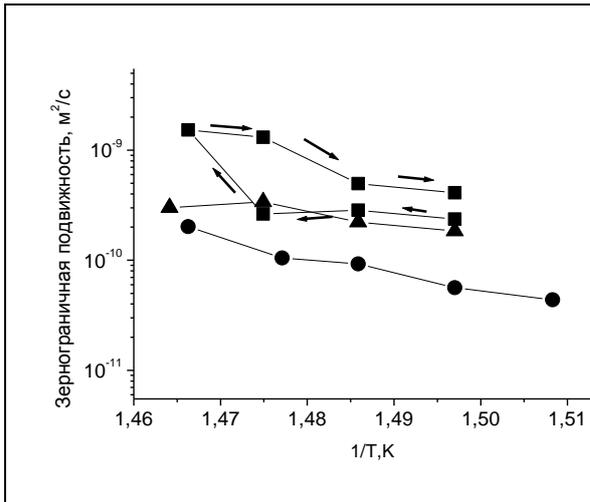


Рисунок 21 - Температурная зависимость подвижности границ наклона $[11\bar{2}0]$ с углом разориентации 86°

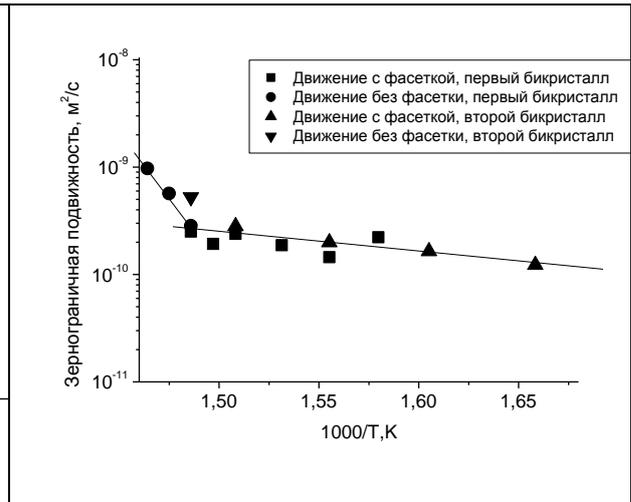


Рисунок 22 - Температурная зависимость подвижности границ наклона с углом разориентации 30° . $[10\bar{1}0]$.

Выводы по влиянию ориентации границы на зернограничное движение особых границ наклона $[10\bar{1}0]$ и $[11\bar{2}0]$.

1. На границах наклона $[11\bar{2}0]$ с углом разориентации 85° , но с разной плоскостью залегания границы удалось показать, что температурная зависимость длины фасеток и подвижность фасеток разная в зависимости от положения границы.

2. На границах наклона $[11\bar{2}0]$ с углом разориентации 35° , но с разной плоскостью залегания границы наблюдаются отличающиеся температурные области существования фасеток и разные температурные зависимости подвижности.

3. Границы наклона $[10\bar{1}0]$ с углом разориентации 30° , но с разной плоскостью залегания границы демонстрируют совпадение температурных зависимостей подвижностей как при движении с фасетками, так и без фасеток.

Экспериментальные результаты по влиянию угла разориентации при заданной оси разориентации на зернограничное движение особых границ $[10\bar{1}0]$ и $[11\bar{2}0]$.

Были изготовлены границы наклона $[11\bar{2}0]$ с углом разориентации 35° , 56° и 85° . Положение базисных плоскостей во внешнем зерне было параллельно прямолинейным неподвижным участкам полупетли.

На границе с углом разориентации 35° в ходе движения полупетли форма все время меняется, так как возникают и исчезают фасетки. [8]. Температурный интервал существования положение фасеток указаны на Рис.17 и Рис.18. Идут одновременно два процесса: перемещение границы и появление - исчезновение фасеток. Проявлением этого является нелинейная температурная зависимость подвижности полупетли Рис.20. Температурные зависимости, полученные по схеме ступенчатого нагрева и охлаждения не совпадают Рис.19. В температурном интервале 385-410 С подвижность при нагреве выше, чем при охлаждении, а при 360-385 - ниже. Это связано с появлением и исчезновением фасеток в разных температурных интервалах Рис.17.

Таблица 1 - Экспериментальные данные исследованных зернограничных петель с границами наклона $[11\bar{2}0]$ и $[10\bar{1}0]$.

№ Группы бикристаллов	Ось и Угол разориентации границы наклона	Ориентация по отношению к базисным плоскостям	Ширина внутреннего зерна бикристалла, м	Температура исследования	Энтальпия активации движения полупетли	Интервал подвижностей, полупетли м ² /сек	Т фазового перехода фасетирования - дефасетирования	Источник информации
1	$[11\bar{2}0]$ 85° Ориентация к неподвижной границе базисной плоскости 30° 90°		$4.1 \cdot 10^{-4}$	360±41 0С	Немонотонная зависимость	$1 \cdot 10^{-8}$ ÷ $1 \cdot 10^{-8}$	Многокинетических фасеток 390°С 400°С 410°С	[8]
2	$[11\bar{2}0]$ 90° Ориентация к неподвижной границе базисной плоскости 0° 90		$1.0 \cdot 10^{-4}$	375±41 0С	Гистерезис	$5 \cdot 10^{-7}$ ÷ $5.1 \cdot 10^{-9}$	Выше 410С	текущая
3	$[11\bar{2}0]$ 35° Ориентация к неподвижной границе базисной плоскости 35°		$5.0 \cdot 10^{-4}$	390±41 0С	5.0 эВ	$1.8 \cdot 10^{-11}$ ÷ $1.1 \cdot 10^{-10}$	405°С Три фасетки	[9]
4	$[10\bar{1}0]$ 30° Ориентация к неподвижной границе базисной плоскости 30°		$1.0 \cdot 10^{-4}$		2.0 эВ	$1 \cdot 10^{-5}$ ÷ $1 \cdot 10^{-6}$	Выше 410С	[5]

На полупетле с границей наклона $[11\bar{2}0]$ и с углом разориентации 56° обозначены плоскости залегания фасеток (Рис.23), указаны узлы совпадения в решетке совпадающих узлов (Рис.24) и температурные области существования фасеток (Рис.25) [10]. Температурная зависимость зернограничной подвижности при движении полупетли с фасеткой нелинейная и лежит ниже на полпорядка, чем полупетли без фасетки. На данном температурном интервале подвижность меняется в

пределах порядка как при движении с фасеткой, так и без неё. Если сравнить температуры исчезновения фасеток для данной полупетли (Рис.25) и полупетли с углом разориентации 35° (Рис.17), то видно, что фасетки исчезают при более низкой температуре для границы наклона $[11\bar{2}0]$ с углом разориентации 56°.

Была приготовлена полупетля с границей наклона $[11\bar{2}0]$ с углом разориентации 56° с той же кристаллографией (как на Рис.23, однако нет третьей фасетки). Изотермические отжижки проводились по схеме ступенчатого нагрева и ступенчатого охлаждения. Были проведены два эксперимента на одной и той же границе, сначала первый, а затем второй. На Рис.27 (■) представлена температурная зависимость подвижности, полученная в ходе первого по времени эксперимента, (●) данные второго по времени эксперимента. Эти одинаковые по форме зависимости представляют собой гистерезис подвижности, но смещены по оси подвижности на полпорядка величины.

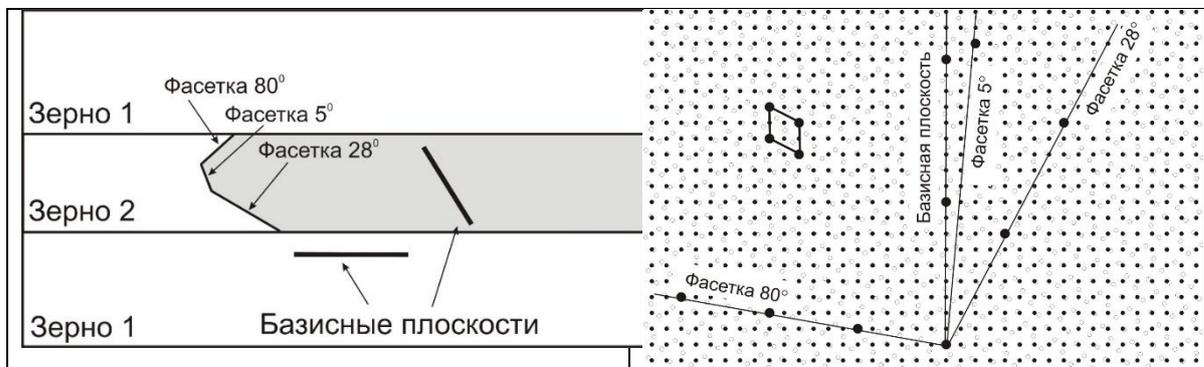


Рисунок 23 - Схема бикристалла для исследования [10]

Рисунок 24 - Фото бикристалла для исследования [10]

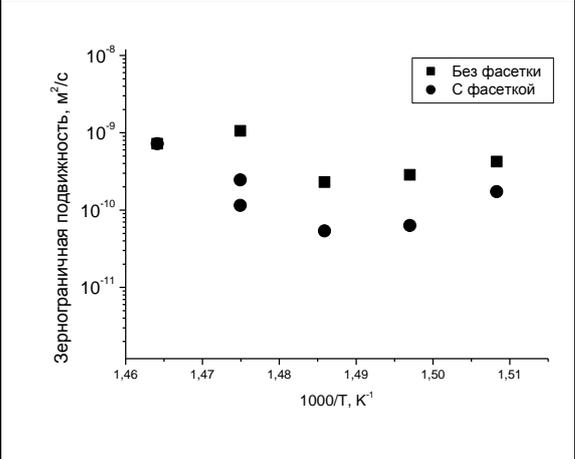
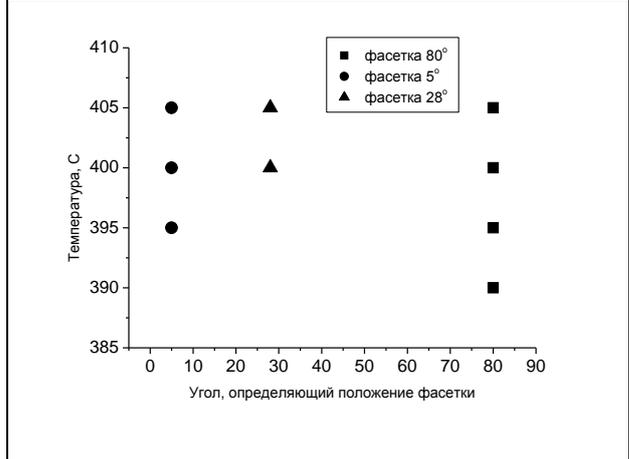
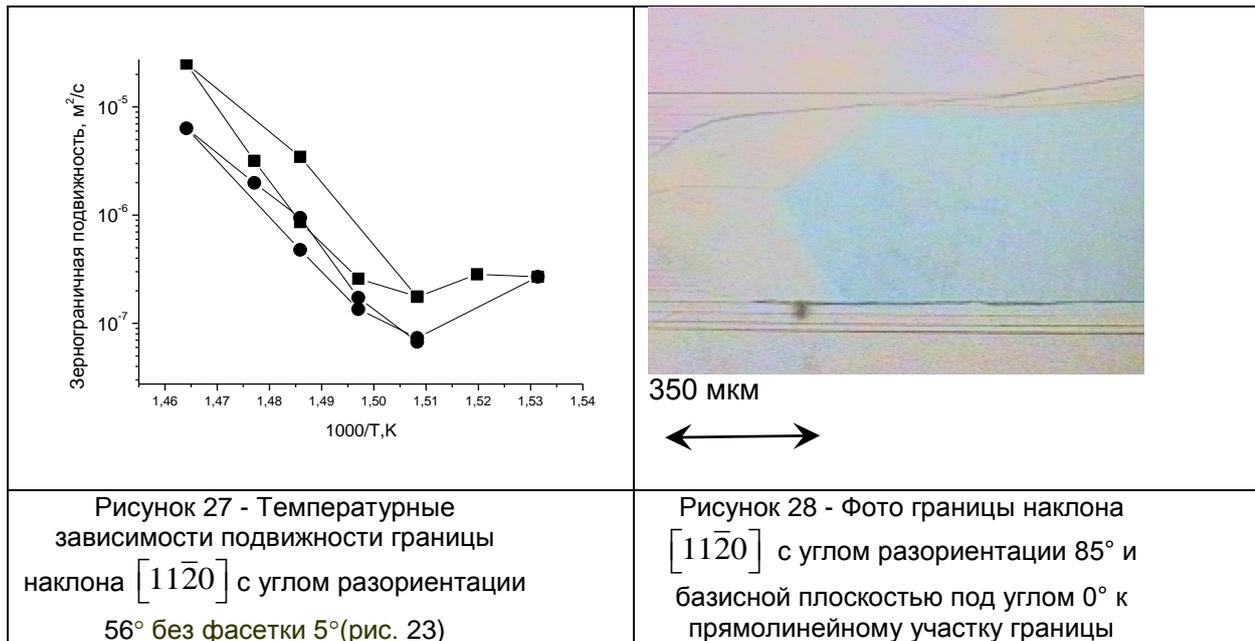


Рисунок 25 - Экспериментально определённые температурные области существования фасеток в зависимости от угла относительно базисной плоскости внутреннего зерна для границы наклона $[11\bar{2}0]$ с углом разориентации 56°. [10]

Рисунок 26 - Температурная зависимость подвижности границ наклона $[11\bar{2}0]$ с углом разориентации 56°. [10]



Можно сделать вывод, что граница имеет «память», так как при движении имеют место необратимые процессы. Видно, что подвижность (Рис.27) меняется на 2.5 порядка и наблюдается гистерезис подвижности, а на Рис.26 зернограничная подвижность в том же температурном интервале меняется только на порядок.

Все описанные выше данные о влиянии угла разориентации на кинетические и термодинамические свойства границ сведены в Таблице 1. В третьем столбце таблицы линиями указаны положения базисных плоскостей в зёрнах, по положениям которых можно судить о положении движущейся границы.

Выводы по влиянию угла разориентации при заданной оси разориентации на зернограничное движение особых границ наклона $[10\bar{1}0]$ и $[11\bar{2}0]$.

1. Величина подвижности носит немонотонный характер. Максимальное значение подвижности при угле разориентации 30° , затем значения подвижности резко снижается с ростом угла разориентации. Примерно одинаковое значение подвижности демонстрируют границы с углом разориентации 85° – 88° .

2. Все исследованные границы фасетируются в процессе движения. При движении границы с углом разориентации 35° и 56° фасетки появляются и исчезают, поэтому значения энтальпии активации имеет нефизически высокие значения. Предполагаем, что имеет место кинетическое фасетирование.

4. Гистерезис мы наблюдали на границах с углами разориентации 35° и 86° . Классический вид имеет гистерезис на границе с углом 86° , когда при отжигах в ходе ступенчатого нагрева температурная зависимость подвижности идёт ниже, чем при ступенчатом охлаждении. Однако его параметры слишком незначительны.

5. Температуры фазовых переходов фасетирования близки к температуре плавления 419C . Мы считаем, что это связано с изучением нами особых границ, имеющих высокую степень упорядоченности зернограничной структуры.

Выводы к главе

1. В зависимости от оси разориентации границы наклона демонстрируют одинаковые кинетические свойства, но разные термодинамические.

2. Угол разориентации границ наклона $[11\bar{2}0]$ влияет как на термодинамические, так и на кинетические свойства границ, но в разной степени.

3. Ориентация границы влияет на кинетические и термодинамические свойства границ наклона $[11\bar{2}0]$, и не влияет на кинетические и термодинамические свойства границ наклона $[10\bar{1}0]$.

Работа выполнена в рамках госзаказа и при частичной финансовой поддержке РФФИ (грант № 19-03-00168)

ЛИТЕРАТУРА

1. А.В.Антонов, Ч.В.Копецкий, Л.С.Швиндлерман, В.Г.Сурсаева. Миграция границ наклона в цинке, препринт ИФТТ, Черноголовка, 1972.
2. В.Г.Сурсаева, А.В. Андреева, Ч.В.Копецкий.Л.С.Швиндлерман. Подвижность границ наклона $[10\bar{1}0]$ в цинке, ФММ, 1976, 41, стр 1013-1018.
3. В.Г.Сурсаева, С.Г. Протасова, С.Л.Круц. III Международная конференция Кристаллы: рост, свойства, реальная структура, применение. 20-24 октября 1997 г., г. Александров. Получение и изучение би- и трикристаллов цинка.Труды конференции, 1997, стр143-154.
4. Ч.В.Копецкий, В.Г.Сурсаева, Л.С.Швиндлерман. Эффект безактивационного движения границ зерен в цинке. ДАН СССР, 1978, 238, стр. 842-843.
5. V. G. Sursaeva, B. B. Straumal, A. S. Gornakova, L. S. Shvindlerman, G. Gottstein Effect of faceting on grain boundary motion. Acta Mater. т. 56, 2008, pp. 2726–2734.
- 6 G.Gottstein, L. S. Shvindlerman, V. G. Sursaeva. Migration of faceted high-angle grain boundaries. Zn Int. J. Mat. Res. 99, 2008, 5.
7. Yoon DY, Cho YK. J Mat Sci, 2005, 40, pp. 861.
8. Kirch DM, Zhao B, Molodov DA, Gottstein G. Faceting of low-angle $< 100 >$ tilt grain boundaries in aluminum. Scr Mater, 2007, V 56, N11, pp 939-942.
9. Сурсаева В.Г. Влияние зернограничных дефектов на рост зёрен. В кн. «Актуальные проблемы прочности», т. 1. Под ред. В.В. Рубаника, Молодечно, ОАО «Типография «Победа», 2020, 453 с. Стр. 3-18.
10. V. G. Sursaeva, A. S. Gornakova, V. P. Yashnikov, B. B. Straumal. Motion of the faceted $57^\circ [11\bar{2}0]$ tilt grain boundary in zinc. J. Mater. Sci. т. 43, 2008, pp. 3860–3866.

Глава 9 ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В СПЛАВАХ Ti-Fe ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ КРУЧЕНИЯ ПОД ВЫСОКИМ ДАВЛЕНИЕМ

Горнакова А.С.¹, Страумал Б.Б.^{1,2}, Килмаметов А.Р.²

¹Институт физики твердого тела РАН, г. Черноголовка, Россия

²Черноголовский научный центр РАН, г. Черноголовка, Россия
alenahas@issp.ac.ru

Введение

Титановые сплавы обладают высокой прочностью, низкой плотностью и хорошей коррозионной стойкостью, что делает их привлекательными для разнообразных применений от авиастроения до биоимплантов [1,2]. Тем не менее, для дальнейшего улучшения свойства этих сплавов, требуются новые термомеханические подходы для обработки материалов. В частности, механические свойства сплавов на основе титана могут быть дополнительно улучшены с помощью интенсивной пластической деформацией (ИПД) [3,4]. ИПД-методы позволяют производить наноструктурированные материалы с уникальными механическими свойствами. Однако, применение этих методов может вызвать нежелательные фазовые превращения, а также другие сопутствующие микроструктурные изменения [5-8]. Для титана и его сплавов, фазовые превращения могут быть вызваны кручением под высоким давлением (КВД), которое является одной из методик ИПД [9,10].

Известно, что титан имеет три аллотропные модификации: низкотемпературную α Ti-фазу с пространственной группой $P6_3/mmc$, высокотемпературную β Ti-фазу $Im\bar{3}m$ и фазу высокого давления ω Ti $P6/mmc$. Из литературных данных известно, что в системе Ti-Fe существует несколько метастабильных фаз [11], которые образуются в результате закалки из ОЦК решетки β -твердого раствора. При низком содержании железа (≤ 5 вес.% Fe), в результате закалки можно получить гексагональный плотноупакованный α' -мартенсит $P6_3/mmc$ [11-13]. В титановых сплавах может образовываться и α'' -мартенсит $P6_3/mmc$. α'' -фаза имеет сходство с α' -фазой, но отличается от нее более низкой симметрией. Метастабильная α'' -фаза в данном сплаве не образуется. Также в сплавах титан-железо есть два интерметаллических соединения FeTi и Fe₂Ti, которые обладают кубической структурой типа CsCl и гексагональной структурой типа MgZn₂, соответственно.

Данная глава посвящена исследованию фазовых переходов в сплавах Ti-Fe (0,5÷10 вес. % Fe) после термической обработки и КВД [I-V].

Эксперимент и методы исследований

Была исследована серия сплавов Ti-Fe, с содержанием железа от 0,5 до 10 вес.% Fe. Сплавы были изготовлены из компонентов высокой чистоты (99,9% Ti и 99,97% Fe) методом индукционного плавления в аргоне. Расплав заливали в охлаждаемый водой медный тигель диаметром 10 мм. Из выплавленных слитков Ti-Fe были вырезаны диски толщиной 0,7 мм, каждый диск запаивался в вакуумированную кварцевую ампулу с остаточным давлением 4×10^{-4} Па. Ампулы с образцами отжигали в температурном диапазоне от 580 до 950°C (см. Таблицу 1), т. е. в β и $\alpha+\beta$ областях фазовой диаграммы Ti-Fe [11].

Таблица 1 - Предварительные отжиги серии сплавов Ti-Fe перед проведением КВД

Сплав	T, °C	t, час.	Ссылка
Ti-0,5 вес.% Fe	950	104	[V]
	620	270	[III]
Ti-1 вес.% Fe	950	104	[III], [IV], [V]
	800	270	[III]
Ti-2,2 вес.% Fe	950	104/100/104	[I], [III], [V]
	800	270/270/120	[I], [III], [IV]
	620	270	[I], [III]
Ti-4 вес.% Fe	950	104	[I], [III], [V]
	800	270/270/237	[I], [III], [IV]
	800	100	[II]
	620	270	[I], [III]
	580	840	[IV]
Ti-7 вес.% Fe	800	270	[III]
	600	1160	[III]
Ti-10 вес.% Fe	800	270	[III]
	680	550	[I]
	600	1160	[III]

После отжига образцы закаляли в воде при комнатной температуре (не разбивая ампулы). Отожженные диски далее были деформированы методом КВД в наковальнях Бриджмена. КВД происходило при комнатной температуре, давление 7 ГПа, со скоростью 1 оборот в минуту и от 0,1 до 5 оборотов наковальни.

Деформация при кручении диска диаметром $2R$ и толщиной t создает деформацию сдвига γ , равную:

$$\gamma = 2n \frac{r}{t} \tag{1}$$

где n – количество оборотов подвижной наковальни, r – расстояние от центра образца до края. γ изменяется от нуля вдоль оси образца до максимального значения γ_{max} на краю образца. Для сравнения деформации сдвига может быть использовано значение функции деформации растяжения [14,15]:

$$e_{eq} = \frac{\gamma}{\sqrt{3}} = \frac{2\pi nr}{t\sqrt{3}} \tag{2}$$

Все образцы для исследований были вырезаны из деформированных дисков на расстоянии $r = 3$ мм от центра образца. На этом расстоянии при 0,1 оборота наковальни деформация сдвига $\gamma = 5,4$, что эквивалентное значению деформации растяжению $e_{eq} = 3,1$. Для 5 оборотов наковальни $\gamma = 270$ и $e_{eq} = 156$, соответственно. Это значение деформации обычно использовали для производства нанозернистых материалов в более ранних исследованиях [14,15].

Чистый титан был деформирован в литом состоянии. Температура образца возрастает во время КВД лишь незначительно, примерно до 40–50°C. Блок управления КВД позволяет измерять крутящий момент во время деформации дисков. Крутящий момент увеличивался при 1–2 вращениях наковальни во всех случаях для сплавов Ti-Fe и чистого титана, а затем остается практически неизменным (Рис. 1). Другими словами, крутящий момент достигает своего стационарного состояния. Для дальнейших исследований брался кусочек образца на середине радиуса диска диаметром 3 мм.

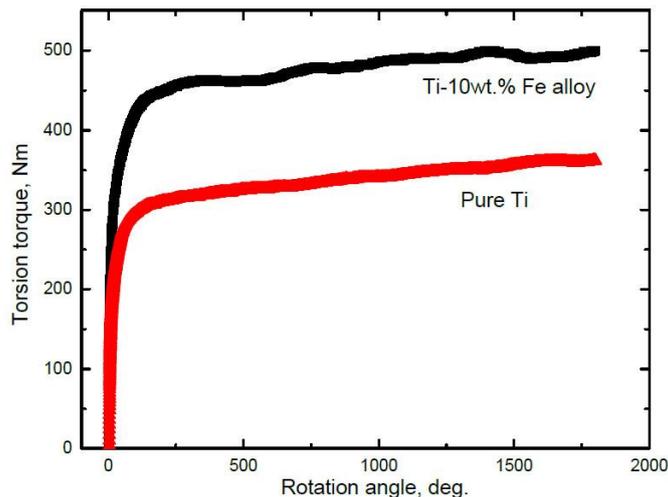


Рисунок 1 - Зависимость крутящего момента при КВД от угловой скорости вращения для чистого титана (нижняя кривая, красная) и сплава Ti–10вес.% Fe (верхняя кривая, черная)

Структурно-фазовый анализ образцов проводился на порошковом дифрактометре Philips X'Pert с излучением Cu-K_{α1}. Функция псевдо-Фойгта использовалась для аппроксимации сторон пиков рентгеновских профилей. Параметры решетки оценивались с помощью программного обеспечения Fityk [16]. Объемные доли α-, β- и ω-фаз были рассчитаны на основе сравнения интегральных интенсивностей с погрешностью около ±2-3%. В качестве эталона был использован чистый поликристаллический титан. Для последующего анализа было принято во внимание эмпирическое правило, известное как правило Вегарда (1921).

Микроструктурные исследования проводились на сканирующем электронном микроскопе Tescan Vega TS5130 мм, оснащенного LINK энергодисперсионным рентгеновским спектрометром (Oxford Instruments).

Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) и просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения (ПЭМВР) были сделаны на просвечивающем электронном микроскопе TITAN 80-300. Образцы диаметром 3 мм, в дальнейшем они утонялись до толщины 0,1 мм на установке FEI Strata 400S. Применялся метод автоматизированного картирования ориентации кристаллов (АСОМ) ПЭМ для отображения фазы в сплавах после КВД. Измерения АСОМ ПЭМ проводились на Philips Tecnai F20ST, работающем на 200 кВ в режиме микрозонда STEM. Система NanoMegas ASTAR была использована для сбора данных АСОМ ПЭМ [17]. Был сформирован первичный электронный пучок диаметром около 1 нм и полууглом сходимости 1,4 мрад. Для получения дифракционных картин использовалась камера длиной 80 мм [18]. Для индексации собранных дифракционных диаграмм АСОМ ПЭМ брали параметры решеток фаз, оцененные по данным рентгеновской дифракции. Радиальное распределение интенсивности в АСОМ ПЭМ дифракционных картинах было рассчитано с использованием пакета Process Diffraction soft package [19].

Результаты и обсуждение

На Рисунке 2 показано сравнение равновесных фазовых диаграмм температуры и давления для чистого титана, циркония и гафния. В отличие от чистого титана, ω-фаза наблюдалась в различных сплавах на основе титана даже при атмосферном давлении после закалки или изотермического старения [20,21].

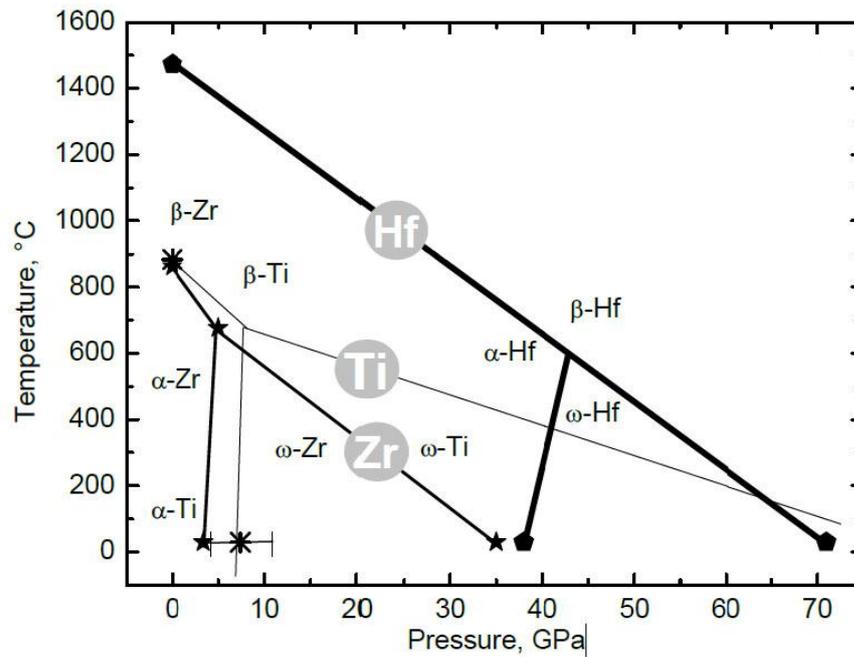


Рисунок 2 - Равновесная фазовая диаграмма "температура – давление" для титана (крестики, тонкие линии), циркония (звезды, средние толщины линии) и гафния (прямоугольники, толстые линии). Полоса погрешности отражает разброс экспериментальных данных по давлению α - ω перехода при комнатной температуре.

Однако, в наших экспериментах крайне малое количество ω -фазы наблюдалось лишь в нескольких отожженных и закаленных образцах Ti–Fe. На Рисунке 1 показаны зависимости крутящего момента при КВД на угол поворота наковальни для чистого титана (нижняя кривая, красная) и Ti–10вес.% Fe (верхняя кривая, черная). Как и следовало ожидать, сплав Ti–Fe демонстрирует большую прочность, чем чистый титан (из-за твердорастворного упрочнения). Величина установившегося крутящего момента у сплава (500 Н×м) выше, чем у чистого титана (350 Н×м). Поэтому мы исследовали структуру сплавов Ti–Fe после КВД "глубоко" в установившемся состоянии после 5 оборотов наковальни (1800 град.). На Рис. 3 показана ориентационная зависимость между решетками β - и ω - фаз [20,21].

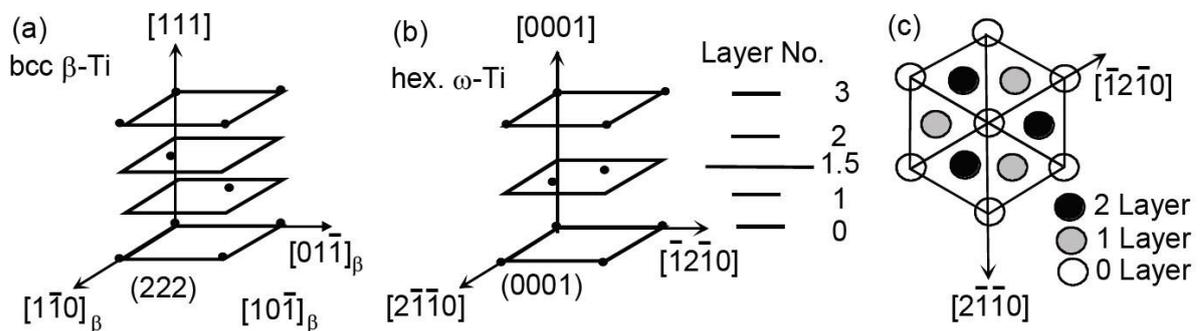


Рисунок 3 - Ориентационная зависимость между β -Ti и ω -Ti. Планарное расположение $\{222\}_\beta$ атомных плоскостей в решетке ОЦК; (а) ABCABC... последовательности расположения атомных плоскостей (плоскости помечены как 0,1,2,3). (b) Расположение атомных плоскостей $(0001)_\omega$ в ω -решетке. Таким образом, ω -решетка может быть получена из решетки ОЦК путем разрушения пары плоскостей (1 и 2, как показано на рисунке) в середине (обозначено как 1,5), сохраняя при этом третью (0 и 3) неразрушенной. (c) Плоскости $\{222\}$ образуют симметрию шестого порядка, тогда как неполное разрушение образует симметрию третьего порядка вдоль оси $\langle 111 \rangle$.

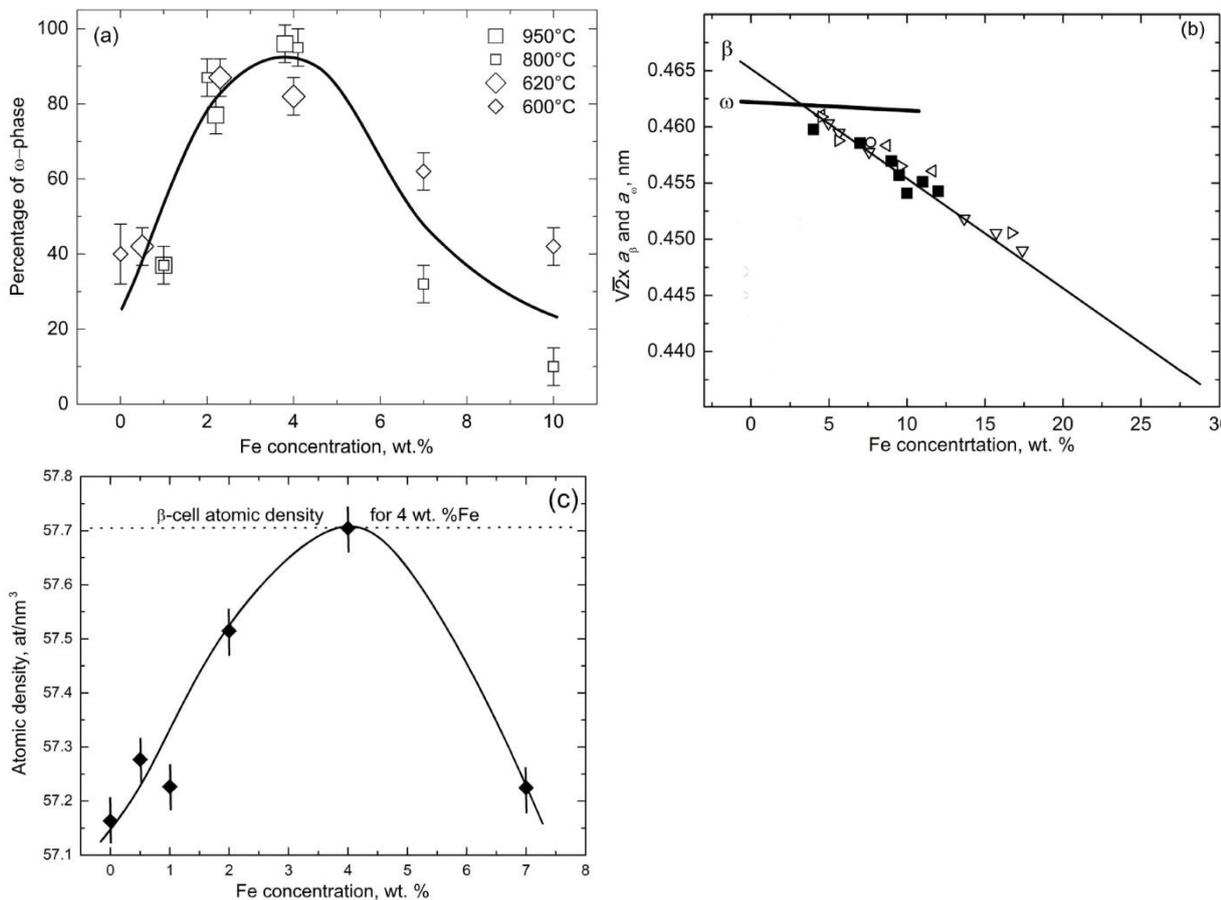


Рисунок 4 - (а) Процентное содержание ω -фазы после КВД в сплавах Ti–Fe с различным содержанием железа. Различные символы указывают на различные температуры отжига перед КВД-обработкой. (б) Сравнение параметров решетки a_ω , измеренных в настоящей работе, с параметрами решетки $\sqrt{2}a_\beta$ Ti–Fe сплавов с различным содержанием железа. Значения $\sqrt{2}a_\beta$, измеренные в этой работе (квадраты), приведены вместе с литературными данными (треугольники) [22-25]. Тонкая прямая линия показывает закон Вегарда для β -фазы, а толстая линия – для ω -фазы. Линии Вегарда для β - и ω -фаз пересекаются при ~4 вес.% Fe. (с) Зависимость плотности ячейки ω -фазы, рассчитанной по данным рентгеновского облучения, от концентрации железа.

На рисунке 4а показана объемная доля ω -фазы в сплавах Ti–Fe, отожженных при различных температурах, после последующей КВД-обработки. Объемные доли ω -фазы определялись по данным рентгенографии на основе анализа интегральных интенсивностей. Количество ω -фазы в чистом титане, преобразованном из чистой α -фазы, составляет около 45%. Процент ω -фазы растет с увеличением содержания железа и достигает максимума около 95% при 4 вес.% Fe (остальные 5% приходятся на β -фазу). Дальнейшее увеличение содержания железа снижает объемную долю ω -фазы примерно до 10% в сплаве Ti–10 вес.% Fe. Следует отметить, что в исследованных сплавах Ti–Fe, содержащих менее 4 вес.% Fe, ω -фаза присутствует вместе с α -фазой. Напротив, выше 4 вес.% Fe ω -фаза сосуществует с β -фазой и незначительным количеством α -фазы. Благодаря ориентационной зависимости между решетками β - и ω - фаз [20,21] параметры решетки гексагональной ω -фазы могут быть выражены через параметр решетки β -фазы как: $a_\omega = \sqrt{2}a_\beta$ и $c_\omega = \frac{\sqrt{3}}{2}a_\beta$. На Рисунке 4б, параметры решетки $\sqrt{2}a_\beta$, измеренные в настоящей работе (квадраты), сравниваются с литературными данными (треугольники) [22-25]. Тонкая прямая линия показывает закон Вегарда для β -фазы, а толстая линия – изменение параметра решетки для ω -фазы. Эти линии пересекаются при ~4 вес.% Fe, что означает, что на 4 вес.% Fe происходит лучшее совпадение решеток между β - и ω -фазами вдоль плоскостей

решетки $(\{111\}_\beta \parallel (0001)_\omega; \langle 1\bar{1}0 \rangle_\beta \parallel \langle 11\bar{2}0 \rangle_\omega)$. Параметры решетки ω -фазы были использованы для расчета ее атомной плотности в зависимости от содержания железа в сплавах Ti–Fe подвергнутых КВД. Рисунок 4с демонстрирует график, где атомные плотности представлены как число атомов (в примитивной ячейке) на единицу нм^3 . Как известно, объем гексагональной примитивной ячейки равен $(\frac{\sqrt{3}}{2})a^2c$, где a и c – параметры решетки, а число атомов в элементарной ячейке ω -фазе равно 3. Видно, что атомная плотность ω -фазы, образовавшейся при тех же условиях КВД после 5 оборотов, достигает максимума примерно при 4 вес.% Fe.

Согласно литературным данным [26-30], между фазами α , α' , β и ω существуют различные ориентационные отношения. Между β - и α' -фазами: $(0001)_\alpha \parallel (110)_\beta; \langle 11\bar{2}0 \rangle_\alpha \parallel \langle 111 \rangle_\beta$; между β - и ω -фазами: $\{111\}_\beta \parallel (0001)_\omega; \langle 1\bar{1}0 \rangle_\beta \parallel \langle 11\bar{2}0 \rangle_\omega$; между α - и ω -фазами: вариант № 1 $(0001)_\alpha \parallel (01\bar{1}1)_\omega; \langle 11\bar{2}0 \rangle_\alpha \parallel \langle 1\bar{1}01 \rangle_\omega$ или вариант № 2 $(0001)_\alpha \parallel (11\bar{2}0)_\omega; \langle 11\bar{2}0 \rangle_\alpha \parallel \langle 0001 \rangle_\omega$. Эти варианты делают соизмеримыми решетки фаз до и после фазового перехода. Они делают также возможным мартенситный механизм перехода, просто сдвигом, то есть без диффузионного массообмена. Ранее было показано [6], что в α -фазе под воздействием КВД развивается деформационная текстура, а именно увеличивается количество базисных атомных слоев в α -фазе, которые ориентированы параллельно плоскости образца. В свою очередь, плоскость образца совпадает с плоскостью сдвига при КВД. Формирование базисной текстуры в α -фазе до ее трансформации в ω -фазу позволяет ожидать, что новые ω -зерна также имеют преимущественную ориентацию в соответствии с существующими вариантами между α - и ω -фазами. Заключение, основанное на данных рентгенографии, касающихся формирования текстуры в сплавах титана при деформации КВД, подтверждается данными измерений АСОМ ПЭМ. Используя программное обеспечение, мы рассчитали положения полюсов для образца сплава Ti–2 вес.% Fe, подвергнутого КВД в течение 0,1 оборота. Полюса для α Ti [0002] и ω Ti [0001] фаз показаны на (Рис. 5).

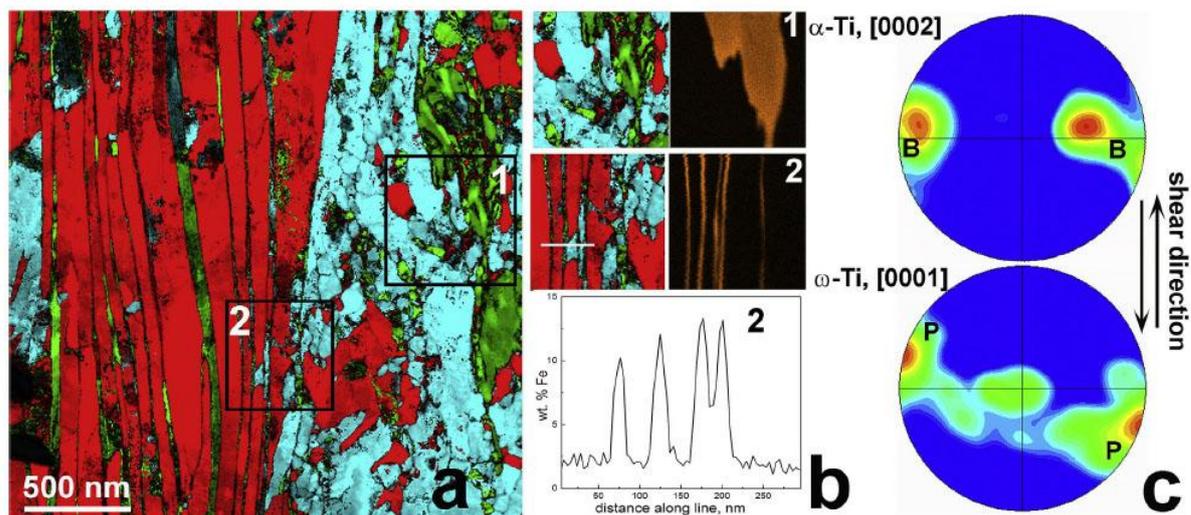


Рисунок 5 - Микроструктура сплава Ti–2 вес.% Fe, отожженного при $T = 800^\circ\text{C}$, 270 ч, закаленного и подвергнутого КВД при 7 ГПа, скорость деформации 1 об / мин, 0,1 оборот. (а) Карта фаз: α -фаза (красная), β -фаза (зеленая), ω -фаза (бирюзовая). (б) Карта EDX железа двух выделенных областей на микрофотографии (а), соответствующие профили концентрации Fe вдоль белой линии показаны ниже. (с) Полюса для α -Ti (сверху) и ω -Ti (снизу). Буквы В и Р обозначают полюса для базисных $(0001)\langle 11\bar{2}0 \rangle$ и пирамидальных $\{10\bar{1}0\}\langle 12\bar{1}0 \rangle$ систем скольжения.

Мы сравнили полученные полюса с теми, которые были измерены и рассчитаны для α Ti [31] и ω Ti [32,33] в условиях сдвиговой деформации. Полюс для α Ti имеет

несколько расширенные, но отчетливые полюса, соответствующие базисной системе скольжения (B, $(0001)\langle 11\bar{2}0 \rangle$), и базисная плоскость α -фазы параллельна плоскости сдвига в образце. Полюс для ω Ti указывают на наличие пирамидального скольжения в этой фазе (система скольжения P, $\{10\bar{1}0\}\langle 12\bar{1}0 \rangle$). Взаимная активность этих двух систем скольжения приводит к образованию упомянутых выше вариантов между фазами α и ω . Таким образом, деформация сдвига облегчает фазовые превращения α/ω .

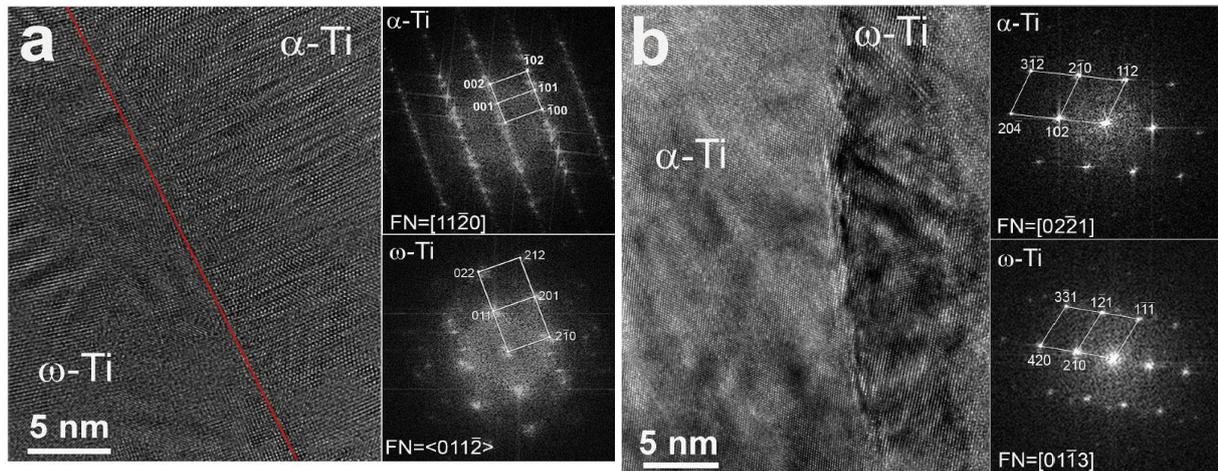


Рисунок 6 - ПЭМВР микрофотографии сплава Ti-2 вес.% Fe, отожженного при $T = 800^\circ\text{C}$, 270 ч, закаленного и подвергнутого КВД при 7 ГПа, 1 об / мин, 0,1 оборота. (а) Взаимная ориентация двух α и ω зерен соответствуют варианту № 1, т. е. $(0001)_\alpha \parallel (01\bar{1}1)_\omega : \langle 11\bar{2}0 \rangle_\alpha \parallel \langle 1\bar{1}01 \rangle_\omega$; (б) Ориентационное отношение между α и ω фазами, которое не соответствует ни одному из известных особых соотношений

В сплавах Ti-Fe были проведены калориметрические исследования. Образец Ti-1 вес.% Fe отжигали в однофазной области β , образцы Ti-2.2 вес.% Fe и Ti-4 вес.% Fe в двухфазной области $\alpha+\beta$, а образец Ti-7 вес.% Fe в двухфазной области $\alpha+\text{TiFe}$ согласно фазовой диаграмме. Для обеспечения так называемого "равновесного" состояния внутри образцов, были исследованы различные исходные состояния образцов. Величина деформации кручения, которая необходима для инициирования фазовых превращений в образцах (например, $\alpha' \rightarrow \omega$ и $\beta \rightarrow \omega$), сильно зависит от их исходного состояния. Однако, поскольку деформация кручения достигает определенного насыщения, фазовый состав всех сплавов Ti-Fe был одинаковым, независимо от исходного состояния.

Оптическая микроскопия, сканирующая электронная микроскопия и рентгеновская дифракция показали, что закаленный образец Ti-1 вес.% Fe содержит α' -мартенсит, образец Ti-2.2 вес.% Fe содержит смесь α Ti и α' -мартенсита, а образец Ti-4 вес.% Fe имеет двухфазную микроструктуру $\alpha+\beta$ с незначительным количеством α' внутри β -зерен. Зерна α Ti грубые, шаровидные, и врезаны в матрицу β . α' -мартенсит, происходящий из закаленных β -зерен, обладает пластинчатой морфологией. С другой стороны, образец Ti-7 вес.% Fe содержит смесь фаз α Ti и неупорядоченную фазу $\beta\text{Ti}(\text{Fe})$. Рентгеновские дифракционные линии, характерные для упорядоченной фазы TiFe, отсутствуют, что указывает на очень медленную кинетику образования этой интерметаллической фазы.

Во время КВД закаленные фазы в образцах Ti-1 вес.% Fe, Ti-2.2 вес.% Fe и Ti-4 вес.% Fe превращались в двухфазную смесь $\omega+\alpha'$ (см. Рис. 7 и Рис. 8 при низких температурах). Видно, что количество α' -мартенсита непрерывно уменьшалось с увеличением содержания железа. После КВД обработки образец Ti-4 вес.% Fe содержит в основном только фазу $\omega\text{Ti}(\text{Fe})$. Для Ti-7 вес.% Fe было обнаружено, что β -фаза сосуществует с ω после КВД. Сосуществование ω Ti и β Ti приводит к широкому

и асимметричному максимуму интенсивности ниже 550°C, который простирается между 2θ 38,5 и 40° (Рис. 7).

Во всех образцах после КВД-обработки при нагревании наблюдались два фазовых перехода. Между 500 и 600°C ω Ti превращается в пересыщенный гексагональный α' -мартенсит. Мартенсит α' имеет ту же кристаллическую структуру, что и α Ti, но может вместить гораздо больше атомов железа, чем α Ti, который проявляет лишь незначительную растворимость для железа [34-36]. Поскольку α' -фаза может содержать большее количество железа, чем α Ti, параметры решетки α' меньше, чем параметры решетки α Ti. Соответственно, дифракционные линии α' смещены на более высокие дифракционные углы относительно дифракционных линий α Ti. Поскольку температуры превращения находятся ниже эвтектидной линии $\beta \rightarrow \alpha + \text{TiFe}$, β -фаза не является стабильной в этом диапазоне температур, и метастабильная фаза высокого давления ω , содержащая железо, вынуждена трансформироваться в α' .

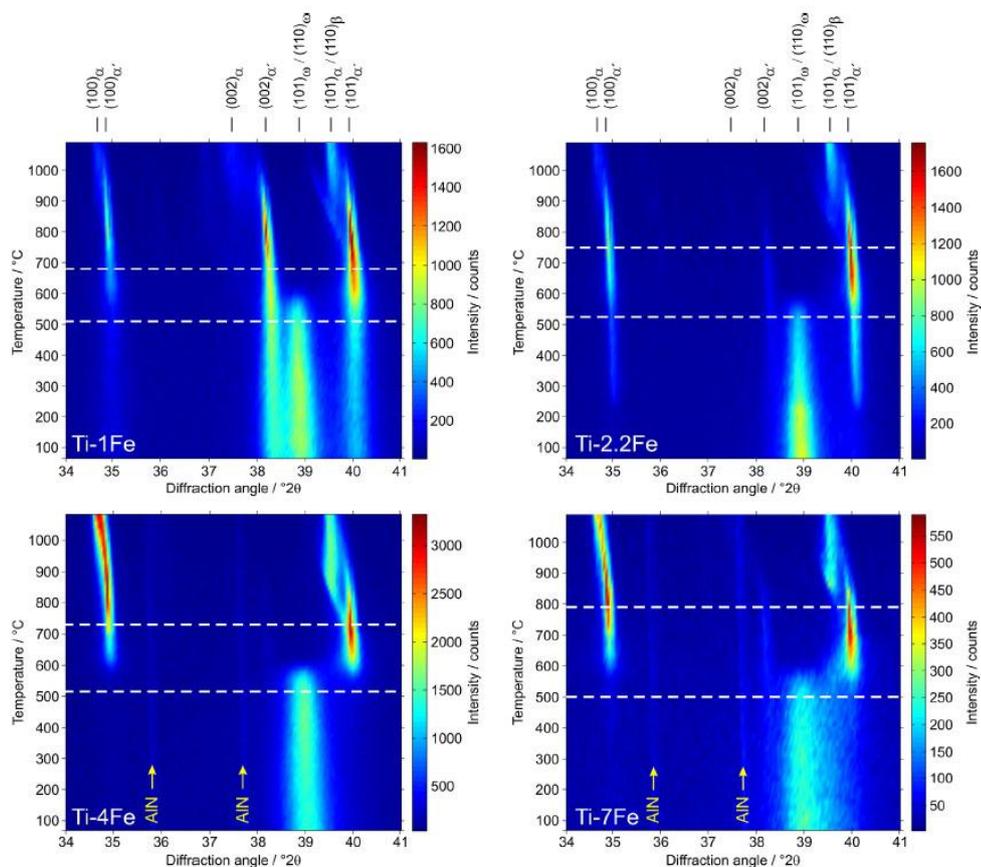


Рисунок 7 - Малоугловые участки рентгенограммы измеряли *in-situ* между комнатной температурой и 1100°C со скоростью нагрева 2 K×мин⁻¹ для образцов Ti–1 вес.% Fe, Ti–2,2 вес.% Fe, Ti–4 вес.% Fe и Ti–7 вес.% Fe. Пунктирные линии указывают начальные температуры фазовых превращений при нагревании (подробнее см. Рис.8). Положения дифракционных линий, исходящих от отдельных титановых фаз (α , α' , ω и β), указаны в верхней части рисунка, положения дифракционных линий от нагревателя AlN отмечены желтыми стрелками.

В некоторых работах показано, что ω Ti может полностью трансформироваться в α' -фазу только при наличии достаточного количества структурных вакансий, и что вакансии могут выступать в качестве гетерогенных центров зарождения для α Ti (или α') [37-38].

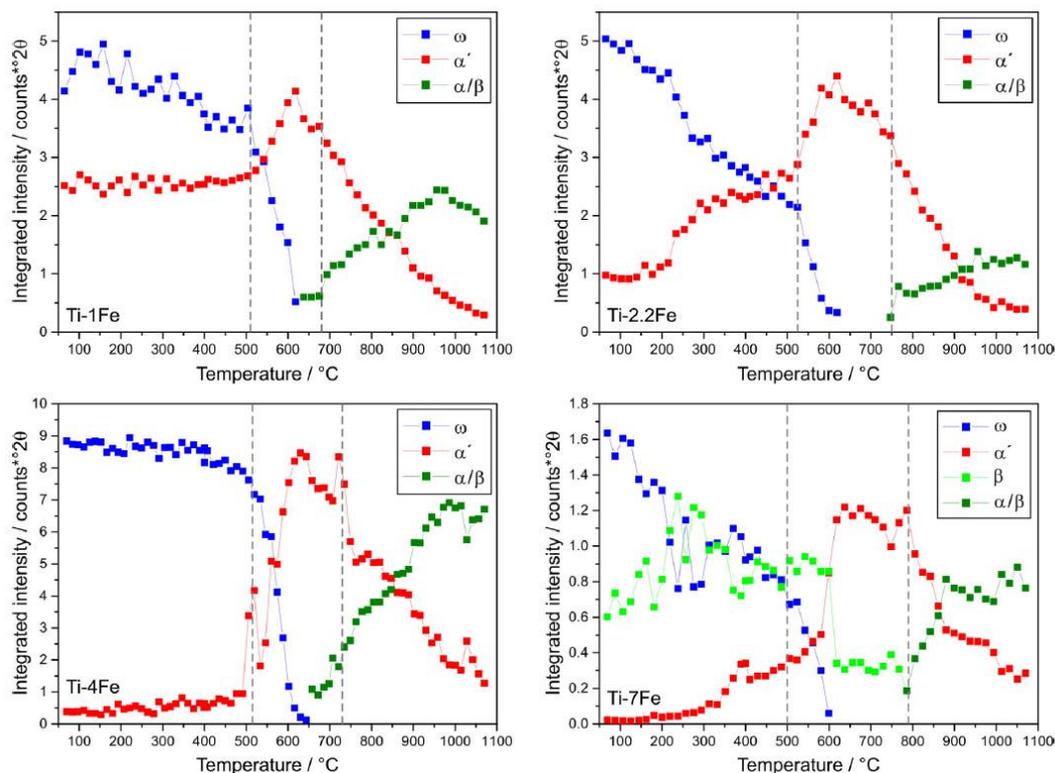


Рисунок 8 - Температурные зависимости интегральных интенсивностей дифракционных линий ω , α' , α и β , которые были рассчитаны по рентгеновским измерениям *in-situ* (диапазон 2θ : от 34° до 41°). Дифракционные линии 100, 002 и 101 показаны для суммы α - и α' -фаз. Пунктирные линии указывают на смещения фазовых превращений $\omega \rightarrow \alpha'$ и $\alpha' \rightarrow \alpha + \beta$.

Между 680 и 900°C фаза α' распадается на равновесные фазы α и β . В образцах Ti-1 вес.% Fe и Ti-2.2 вес.% Fe дифракционные линии от αTi очень широкие, и их положения смещены в сторону меньших углов дифракции. Как уже упоминалось выше, более высокое содержание железа в α' -фазе по сравнению с чистым αTi приводит к меньшим параметрам решетки. Кроме того, более высокая концентрация железа в α' -фазе снижает соотношение c/a . Этот эффект отвечает за наблюдаемое уширение рентгеновской линии. Если локальная концентрация железа в $\alpha'/\alpha\text{Ti}$ изменяется, то ширина линии увеличивается с ростом показателя дифракции l , то есть от дифракционной линии 100_α над 101_α до 002_α , а не с увеличением величины вектора дифракции, как это было бы в случае постоянного отношения c/a .

Заключение

1. Исследована серия сплавов Ti-Fe с различным содержанием железа, после воздействия КВД, с различным количеством α/α' и β -фаз в исходном состоянии, а также с различным количеством α/α' и β -фаз после 5 вращений наковальни, соответствующих установившемуся состоянию КВД и динамическому равновесию между образованием и уничтожением дефектов микроструктуры. КВД приводит к превращению исходных α/α' и β -фаз в смесь α - и ω -фаз. Фазовые превращения $\alpha \rightarrow \omega$ и $\beta \rightarrow \omega$ являются мартенситными, поэтому между фазами α и ω , а также между фазами β и ω существуют определённые ориентационные соотношения. Поэтому мартенситные (бездиффузионные) превращения сочетаются с определенным массообменом, вызванным КВД. Структура и свойства фаз αTi и ωTi после КВД эквивалентны и не зависят от структуры и свойств исходных α' и β до КВД.

2. Было исследовано влияние легирования титана железом (до 10 вес.% Fe) на образование ω -фазы при КВД. При сдвиговой деформации под одноосным давлением ярко выраженная ориентационная зависимость между соседними зернами α - и ω -фаз сопровождается сильной локальной преимущественной ориентацией, которая распознается как "основная" кристаллографическая текстура в α -фазе. Она представляется благоприятной для реализации преобразования α/ω в условиях КВД.

Количество образовавшейся ω -фазы после КВД зависит от концентрации железа. В сплавах, содержащих β -фазу, добавление железа к титану изменяет соответствие решетки между β - и ω -фазами, и их наилучшее соответствие облегчает фазовые превращения β/ω по сравнению с чистым титаном. Наилучшее соответствие между решетками β и ω составляет 4 вес.% Fe. Фазовое превращение β/ω при 4вес.% Fe не требует массопереноса и поэтому является мартенситным. При других концентрациях железа имеет место очень быстрый диффузионный массообмен, управляемый КВД. Образование почти свободной от железа ω -фазы подразумевает переход α/ω и создает условия для последующего перераспределения атомов железа между богатой железом и обедненной железом ω -фазой под влиянием КВД. Достаточно однородное распределение железа в ω -фазе имеет место при стационарном состоянии КВД. Таким образом, уменьшение объемной доли ω -фазы при концентрациях выше 4 вес.% Fe обусловлено уменьшением содержания α -фазы в исходных состояниях, а также более выраженным рассогласованием решетки между β - и ω -фаз.

3. Исследована термостабильность ω -фазы и других микроструктурных особенностей, возникающих при КВД в титановых сплавах, содержащих 1–7 вес.% Fe, и коррелирующих с деформационными микроструктурами. При низком содержании железа (2,2 вес.%) сильно деформированные образцы содержали смесь α' - и ω -фаз. Более высокие количества железа, как в образце с 7 вес. % Fe, стабилизируют β Ti в качестве вторичной фазы к ω . Проведенные *in-situ* высокотемпературные рентгеновские дифракционные измерения показали, что путь трансформации при нагревании составляет $\omega \rightarrow \alpha' \rightarrow \alpha + \beta \rightarrow \beta$. Метастабильная ω -фаза превращается в α' при 380°C. Результаты дифференциальной сканирующей калориметрии показывают, что это фазовое превращение является экзотермическим и подтверждают, что температура этой экзотермической фазовой реакции не изменяется с концентрацией железа в сплавах Ti–Fe в исследуемом диапазоне концентраций. Разложение пересыщенной α' -фазы на α Ti и β Ti является эндотермическим, и температура превращения уменьшается с увеличением содержания железа в образце.

Благодарность

Выражаем нашим соавтором глубокую благодарность!

Монография основана на 5 публикациях соавторов: B. Straumal, A. Kilmametov, A. Mazilkin, B. Baretzky, A. Korneva, P. Zięba, Y. Ivanisenko, H. Hahn, O. Fabrichnaya, M. Kriegel, D. Rafaja, V. Klemm, C. Schimpf, M. Rudolph, A. Gornakova.

Работа выполнена в рамках госзадания ИФТТ РАН при частичном финансировании РФФИ (грант 19-58-06002).

СПИСОК СТАТЕЙ, НА ОСНОВЕ КОТОРЫХ НАПИСАН ДАННЫЙ ОБЗОР

I. B. Straumal, A. Kilmametov, A. Gornakova, A. Mazilkin, B. Baretzky, A. Korneva, P. Zięba. Diffusive and displacive phase transformations in nanocomposites under high pressure torsion // Archives of Metallurgy and Materials 64 (2019) 457–465.

II. Kriegel M.J., A. Kilmametov, V. Klemm, C. Schimpf, B.B. Straumal, A.S. Gornakova, Y. Ivanisenko, O. Fabrichnaya, H. Hahn, D. Rafaja. Thermal Stability of Athermal ω -Ti(Fe) Produced upon Quenching of β -Ti(Fe) // Advanced Engineering Materials. (2018)1800158 (1-9).

III. Kilmametov A.R., Ivanisenko Y., Mazilkin A.A., Straumal B.B., Hahn H., Gornakova A.S., Fabrichnaya O.B., Kriegel M.J., Rafaja D. The $\alpha \rightarrow \omega$ and $\beta \rightarrow \omega$ phase transformations in Ti–Fe alloys under high-pressure torsion // Acta Materialia, 144 (2018) 337-351.

IV. Kriegel M.J., A. Kilmametov, M. Rudolph, B.B. Straumal, A.S. Gornakova, Y. Ivanisenko, O. Fabrichnaya, H. Hahn, D. Rafaja. Transformation Pathway upon Heating of Ti-Fe Alloys Deformed by High-Pressure Torsion // Advanced Engineering Materials. (2018) 1700933.

V. Kilmametov A., Yu. Ivanisenko, B.B. Straumal, A.A. Mazilkin, A.S. Gornakova,

M.J. Kriegel, O.B. Fabrichnaya, D. Rafaja, H. Hahn. Transformations of α' martensite in Ti-Fe alloys under high pressure torsion // Scripta Mater. 136 (2017) 46–49.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lütjering G, Williams JC. Titanium. 2nd ed. Springer, Berlin. (2007).
2. Veiga C, Davim JP, Loureiro AJR. Rev Adv Mater Sci. 32 (2012): 133-148.
3. R.Z. Valiev, R.K. Islamgaliev, I.V. Alexandrov. Prog. Mater. Sci. 45(2000): 103.
4. A.P. Zhilyaev and T.G. Langdon. Progress in Materials Science. 53 (2008) 6: 893-979.
5. S. Gatina, I. Semenova, J. Leuthold, R. Valiev, Adv. Eng. Mater. 17 (2015): 1742.
6. Y. Ivanisenko, A. Kilmametov, H. Rösner, R. Z. Valiev. Int. J. Mater. 99 (2008): 36-41.
7. A. V. Sergueeva, V. V. Stolyarov, R. Z. Valiev, A. K. Mukherjee, Scr. Mater. 45 (2001): 747.
8. R. Valiev, Nat. Mater., 3 (2004): 511.
9. K. Edalati, T. Daio, M. Arita, S. Lee, Z. Horita, A. Togo, I. Tanaka. Acta Mater. 68 (2014): 207.
10. C. T. Wang, A. G. Fox, T. G. Langdon, J. Mater. Sci. 49 (2014): 6558.
11. J. L. Murray, Bull. Alloy Phase Diagrams 1981, 2, 320.
12. S. Banerjee, P. Mukhopadhyay. 12, Elsevier Science, Oxford, UK (2007).
13. Носова Г.И. Изд-во. «Металлургия» М: 1968, 181.
14. R.Z. Valiev, Yu.V. Ivanisenko, E.F. Rauch, B. Baudalet. Acta Metall. 44 (1996): 4705-4712.
15. A.V. Korznikov, G. Tram, O. Dimitrov, G.F. Korznikova, S.R. Idrisova, Z. Pakiel. Acta Mater. 49 (2001): 663-671.
16. M. Wojdyr. J. Appl. Cryst. 43 (2010): 1126-1128.
17. J.-J. Fundenberger, A. Morawiec, E. Bouzy. Solid State Phenom. 105 (2005) 37-42.
18. A. Kobler, A. Kashiwar, H. Hahn, C. Kübel. Ultramicroscopy 128 (2013) 68-81.
19. J.L. Labar. Ultramicroscopy 103 (2005) 237-249.
20. S.K. Sikka, Y.K. Vohra, R. Chidambaram, Prog. Mater. Sci. 27 (1982) 245.
21. B.S. Hickman, J. Mater. Sci. 4 (1969): 554.
22. R. Ray, B.C. Giessen, N.J. Grant. Metall. Trans. 3 (1972) 627-629.
23. B.W. Lvinger. Trans. Am. Inst. Min. Met. Eng. 197 (1953) 195-200.
24. S.G. Fedotov, N.F. Kvasova, M.I. Ermolova, Dokl. Akad. Nauk. SSSR 216 (2) (1974) 363-366.
25. L.N. Guseva, L.K. Dolinskaya. Izv. Akad. Nauk. SSSR Met. 6 (1974) 195-202.
26. U. Dahmen. Acta Metall. Mater 30 (1982) 63-73.
27. H. Kaneko, Y.C. Huang. J. Jpn. Inst. Met. 27 (1963) 1393-1399.
28. V.N. Moiseev. Met. Sci. Heat. Treat. 11 (1969) 335-339.
29. T. Sato, S. Hukai, Y.C. Huang. J. Austral. Inst. Met. 5 (2) (1960) 149-153.
30. D.H. Polonis, J.G. Parr. Trans. Am. Inst. Min. Met. Eng. 200 (1954) 1148-1154.
31. B. Beausir, L.S. Toth, K.W. Neale. Acta Mater 55 (2007) 2695-2705.
32. V. Sitdikov, I. Alexandrov. Rev. Adv. Mater. Sci. 31 (2012) 85-89.
33. S. Gatina, I. Semenova, J. Leuthold, R. Valiev. Adv. Eng. Mater 17 (2015) 1742-1747.
34. A. Blaesius, U. Gonser, J. Phys. Colloq. 37 (1976) 397.
35. N. G. Boriskina, K. P. Myasnikova, Akad. nauk SSSR, 7 (1962) 61.
36. E. Raub, C. J. Raub, E. Röschel, V. B. Compton, T. H. Geballe, B.T. Matthias, J. Less Common Met., 12 (1967) 36.
37. S. H. Kim, S. J. Kang, M. H. Park, C. W. Yang, H. C. Lee, H. N. Han, M. Kim, Acta Mater. 83 (2015) 499.
38. C. Lin, G. Yin, A. Zhang, Y. Zhao, Q. Li, Scr. Mater. 117 (2016) 28.

Глава 10 МЕТОДЫ СКАНИРУЮЩЕЙ ЗОНДОВОЙ ЭЛЕКТРОМЕТРИИ В ИССЛЕДОВАНИИ СВОЙСТВ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

Пантелеев К.В., Тявловский А.К., Жарин А.Л.
*Белорусский национальный технический университет,
г. Минск, Республика Беларусь, nil_pt@bntu.by*

Введение

Задача определения электростатического потенциала полимерных материалов и композитов, а также его пространственного распределения и изменения во времени, в том числе под воздействием внешних факторов, достаточно актуальна, например, для исследования механизмов электризации, релаксационной поляризации, нейтрализации, а также, при наличии корреляционных связей, для оценки однородности заданных электрофизических, физико-механических и др. свойств поверхности [1–3].

Для исследования электростатических свойств полимеров широко распространены прямые методы, основанные на измерении плотности и знака заряда, скорости его стекания или скорости заряжения поверхности (ГОСТ 25209-82, ASTM D257-14 (2021), DIN 53482-2000 и др.). Особенность данных методов заключается в получении интегральной информации по относительно большой (порядка нескольких кв. см) площади поверхности, однако для большинства приложений интерес представляет определение однородности распределения заданных свойств материала по всей рабочей поверхности.

Пространственное распределение поверхностного потенциала (заряда) позволяют получить просвечивающий электронный микроскоп (ПЭМ) и атомно-силовой микроскоп, работающий в режиме зонда Кельвина (КЗСМ) или электростатической силовой микроскопии (ЭСМ). Особенность данных методов заключается в возможности измерений в нанодиапазоне, т.е. на относительно малом локальном участке поверхности.

Наиболее перспективным методом, позволяющим получить пространственное распределение поверхностного потенциала в микро/макромасштабе, является сканирующий зонд Кельвина (СЗК) [4, 5]. СЗК основан на бесконтактных измерениях контактной разности потенциалов (КРП) между измеряемой поверхностью и эталонным (зондовым) образцом. В настоящее время, СЗК используется в основном для исследования состояния поверхности металлов [6–10] и контроля ряда характеристик полупроводников (изгиб зон, диффузионная длина, удельное поверхностное сопротивление и т.п. [11–13]) по параметрам пространственного распределения работы выхода электрона поверхности и редко для исследования полимерных материалов. Проблема заключается в том, что в случае металлов и полупроводников КРП изменяется в диапазоне ± 1 вольт, а на поверхности диэлектриков возможно появление электростатических потенциалов в диапазоне десятков и даже сотен вольт.

Однако, методы КРП применимы для исследования поверхности твердых диэлектриков [14–17]. В этом случае контролируемым параметром будет являться собственный и/или приобретенный в результате внешнего воздействия поверхностный электростатический потенциал диэлектрика.

Нами был предложен новый метод измерения КРП, так называемым не компенсационным методом [18]. Реализуется данный метод, путем определения параметров компенсационной зависимости измерительного сигнала зонда Кельвина по двум или более предустановленным напряжениям компенсации. Данный подход

позволил достичь высоких метрологических и технических характеристик по сравнению с традиционным методом, а также при использовании соответствующих алгоритмов обработки сигнала значительно расширить диапазон измерений.

Еще одно ограничение применения методов КРП для исследования полимеров, заключается в трудности получения высокой воспроизводимости измерений, поскольку поверхностный потенциал и его пространственное распределение могут значительно изменяться в зависимости от широкого ряда факторов: природы материала, условий окружающей среды внешнего возмущающего воздействия и т.п. Однако, результаты предыдущих исследований [15–17] показали, что высокие воспроизводимость и информативность измерений могут быть достигнуты при исследовании процессов электризации и релаксации поверхностного заряда полимеров в реальных условиях, т.е. при контролируемом внешнем воздействии: трение и контакт, механическое нагружение, оптическое облучение или воздействие электростатическим полем (коронный разряд).

В работе приводится описание не компенсационного метода измерения КРП и технических средств, реализующих СЗК, а также ряд методик исследования диэлектрических и проводящих полимерных композиционных материалов (ПКМ) по параметрам пространственного распределения собственного и/или приобретенного в результате внешнего воздействия поверхностного электростатического потенциала.

Методы и приборы

В основу зонда Кельвина положен эффект КРП (электричество Вольта). В 1797 г. А. Вольта экспериментально продемонстрировал, что в системе из двух разнородных металлов, разделенных тонким зазором, возникает разность потенциалов [19]. Базовые принципы измерения КРП были предложены У. Томпсон (лорд Кельвин) в 1898 г. [20]. Физическая суть метода Кельвина состоит в том, что измерительный зонд и заземленный измеряемый образец образуют обкладки конденсатора, между которыми из-за различия уровней Ферми, возникает разность потенциалов, которая может быть скомпенсирована с помощью внешнего источника.

В 1932 г. У. Зисман предложил использовать механические колебания одной из пластин конденсатора, что позволило значительно упростить процедуру измерения [21]. Так появился метод вибрирующего конденсатора. В настоящее время метод Кельвина–Зисмана имеет наиболее широкое распространение среди модификаций зонда Кельвина [5].

В методе Кельвина–Зисмана измерительная процедура заключается в компенсации КРП. Условием полной компенсации является равенство нулю электрического сигнала в измерительной цепи, что достигается при численном равенстве КРП или электрического потенциала (заряда) поверхности и выходного напряжения источника компенсации, таким образом формируется условие нулевого поля. При выполнении данного условия, сигнал во время вибрации не генерируется и напряжение смещения регистрируется с помощью внешнего регистрирующего устройства. В современных измерительных системах процесс автоматически регулируется с помощью цепи фазовой автокомпенсации измеряемой величины [22].

Однако, для исследования полимеров и композитов применение зонда Кельвина ограничено. Традиционный метод (метод Кельвина–Зисмана), реализованный по компенсационной схеме определения измеряемой величины, в случае диэлектрика, требует подачи потенциала компенсации равного потенциалу поверхности диэлектрика, который может достигать десятков и сотен вольт. Компенсация поверхностных потенциалов диэлектрика на практике оказывается трудно выполнимым.

Относительно недавно в БНТУ предложен метод измерения КРП, не требующий компенсации измеряемой величины (рисунок 1) [18, 23].

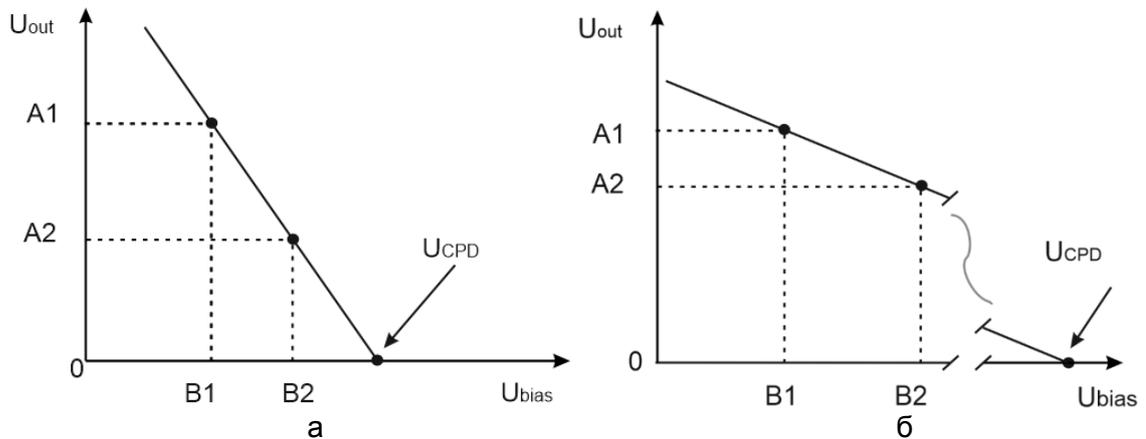
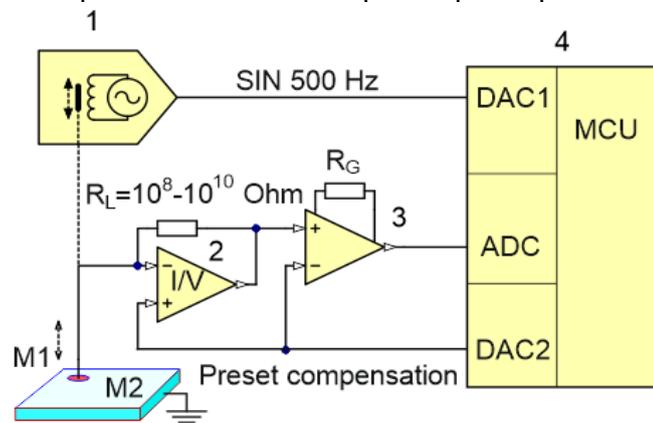


Рисунок 1 – Компенсационная зависимость измерительного сигнала в базовом режиме (а) и в режиме измерения высоковольтной КРП цифровым зондом Кельвина:

A1 и A2 – амплитуды переменных сигналов при соответствующих предустановленных компенсационных напряжениях B1 и B2 [23]

Не компенсационный метод реализован в цифровом (микропроцессорном) зонде Кельвина и заключается в определении параметров компенсационной зависимости по амплитудам переменного сигнала A1 и A2, полученным при заданных двух (или более) различных напряжениях компенсации B1 и B2 (рисунок 1, а). Последующая аппроксимация компенсационной зависимости позволяет определить значение КРП (U_{CPD}). При соответствующих алгоритмах обработки измерительного сигнала цифровой зонд может быть переведен в режим измерения высоковольтной КРП (рисунок 1, б), что значительно расширяет область применения СЗМ для исследования диэлектрических материалов. При этом предустановленные потенциалы компенсации не будут превышать ± 10 В.

Схема цифрового зонда (рисунок 2) построена на основе высокопроизводительного сигнального микроконтроллера, который с помощью соответствующих драйверов вырабатывает заданные напряжения компенсации, генерирует и синхронизирует колебания зонда со считыванием измерительного сигнала. Измерительные данные обрабатываются в режиме реального времени средствами цифровой обработки сигнала микроконтроллера.

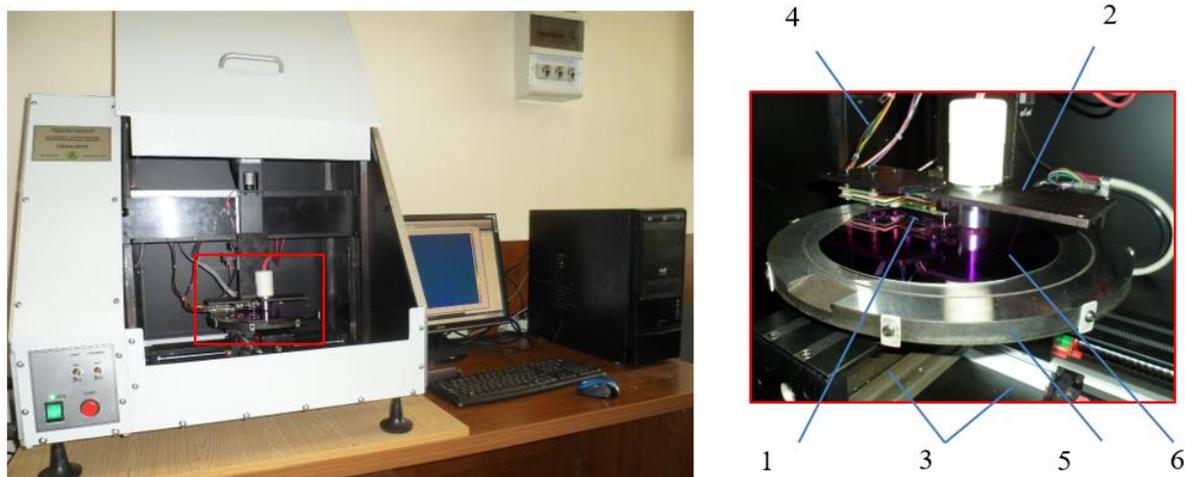


M1 и M2 – эталонная (зондовая) и измеряемая поверхности; 1 – вибратор; 2 – преобразователь ток–напряжение; 3 – инструментальный усилитель; 4 – управляющий микропроцессор

Рисунок 2 – Базовая структурная схема цифрового зонда Кельвина

В сравнении с компенсационным зондом, в цифровом зонде не требуется применение фазовой следящей системы для определения нулевого уровня сигнала и, соответственно, отсутствует следящая цепь. Это позволило улучшить точностные характеристики (0,1–1 мВ) за счет исключения области неопределенности, имеющуюся в традиционном зонде, а также повысить производительность (время одного измерения в 20–50 раз меньше, чем в традиционных зондах). Например, при сканировании поверхности диаметром 200 мм с шагом 0,5 мм компенсационным методом требуется более 10 часов, тогда как разработанный метод позволяет выполнить такую операцию за ~2 часа. Кроме того, определение параметров компенсационной зависимости измерительного сигнала зонда без достижения полной компенсации позволяет вычислить точку компенсации для случая высоковольтной КРП, что позволяет использовать данный метод в широком диапазоне возможных потенциалов поверхности диэлектрика.

Цифровой зонд применен в ряде измерительных установок, реализующих СЗК. На рисунке 3 приведена установка СКАН-2013, разработанная и изготовленная в БНТУ по заказу ОАО «ИНТЕГРАЛ» для неразрушающего бесконтактного контроля полупроводниковых пластин по параметрам пространственного распределения работы выхода электрона поверхности [13]. При соответствующем перепрограммировании цифровой зонд может быть переведен в режим измерения высоковольтной КРП для исследования поверхности диэлектрических материалов.



- 1 – измерительная головка с отсчетным электродом (цифровой зонд Кельвина);
 2 – консоль для размещения источников дополнительного воздействия (например, светового); 3 – приводы двухкоординатного сканирования (координаты [x, y]); 4 – привод подвода отсчетного электрода (координата [z]); 5 – предметный столик; 6 – сканируемый образец

Рисунок 3 – Измерительная установка СКАН-2013, реализующая сканирующий зонд Кельвина

Основные технические характеристики СКАН-2013:

1. Основным контролируемым параметром – работа выхода электрона (собственный и/или приобретенный в результате внешнего воздействия электростатический потенциал) поверхности;
2. Диаметр поверхности контролируемых образцов: 10–200 мм;
3. Диапазон контроля электрического потенциала поверхности структуры кремний диэлектрик в базовом режиме: $\pm (5 \dots 5000)$ мВ;
4. Динамическая погрешность измерения: не более 1 мВ;
5. Диапазон толщины диэлектрического слоя контролируемых структур: 5 – 20 000 нм («тонкий» диэлектрик), более 20 000 нм («толстый» диэлектрик);
6. Пространственное разрешение при контроле пространственных неоднородностей распределения потенциала поверхности: не хуже 0,5 мм.

Результаты исследований и обсуждение

Исследование накопления заряда статического электричества. В качестве образцов для исследований использован фторопласт-4. Образцы изготавливали из заготовки, представляющей собой стержень диаметром 40 мм, путем механической резки (точение резцом) на диски толщиной 3 мм (ТУ 6-05-810-88). Поверхность образцов имела видимые следы механической обработки. Предполагалось, что фактически измеряемой величиной являлось распределение поверхностного заряда, приобретенного вследствие электризации в процессе резки, а также адсорбции ионов из воздуха в процессе нормализации образцов [16]. Для удаления адсорбированных ионов были выполнены технологическая закалка и последующая отмывка образцов кипящим изопропиловым спирте.

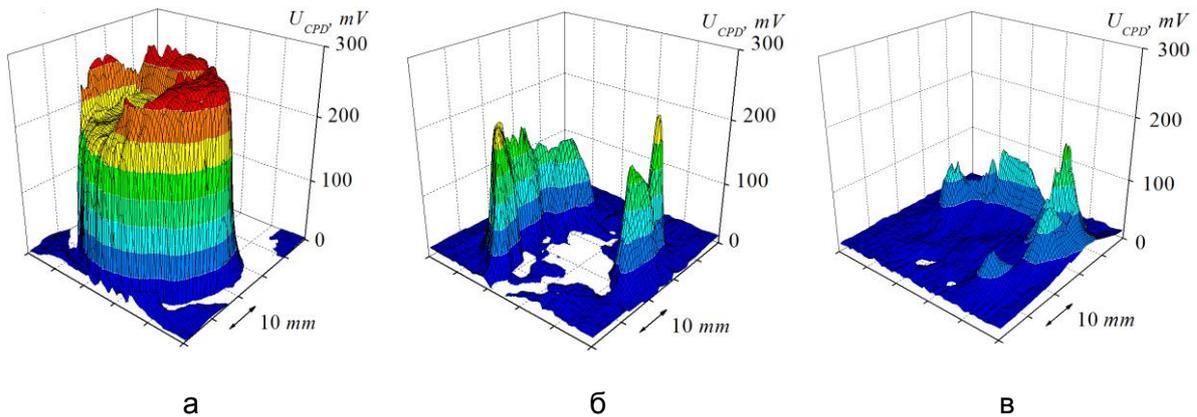


Рисунок 4 – Карты распределения поверхностного статического потенциала образца из фторопласта Ф4 в исходном состоянии (а), после технологической закалки (б), после последующей отмывки в кипящем изопропиловом спирте (в)

Результаты сканирования поверхностного потенциала без специальной подготовки образца представлены на рисунке 4. Регистрируемое распределение потенциала практически равномерно на большей площади поверхности (около 70%) и составляет около 200 мВ. Значительное увеличение потенциалов зарегистрированы по краям образца и составляют от 250 мВ до 280 мВ. Последние могут отражать механические неоднородности, приобретенные в процессе резки.

Во втором случае, образец был подвергнут нагреванию при температуре 320 °С, близкой к температуре плавления фторопласта, в течении 30 минут и мгновенному охлаждению в воде при температуре 18 °С. После нормализации на воздухе в течение 1,5 часа проведено сканирование образца (рисунок 4, б). Результаты измерений показали существенное уменьшение электростатического потенциала. Большая часть поверхности (более 90%) оказалась деэлектризована (значение потенциала на уровне ±5 мВ), однако краевые участки по-прежнему сохраняют значительный заряд, создающий поверхностный потенциал 150–200 мВ.

Для оценки стойкости присутствующего заряда проведена дополнительная отмывка образца в кипящем изопропиловом спирте в течение 5 минут, после которой образец нормализовали на воздухе в течение 1,5 часа, после выполняли сканирование. Из результатов измерений (рисунок 4, в) видно, что в целом потенциал поверхности уменьшился (максимальные значения составили около 100 мВ и 120 мВ) при некотором его перераспределении, однако общий характер распределения сохранился.

Таким образом, результаты исследований показали присутствие в образце встроенных зарядов, снятие которых трудно выполнимо даже при технологической закалке. Однако интегральные характеристики по всей поверхности исследуемого образца, демонстрирует существенное снижение заряда. Встроенные заряды могут формироваться как при получении и переработки материалов, так и индуцировать в объем материала при транспортировании, хранении и т.п.[24].

Исследование фоточувствительности полимерных композиционных материалов (ПКМ) с гибридным наполнением. В рамках экспериментальных исследований методика исследования, на основе анализа пространственного распределения электростатического потенциала поверхности, была применена для оценки влияния гибридного наполнения на параметры пространственного распределения электростатического потенциала поверхности, а также фоточувствительности ПКМ [15]. Измерения выполняли в режиме сканирования поверхности до и после кратковременного воздействия светом видимого диапазона (белый светодиод) в каждой точке измеряемой поверхности. Фоточувствительность определялась как разность значений КРП до и после воздействия светом.

Образцы представляли собой ПКМ на основе полиэтилена высокого давления (ПЭВД) марки 12203-250, выпускаемого заводом «Полимир» ОАО «Нафтан». В качестве гибридного наполнителя служили смеси углеродного наноматериала (УНМ) и наночастиц алюминия (Ал) с различным соотношением масс. УНМ получен в ИТМО НАН Беларуси, представляет собой сильно переплетенные между собой многостенные углеродные нанотрубки диаметром 10–20 нм и до 5 % примесей металлических частиц катализатора. Наночастицы Ал диаметром 90–110 нм получены в ИТПМ СО РАН методом испарения. ПКМ изготовлены в НИЦ ПР ИТМО НАН Беларуси методом смешения в растворе с воздействием ультразвукового поля. Предполагалось, что УНМ может быть использован в качестве внутреннего антистатика, а наночастицы Ал будут способствовать ограничению агрегации УНМ и формированию более совершенного проводящего кластера в объеме. Дополнительно проведены исследования матричного ПЭВД, и образцов наполненных только одним компонентом: УНМ, углеволокнами и наночастицами диоксида кремния. Условные обозначения и компонентный состав образцов приведены в таблице 2.

Таблица 1 – Условные обозначения и компонентный состав опытных образцов

Условное обозначение	Компонентный состав
A1	97 мас.% ПЭВД ¹ + 2 мас. % УНМ ² + 1 мас. % Ал ³
A2	94 мас.% ПЭВД + 4 мас. % УНМ + 2 мас. % Ал
A3	91 мас.% ПЭВД + 6 мас. % УНМ + 3 мас. % Ал
A4	ПЭВД (контрольный)
A5	94 мас.% ПЭВД + 6 мас. % углеволокна
A6	94 мас. % ПЭВД + 6 мас. % УНМ
A7	97 мас. % ПЭВД + 3 % мас. ДК ⁴

Примечание: ¹ ПЭВД – полиэтилена высокого давления;
² УНМ – углеродный наноматериал;
³ Ал – наночастицы алюминия;
⁴ ДК – наночастицы диоксида кремния

Перед сканированием, с целью снятия статического заряда, проводилась отмывка образцов в изопропиловом спирте в течение 10 минут и последующая нормализация на воздухе в течение 1,5 часа.

Из результатов сканирования пространственного распределения электростатического потенциала образцов А1–А3 (рисунок 4) видно, что более сглаженный градиент распределения характерен для образцов с большим соотношением матрица–наполнитель. Наиболее однородное распределение в диапазоне относительных значений от 0 до 10 мВ, а также минимальное значение центра распределения 6 мВ имеет образец А1 (рисунок 4, а). Максимальные значения (экстремумы) электростатического потенциала 210 мВ зарегистрированы у образца А3, который характеризуются максимальным введением в полимерную матрицу УНМ и наночастиц алюминия. Центр распределения по основной площади поверхности составил 158. Образец А2 имеет распределение электростатического потенциала в диапазоне от 4 до 60 мВ, при этом области с минимальным (4 мВ) и максимальным

(60 мВ) экстремумами относительных значений распределены практически с равным соотношением.

В случае образца А1 (рисунок 4, г) отклик электростатического потенциала на воздействие светом практически отсутствует (± 4 мВ). По мере увеличения концентрации наполнителя наблюдается рост фоточувствительности. При этом выявляются области, в которых отклик потенциала существенен: 20 мВ и 50 мВ для образцов А2 и А3, соответственно (рисунок 4, д и е). Увеличение фоточувствительности в отдельных областях свидетельствует о большой плотности заполнения поверхностных состояний, связанных с неоднородностями в объеме материала поверхностного слоя, непосредственно участвующего в измерениях. При этом, максимумы на изображениях фоточувствительности (рисунок 4, г–е) в общем случае расположены в области с неоднородностями электростатического потенциала (рисунок 4, а–в).

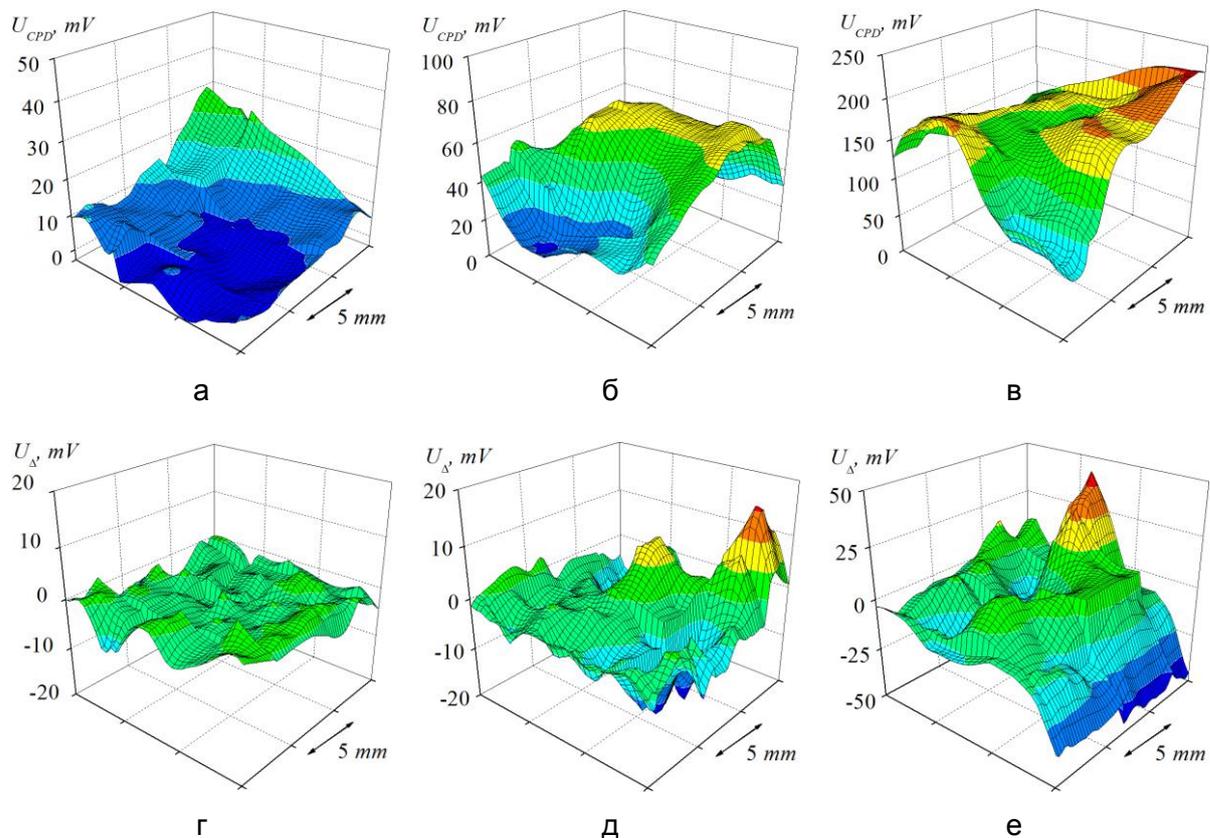


Рисунок 4 –Электростатические изображения (а–в) и пространственное распределение фоточувствительности (г–е) образцов полимерных композиционных материалов с гибридным наполнением А1–А3, соответственно

Исследование внутренних механических напряжений. Исследования выполнены на ПКМ, приведенных в таблице 1. В случае образца А4 (матричный ПЭВД), результаты исследований показали, что практически по всей площади измеряемой поверхности пространственное распределение поверхностного потенциала практически однородно в пределах относительных значений от минус 8 до 2 мВ (рисунок 5, а), математическое ожидание составило минус 4 мВ (рисунок 5, б). При этом в центральной части образца выявлена область куполообразной формы с пиком около минус 250 мВ. Наличие не скомпенсированного объемного заряда и, следовательно, поверхностного потенциала хорошо объясняются с точки зрения пьезоэлектрического эффекта [25, 26], который мог быть вызван давлением от вакуумного прижима (диаметр отверстия 2 мм), фиксирующим образец на предметном столе.

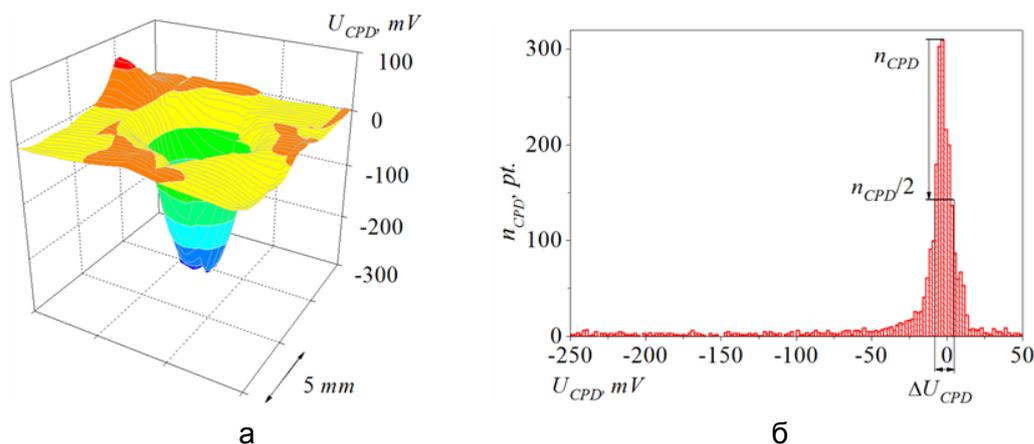


Рисунок 5 – Электропотенциальное изображение поверхности (а) и гистограмма распределения (б) образца А4

Результаты исследований образца А4 при выключенном прижиме показали относительно однородное распределение электростатического потенциала (рисунок 6, а). После включения прижима (рисунок 6, б) наблюдаемым эффектом является перераспределение потенциала в область действия прижима, по аналогии с предшествующим результатом (рисунок 5). После отключения прижима (рисунок 6, в) наблюдается локализация потенциала в области действия прижима, однако его относительные значения значительно ниже, что хорошо коррелирует с уменьшением остаточных напряжений и релаксацией. Однородность распределения потенциала полностью восстанавливалась к исходному состоянию через 14 часов.

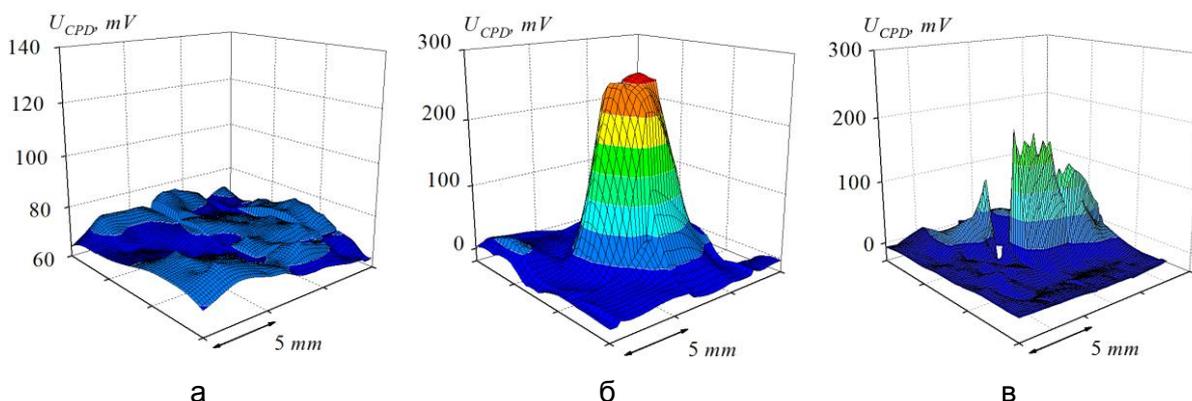


Рисунок 6 – Электропотенциальные изображения образца А4: а – без механического воздействия; б – упругое механическое воздействие; в – через 4 часа после воздействия

Аналогичные результаты получены на образцах ПКМ А6 и А7 (рисунок 7). На образце, наполненном углеволокном (А5), распределение потенциала относительно однородно, при этом регистрируется один точечный максимум вне области действия вакуумного прижима. Следует отметить, что на образцах с гибридным наполнением (А1–А3) отклик потенциала на механическое напряжение зарегистрирован не был. Эти результаты позволяют сделать вывод о влиянии комбинированного наполнителя и, в частности УНМ, на механические свойства материала. Наблюдаемый эффект хорошо коррелирует с известным утверждением, что ПКМ с углеродным наполнителем или с углеродными нанотрубками обладают высокой устойчивостью к статическим и циклическим механическим нагрузкам.

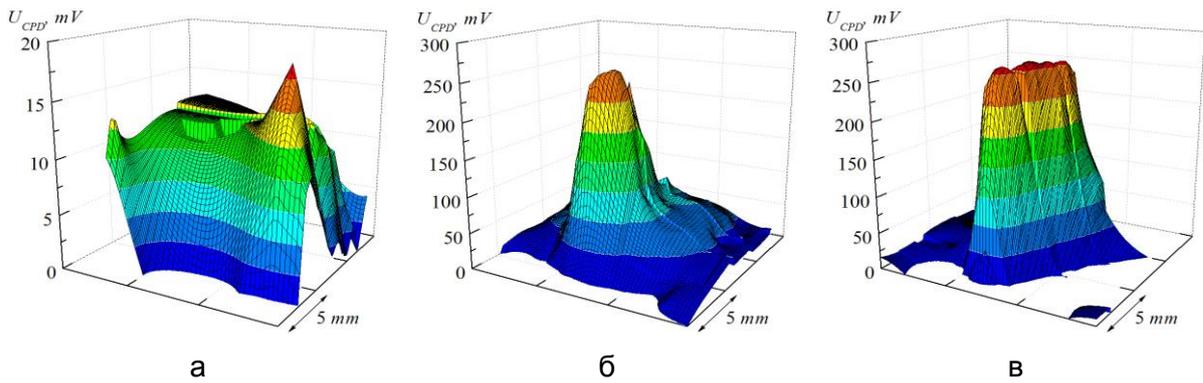
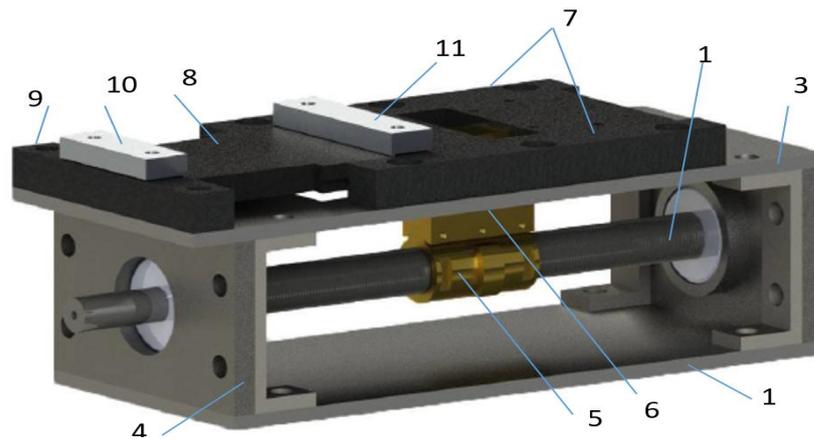


Рисунок 7 –Электростатические изображения образцов А5–А7 (а–в, соответственно) при упругом механическом воздействии; в – через 4 часа после воздействия

Также проведены исследования при ступенчатом растяжении полимерного материала. В качестве образца, в этом случае, использован листовой фторопласт Ф4 толщиной 0,5 мм. Образцы изготавливали в форме лопаток, шириной в узкой области 1 см. Для растяжения образцов использовано макетное устройство (рисунок 8), нагрузка в котором создается через винт. Контролируемыми параметрами нагружения являлись относительное удлинение, регистрируемое оборотами винта, и приложенная нагрузка, регистрируемая тензометрическим датчиком.



1 – винт; 2 – нижнее основание; 3 – верхнее основание; 4 – основания под направляющую с подшипником; 5 – гайка; 6 – соединитель; 7 – направляющие; 8 – подвижный стол; 9 – пластина с держателем образцов; 10 – неподвижный зажим; 11 – подвижный зажим
Рисунок 8 – Модель системы для растяжения полимерных образцов

Сканирование распределения поверхностного электростатического потенциала выполняли после каждого шага нагружения, равного 1 кгс. Полный разрыв образца, вследствие ограничения хода винта, достигнут не был. Результаты исследований представлены на рисунке 9. Из результатов исследований (рисунок 9) видно, что уже при минимально возможной нагрузке (0,1 кгс) происходит резкое перераспределение электростатического потенциала поверхности к центру деформирования. Площадь деформирования и относительный потенциал поверхности увеличиваются с увеличением нагрузки. При нагрузке 4 кгс (рисунок 9, д) потенциал достигает определенного насыщения, после которого его рост прекращается. Последующее нагружение приводит к росту относительных численных значений потенциала вблизи центра деформирования (рисунок 9, е), что свидетельствует об образовании новых центров.

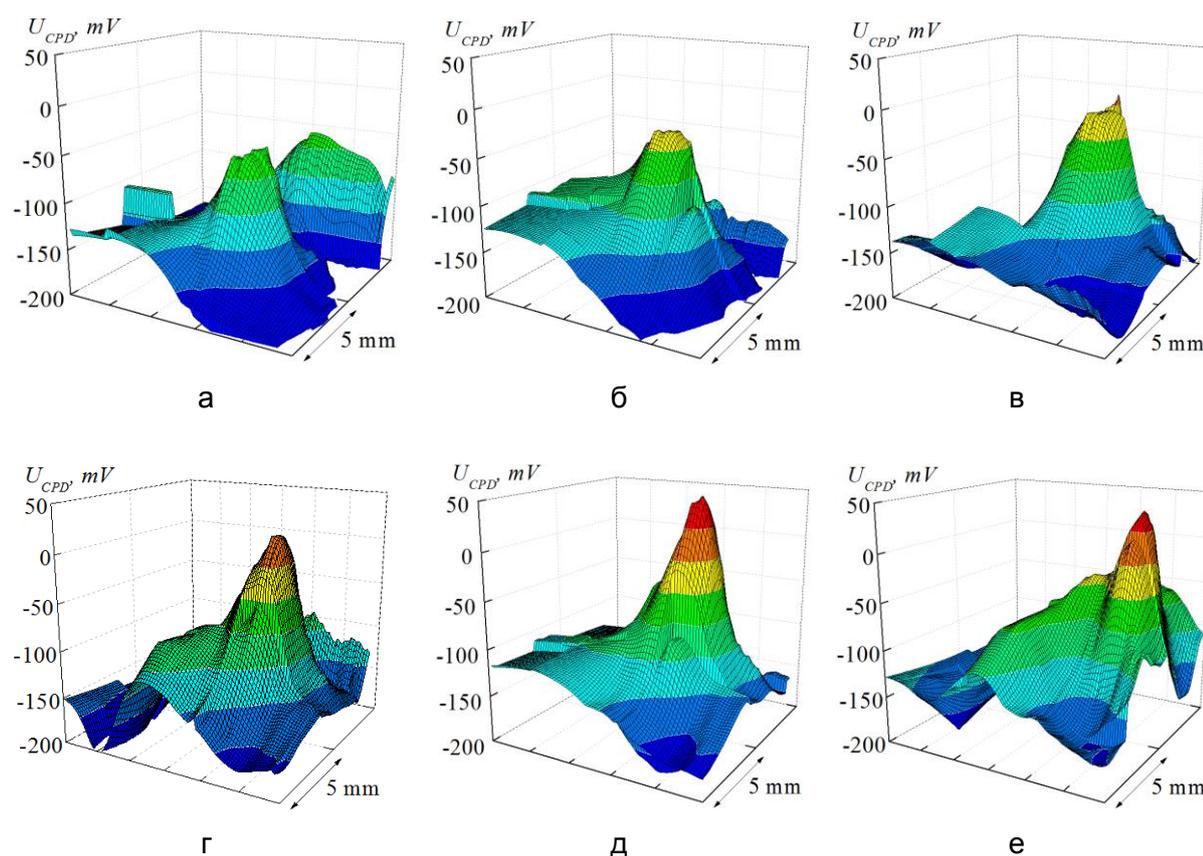


Рисунок 9 – Электропотенциальные изображения образца фторопласта Ф4 при растяжении:
а – 0,1 кгс; б – 1 кгс; в – 2 кгс; г – 3 кгс; д – 4 кгс; е – 5 кгс

Исследование влияния ультрафиолетового (УФ) излучения на параметры распределения поверхностного электростатического потенциала. Для оценки влияния УФ излучения на параметры распределения поверхностного электростатического потенциала полимерных материалов в качестве образца использован коммерческий полиамид 6, представляющий собой диск диаметром 20 мм и толщиной 2 мм. В качестве источника воздействия использованы лампы с синевioletовым и ультрафиолетовым светом «Omnilux UV Tube 18W» (диапазон длин волн: от 250 до 400 нм) и лампа кварцевая ртутная сверхвысокого давления типа ДРК-120 в составе люминесцентного осветителя ОИ-18А (диапазон длин волн: 360–440 нм).

Результаты сканирования поверхностного потенциала до воздействия УФ светом приведены на рисунке 10, а. При этом специальная подготовка образца не проводилась. Регистрируемое распределение потенциала практически равномерно на большей площади поверхности и составляет около 65 мВ. Увеличение потенциалов зарегистрировано у края образца (76 мВ).

Во втором случае, образец был подвергнут воздействию УФ излучением в течении 20 мину лампой «Omnilux UV Tube 18W». После чего проведено сканирование поверхности (рисунок 10, б). Результаты измерений показали существенное уменьшение электростатического потенциала по всей поверхности, среднее значение потенциала составило 28 мВ.

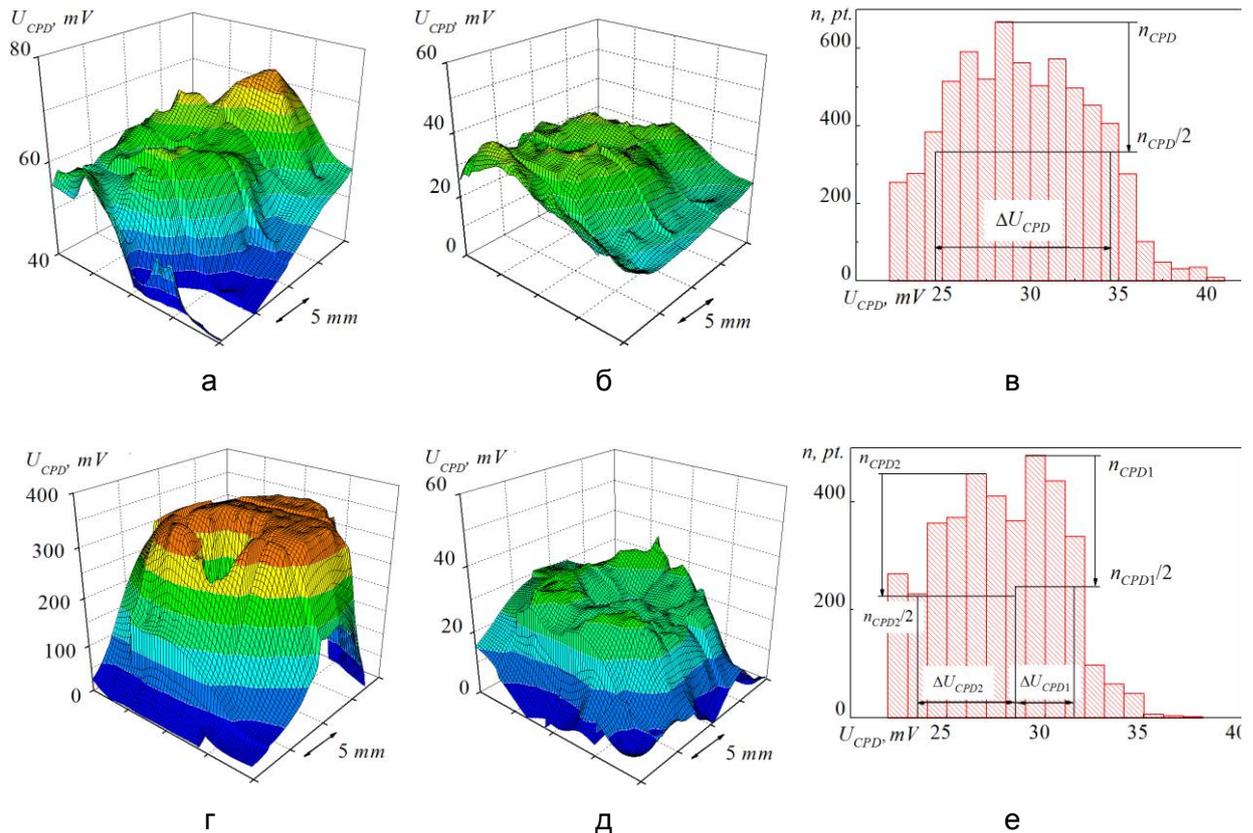


Рисунок 10 – Электростатические изображения (а, б, г, д) и гистограммы пространственного распределения электростатического потенциала (в, е): а – в исходном состоянии образца; б, в – после освещения лампой «Omnilux UV Tube 18W» в течение 20 минут; г – после статической электризации трением; д, е – после последующего освещения осветителем ОИ-18А в течение 20 минут

Далее, с целью электризации поверхности, образец натирался шерстяной ветошью. Результаты сканирования наэлектризованного образца приведены на рисунке 10, г. Вся поверхность имеет достаточно высокий потенциал на уровне 350 мВ за исключением центральной области, относительное значение потенциала в которой составило около 150 мВ. Последнее может характеризоваться наличием скрытого дефекта.

Затем образец освещался УФ в течение 20 минут, после проводилось сканирование. В этом случае в качестве источника УФ был использован осветитель ОИ-18А. Результаты исследований, приведенные на рисунке 10, д показали уменьшение интегрального заряда, среднее значение поверхностного потенциала составило 30 мВ, что сопоставимо с результатами, полученными при воздействии лампой «Omnilux UV Tube 18W».

Учитывая разрушающее воздействие УФ излучения, полученные результаты могут получить развитие в качестве ускоренных методик для прогнозирования стабильности физико-механических свойств полиамидных материалов и покрытий при воздействии УФ излучения.

Исследование адгезионной прочности металлополимерных клеевых соединений. В качестве образцов служили образцы металлополимерных клеевых соединений, изготовленных в НИЦ ПР ИТМО НАН Беларуси [27]. Субстратами служили листы оцинкованной стали толщиной 0,5 мм, алюминия (0,15 мм) и фторопласта (0,5 мм). В качестве клеевого состава использованы адгезионно-активные композиты на основе сополимер этилена с винилацетатом (СЭВА) марки 1178-210 (ОАО «НефтеХимСевилен» г. Казань, РФ) монтмориллонитом (ММТ) и органомодифицированным монтмориллонитом (ОММТ) (ЗАО «Метаклей» г. Карачев,

РФ). Такие адгезивы характеризуются различной прочностью адгезионной связи со склеиваемыми субстратами. Условные обозначения образцов и их характеристика приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Условные обозначения образцов клеевых соединений

Условное обозначение	Характеристика и компонентный состав
B1	ОС ¹ – СЭВА ² – Ф ³
B2	ОС – 0,99 мас.% СЭВА + 1,0 мас.% ММТ ⁴ – Ф
B3	ОС – 0,99 мас.% СЭВА + 1,0 мас.% ОММТ ⁵ – Ф
	ОС ¹ – СЭВА ² – Ал ⁶
	ОС – 0,99 мас.% СЭВА + 1,0 мас.% ММТ ⁴ – Ал
	ОС – 0,99 мас.% СЭВА + 1,0 мас.% ОММТ ⁵ – Ал

Примечание:

- ¹ОС – оцинкованная сталь;
- ²СЭВА – сополимер этилена с винилацетатом;
- ³Ф – фторопласт;
- ⁴ММТ – монтмориллонит;
- ⁵ОММТ – органомодифицированный монтмориллонит;
- ⁶Ал – алюминий

Следует отметить, что в случае металлов, покрытых слоем диэлектрика, основной вклад в формирование поверхностного потенциала будет вносить работа выхода электрона (РВЭ) поверхности металла под покрытием. Поэтому, в случае покрытия поверхности металла клеем, контролируемым с помощью зонда Кельвина параметром будет являться относительное значение работы выхода электрона (РВЭ) поверхности, равное значению КРП, но противоположного знака.

РВЭ – это энергия которую необходимо затратить для удаления электрона из твердого или жидкого вещества в вакуум. В случае покрытия металла каким-либо веществом происходит изменение физико-химического и механического состояния его поверхности, которое отражается на величине РВЭ. Последнее обусловлено тем, что из-за силового взаимодействия атомов и молекул на границе раздела фаз (металл–покрытие) происходит смещение электрохимических потенциалов (уровень Ферми) внутри металла и образованием двойного электрического слоя на границе раздела фаз путем перехода электронов или ионов с одной поверхности на другую. Нарушения сплошности покрытия или адгезионных связей на локальном участке соединения, из-за нескомпенсированности силового взаимодействия атомов и молекул на освобожденной поверхности металла, приводят к соответствующим перераспределениям свободных электронов двойного электрического слоя и, следовательно, к изменению РВЭ.

Сканирование осуществлялось сразу после механического расслаивания верхнего слоя адгезионного соединения (алюминий или фторопласт).

На рисунке 11, а–в приведены распределения поверхностного потенциала образцов клеевых соединений оцинкованная сталь–адгезив–фторопласт. Прочность связи адгезивов с фторопластом была невелика и после расслаивания визуально поверхность выглядела гладкой. Для образца из исходного СЭВА (образец B1) было характерно практически равномерное распределение поверхностного потенциала на уровне 200 мВ (рисунок 11, а), за исключением двух небольших пиков с зарядом до 326 мВ. В случае адгезива СЭВА с 1,0 мас.% ММТ (образец B2) участки с поверхностным потенциалом до 344 мВ преобладали (рисунок 11, б). У адгезива СЭВА с 1,0 мас.% ОММТ (образец B3) площади участков со значениями поверхностного потенциала на уровне 330 мВ и 200 мВ были практически равными (рисунок 11, в).

В серии клеевых соединений оцинкованная сталь–адгезив–алюминий (рисунок 11, г–е) наименьшая прочность адгезионной связи, как правило, была у алюминия с адгезивом. При расслаивании клеевых соединений происходила деформация поверхностных слоев адгезива, что проявлялось в формировании системы тяжей [27]. У образца клеевого соединения из исходного СЭВА (образец B4) высокий потенциал

около 330 мВ занимал около 25% всей поверхности (рисунок 11, г). У образца клевого соединения СЭВА с 1,0 мас.% ММТ (образец В5) распределение потенциала однородно по всей поверхности на уровне 340–350 мВ (рисунок 10, д). А для образца СЭВА с 1,0 мас.% ОММТ максимальный потенциал расположен более чем на половине поверхности.

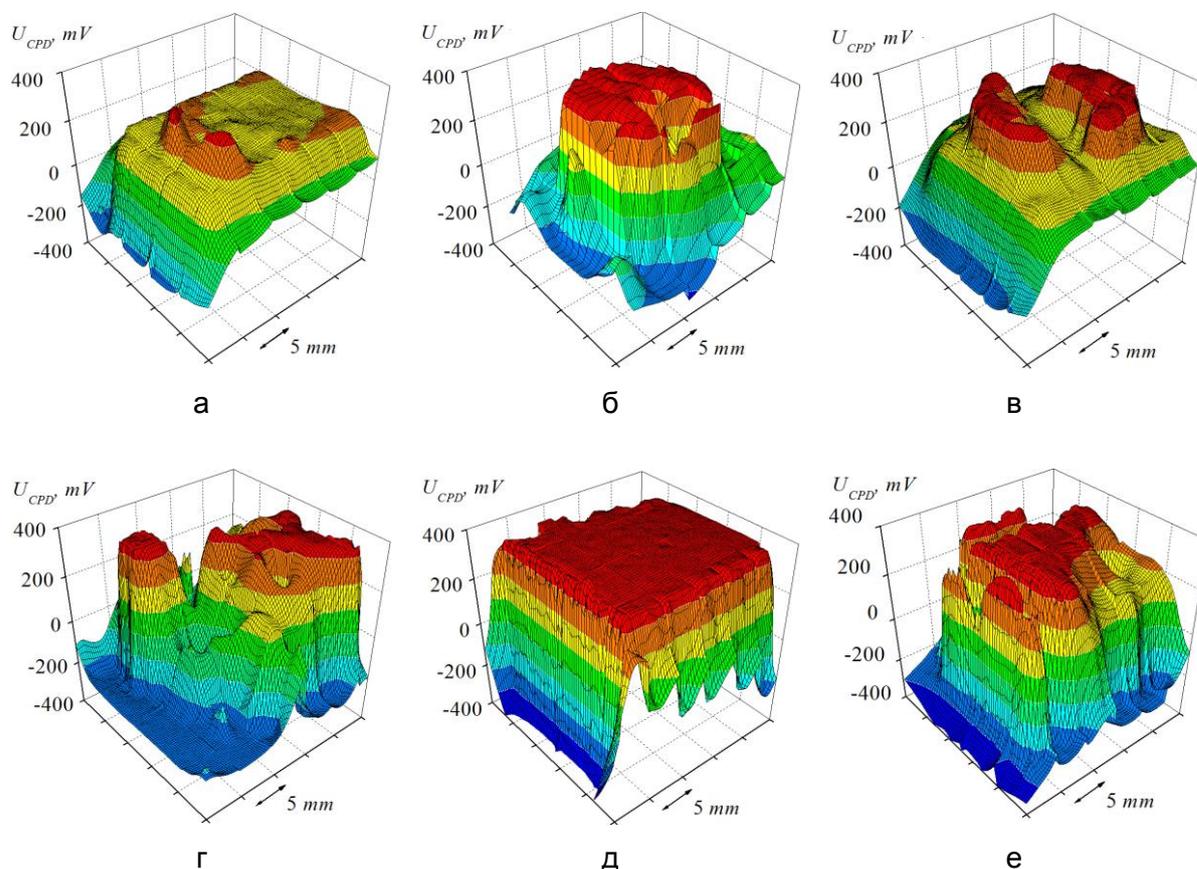


Рисунок 11 – Эле́ктропотенциальные изображения образцов клеевых соединений после отслаивания фторопласта (а, б, в) и алюминия (г, д, е): а – образец В1; б – образец В2; в – образец В3; г – образец В4; д – образец В5; е – образец В6

В общем случае, результаты исследований показывают, что образцы с более высокой адгезионной прочностью обладают большими значениями поверхностного потенциала на значительных участках поверхности.

Заключение

Таким образом, результаты экспериментальных исследований показали хорошую корреляцию между параметром пространственного распределения поверхностного электростатического потенциала и изменением состояния поверхности полимеров и композитов вследствие внешнего воздействия.

Исследования ПКМ на основе ПЭВД при воздействии световидимого диапазона показали отклик поверхностного электростатического потенциала, что характеризует фоточувствительность данных материалов. При этом по мере увеличения концентрации наполнителя наблюдается рост фоточувствительности, а также выделяются области с аномально высокой разностью относительных значений КРП до и после оптического воздействия. На примере полиамида показано, что применение в качестве оптического воздействия ультрафиолетового излучения, также приводит к перераспределению электростатического потенциала поверхности. При этом ультрафиолет может быть применен, как для нейтрализации поверхностного заряда, например, перед исследованиями, так и для ускоренных испытаний на старение полиамидных материалов.

В случае механического воздействия первичные сдвиги зарождаются на поверхности и затем генерируют в объем материала различные деформационные дефекты. Поэтому методы исследования поверхности и тонкого поверхностного слоя, позволяющие получить информацию о напряженно-деформированном состоянии материала, востребованы. Электростатический потенциал и его распределение являются чувствительными параметрами как к пластическим, так и упругим деформациям (в случае вакуумного прижима) и в ряде случаев позволяют исследовать остаточные напряжения и релаксационные процессы.

Показано, что методики нейтрализации позволяют эффективно снять интегральный заряд поверхности материала, однако они не снимают встроенные заряды. Встроенные заряды могут формироваться как при получении и переработки материалов, так и индуцировать в объем материала при транспортировании, хранении и т.п.

Характерными электрофизическими явлениями сопровождается и разрушение адгезионных контактов в металлополимерных клеевых соединениях. Экспериментально показано, что на поверхности разрушения клеевых соединений образуется значительный поверхностный потенциал. Чем больше прочность соединения, тем выше поверхностный потенциал при его разрушении.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Thiago A. L. Burgo, Bruno C. Batista, and Fernando Galembeck. Electricity on Rubber Surfaces: A New Energy Conversion Effect. ACS Omega, vol. 2 no. 12, 2017, pp. 8940–8947. doi: 10.1021/acsomega.7b01010.
2. Galembeck F., Burgo T. Chemical Electrostatics: New Ideas on Electrostatic Charging: Mechanisms and Consequences, 1st ed. 2017.
3. Davies D.K. Charge generation on dielectric surfaces. Journal of Physics D: Applied Physics, vol. 2, no. 11, 1969, pp. 1533–1537. doi: 10.1088/0022-3727/2/11/307.
4. Zharin A.L. Contact Potential Difference Techniques As Probing Tools in Tribology and Surface Mapping / Scanning Probe Microscopy in Nanoscience and Nanotechnology, 2nd edn, Springer, Heidelberg, 2010, pp. 687–720.
5. Subrahmanyam A. The Kelvin Probe for Surface Engineering: Fundamentals and Design / A. Subrahmanyam, S. Kumar. – USA, CRC Press 2, 2010, 200 p.
6. Жарин А. Л., Пантелеев К. В., Тявловский А.К. Методы зондовой электрометрии для разработки и исследования свойств перспективных материалов // Перспективные материалы и технологии: монография: в 2 т.; Витебский гос. тех. ун-т; ред. В. В. Клубович. – Витебск, 2015, т. 1, с. 381–394.
7. Usherenko Y., Mironovs V., Usherenko S., Reut O. and Lapkovskis V. Properties of technical aluminum under the effect of dynamic alloying. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, Modern Materials and Manufacturing (MMM 2021), Tallinn, 2021, vol. 1140, 012037.
8. Ivanov V., Pavlenko I., Liaposhchenko O., Machado J., Edl M. (Eds.). Advances in Design, Simulation and Manufacturing III. Lecture Notes in Mechanical Engineering. Springer, 2020. doi:10.1007/978-3-030-50491-5.
9. Pantsialeyeu K., Zharin A., Kierczynski K. Charge sensitive techniques in control of the homogeneity of optical metallic surfaces. Przegląd Elektrotechniczny, 2016, r. 92, no 8, pp. 190–193.
10. Гончаренко В.И., Олешко В.С. Метод контактной разности потенциалов в оценке энергетического состояния поверхности металлических деталей авиационной техники. М.: Издательство МАИ, 2019. – 160 с.
11. Pilipenko V., Solodukha V., Zharin A., Gusev O., Vorobey R., Pantsialeyeu K., Tyavlovsky A., Tyavlovsky K., Bondariev V. Influence of rapid thermal treatment of initial silicon wafers on the electrophysical properties of silicon dioxide obtained by pyrogenous oxidation. High Temperature Material Processes: An International Quarterly of High-Temperature Plasma Processes, 2019, vol. 23, iss. 3, pp. 283–290. doi: 10.1615 / HighTempMatProc.2019031122.

12. Zharin A, Pantsialeu K, Svistun A. and Tyavlovsky K. Determining the lifetime of minority charge carriers and iron impurity concentration in semiconductor structures with submicron layers. *Euroasian Journal of Semiconductors Science and Engineering*, 2020, vol. 2, iss. 4, article 3, pp. 17–21.
13. Pantsialeu K., Zharin, A., Mikitsevich, V. and Gusev O. Semiconductor wafers testing based on electron work function of surface. *Euroasian Journal of Semiconductors Science and Engineering*, 2020, vol. 2, iss. 5, article 2, pp. 11–15.
14. Baytekin H. T., Patashinski A. Z., Branicki M., Baytekin B., Soh S. and Grzybowski B. A. The mosaic of Surface Charge in Contact Electrification. *Science*, 2011, vol. 333, p. 308.
15. Pantsialeu K.U., Krautsevich A.U., Rovba I.A., Lysenko V.I., Vorobey R.I., Gusev O.K., Zharin A.L. Analysis of the electrophysical and photoelectric properties of nanocomposite polymers by the modified Kelvin probe. *Devices and Methods of Measurements*, vol. 8, no. 4, 2017, pp. 386–397. doi: 10.21122/2220-9506-2017-8-4-55-62.
16. Вершина Г. А., Жарин А. Л., Тявловский А. К. Исследование накопления заряда статического электричества на поверхности изделий из фторопласта-4 методом вибрирующего конденсатора. *Наука и техника*, 2012, № 1, с. 26–32.
17. Pantsialeu K., Zharin A., Gusev O., Vorobey R., Tyavlovsky A., Tyavlovsky K., Svistun A. Digital contact potential probe in studying the deformation of dielectric materials. *Informatics, Control, Measurement in Economy and Environmental Protection*, 2020, vol. 4, no 10, pp. 57–60. doi: 10.35784.
18. Pantsialeu K.U., Svistun A.I., Tyavlovsky A.K., Zharin A.L. Digital Contact Potential Difference Probe. *Devices and Methods of Measurements*, 2016, 7(2), pp. 136–144. (In Russ.) doi: 10.21122/2220-9506-2016-7-2-136-144.
19. Volta A., Banks B. On the electricity excited by the mere contact of conducting substances of different kinds. *Philosophical Magazine*, 1800, series 1, pp. 289–311.
20. Lord Kelvin. Contact electricity of metals. *Philosophical Magazine*, 1898, vol. 46, pp. 82–120.
21. Zisman W. A. A new method of measuring contact potential differences in metals. *Review of Scientific Instruments*, 1932, no 3, pp. 367–370.
22. Pantsialeu K. U., Mikitsevich U. A. and Zharin A. L. Design of the Contact Potentials Difference Probes. *Devices and Methods of Measurements*, 2016, vol. 7, no. 1, pp. 7–15. (In Russ.) doi: 10.21122/2220-9506-2016-7-1-7-15.
23. Пантелеев К. В. Методы и средства измерения контактной разности потенциалов на основе анализа компенсационной зависимости зонда Кельвина: автореф. дис. ... канд. техн. наук : 05.11.01, Минск, 2016, 23 с.
24. Horn R. G., and Smith D. T. Contact electrification and adhesion between dissimilar materials. *Science*, 1992, vol. 256, pp. 362–364.
25. Sow M., Lacks D. J. and Mohan Sankaran R. Dependence of contact electrification on the magnitude of strain in polymeric materials. *Journal of Applied Physics*, 2012, vol. 112, no. 8, 084909. doi:10.1063/1.4761967.
26. Broadhurst M.G., Malmberg C.G., Mopsik F.I. and Harris W. P. Piezo- and pyro-electricity in polymer electrets. *Conference on Electrical Insulation & Dielectric Phenomena. Annual Report*, 1972. doi: 10.1109/ceidp.1972.7734193.
27. Sviridenok A., Zharin A., Krautsevich A., Tyavlovsky A. The effect of high-dispersion fillers on adhesive and frictional properties of ethylene-vinyl acetate copolymer. *Journal of Friction and Wear*, 2014, vol. 35, pp. 255–62.

Глава 11 СТРУКТУРА И ТРИБОТЕХНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЛЮМИНИЕВЫХ ПОКРЫТИЙ, ПОЛУЧАЕМЫХ МЕТОДОМ ЦЕНТРОБЕЖНОЙ ИНДУКЦИОННОЙ НАПЛАВКИ

Белявин К.Е.¹, Комаров А.И.², Сосновский И.А.², Орда Д.В.²

¹Белорусский национальный технический университет,

²Объединенный институт машиностроения НАН Беларуси,
г. Минск, Республика Беларусь, AI_kom@tut.by

В главе приведены результаты исследований структуры и трибомеханических характеристик покрытий из сплавов системы алюминий- кремний с легкоплавким подслоем, полученных методом центробежной индукционной наплавкой (ЦИН) на внутренней поверхности стальной втулки за один технологический приём. В качестве материала подслоя использовался технический свинец (доля примесей не превышала 12 масс.%), поскольку он не образует твердого раствора и соединений с алюминием, обладает более высокой плотностью и под действием центробежных сил оттесняется на границу со стальной втулкой, равномерно распределяясь по поверхности. Согласно полученным данным, подслоя образует прочную связь между алюминиевым сплавом и стальной основой, что обеспечивает высокий уровень адгезионной прочности, соответствующий прочности свинцового сплава (9-11 МПа). Показано, что высокий уровень адгезии между свинцовым подслоем и стальной втулкой обеспечивается за счет образования на ее поверхности алитированного слоя. Результаты исследования микроструктуры покрытий из силуминов с различным содержанием кремния (AK12M2MgH, AK12, AK7, AK5M7) позволили установить механизм формирования алюминиевого покрытия и влияние свинца на его структуру, а также выдвинуть гипотезу образования алитированного слоя на внутренней поверхности стальной заготовки. Установлено, что на структурообразование эвтектического кремния свинец не оказывает влияние, и данные процессы обусловлены в первую очередь условиями кристаллизации расплава, а именно его скоростью охлаждения. Проведенные триботехнические испытания показали, что коэффициент трения покрытия зависит от размера частиц эвтектического кремния и железосодержащих включений, при этом свинец не оказывает заметного влияния на триботехнические характеристики наплавляемого алюминиевого сплава.

В работе также проанализировано влияние технологических параметров наплавки и составов используемых флюсов на структуру формируемого покрытия. Показано, что формирование алитированного слоя сопровождается его растворением и диффузией железа в алюминиевое покрытие, в результате чего следует контролировать время выдержки расплава. Также показано, что при наплавке покрытия из алюминиевого сплава с подслоем из легкоплавких металлов следует использовать комбинированные флюсы, оказывающие комплексное воздействие на систему контактируемых материалов: алюминий-кремниевое покрытие, свинцовый подслоя, поверхность стальной втулки.

Введение. Центробежная индукционная наплавка (ЦИН) является одним из известных и перспективных технологических приемов получения комбинированных литых подшипников скольжения. Одним из широко используемых примеров реализации данной технологии является втулка системы сталь-бронза. Имея близкие физико-химические свойства, параметры коэффициента линейного термического расширения [1-3], а также наличие областей взаимного растворения основных элементов, в процессе наплавки формируется высокий уровень адгезионных свойств покрытия медного сплава и стальной основы [4].

Альтернативным материалом в данной ситуации выступают алюминиевые сплавы, которые широко используются в машиностроении [5-8]. Алюминиевые сплавы обладают сравнительно высокой удельной прочностью и отличной коррозионной стойкостью, не дефицитны, сравнительно дешевы, имеют малую плотность, а также обладают высокой технологичностью, что облегчает их применение на производстве. В

настоящее время, разработан широкий класс антифрикционных материалов на основе алюминиевых сплавов, высокий уровень триботехнических свойств которых обеспечивается легированием оловом (Sn), цинком (Zn) и др. или модифицированием структуры. Однако основной проблемой, возникающей при создании комбинированных материалов системы сталь-алюминиевый сплав, является низкий уровень адгезионных свойств между материалами покрытия и основы. Это связано с их различными теплофизическими свойствами, наличием окисных пленок, а также диффузионными процессами, протекающими на границе соединения.

В Объединенном институте машиностроения НАН Беларуси разработан способ нанесения двухслойного покрытия на внутреннюю поверхность детали, который заключается в формировании подслоя из более плотного и легкоплавкого материала, чем у алюминиевого сплава, что позволяет получать заготовку за один технологический прием [9, 10].

Материалы и методы испытаний. В качестве материала для наплавки покрытий были использованы алюминиево-кремниевые сплавы АК12, АК12М2MgH, АК7 и АК5М7 (ГОСТ 1583-93), которые имеют высокий уровень литейных и механических свойств, а также обладают удовлетворительной коррозионной стойкостью.

Высокий процент кремния (10-13 мас.%) в сплавах АК12 и АК12М2MgH обеспечивает хорошие литейные свойства (дает малую усадку и практически не образует трещин), позволяя понижать температуру литья. Согласно имеющимся данным, структура силуминов представлена дендритами α -Al твердого раствора между которыми находится Al-Si эвтектика. При этом дисперсность частиц эвтектического кремния зависит от скорости кристаллизации расплава, что в свою очередь оказывает существенное воздействие на триботехнические свойства материала.

Для обеспечения адгезии наплавки из силумина со стальной основой в состав шихты вводился свинец. Количество материала рассчитывалось из объема расплава необходимого для получения покрытия из силумина толщиной 5–6 мм и подслоя 1-1,5 мм.

В качестве материала для формирования свинцового подслоя использовался свинцовый сплав на основе отходов свинцовых аккумуляторных батарей, с суммарной долей примесей не более 12%.

Выбор свинцового сплава в качестве подслоя был сделан с учетом низкой взаимной растворимости свинца, алюминия и железа. При этом свинец и его сплавы обладают более высокой плотностью ($11,3 \text{ г/см}^3$) и меньшей температурой плавления ($327 \text{ }^\circ\text{C}$) в сравнении с наплавляемым алюминиевым сплавом ($2,7 \text{ г/см}^3$, $578 \text{ }^\circ\text{C}$).

Формирование покрытия на внутренней поверхности цилиндрической стальной заготовки из стали 20 (ГОСТ 1050-88) проводилось методом центробежного формования предварительно подготовленной кусковой шихты, со ступенчатым нагревом токами высокой частоты до температуры $720\text{--}840 \text{ }^\circ\text{C}$ при вращении со скоростью $1200\text{--}1750 \text{ мин}^{-1}$. Шихта состояла из кусков силумина размером не более 3мм, порошкообразного сплава подслоя (размер частиц $0,3\text{--}0,6 \text{ мм}$) и покровного флюса. После выхода на заданные технологические параметры проводилась изотермическая выдержка в течение 3-8 минут, с последующим ускоренным охлаждением детали от температуры наплавления до температуры $150\text{--}200 \text{ }^\circ\text{C}$. Внешний вид образца показан на рисунке 1.



Рисунок 1 - Внешний вид заготовки после наплавки покрытия из алюминий-кремниевое сплава с подслоем из свинцового сплава

Для выявления роли воздействия флюса, вводимого в шихту, на процесс наплавки и структуру формируемого покрытия, были использованы различные составы флюсов, приведенные в таблице 1.

Таблица 1 – Состав флюса и технологические параметры наплавки покрытия из сплава АК12 с подслоем из Pb

Номер	Состав флюса	Доля флюса к массе шихты, масс. %	Температура изотермической выдержки, °С	Время выдержки, мин	Скорость вращения, мин ⁻¹
1	100% Na ₃ AlF ₆	4,7	800	3	1750
2	50% NaCl, 30% NaF, 10% KCl, 10% Na ₃ AlF ₆	2,7	800	6	1750
3	40% NaCl, 30% NaF, 10% KCl, 10% Na ₃ AlF ₆ , 10% ZnCl	2,6	800	6	1750
4	100% K[BF] ₄	5,7	840	7	1500
5	50% NaCl, 30% NaF, 10% KCl, 10% Na ₃ AlF ₆	10	800	8	1200

Центробежная индукционная наплавка осуществлялась на оборудовании, включающем генератор токов высокой частоты (ТВЧ) типа ЛПЗ-2-67М, мощностью 60 кВт, частотой 66 кГц, рамочный индуктор, программный регулятор ТРМ 151 (ООО «Овен»), инфракрасный пирометр TemPro-2200 и установку центробежной индукционной наплавки (конструкции ОИМ НАН Беларуси) с регулируемой частотой вращения до 3000 мин⁻¹. Температура нагрева определялась пирометром TemPro-2200, время нагрева контролировалось электронным секундомером ИВПР-203М ТУ 4282-001-33865949-2009.

Структурно-фазовое состояние полученных образцов исследовались методом металлографического анализа на микроскопах ХМ300 и МИМ-8, оснащенных цифровой регистрацией изображений. Морфология покрытия и подслоя дополнительно исследовалась с использованием сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). СЭМ выполнялась на приборе VEGA II TESCAN (Чехия) с использованием энергодисперсионной приставки типа InCa 350 Cambrige Instrument GB для элементного анализа.

Микротвердость алюминиевого покрытия композиционных образцов определялась на приборе ПМТ-3 при нагрузке 0,196 и 0,49 Н.

Величину сил адгезионного взаимодействия наплавленного покрытия к стальной основе оценивали на образцах методом сдвига, т.е. путем выдавливания покрытия на цилиндрическом образце относительно стальной втулки.

Перед испытаниями заготовка с покрытием подвергалась токарной обработке для удаления участков с краевыми дефектами. Итоговая ширина образцов составляла 20-22 мм. Затем образец с покрытием устанавливался на цилиндрическую опору с отверстием 54 мм. Таким образом, обеспечивался зазор 2 мм между выдавливаемым покрытием и опорой. На покрытие сверху устанавливался пуансон диаметром 46 мм (рисунок 2).

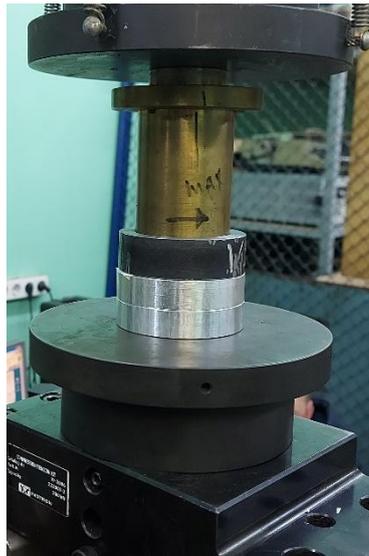


Рисунок 2 – Внешний вид образцов установленных на испытательном оборудовании при испытаниях на адгезионную прочность методом сдвига

Адгезионную прочность определяли по формуле:

$$\sigma_a = P_o / F,$$

где P_o – усилие отрыва, которое фиксируется показаниями прибора испытательной машины, F – площадь контакта покрытия с основой $F = \pi dh$, (d – внутренний диаметр стальной втулки и h – ширина образца).

Адгезионные испытания проводились на универсальной компьютеризированной гидравлической машине INSTRONSatec 300LX. Скорость нагружения составляла 1 мм/мин.

После испытаний зона отрыва подслоя от стальной втулки на образцах исследовалась на оптическом микроскопе с малым увеличением $\times 16$.

Триботехнические испытания образцов проводились на многофункциональном трибометре MFT-5000 (Rtec Instruments, США) по схеме возвратно-поступательного перемещения образца (рисунок 3) относительно неподвижного стального контртела, в качестве которого использовался торец стального ролика из сплава ШХ15 (твердость 60-62 HRC) диаметром 3 мм. Испытание проводилось при давлениях (p) 10, 20 и 30 МПа. Амплитуда перемещения составляла 5 мм с частотой 10 Гц. Длительность испытания в нагруженном состоянии составляла 2 часа. По результатам испытаний определялся коэффициент трения (f), массовый износ Δm , интенсивность изнашивания I_q ($I_q = \Delta m / L$, где L – суммарный путь трения), а также суммарный линейный износ пары трения. Потеря массы Δm образцов определялась путем взвешивания на аналитических весах ВЛР-200.

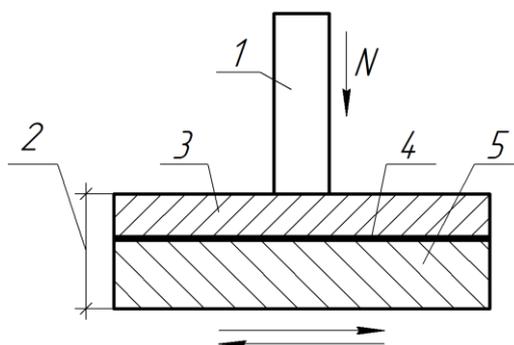


Рисунок 3 – Схема триботехнических испытаний образцов
 N – направление прикладываемой нагрузки; 1 – контртело; 2 – образец; 3 – покрытие из сплава АК12; 4 – переходный слой; 5 – стальная основа

Результаты экспериментов и их обсуждение. Структура покрытия из сплава АК12 с подслоем из свинцового сплава. Металлографический анализ покрытия показал, что структура сплава имеет эвтектическое строение (рисунок 4а) с небольшими участками α -Al зерен дендритной морфологии (рисунок 4б), что обусловлено разной скоростью отвода тепла с поверхности втулки [11-16].

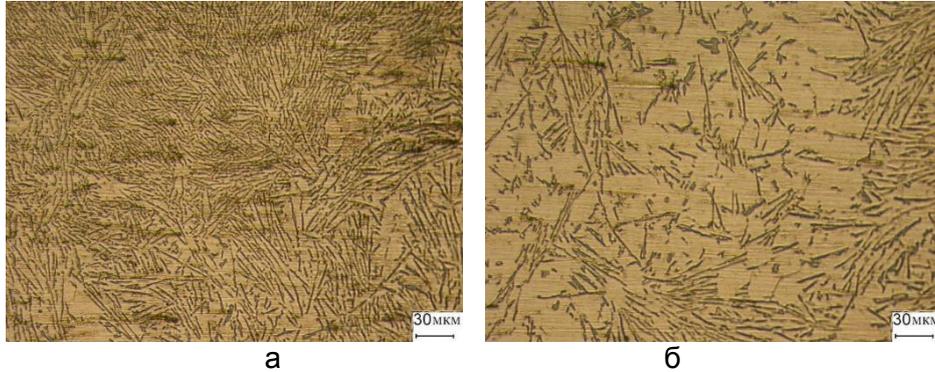


Рисунок 4 – Структура наплавленного покрытия из сплава АК12 с подслоем из свинца: а – участок дендритного и б – эвтектического строения

Так, у границы с подслоем из свинцового сплава, за счет более низкого теплоотвода, структура эвтектики содержит более крупные частицы кремния (рисунок 5а) в сравнении с серединой и поверхностью.

Согласно данным металлографического анализа, на границе раздела фаз сплавов АК12-свинец отсутствуют макродефекты, такие как пористость, шлаковые включения, трещины, отслоения и т.д. При этом в структуре самого подслоя из свинцового сплава присутствуют поры и включения, природу которых металлографическим методом установить не удалось (рисунок 5б).

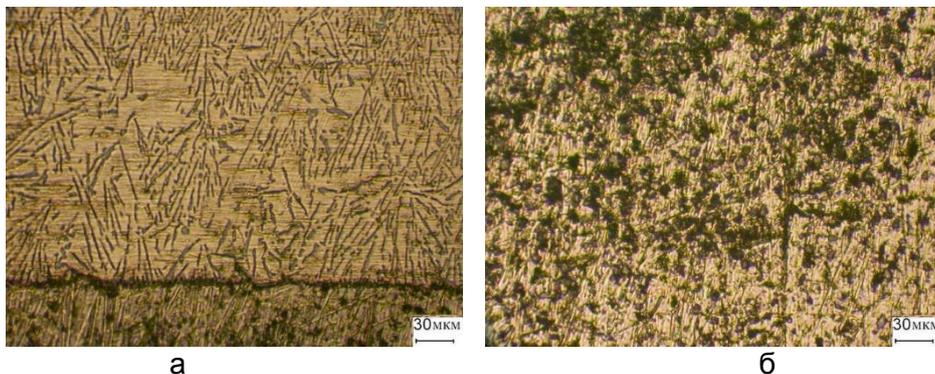


Рисунок 5 – Структура границы раздела фаз сплава АК12 (а) с подслоем из свинца (б)

Отличительной особенностью при формировании образцов покрытий с подслоем является наличие диффузионного слоя на поверхности стальной втулки (рисунок 6), структура которого аналогична структуре алитированного слоя в расплавах алюминия. Данный слой имеет характерные вытянутые зерна, рост которых происходит по нормали к поверхности. Граница со свинцовым сплавом имеет структуру, характерную при растворении поверхностного слоя.

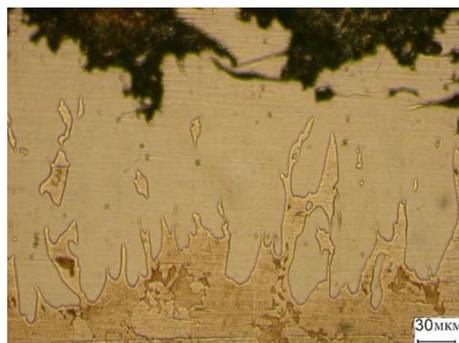


Рисунок 6 - Структура диффузионного слоя на стальной втулке

Более детальный анализ позволил установить, что помимо частиц углерода, расплав свинца также насыщен железом, что подтверждает растворение поверхности стальной втулки. Железо, растворенное в свинце, далее диффундирует в расплав алюминий-кремниевый сплава и при кристаллизации выделяется в виде железосодержащих включений (рисунок 7) [14].

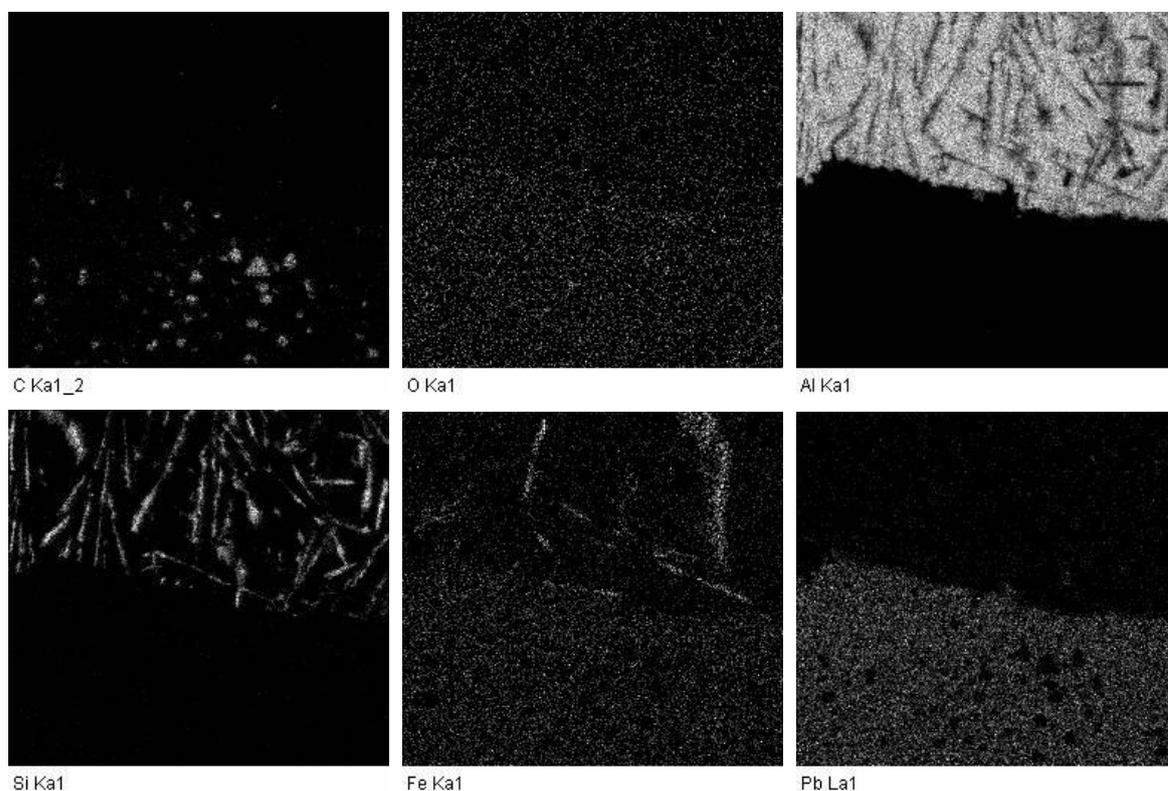


Рисунок 7 - Распределение элементов по структуре границе раздела фаз покрытие АК12 с подслоем [14]

Указанные выше, структурные особенности граничной зоны сплава со свинцовым сплавом подтверждаются данными спектрального анализа (рисунок 8). Из полученных данных следует, что в составе алюминиевого сплава присутствуют свинец (рисунок 8а, частицы указаны стрелками) и железосодержащие включения. Свинцовый подслоя содержит частицы углерода (рисунок 8б, таблица 2, спектры 4-11).

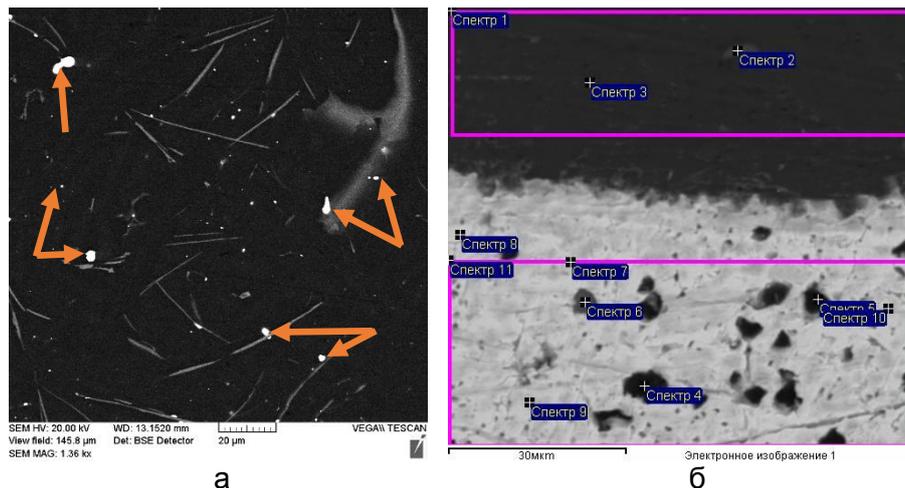


Рисунок 8 – Структура покрытия из сплава АК12 и на границе раздела фаз со свинцовым расплавом

Таблица 2 – Результаты микрорентгеноспектрального анализа границы раздела фаз сплава АК12 с подслоем из свинца

Спектр	C	O	Al	Si	Ti	Fe	Pb
Спектр 1	16.00		68.77	14.48			0.76
Спектр 2	19.71		52.27	15.87		12.15	
Спектр 3	20.89		70.90	8.21			
Спектр 4	94.52	5.48					
Спектр 5	87.60	3.12					9.29
Спектр 6	21.73				77.22		1.05
Спектр 7	15.69						84.31
Спектр 8	19.33						80.67
Спектр 9	30.98	0.91					68.11
Спектр 10	35.33						64.67
Спектр 11	30.41	1.06			0.44		68.08

Структурообразование в рассматриваемой системе может быть объяснено следующим образом. Согласно данным двойной диаграммы состояния Al-Pb [17], в процессе наплавки покрытия из алюминиевого сплава со свинцовым подслоем при температуре 800°C формируется расплав, который по монотектическому превращению расслаивается на две жидкости: Al (4 ат.% Pb) и Pb (0,5 ат.% Al). Поскольку наплавка покрытия осуществляется под действием центробежных сил, более плотный расплав Pb (Al), оттесняется на границу со стальной втулкой и служит барьером, предотвращая активный переход железа в алюминий, поскольку свинец в системе Pb-Fe имеет низкую растворимость железа, которая составляет 0,01 ат.% при температуре 800°C. В то же время растворенный в свинце алюминий диффундирует на поверхность стальной основы, образуя алитированный слой со структурой, характерной при жидкостном алюминировании.

В процессе кристаллизации расплава Al(Pb), при температуре 659°C, образуется расплав эвтектического состава, содержащий 0,17-0,19 ат.% ($\approx 1,5$ -2 масс.%) Pb, из которого выделяются частицы Pb глобулярной формы диаметром 2-5 мкм (рисунок 8а). Поскольку кристаллизация происходит в условиях ускоренного охлаждения, выделяющийся свинец не успевает оттесниться под действием центробежных сил к стальной втулке. Данное предположение о механизме структурообразования покрытия и подслоя подтверждается результатами рентгеноструктурного анализа (рисунок 9).

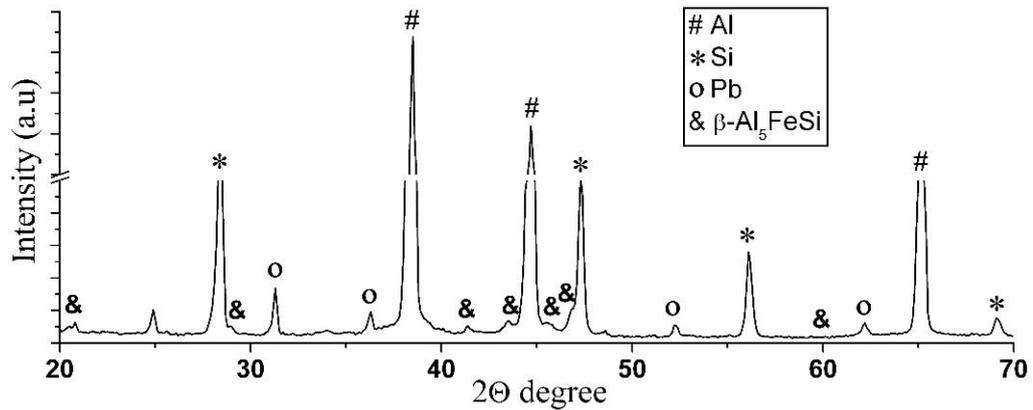


Рисунок 9 - Фрагмент дифрактограммы покрытия из сплава АК12

Согласно данным рентгеноструктурного анализа в структуре покрытия присутствуют включения свинца, а также железосодержащая фаза, которая соответствует соединению $\beta\text{-Al}_5\text{FeSi}$ (рисунок 9).

Влияние технологических параметров наплавки покрытия из алюминиевых сплавов. Влияние температуры наплавки. Анализ структуры наплавленного покрытия из сплава АК12 и подслоя из свинцового сплава показал, что в процессе расплавления материалов и изотермической выдержки при 800 °С, на поверхности стальной втулки активно протекает процесс алитирования с одновременным растворением диффузионного слоя, что приводит к насыщению расплава наплаваемого покрытия железом. Повышенное содержание железа в расплаве приводит к образованию при кристаллизации сферических и иглообразных включений, что негативно влияет на механические свойства материала (рисунок 10а).

Результаты исследований показали, что снижение температуры наплавки до 760 °С приводит к снижению количества железосодержащих включений в структуре сплава АК12, а также уменьшению пористости покрытия (рисунок 10б). Механизм структурообразования покрытия и подслоя при этом не претерпевает каких-либо изменений.

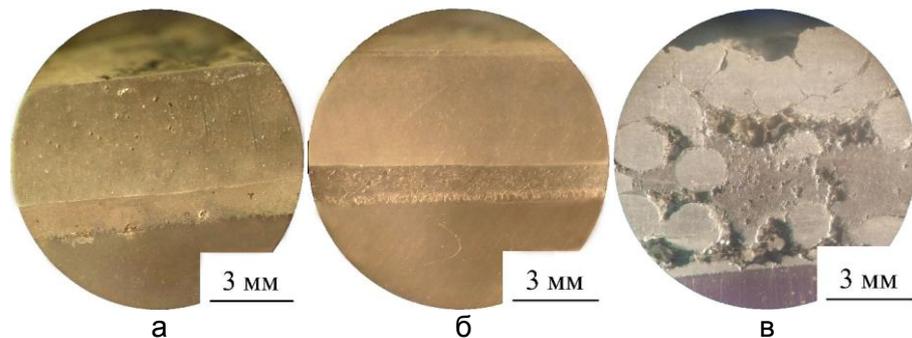


Рисунок 10 - Структура покрытия из сплава АК12 с подслоем из свинцового сплава, наплавленного при различной температуре: а – 800 °С; б – 760 °С; в – 720 °С [12, 13]

При дальнейшем снижении температуры наплавки до 720 °С, наблюдается расплавление материала подслоя и частичное оплавление частиц сплава АК12 (рисунок 10в). В результате формируется неоднородная высокопористая структура.

Влияние скорости вращения. Поскольку свинцовый подслой имеет наибольшую плотность в комбинированном покрытии и оттесняется на границу со сталью, равномерность его толщины существенно зависит от скорости вращения и точности расположения втулки относительно оси вращения. Так, наблюдаемая разность в толщине свинцового подслоя по окружности заготовки объясняется несовершенством установки и связана с осевым биением, что приводит к неравномерности распределения свинца. Согласно экспериментальным данным, вращение заготовки со скоростью до $\sim 2000 \text{ мин}^{-1}$ обеспечивает равномерное распределение свинцового

сплава. Увеличение скорости вращения заготовки до 2500 мин^{-1} приводит к обратному эффекту. Возникающее давление приводит к выдавливанию свинцового сплава от центра к краям стальной втулки (рисунок 11а), при этом участки без подслоя имеют высоко дефектную границу раздела фаз (трещины, поры). Следует отметить, что часть свинцового сплава распределяется в виде крупных частиц (до 20 мкм) по всему объему алюминиевого расплава (указано стрелками, рисунок 11б).

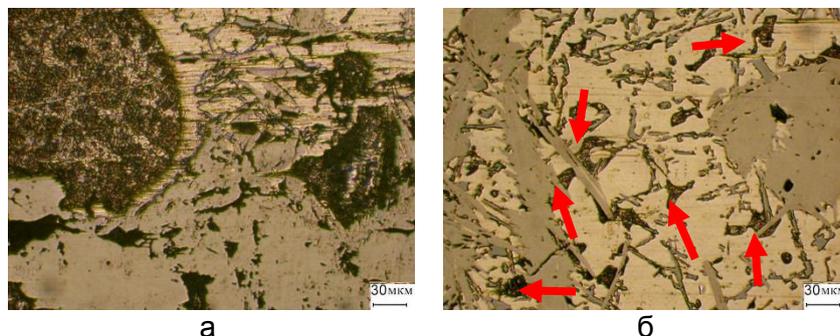


Рисунок 11 - Структура диффузионного слоя у границы со сплавом АК12 Структура наплавленного покрытия из сплава АК12 в середине слоя (а) и у границы раздела фаз со стальной втулкой (б) [13]

С увеличением скорости вращения заготовки увеличивается толщина алитированного слоя и достигает местами 300 мкм , однако в структуре слоя появляются трещины и поры.

Влияние времени выдержки. Анализ структуры покрытий показал, что при выдержке расплава более 5 минут интенсифицируются процессы растворения алитированного слоя, что приводит к насыщению расплава свинца железом, которое затем переходит в расплав алюминия. Так, при выдержке 7 минут происходит рост доли железосодержащих включений в сплаве АК12 и огрублению структуры. Железосодержащие соединения выделяются в форме иглообразных включений длиной до $300\text{-}350 \text{ мкм}$ (рисунок 12а), которые преимущественно располагаются по касательной к границе раздела фаз сплавов АК12–свинец. При этом на самой границе дефектов не выявлено.

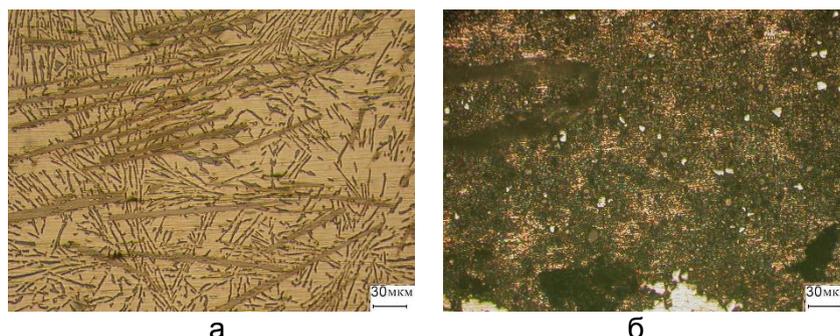


Рисунок 12 - Структура наплавленного покрытия из сплава АК12 (а) и подслоя из свинца на границе с диффузионным слоем (б) [13]

Анализ структуры подслоя (рисунок 12б) выявил присутствие в структуре свинца частиц алитированного слоя с размером $5\text{-}10 \text{ мкм}$, что указывает на интенсификацию процесса растворения этого слоя с увеличением времени выдержки. При этом структура алитированного слоя не изменяется, и только несколько уменьшается его толщина, которая составляет в этом случае $100\text{-}150 \text{ мкм}$.

Влияние флюса на микроструктуру покрытия из сплава АК12 и диффузионного слоя. Анализ литературных данных показал, что при плавке алюминий-кремниевых сплавов широко используются флюсы на основе хлористых и фтористых солей. Так при использовании покровного флюса [18]: $50\% \text{ NaCl}$, $30\% \text{ NaF}$, $10\% \text{ KCl}$, $10\% \text{ Na}_3\text{AlF}_6$ – структура покрытия из алюминиево-кремниевого сплава представлена алюминий-

кремниевой эвтектикой, зернами α -Al и иглообразными железосодержащими включениями. При этом, на глубине 2/3 толщины покрытия железосодержащие включения с длиной игл до 250 мкм имеют хаотичное распределение (рисунок 13а), тогда как на границе алюминиевого покрытия и свинцового подслоя формируется слой включений, расположенных по касательной к границе фаз. Длина игл, в данной области, достигает 500 мкм (рисунок 13б). Формируемый диффузионный слой является не равномерным, поскольку между зернами длиной 200–240 мкм находятся зерна с толщиной 30–45 мкм (рисунок 13в).

Добавление хлорида цинка в состав покровного флюса обеспечивает снижение его температуры плавления [18], в результате чего в структуре покрытия снижается количество железосодержащих включений. При этом наблюдается образование алитированного слоя, толщина которого увеличивается на 50–80 мкм.

Следует отметить, что влияние флюса на структуру покрытия связано с технологическими параметрами ЦИН при которых он используется.

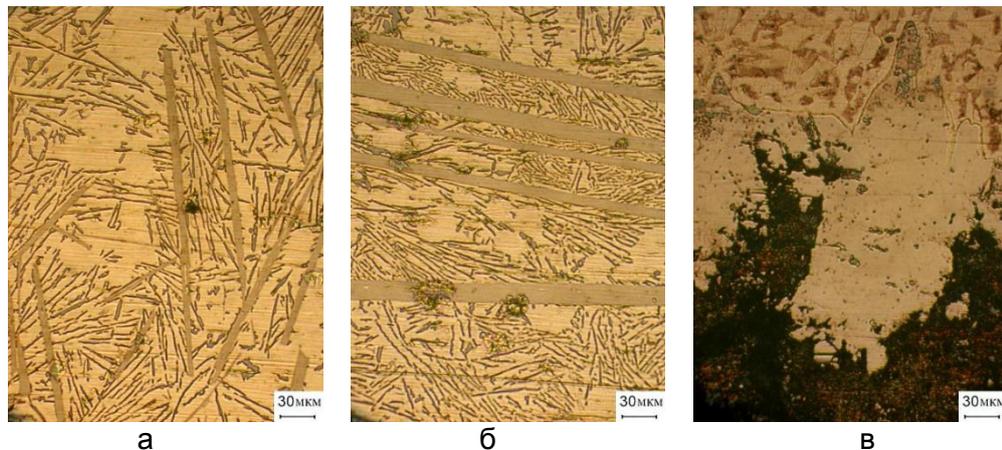


Рисунок 13 – Структура покрытия из сплава АК12 (а, б) и диффузионного слоя (в) при использовании флюса: 50% NaCl, 30% NaF, 10% KCl, 10% Na₃AlF₆ [16]

Так при использовании покровного флюса: 50% NaCl, 30% NaF, 10% KCl, 10% Na₃AlF₆ и снижении скорости вращения до 1200 мин⁻¹, структура покрытия представлена эвтектикой с дендритами α -Al (рисунок 14а). У основы со свинцовым подслоем присутствуют железосодержащие включения, но их доля не превышает 2-3%. Алитированный слой при данных параметрах имеет неравномерную структуру, сочетающую вытянутые зерна длиной 350-450 мкм между которыми находятся зерна с толщиной до 30 мкм (рисунок 14б).

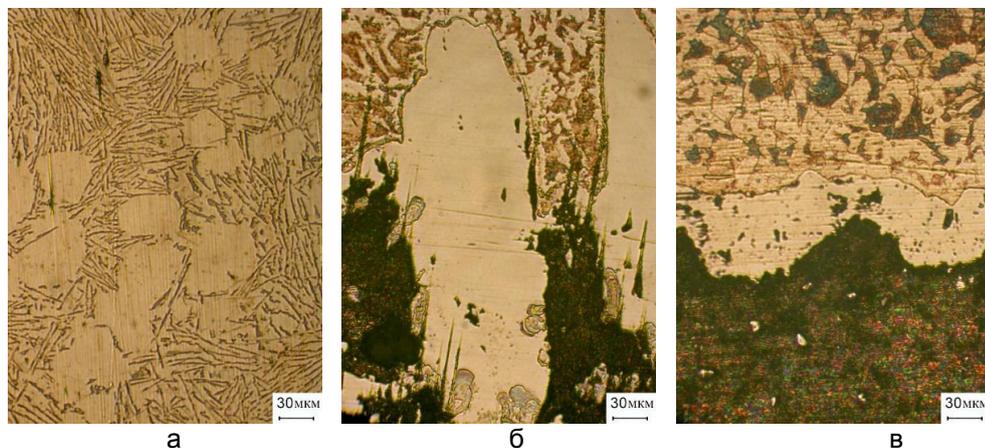


Рисунок 14 – Структура покрытия из сплава АК12 (а) и диффузионного слоя (б, в) при использовании флюса: а, б - 50% NaCl, 30% NaF, 10% KCl, 10% Na₃AlF₆; в - 10% Na₃AlF₆ [16]

При использовании в качестве флюса 100% криолита (Na_3AlF_6), покрытие из сплава АК12 имеет эвтектическую структуру с неравномерным распределением частиц эвтектического кремния. При этом диффузионный слой имеет более равномерную толщину 30–70 мкм (рисунок 14в).

Одним из вариантов флюсовой добавки при наплавке покрытия, выступает тетрафторборат калия ($\text{K}[\text{BF}_4]$). Данный материал используется при пайке конструкционных сталей, хорошо смачивает стальную поверхность и активно влияет на разложение окислов металлов, что позволяет удалить окислы железа со стальной поверхности и улучшить адгезионные свойства со свинцовым подслоем [19].

Анализ структуры наплавки показал, что использование тетрафторборат калия способствует интенсификации процесса насыщения расплава алюминия железом, о чем свидетельствует образование частиц железосодержащих включений глобулярной (рисунок 15а) и игольчатой формы (рисунок 15б). Следует также отметить повышенную пористость алюминиевого покрытия. Алитированный слой при этом имеет структуру вытянутых зерен длиной до 350 мкм, направленных по нормали к поверхности, и чередующихся с участками покрытия толщиной не более 30 мкм (рисунок 15в). Со стороны свинцового слоя зерна имеют «рыхлую» границу, что указывает на его активное растворение.

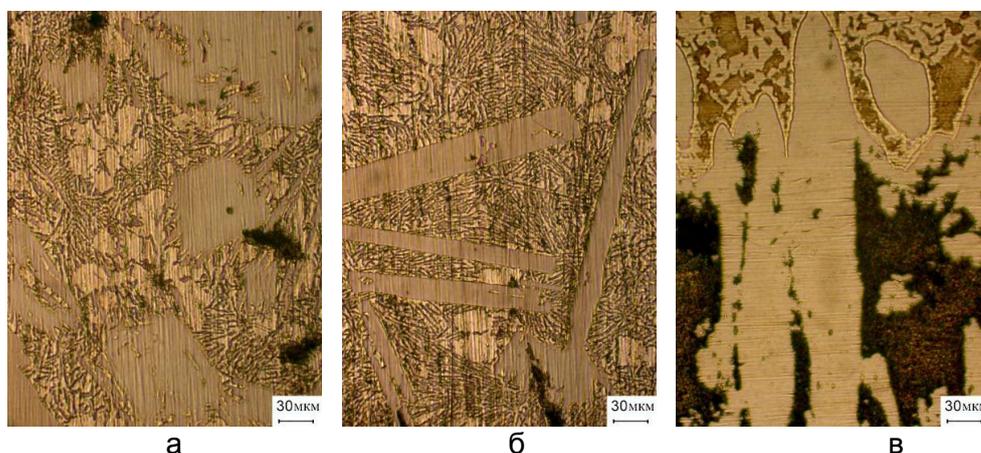


Рисунок 15 – Структура покрытия из сплава АК12 (а, б) и диффузионного слоя (в) при использовании флюса: 100% $\text{K}[\text{BF}_4]$ [16]

Анализ полученных данных показал, что использование универсальных флюсов, на основе смеси хлористых и фтористых солей, обеспечивает удаление вредных включений из покрытия. Однако, в процессе индукционного нагрева расплавление флюса и алюминий-кремниевый сплав протекает одновременно, в результате чего происходит прямой контакт образующегося свинцово-алюминиевого расплава со стальной поверхностью. Тогда как, при добавлении хлорида цинка в состав флюса, обеспечивается снижение его температуры плавления, в результате чего расплавление флюса протекает раньше, чем алюминий-кремниевый сплав. В связи с этим контакт алюминиевого сплава осуществляется через флюсовый слой и подслоя свинца, это препятствует интенсивному растворению алитированного слоя во время изотермической выдержки и насыщению расплава алюминия железом.

Структура образцов покрытий из алюминий-кремниевых сплавов с различным содержанием кремния. Металлографический анализ образцов покрытий из силуминов с различным содержанием кремния показал, что изменений механизма формирования подслоя, граничных структур и структуры покрытия не происходит. Так, при наплавке сплавов АК12 и АК12М2МгН, в структуре материала наблюдается формирование железосодержащих включений игольчатой и иероглифовидной формы, что обусловлено растворением алитированного слоя и диффузией железа в расплав покрытия (рисунок 16). При наплавке сплава АК12М2МгН часть железосодержащих включений кристаллизуется в иероглифовидной форме, что обусловлено присутствием легирующих элементов (рисунок 16а).

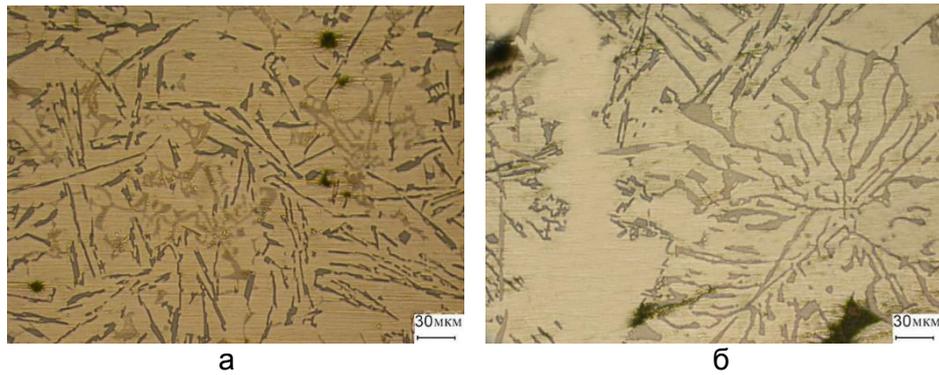


Рисунок 16 - Структура наплавленных покрытий из сплавов АК12М2МгН (а) и АК7 (б) с подслоем из свинцового сплава [15]

Сплав АК7 относится к доэвтектическим сплавам, структура которых после литья представлена дендритами α -Al твердого раствора и Al-Si эвтектикой с игольчатыми частицами кремния. Поскольку, при наплавке сплава происходит растворение и насыщение расплава железом, в процессе кристаллизации выделяются железосодержащие включения иглообразной и иероглифовидной формы (рисунок 16б).

При введении в состав наплавляемого покрытия меди, структура покрытия претерпевает изменения. Так при наплавке сплава АК5М7, структура покрытия представлена зернами α -Al твердого раствора, Al-Si эвтектикой, тройной эвтектикой Al-Si-CuAl₂ и железосодержащими включениями (рисунок 17). Как и в ранее описанных структурах, при наплавке происходит насыщение расплава покрытия железом. Железосодержащие включения преимущественно располагаются в теле зерен твердого раствора, а также на границе с участками Al-Si эвтектики.

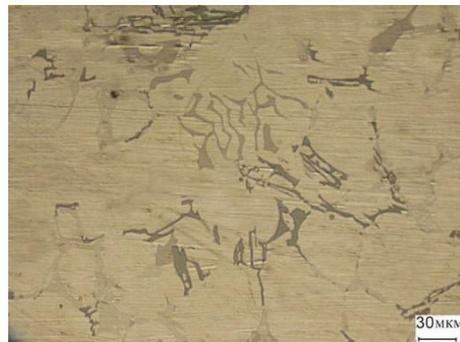
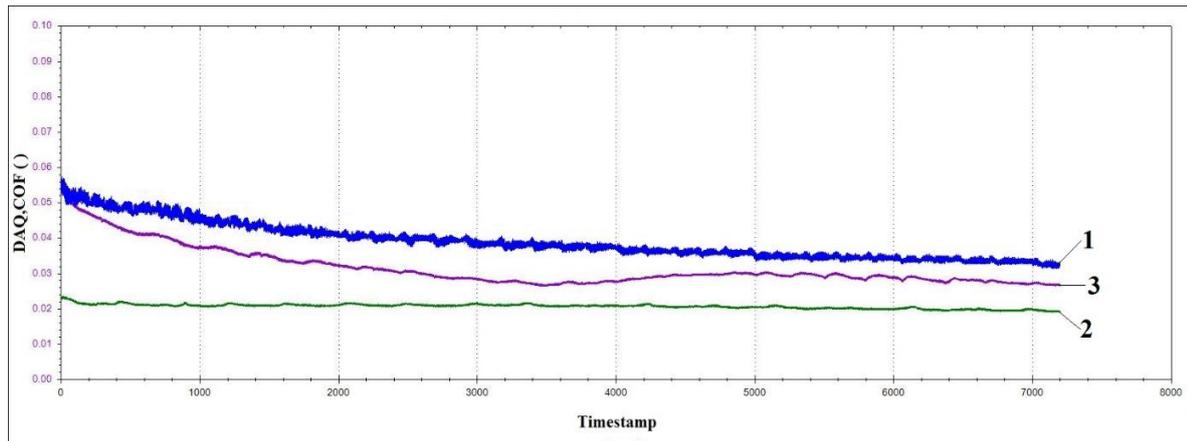


Рисунок 17 - Структура наплавленного покрытия из сплава АК5М7 [15]

Анализ структуры покрытий из силуминов с различным содержанием кремния показал, что при наплавке дисперсность структуры зависит в первую очередь от скорости охлаждения заготовки.

Триботехнические свойства. Исследования триботехнических параметров покрытия проводились после механической обработки на образце, структура которого представляла Al-Si эвтектику с участками зерен α -Al твердого раствора.

Согласно результатам испытаний, коэффициент трения покрытия изменяется в диапазоне от 0,019 до 0,034 при различной нагрузке (рисунок 18). Так, при испытании пары трения при нагрузке 40Н, что соответствует давлению 10МПа, зафиксирован коэффициент трения равный 0,031-0,034. С увеличением нагрузки до 80 Н, значение коэффициента трения снижается в 1,5 раза и имеет значение 0,019-0,021. Тогда как при дальнейшем увеличении нагрузки до 120Н значение коэффициента трения увеличивает, что связано с формированием дефектной поверхностной структуры, вызванной высокими контактными напряжениями.



1 – 40 Н; 2 – 80 Н; 3 – 120 Н

Рисунок 18 – Изменение коэффициента трения в процессе испытаний покрытия из сплава АК12 в паре со стальным пальцем при различной нагрузке

Анализ структуры поверхностей трения показал, что после испытаний при нагрузке 120Н, на поверхности алюминиевого покрытия образуются кратеры, характерные при выкрашивании частиц эвтектического кремния и микросхватываниях со стальной поверхностью (рисунок 19а). Тогда как на поверхности стального ролика формируется поверхностная структура, включающая царапины, характерные при абразивном износе, и оксидный слой, образование которого характерно при протекании адгезионно-оксидных процессов изнашивания (рисунок 19б).

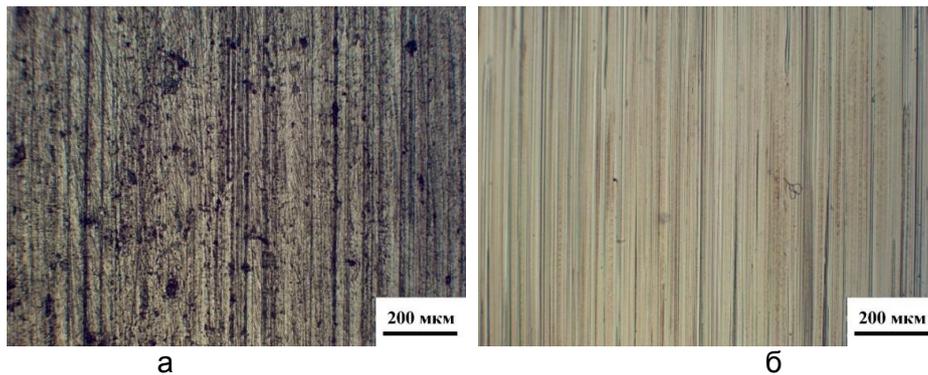


Рисунок 19 – Структура поверхностей трения после испытаний покрытия из сплава АК12 (а) в паре со стальным пальцем (б)

Предположение о характере изнашивания подтверждается результатами изменения положения датчика нагрузки в ходе испытаний (рисунок 20). Согласно которым, на первом этапе протекают процессы приработки трибосопряжения, что характеризуется снижением коэффициента трения (рисунок 18, кривая 3) и интенсивным смещением датчика нагрузки 1 (рисунок 20).

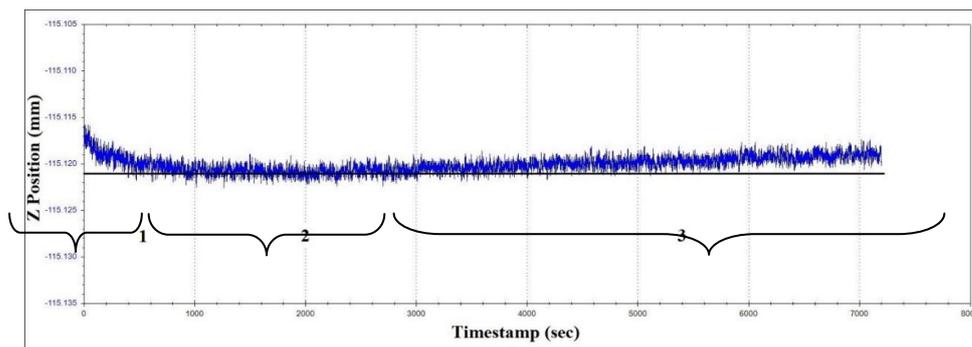


Рисунок 20 - Изменение положения датчика нагрузки в ходе испытаний

После этапа приработки, начинается этап стабильного изнашивания 2, в ходе которого происходит формирование структуры трибоповерхностей. При образовании оксидной пленки и микросхватывании образуется нарост, что вызывает повышение контактной нагрузки, для стабилизации этой величины, система управления трибометра разгружает пару трения, что приводит к смещению положения датчика в обратном направлении, таким образом фиксируется прирост 3 (рисунок 20).

Средняя величина интенсивности изнашивания образца после испытаний при давлениях исследуемого диапазона, равна $6,94 \cdot 10^{-4}$ мг/м.

Испытания на адгезионную прочность методом сдвига. Адгезионная прочность образцов определялась путем выдавливания кольца покрытия относительно стальной обоймы. Так, при использовании свинцового сплава, формируется подслоя толщиной 1-1.5 мм, по которому и происходит разрушение при испытании на адгезию. Согласно данным, нагрузка при которой происходит разрушение подслоя находится на уровне 34-35 кН (рисунок 21). Расчет адгезионной прочности показал, что его среднее значение равно 9-10 МПа и соответствует пределу прочности свинца при испытаниях на разрыв.

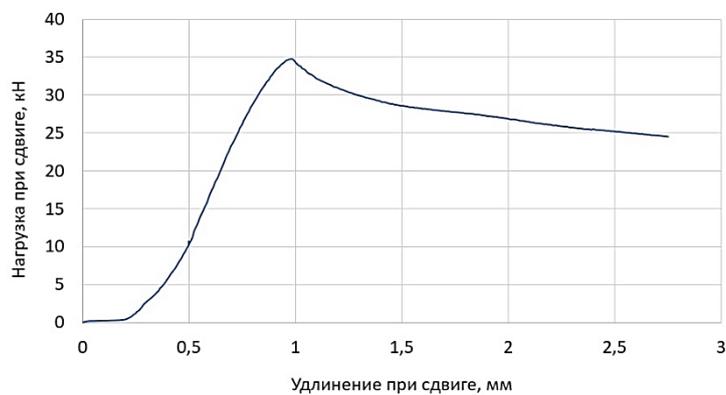


Рисунок 21 – Изменение нагрузки при сдвиге от удлинения при испытании втулки с подслоем свинца на адгезионную прочность

Заключение. Результаты исследований показывают, что свинец может использоваться в качестве материала подслоя при изготовлении композиционной втулки с функциональным слоем из алюминиевого сплава.

Свинец образует устойчивую границу раздела фаз как с алюминиевым покрытием, так и со стальной основой, при этом выступает в роли среды для массопереноса, а именно, алюминий растворяется в свинце и диффундирует к стальной поверхности формируя алитированный слой. Данный слой в процессе наплавки растворяется, насыщая расплав железом, которое диффундирует в расплав алюминия. В результате при кристаллизации в структуре алюминий-кремниевое покрытие образуются железосодержащие включения, охрупчивающие покрытие. Таким образом, возникают два противонаправленных диффузионных потока: алюминия к стальной основе и железа к алюминиевому покрытию.

Алитированный слой обладает высокой микротвердостью на уровне 7-7,7 ГПа. Учитывая, что сталь в нормальных условиях не смачивается расплавом свинца, достаточно высокая адгезия свинцового подслоя к стальной втулке объясняется образованием алитированного слоя, при этом значение прочности сцепления (σ_a) покрытия со стальной основой составляет 9-10 МПа, что сопоставимо с пределом прочности свинца при растяжении и составляет 11-13 МПа.

Анализ структуры покрытия из сплава АК12 показал, что свинец не оказывает воздействия на процессы структурообразования, которые обусловлены скоростью охлаждения заготовки. Полученная структура характеризуется низким коэффициентом трения от 0,019 до 0,034 и интенсивностью изнашивания, равной $6,94 \cdot 10^{-4}$ мг/м, что сопоставимо с параметрами покрытия из бронзы БрО10Ф1, полученного индукционной наплавкой.

Анализ данных показал, что влияние на структуру наплавляемого покрытия оказывает не только состав флюса, но и технологические параметры, при которых он используется. Так, использование покровных флюсов на основе хлористых и фтористых солей, оказывает эффективное воздействие при «мягких» технологических параметрах нанесения покрытия, а именно скоростях вращения до 1200 мин⁻¹. Введение хлорида цинка в состав флюса, приводит к снижению его температуры плавления и изменению механизма его воздействия, в результате чего снижается интенсивность растворения алитированного слоя при скоростях вращения до 1750 мин⁻¹.

Согласно полученным данным, при наплавке покрытия из алюминиевого сплава с подслоем из легкоплавких металлов следует использовать комбинированные флюсы, оказывающие комплексное воздействие на систему контактируемых материалов – алюминий-кремниевое покрытие, свинцовый подслоем, поверхность стальной основы.

В процессе изготовления композиционной втулки с легкоплавким подслоем следует строго контролировать время расплавления и изотермической выдержки расплава, поскольку насыщение железом приводит к формированию в структуре железосодержащих включений и охрупчиванию материала покрытия.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Способ изготовления биметаллических изделий: пат. 2017586 РФ / Н.Н. Дорожкин, Л.П. Кашицин, И.А. Сосновский, Ю.Н. Гафо; завитель Ин-т проблем надежн. и долговечн. машин АН БССР. – № 4902218/02; заявл. 14.01.91; опубл. 15.08.94.
2. Материалы в машиностроении. Выбор и применение. Т. 1. Цветные металлы и сплавы. / Под ред. Лужникова Л.П. // М: Машиностроение, 1967. – 304с.
3. Материалы в машиностроении. Выбор и применение. Т. 2. Конструкционная сталь. / Под ред. Могилевского Е.П. // М: Машиностроение, 1967. – 496 с.
4. Barron, M. Analysis of Molten Metal Distribution in the Mold of a Horizontal Centrifugal Casting / Barron, M., Medina, D., Reyes, J. // Open Journal of Applied Sciences, 2020. – Vol.10, pp/ 444-454. doi: 10.4236/ojapps.2020.107031.
5. Савицкий, А.П. Подшипники скольжения на основе алюминия / А.П. Савицкий, М.И. Вагнер, S. Shin, Y. Jo // Известия ТПУ, 2008. - Т313. №3, - с. 78 - 82.
6. Лехов, О.С. Исследование совмещенного процесса непрерывного литья и деформации для производства биметаллических полос / О.С. Лехов, В.В. Турлаев, И.В. Лисин, М.Ю. Туев // Вестник МГТУ им. Г.И. Носова, 2014. - №4 (48). - с. 69-73.
7. Ковалев, В.В. Особенности получения сталеалюминиевых соединений методами сварки плавлением / В.В. Ковалев, Р.С. Михеев, Н.В. Коберник // Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. Машиностроение, 2016. - №4 (109). - с. 93-112.
8. Миронов, А.Е. Разработка новых марок литейных алюминиевых антифрикционных сплавов для замены бронз в узлах трения / А.Е. Миронов, Е.Г. Котова (Карачарова) // Известия Самарского научного центра РАН, 2011. - №4-3. - с. 1136-1140.
9. Способ нанесения двухслойного покрытия на внутреннюю поверхность детали: пат. ВУ 23365 / Белоцерковский М.А., Комаров А.И. Сосновский И.А., Курилёнок А.А., Искадарова Д.О. – Опубл. 30.04 2021.
10. Влияние олова в материале подслоя на структуру Al-Si сплава, наплавляемого центробежно индукционным методом / Комаров А.И., Сосновский И.А., Орда Д.В., Куриленок А.А., Искадарова Д.О. // Механика машин, механизмов и материалов, 2019. - №3(48). - с. 77-84.
11. Технологические особенности получения биметаллических втулок с антифрикционным покрытием из сплава АК12 / М.А. Белоцерковский [и др.] // Актуальные вопросы машиноведения. Сборник научных трудов: сб. науч. тр. – Минск, 2019. – Вып. 8. – С. 320–324.
12. Изучение влияния технологических режимов многослойной индукционной наплавки на структурообразование антифрикционных покрытий из сплава АК12 / Белоцерковский М.А., Комаров А.И., Сосновский И.А., Орда Д.В., Курилёнок А.А.,

Искандарова Д.О. // Современные методы и технологии создания и обработки материалов. Сборник научных трудов 2 кн., 2020. – с. 234-242.

13. Влияние технологических режимов на макро- и микроструктуру покрытия из сплава АК12, полученного центробежной индукционной наплавкой / Комаров А.И., Сосновский И.А., Орда Д.В., Куриленок А.А., Искандарова Д.О. // Новые материалы и технологии: Порошковая металлургия, композиционные материалы, защитные покрытия, сварка. Материалы 14-й Международной научно-технической конференции, 2020. – с. 484-490.

14. Структура и механические характеристики комбинированного покрытия, нанесенного центробежной индукционной наплавкой сплава АК12 с подслоем свинца / Комаров А.И., Сосновский И.А., Орда Д.В., Куриленок А.А., Искандарова Д.О. // Актуальные проблемы прочности. Материалы международной научной конференции, 2020. – с.100-102.

15. Микроструктура покрытий из силуминов с различным содержанием кремния, сформированных методом центробежной индукционной наплавкой / Комаров А.И., Орда Д.В., Сосновский И.А., Искандарова Д.О. // Порошковая металлургия: Инженерия поверхности, новые порошковые композиционные материалы. Сварка. Сборник докладов 2 ч., 2021. – с. 450-463.

16. Влияние флюсов на структуру покрытия из сплава АК12 с подслоем свинца, полученного на внутренней поверхности стальной заготовки / Белоцерковский М.А., Комаров А.И., Сосновский И.А., Орда Д.В., Куриленок А.А., Искандарова Д.О. // Актуальные вопросы машиноведения. Сборник научных трудов: сб. науч. тр. – Минск, 2020. – Вып. 9. – С. 336-341.

17. Диаграммы состояния двойных металлических систем: справочник в 3Т. / Под ред. Н.П. Лякишев / М.: Машиностроение, 1996.

18. Курдюмов А.В. Производство отливок из сплавов цветных металлов. Учебник для вузов / А.В. Курдюмов, М.В. Пикунов, В.М. Чурсин, Е.Л. Бибииков // М.: Металлургия, 1986. – 416 с.

19. Лашко, С.В. Пайка металлов. 4-е издание, переработанное и дополненное / С.В. Лашко, Н.Ф. Лашко // М.: Машиностроение, 1988. – 376 с.

Глава 12 ПОЛУЧЕНИЕ ФЕРРО-АБРАЗИВНЫХ ПОРОШКОВ ДЛЯ МАГНИТНО-АБРАЗИВНОЙ ОБРАБОТКИ МЕТОДОМ МЕХАНИЧЕСКОГО СПЛАВЛЕНИЯ

Витязь П.А., Жорник В.И., Ковалева С.А.

Объединенный институт машиностроения НАН Беларуси,
г. Минск, Беларусь, E-mail: zhornikv@gmail.com

Введение

Магнитно-абразивная обработка (МАО) является высокоэффективным методом обработки прецизионных поверхностей изделий различной формы из металлических и керамических материалов подвижно-скоординированными абразивными зёрнами. При этом жесткая кинематическая связь инструмента и детали отсутствует, ферро-абразивный порошок в магнитном поле приобретает свойства «упругой щетки», полирующей поверхность детали (рис. 1). Производительность процесса полирования и качество обрабатываемой поверхности определяются, преимущественно, составом и свойствами магнитно-абразивной рабочей среды. В качестве рабочих сред при МАО применяют ферро-абразивные порошки (ФАП), магнитно-реологические суспензии и сочетания ФАП и смазочно-охлаждающих сред [1].

В настоящее время отсутствуют специально разработанные классифицированные порошки для данной технологии. В качестве ФАП может быть использован достаточно широкий ряд материалов: механические смеси ферро-магнитных и абразивных компонентов с использованием смазочных материалов, порошки быстрозакаленных ферро-магнитных сплавов (Полимам-Т, Ферромап, дробь чугуна, колотая ДЧК, др.), композиционные порошки (керметы, гетерогенные композиции на ферро-магнитной основе с одной или несколькими керамическими фазами и др.). Компонентный состав композиционного ферро-абразивного порошка обычно включает 60–90 масс.% ферро-магнитного и 10–40 масс.% абразивного порошков [2].

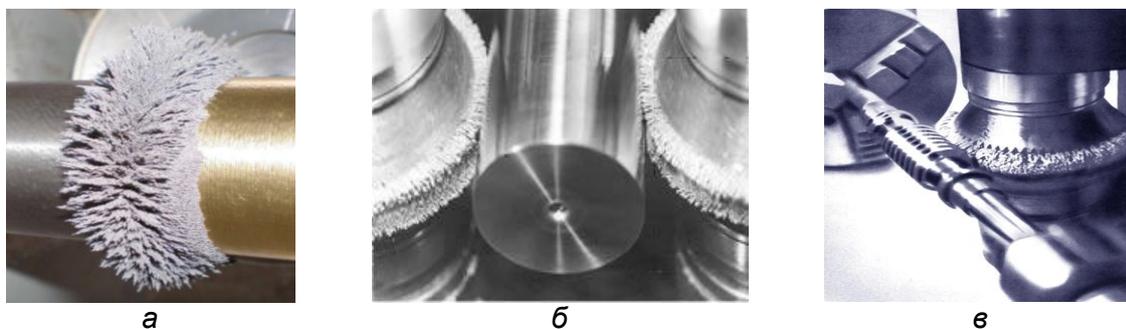


Рисунок 1 – «Упругая щетка» из ферро-абразивного порошка (а), реализующая процесс магнитно-абразивной обработки (б, в)

Традиционные методы изготовления ФАП, как например, спекание ферро-магнитных и абразивных компонентов с последующим дроблением спека уже не удовлетворяют возрастающим требованиям по техническим и экономическим параметрам из-за невысокого выхода готового продукта с потерей значительной доли абразивных частиц на операциях размола. Слабая адгезия абразивных частиц с ферро-магнитным компонентом приводит к низкой стойкости рабочей среды (8–12 мин), что снижает производительность и качество обработки.

В данной работе представлен оригинальный способ получения композиционных порошков состава железо-абразив (карбиды, алмаз) путем механического сплавления при высокоэнергетической механической обработке (ВЭМО) в планетарной шаровой мельнице

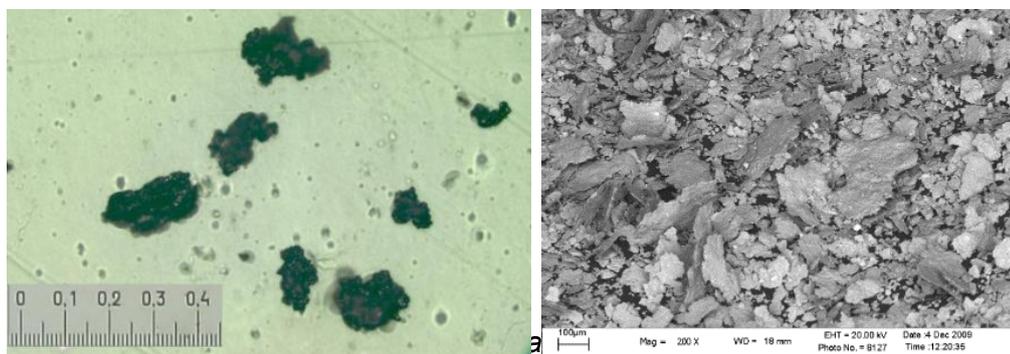
Методика исследований

В качестве исходных материалов использовались порошки железа технического ПЖРВ3 (ТУ6-09-5346-87) фракций 400/160, 160/40, 10/5 мкм – ферро-магнитный компонент, а также порошки карбида бора B_4C (R-3m, 140–180 мкм), карбида кремния $\alpha-SiC$ (P63mc, 100–180 мкм) и алмаза АСМ (ГОСТ 9206-80, 160/100, 60/40, 1/0,5 мкм) – абразивный компонент. Для проведения механической обработки использовались ПШМ различной энергонапряженности: АГО-2 ($I = 7$ Вт/г), Активатор-2S ($I = 3$ Вт/г) и Pullverizette-6 ($I = 1$ Вт/г). Степень воздействия на структурно-фазовое состояние и свойства механокомпозиата в процессе обработки в ПШМ характеризовалась дозой введенной механической энергии $D = I \cdot t_{MC}$, где t_{MC} – продолжительность механообработки. Структурно-фазовые исследования проводились методом рентгеновской дифракции на дифрактометре D8 Advance (Bruker, Германия) в $CuK\alpha$ -излучении. Исследования морфологии и химического состава проводились на электронном сканирующем микроскопе высокого разрешения «Mira» фирмы Tescan» (Чехия) с микрорентгеноспектральным анализатором (INCA Energy 350) фирмы «OxfordInstrumentsAnalytical» (Великобритания), атомно-силовом микроскопе NT-206 (Микротестмашины, Гомель), металлографическом микроскопе Микро 200 (ОАО «Планар», Минск). Критерием качества ФАП являлись показатели шероховатости обработанной поверхности Ra (мкм), удельного съема обрабатываемой поверхности q (мг/мин), стойкости композиционных частиц t_{MAO} (мин) при магнитно-абразивной обработке цилиндрических поверхностей образцов на станках мод. «Полимаг Т10» и «Полимаг А14».

Результаты и обсуждение

Исследование закономерностей измельчения порошков. Для получения порошков рабочих сред с заданным уровнем магнитно-абразивных свойств важной задачей механического синтеза является сохранение режущих свойств абразива и образование композиционной структуры. Используемые при ВЭМО ферромагнетик и абразивные компоненты образуют сочетание пластичного и хрупкого материалов, различия в закономерностях измельчения которых будут определять морфологию конечного продукта. В этой связи представляют интерес абразивные материалы с высокой твердостью, обеспечивающие сохранение их режущей способности при размерах частиц $d \approx 1$ мкм (алмаз, карбид бора, карбид кремния) с объемным содержанием частиц в ферро-абразивных смесях не более 40 об. %.

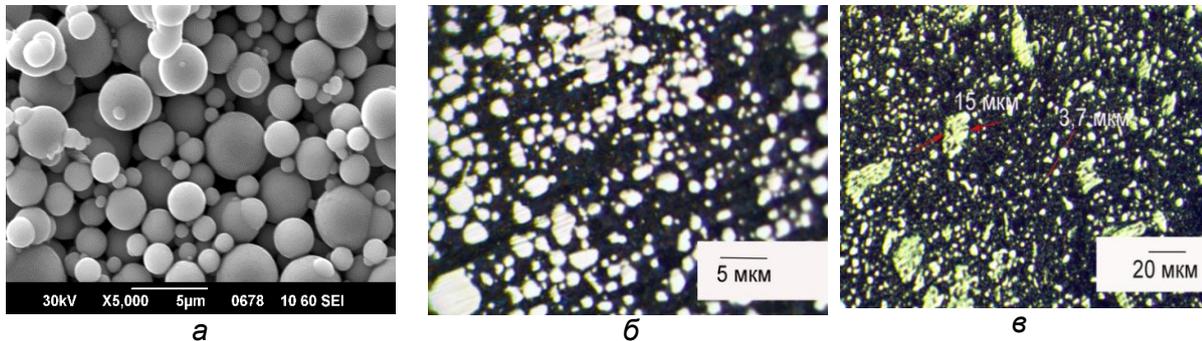
Высокоэнергетическая механическая обработка порошков технического железа грануляцией $d = 160-100$ мкм (рис.2, а) с дозой $D \approx 0,9$ кДж/г проходит с измельчением частиц порошка до размерного диапазона 10–100 мкм с наиболее вероятным значением частиц $d_c = 18$ мкм.



а – исходный порошок ПЖРВ 3.160;
 б – порошок ПЖРВ 3.160 после ВЭМО ($D=3,4$ кДж/г)
 Рисунок 2 – Морфология частиц железа

При увеличении дозы введенной энергии до $D = 1,8$ кДж/г происходит укрупнение частиц до $d_c = 25$ мкм, а при $D = 3,4$ кДж/г их размер увеличивается до диапазона 40–260 мкм, при этом порошок имеет преимущественно слоистую морфологию.

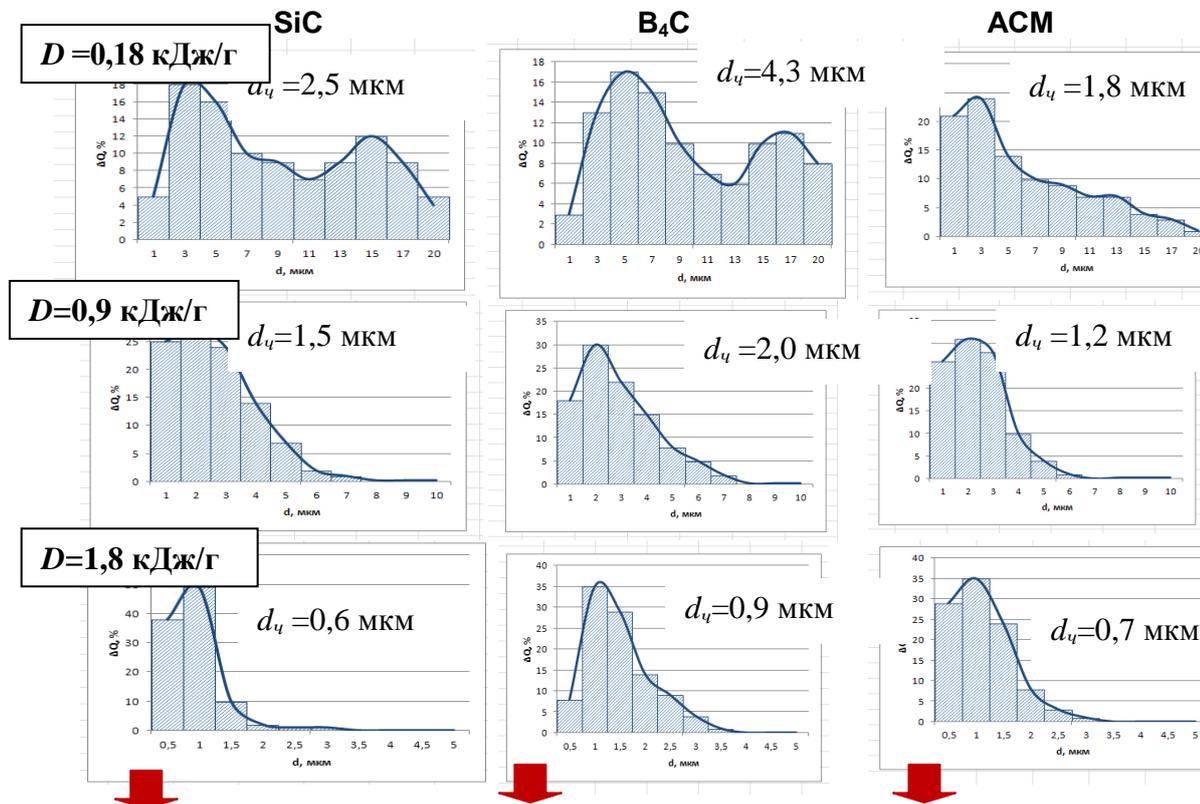
При использовании порошка карбонильного железа дисперсностью 2,5–5 мкм на стадии с дозой до $D = 0,9$ кДж/г измельчения частиц и изменения их формы не происходит. Увеличение $D > 1,8$ кДж/г способствует агломерированию и пластическому деформированию с образованием слоистых частиц (рис. 3).



а – исходный; **б** – после ВЭМО $D=0,9$ кДж/г; **в** – ВЭМО $D=1,8$ кДж/г
Рисунок 3 – Порошки карбонильного железа Р-10

Таким образом, измельчение порошков железа происходит до $d_i \approx 18$ мкм и при значениях $D > 1,8$ кДж/г начинают формироваться слоистые крупные частицы, чему способствует протекание процессов пластического деформирования.

При ВЭМО карбидных порошков и алмаза с исходным диапазоном размеров 40–180 мкм происходит достаточно быстрый размол порошков, но с формированием широкого размерного ряда. Например, для исходного α -SiCc размером частиц 60–120 мкм при $D = 0,18$ кДж/г – $d_i = 2,5$ мкм (рис. 4, а). С увеличением дозы D размерный диапазон сужается, и при $D = 1,8$ кДж/г наиболее вероятный размер – $d_i = 0,6$ мкм (рис. 4, б, в). Минимальный же размер частиц достигает $d_{\min} = 0,3$ мкм. Подобным образом измельчаются V_4C и алмаз. Однако в условиях ПШМ карбид бора V_4C измельчается хуже, чем алмаз, и минимальный размер его частиц достигает $d_{\min} = 0,5$ мкм. Диапазон размеров частиц алмаза от 0,3 мкм до 2,0 мкм (рис. 4, в).



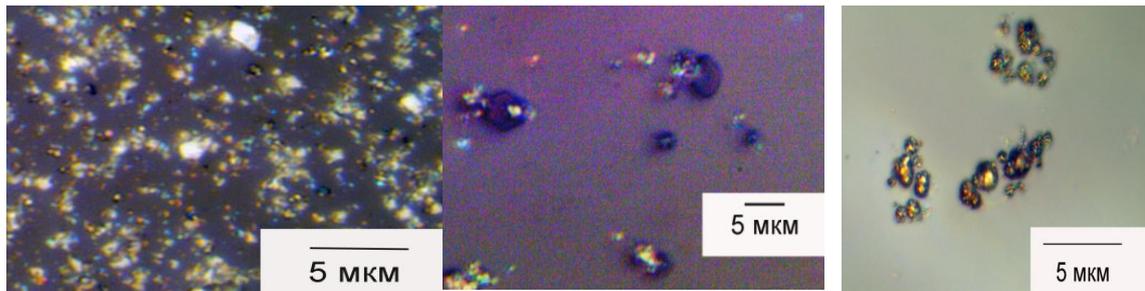


Рисунок 4 – Дифференциальные кривые распределения частиц по размерам после ВЭМО порошков с исходным размером фракций SiC (60–120 мкм), V₄C (100–180 мкм), ACM (40–80 мкм)

Высокая режущая способность абразивных компонентов приводит к существенному намолу железа и быстрому износу фурнитуры. Так, измерение массы порошка после ВЭМО при $D=1,8$ кДж/г показало, что максимальный прирост массы составил для V₄C примерно 17 % (для SiC – 2 %, алмаза – 5 %), что связано с его более крупным размером частиц.

Согласно полученным результатам, наибольшая скорость измельчения карбидов, алмаза и железа с образованием мелких частиц, значительно выше на начальной стадии за счет лавинообразного разрушения и заметно снижается при уменьшении частиц до некоторого критического размера $l_{кр}$, соответствующих наиболее вероятным в диапазоне: $d_{Fe} = 15–20$ мкм, $d_{SiC} = 1,5–3$ мкм, $d_{V_4C} = 2–5$ мкм, $d_{алм} = 1,5–2$ мкм. По литературным данным нижний предел измельчения частиц V₄C, при котором начинается пластическое течение, соответствует $d = 2–3$ мкм [3]. У железа одновременно с диспергированием идет сваривание агломератов, что сопровождается ростом размера слоистых частиц.

Способность материала к измельчению определяется его прочностными свойствами и трещиностойкостью. Используя в качестве условия начала разрушения критерий достижения напряжений критической величины (критерий Гриффитса) можно оценить критическую величину трещины. Полагая, что для порошков предельные значения ρ соответствуют для железа пределу прочности на разрыв σ_B , а для керамических – пределу прочности при сжатии, можно оценить величину критической длины трещины (табл. 1).

Таблица 1 – Прочностные характеристики карбидов и железа

	Предел прочности при растяжении σ_B , МПа	Предел прочности при сжатии, ГПа	K_{1C} , МПа·м ^{1/2}	G, ГПа	E, ГПа	l , мкм (1.6)	d_c , мкм
V ₄ C		1,2–2,3	3,5–3,9	186	294	3,4–0,9	2–5
Алмаз		1,9–3,5	5–6,5	478	254	1,1–3,5	1,5–2,0
SiC		1,2–2,3	3,5–4,5	171	357	4,5–1,9	1,5–3
Fe	260		0,39–0,73	79		0,7–2,5	15–20

В общем случае длина критической трещины не является постоянной величиной и зависит от размера частиц и ее прочностных свойств. С уменьшением размера частицы ее величина также уменьшается, но при этом удельная работа образования более короткой трещины значительно возрастает [4], и скорость измельчения снижается.

Таким образом, полученные экспериментальные значения вероятных размеров частиц на определенной стадии обработки согласуются с размерами критической длины трещины для обрабатываемых материалов. При ВЭМО в воздушной атмосфере

чистых порошков в диапазоне значений $D < 1,8$ кДж/г формируются порошки железа с $d_c = 15\text{--}20$ мкм, карбида бора с $d_c = 2\text{--}5$ мкм, карбидкремния с $d_c = 1,5\text{--}3$ мкм и алмаза с $d_c = 1,5\text{--}2,0$ мкм.

В качестве исходных компонентов использовались «крупные» порошки (с размером частиц $d_c \gg l_{кр}$): железо $d_c = 100\text{--}160$ мкм, карбид кремния $\alpha\text{-SiC}$ и карбид бора B_4C (R-3m) с размером частиц $d_c = 100\text{--}140$ мкм, алмаз $d_c = 40\text{--}60$ мкм.

На рисунке 5 приведены дифрактограммы порошковой смеси железа и карбида кремния, обработанных при различных дозах D [5].

Увеличение дозы введенной энергии от $D = 0,9$ кДж/г до $D = 10,8$ кДж/г приводит к существенному снижению интенсивности дифракционных отражений железа и значительному их уширению, что обусловлено уменьшением размеров кристаллитов и ростом микронапряжений (табл. 2).

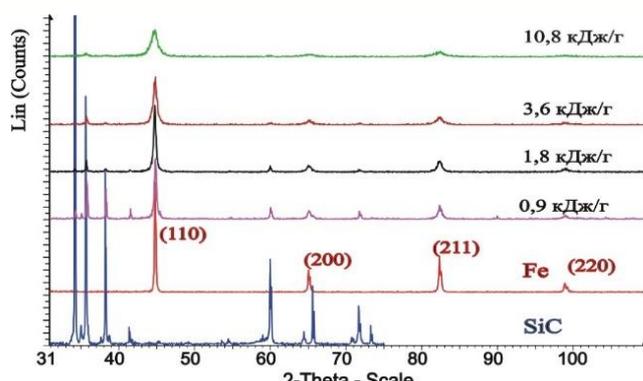


Рисунок 5 – Дифрактограммы продуктов ВЭМО смеси Fe-SiC с различной дозой введенной энергии [5]

Таблица 2– Микроструктурные параметры фаз порошковой смеси Fe-SiC при ВЭМО [5]

Доза энергии D , кДж/г	a , с, Å		L , нм		e , %	
	Fe	$\alpha\text{-SiC}$	Fe	$\alpha\text{-SiC}$	Fe	$\alpha\text{-SiC}$
Исходное	2,8664	3,0810 37,7800	161	–	0,0027	–
0,9	2,8669	3,0806 37,7813	47	–	0,31618	0,0001
1,8	2,8650	3,0780 37,7771	39	121	0,3227	0,2212
3,6	2,8668	3,0783 37,7762	33	40	0,8777	0,8280
10,8	2,8685	3,0686 37,7899	12	16	1,4091	0,0001

До значений дозы $D = 10,8$ кДж/г SiC структурных изменений практически не претерпевает, но интенсивно разрушается, что отражается на дифрактограммах резким снижением интенсивностей рефлексов (рис.5). При $D = 1,8$ кДж/г фрагментация частиц $\alpha\text{-SiC}$ происходит менее существенно, чем железа, что обусловлено его более высокими прочностными свойствами, и достигают уровня $L_{Fe} = 40$ нм и $L_{SiC} = 120$ нм.

Дальнейшее измельчение кристаллитов SiC и Fe происходит значительно медленнее. При $L_{SiC} = 16$ нм резко снижается уровень микронапряжений, что может свидетельствовать о разрушении частиц SiC. Параметры решетки (a) фазы железа изменяются незначительно (табл. 2) и образование карбидов железа рентгенографически не регистрируется.

В отличие от ВЭМО смеси Fe-SiC, обработка смеси Fe- B_4C приводит к частичному разложению карбида, что сопровождается созданием избыточного давления в барабане. Структура B_4C чувствительна к механическим нагрузкам [6], и уже на начальной стадии при $D = 0,9$ кДж/г происходят структурные перестройки с

образованием карбидов нестехиометрического состава обогащенных бором, что приводит к изменению параметров решетки карбида (табл. 3) [5].

При увеличении дозы ВЭМО происходит уменьшение размера частиц абразива, о чем свидетельствует снижение интенсивности его рентгеновских рефлексов (рис.6).

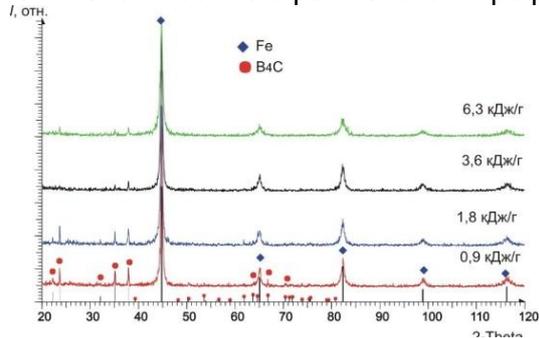


Рисунок 6 – Дифрактограммы продуктов ВЭМО смеси Fe-B₄C

Интенсивность рефлексов α-Fe также снижается с их уширением, что обусловлено уменьшением кристаллитов от $L_{Fe} = 161$ нм до $L_{Fe} = 18$ нм и ростом микродеформаций (табл. 3). Параметры решетки α-Fe изменяются незначительно и связаны с образованием дефектов, а при значении $D = 3,6$ кДж/г могут наблюдаться следы фазы B_6Fe_{23} (Fm-3m). Размер кристаллитов B₄C достаточно велик $L_{B_4C} = 155$ нм при $D = 6,3$ кДж/г.

Таблица 3 – Микроструктурные параметры фаз порошковой смеси Fe-B₄C при ВЭМО

Доза энергии D, кДж/г	a, c, Å		L, нм		e, %	
	Fe	B ₄ C	Fe	B ₄ C	Fe	B ₄ C
Исходное	2,866	5,600 12,086	161	–	0,0027	0,0001
0,9	2,866	5,599 12,067	34	–	0,0001	0,1531
1,8	2,865	5,598 12,057	21	–	0,0616	0,2986
3,6	2,867	5,603 12,052	26	–	0,3315	0,9093
6,3	2,866	5,606 12,075	18	155	0,7229	1,5372

В составе Fe-алмаз при значении $D = 7,2$ кДж/г рентгенографически регистрируется появление твердого раствора железа $C_{0,08}Fe_{1,92}$ (PDF-2 №44-1290, SG I4/mmm(139)), что свидетельствует о начале взаимодействия компонентов, при этом, важно, что графит не образуется (рис.7). Размер кристаллитов снижается до $L_{Fe} = 12$ нм и сопровождается ростом микронапряжений (табл. 4), а алмаз измельчается до $L_{алм} = 123$ нм [7].

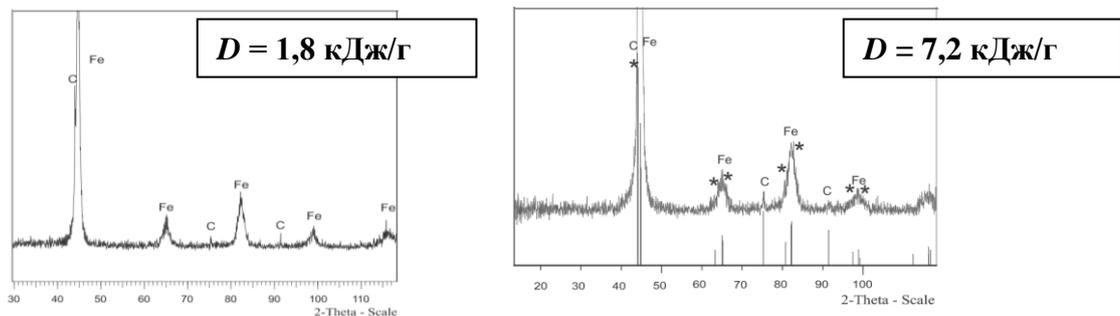


Рисунок 7 – Дифрактограммы порошковой смеси Fe-алмаз (* – $C_{0,08}Fe_{1,92}$)

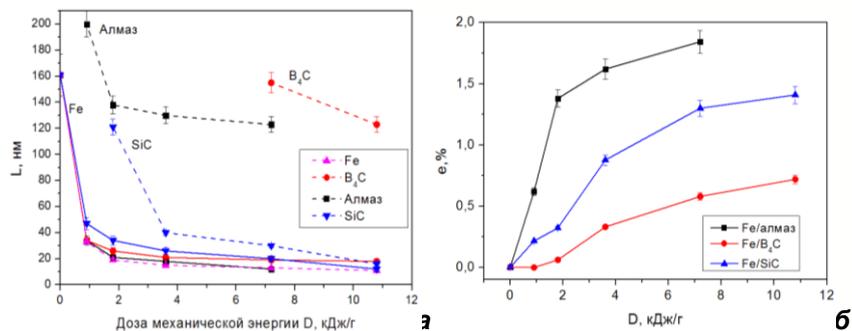
Таблица 4 – Микроструктурные параметры фаз смеси Fe-алмаз при ВЭМО

Доза ВЭМО, кДж/г	a, c, Å		L, нм		e, %	
	Fe	алмаз	Fe	алмаз	Fe	алмаз
Исходное	2,8660	3,5667	161	–	0,0027	0,0001
0,9	2,8660	3,5667	42	200	0,0030	0,0001
1,8	2,8660	3,5667	21	138	1,4814	0,0009
7,2	2,8650	3,5667	12	123	1,8435	0,2986

Количество неупорядоченного углеродсодержащего состояния железа с увеличением дозы от $D = 1,8$ до $D = 7,2$ кДж/г возрастает с 19 до 26 % (табл. 5). В спектре также регистрируются следы γ -Fe(C) (1 %). Таким образом, при ВЭМО составов смеси Fe-алмаз образуется зернограничная углеродсодержащая фаза железа. С учетом того, что рентгенографически фаза графита не регистрируется, можно предположить, что при ВЭМО образуется зернограничная разупорядоченная дефектная область как в железе, так и на поверхности алмаза, что делает возможным образование поверхностного слоя со сложной структурой, содержащей неалмазные формы углерода с sp^2 -гибридизацией без графитизации. Возможность формирования такой структуры алмаза также подтверждается литературными данными ПЭМ и спектроскопии комбинационного рассеяния для нанопорошков алмаза [8].

Можно предположить, что аналогичное формирование поверхностных дефектных структур, будет иметь место и при ВЭМО карбидов бора и кремния.

Анализ структурных данных систем железо–(карбиды, алмаз) показал, что независимо от природы керамических частиц (SiC, B_4C , алмаз) на первой стадии обработки (до значений $D = 1,8$ кДж/г) интенсивное измельчение частиц компонентов (их разрушение) сопровождается активной фрагментацией их субструктуры (рис.8, а) и ростом микронапряжений (рис. 8, б) [9].



а – размер кристаллита (L); б – микронапряжения (e)

Рисунок 8 – Структурные параметры α -Fe и абразивов в зависимости от значения D [9]

Профиль дифракционных линий α -Fe существенно не изменяется (рис. 8, а). Состав смеси влияет на создаваемый уровень микронапряжений в железе (рис.8, б). Наибольшие микронапряжения достигаются для составов с алмазом, а наименьший – для B_4C . Можно предположить, что при ВЭМО алмаз имеет наибольшее зернограничное взаимодействие с α -Fe, и дальнейшее увеличение дозы механической введенной энергии может приводить к их химическому взаимодействию. Наибольшей скоростью фрагментации с образованием наименьшего размера кристаллитов обладает α -SiC, в то время как B_4C плохо фрагментируется.

Таким образом, в общем случае, этапы структурных превращений в порошковых смесях состава железо-абразив также, как и для металлических, проходят стадии измельчения, пластического деформирования с образованием фрагментированной структуры и появлением зернограничного разупорядоченного слоя (ЗГФ), и последующим гетерогенным механохимическим взаимодействием зернограничных фаз при достижении предельных значений размеров кристаллитов и высокого уровня микронапряжений ($e \sim 0,8\%$) [7, 10]. Протекание механохимических реакций в данном

случае является нежелательным, поскольку связано с деградацией структуры керамики. Экспериментально установлено, что при ВЭМО при значении $D = 7,2$ кДж/г размер кристаллитов достигает уровня $L_{Fe} = 12-18$ нм, $L_{алм} = 123$ нм, $L_{SiC} = 16$ нм, $L_{B_4C} = 155$ нм.

Процессы структурообразование порошков железо-абразив. Для изучения влияния гранулометрического состава порошков на формирование структуры композиционного ферро-абразивного порошка (КФАП) при ВЭМО, с учетом критического размера частиц $l_{кр}$ для каждого компонента смеси, при котором измельчение значительно замедляется, использованы смеси с разным соотношением их дисперсности типа «крупный-крупный», «крупный-мелкий» и «мелкий-мелкий» (табл. 5) [10].

Использование комбинации крупных фракций порошков приводит к широкому разбросу размеров частиц, образующихся при ВЭМО $D \approx 1,8$ кДж/г. Формируются порошки, представляющие собой механические смеси из размолотых частиц и образующихся композиционных агломератов. Гомогенизация состава частиц с сужением размерного диапазона происходит при значениях $D = 3,6-7,2$ кДж/г.

Таблица 5 – Составы смесей для механического сплавления

Ферромагнитная составляющая, фракция	Абразивная составляющая, фракция	Тип смеси
Железный порошок 180/100 мкм	α -SiC, 40/180 мкм	крупный-крупный
	B_4C , 40/160 мкм	крупный-крупный
	АСМ 40/60 мкм	крупный-крупный
Железный порошок 140/50 мкм	Алмаз АСМ, 5/2 мкм	крупный-мелкий
Железный порошок 5/2 мкм	АСМ 0,5/0,3 мкм	мелкий-мелкий

В таблице 6 приведены структурные характеристики получаемых порошков [5, 10].

Таблица 6 – Размерные характеристики механокмпозитов Fe/абразив

Доза D , кДж/г	Размер композиционных порошков d_k , мкм			Размер абразивных включений d_a , мкм		
	Fe/SiC	Fe/ B_4C	Fe/алмаз	SiC	B_4C	алмаз
0,9	14 – 180	15 – 180	10 – 100	5 – 20	15 – 45	5 – 8
1,8	8 – 110	10 – 180	2 – 80	1 – 15	5 – 25	0,5 – 3
3,6	8 – 90	5 – 100	0,8 – 60	0,6 – 5	0,5 – 15	0,3 – 2
7,2	5 – 70	5 – 80	0,8 – 30	0,5 – 2	0,5 – 10	0,3 – 0,8
10,8	1,5 – 50	–	–	0,3 – 2	–	–

По данным МРСА в порошках присутствует хром, появление которого обусловлено проявлением намола. Наибольшее его количество содержится в порошках с B_4C (до 2,2 масс.%). При МС с дозой $D = 7,2$ кДж/г формируются глобулярные композиционные частицы с матричной структурой. Наибольшей дисперсностью характеризуются механокмпозиты Fe-алмаз с развитым рельефом поверхности).

Сочетание «крупный-мелкий» смеси Fe-алмаз (табл. 6) также приводит к формированию матричной структуры. При $D = 1,8$ кДж/г композиты имеют более широкий диапазон размеров ($d_k = 10-100$ мкм) относительно аналогичного состава из крупных фракций при размере абразива $d_a = 0,8-2,5$ мкм (рис. 9).

В случае сочетания фракций «мелкий-мелкий», в котором в качестве ферромагнитного порошка используются порошки карбонильного железа со сферическими частицами менее 5 мкм, дисперсность КФАП при ВЭМО не изменяется при значениях $D = 0,36-1,8$ кДж/г и остается на уровне исходного размера частиц железа ($d_k \approx 5$ мкм) с сохранением преимущественно округлой формы (рис. 10, а, б) [9]. Однако на поверхности частиц формируется алмазосодержащий слой с размером алмазных частиц $d_a \approx 0,5$ мкм (рис.10, б).

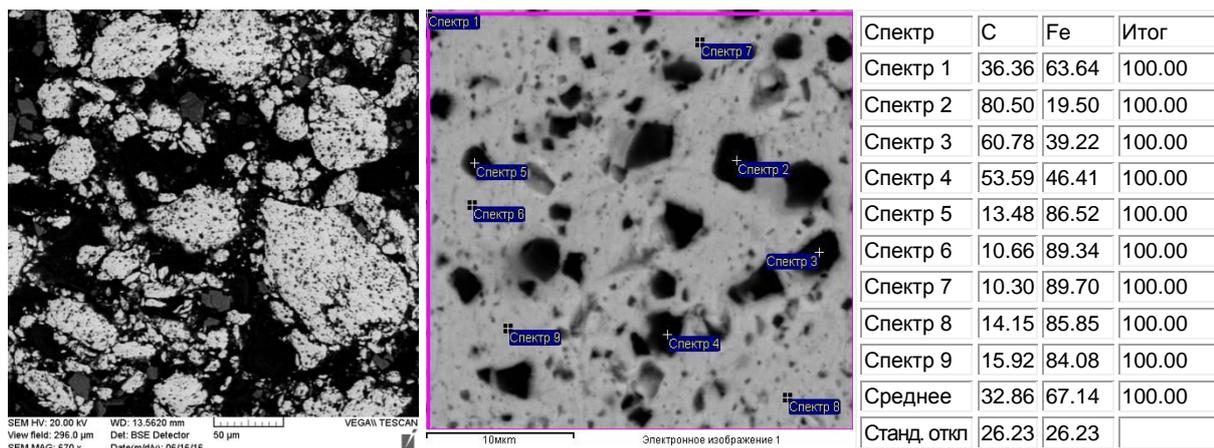
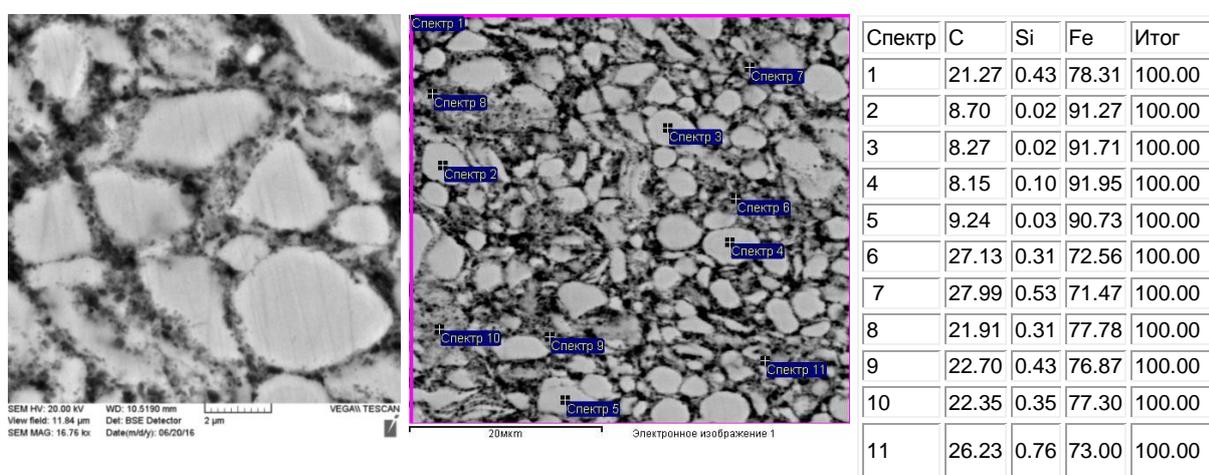


Рисунок 9– СЭМ-изображение металлографического шлифа порошков Fe/алмаз, полученных при ВЭМО фракций крупный-мелкий ($D= 1,8$ кДж/г)



а

б

а – изображение в обратно рассеянных электронах; б – данные МРСА

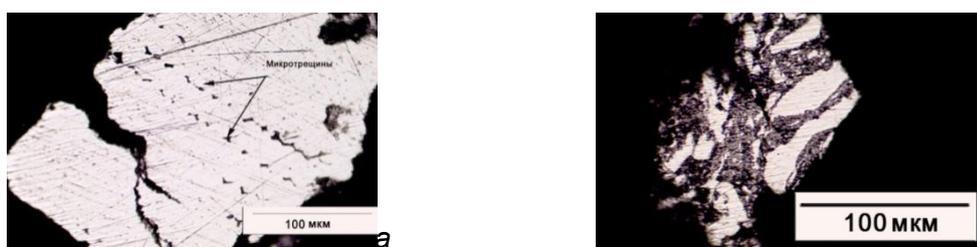
Рисунок 10 – СЭМ-изображение металлографического шлифа порошков Fe/алмаз, полученных при ВЭМО фракций мелкий-мелкий ($D= 1,8$ кДж/г)

При значениях $D = 1,8$ кДж/г начинают формироваться локальные плотные агрегаты со слоистой структурой, образование которых предшествует механохимическому взаимодействию. Использование мелкого порошка способствует шаржированию поверхности мягких частиц железа алмазным компонентом с формированием композиционного абразивного слоя.

Таким образом, использование исходных порошков с различным сочетанием дисперсности ферро-магнитного и абразивного компонентов способствует изменению механизмов формирования композиционных частиц. При использовании шихты с исходной грануляцией $d_{Fe} = 20-200$ мкм и $d_a = 1-50$ мкм формируются частицы с матричной структурой (патент ЕАП 032945). Увеличение размера абразива способствует повышенному износу фурнитуры оборудования. При использовании исходных абразивных порошков мелкой фракции (менее 1 мкм) разрушение абразива замедляется, но увеличиваются их адсорбционные свойства, благодаря чему происходит шаржирование поверхности мягкой железной частицы мелким абразивом, что приводит к формированию плакированных композитов.

Феноменологическая модель структурообразования в химически инертных системах железо-абразив. Формирование при ВЭМО композиционной структуры порошков «пластичный-хрупкий» возможно благодаря процессам пластического деформирования железа и зависит от его гранулометрического состава. При размере частиц железа, превышающем размер критической трещины, релаксация напряженного состояния происходит с образованием трещин и измельчением частиц.

С другой стороны, при достижении предельного размера частиц происходит их активация с аккумулярованием энергии за счет накопления дефектов и их фрагментирования с формированием зернограничных областей. Образование композитов происходит с началом пластического течения металла, а высокая скорость зернограничных диффузионных процессов будет способствовать взаимодействию компонентов. Поэтому при использовании диапазона дисперсности измельчаемых порошков более 400 мкм, измельчение компонентов и формирование композиционных частиц протекают одновременно с образованием чрезвычайно неоднородного состава (рис.11).



а – частица железа с образованием клиновидных микротрещин; б – композит
 Рисунок 11– Микроструктура композиционных частиц в смеси Fe-SiC при ВЭМО
 $D = 1,8$ кДж/г с исходным размером $d_{Fe} = 0,63-1$ мм

Оцениваемый размер частицы железа, в которой возможно начало пластического течения, т.е. достигается предел текучести $\sigma_{0,2}$, составляет $d \approx 31$ мкм ($\sigma_{0,2} = f/0,785d^2$, $\sigma_{0,2}^{Fe} = 260$ МПа, центробежная сила $f = m_b \omega^2 R_1 = 0,2H$ (m_b – масса шара, равная 4 г; $R_1 = 0,0628$ м; $\omega_2 = 28,6$ с⁻¹).

Эффективность структурных изменений и образование композиционной структуры (т.е. связанность абразива с матрицей) будет определяться аккумулярованной энергией вещества как за счет упругих деформаций вокруг дефектов, так и за счет увеличения протяженности межзеренных границ, т.е. $\Delta E_{\Sigma} = \Delta E_{\epsilon} + \Delta E_s$. Рост объемной доли межзеренных границ с уменьшением размеров зерен приводит к повышению ΔE_s , что является движущей силой к образованию композита. Использование рентгеноструктурных данных позволяет оценить уровень вкладов аккумулярованной энергии ΔE_{ϵ} и ΔE_s (табл. 7) [11].

Таблица 7 – Рассчитанные параметры запасенной энергии железа

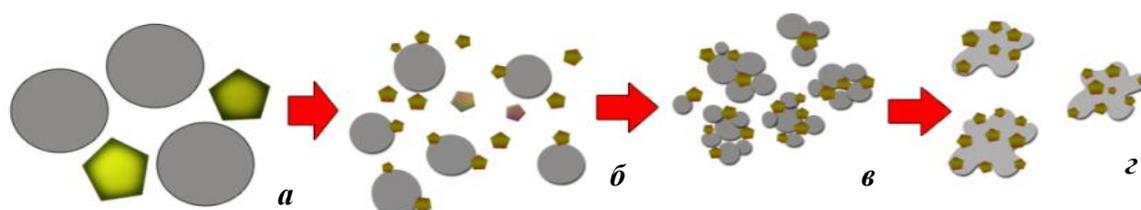
D , кДж/г	ΔE_s , кДж/моль	ΔE_{ϵ} , кДж/моль	ΔE_{Σ} , кДж/моль
Fe-SiC			
0,9	0,738	0,035	0,773
1,8	0,939	0,037	0,976
3,6	0,973	0,273	1,246
10,8	3,120	0,705	3,825
Fe-B ₄ C			
0,9	0,717	0,022	0,739
1,8	1,190	0,002	1,192
3,6	1,303	0,121	1,424
6,3	2,862	0,186	3,048
Fe-алмаз			
2,1	1,363	0,001	1,364
3,8	1,465	0,326	1,791
7,2	2,297	0,779	3,076

Анализ полученных значений показывает, что в системах Fe-карбид при $D = 6-10$ кДж/г значения энергии ΔE_{Σ} могут достигать 30 % от теплоты плавления железа.

Начало процессов МХС согласуется с ростом уровня микронапряжений, при этом количество запасенной энергии соответствует ~ 3 кДж/моль. При обработке с $D < 3,6$ кДж/г значения ΔE_z определяются преимущественно увеличением поверхностной энергии за счет измельчения кристаллитов. Различия в значениях ΔE_z для разных составов могут быть обусловлены их разным уровнем зернограничных взаимодействий с железом.

Отдельно оценивая величину и скорость изменения размера кристаллитов железа, можно найти оптимальный диапазон его значений ($L_{Fe} \approx 25\text{--}35$ нм). При уменьшении этого показателя до предельного значения ($L_{Fe} \approx 12$ нм) происходит синтез соединений железа и наблюдается снижение ферромагнитных свойств композита и количества абразива, а более высокие значения ($L_{Fe} = 35\text{--}60$ нм) могут свидетельствовать о недостаточном протекании пластического деформирования. Согласно полученным данным, оптимальной дозой является $D = 1,8\text{--}3,6$ кДж/г.

Последовательность формирования структуры композита в зависимости от соотношения гранулометрического состава относительно критических размеров частиц $l_{кр}$ можно представить следующей схемой при $d \gg l_{кр}$ (рис. 12):

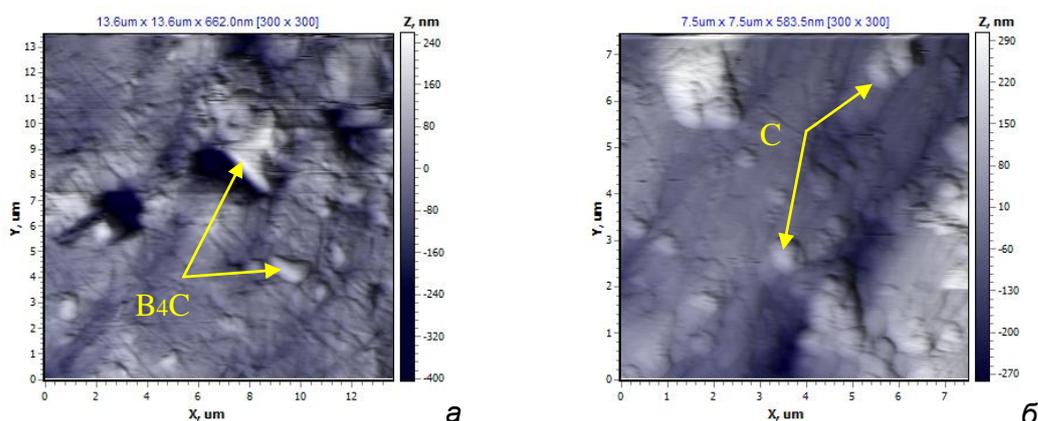


(серый – железо; желтый – керамика)

а – исходная смесь $d \gg l_{кр}$; б – измельчение; в – образование зернограничных областей и адсорбированных агломератов; г – сварка агломерата по зернограничным областям

Рисунок 12 – Схема МС порошков системы железо-абразив (алмаз, карбиды) при размере частиц железа $d \gg l_{кр}$ [12]

Деформирование композиционных агломератов приводит к свариванию частиц железа по зернограничным областям за счет ускоренного массопереноса и образованию композитов матричного строения (рис. 13).



а – Fe/B₄C; б – Fe/алмаз

Рисунок 13 – АСМ-изображение композитов при ВЭМО $D = 3,6\text{--}4,2$ кДж/г

В случае использования фракций $d < l_{кр}$ скорость деформации определяется плотностью подвижных дислокаций. Учитывая, что энергия активации начала движения дислокаций в поверхностном слое оказывается в 2,0–2,5 раза меньше, чем в объеме тела [13], деформация в объеме металла будет запаздывать по сравнению с развитием процессов в поверхностных слоях. Благодаря совместному действию нормальных и касательных напряжений в поверхностном слое создается объемное напряженное

состояние, при котором этот слой имеет достаточную пластичность, что способствует изменению морфологии поверхности и усилению адсорбционного и адгезионного взаимодействия мелких частиц с последующим их деформационным перемешиванием (рис. 14).

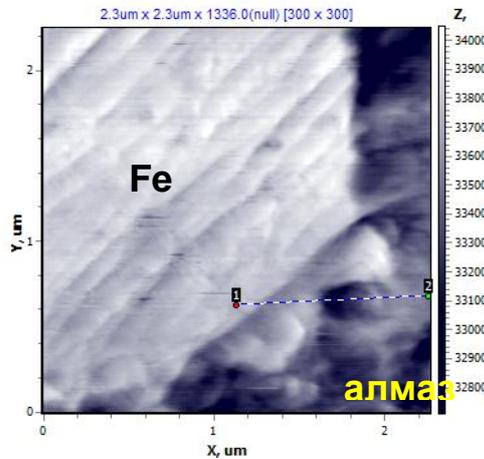
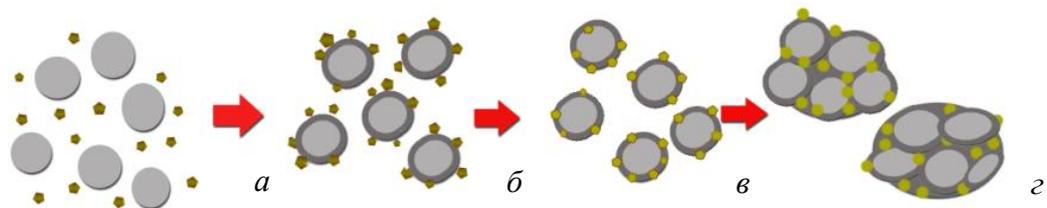


Рисунок 14 – Граница «железо – деформированный композиционный слой алмаз/железо» при ВЭМО железо-алмаз фракций $d_{Fe} = 25$ мкм и $d_a = 0,5$ мкм

Формирование композита при $d < l_{кр}$ можно представить схемой (рис. 15).



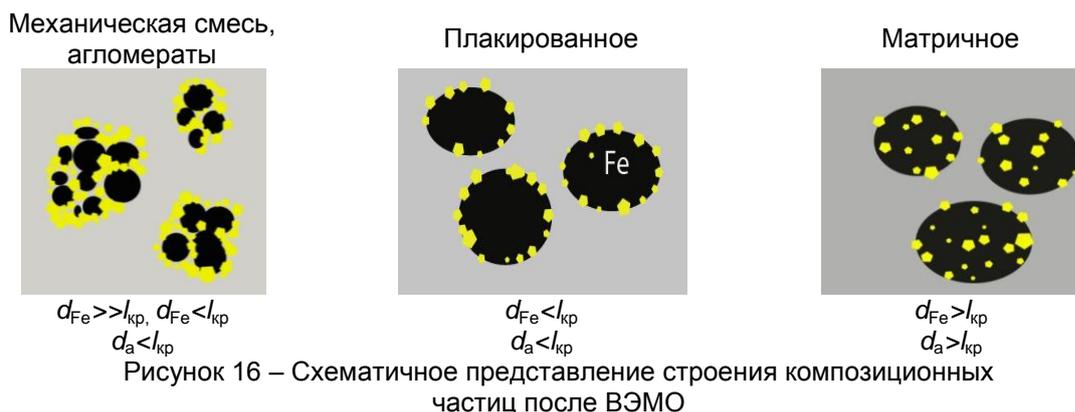
(светло-серый – железо; темно-серый – деформированный слой железа; желтый – керамика)

a – исходная смесь $d < l_{кр}$; *б* – образование поверхностного деформированного слоя железа; *в* – образование адсорбированных слоев и деформационное перемешивание в поверхностном слое; *г* – сварка агломератов с образованием матричной структуры

Рисунок 15 – Схема МС-порошков железо-абразив (алмаз, карбиды) при размерах $d < l_{кр}$ [12]

Таким образом, для составления шихты порошков железа и керамики удобно использовать параметр критической величины трещины. Так, например, использование керамических порошков размером менее $l_{кр}$ будет способствовать сохранению исходного размера абразива в КФАП. Порошки с размером более $l_{кр}$ будут измельчаться с получением абразива в более широком диапазоне дисперсности.

Увеличение размеров исходных частиц железа с $d_{Fe} = 400$ мкм до $d_c = 1$ мм приводит к необходимости повышения энергетических затрат на измельчение частиц, что замедляет формирование композиционных порошков, приводит к неоднородной структуре продукта (рис.11). В соответствии с этим могут быть получены структуры различного типа (рис.16). Различное строение композиционной частицы обуславливает и различие в свойствах. Плакированное строение обеспечивает повышенную режущую способность магнитно-абразивного материала и высокую производительность обработки. Матричная структура обеспечивает его увеличенный ресурс.



Механическая смесь, представляющая собой адсорбированный слой керамических частиц на поверхности железа, из-за их подвижности, ведущей в процессе эксплуатации к образованию автономных абразивных агрегатов, будет приводить к низкой стойкости магнитно-абразивной среды, но обеспечивать высокие режущие свойства.

Сформулируем ряд критериев выбора исходных компонентов и режимов механического сплавления для получения магнитно-абразивных порошков различной морфологии:

количество абразива должно находиться в диапазоне 10–30 об.%;

исходный размер частиц абразива не должен превышать 50 мкм;

для получения композита с матричной структурой грануляции $d_k = 1–150$ мкм используют исходную шихту гранулометрического состава $d_{Fe} = 10–400$ мкм для магнитного компонента и $d_a = 1–50$ мкм для абразивного компонента;

для получения магнитно-абразивного порошка грануляцией в диапазоне $d_k = 1–10$ мкм с плакированной структурой используют исходную шихту гранулометрического состава $d_{Fe} = 0,5–10,0$ мкм для магнитного компонента и $d_a = 0,25–1,0$ мкм для абразивного компонента;

механическое сплавление проводят в механореакторе с энергонапряженностью 1–7 Вт/г в течение 10–30 мин до стадии механохимического синтеза.

Эксплуатационные испытания ФАП. Результаты испытаний ФАП, полученных методом МС, в сравнении с ФАП аналогичного исходного компонентного и гранулометрического составов, изготовленных по базовой технологии (спекание компонентов и дробление), приведены в таблице 8. Проведенные испытания на установках для магнитно-абразивной обработки показали, что образцы ФАП фракции $d_k = 100/80$ мкм (с $d_a = 5/1$ мкм), изготовленные методом МС, обеспечивают лучшие показатели по качеству обработки поверхности изделий из циркониевого сплава по сравнению с базовым вариантом в 1,6–2,5 раза, режущая способность улучшается на 10–50 %, а стойкость возрастает 2,5 раза. Образцы ФАП фракции $d_k = 10/1$ мкм (с $d_a = 0,5/0,2$ мкм) при обработке поверхности изделий из оптического стекла марки К8 обеспечивают шероховатость обработанной поверхности на уровне $Ra_{ср} = 1,0–1,9$ нм, а удельный съем материала увеличивается в 1,2 раза при повышении стойкости до 5-ти раз по сравнению с базовым вариантом.

Таблица 8 – Значения показателей финишного полирования изделий образцами ФАП

Состав ФАП (способ получения)	Дисперсность ФАП (d_k) и абразива (d_a), мкм	Обрабатываемый материал	Удельный съем металла q , мг/мин	Шероховатость обработанной поверхности $Ra_{ср}$, мкм	Стойкость $t_{МАО}$, мин
Fe-SiC (базовый)	$d_k = 100/80$ $d_a = 5/1$	циркониевый сплав	5,9	0,160	10
Fe/SiC (МС)			6,4	0,063	25
Fe/B ₄ C (МС)			9,1	0,100	25
Fe-алмаз (базовый)	$d_k = 10/1$ $d_a = 0,5/0,2$	стекло К8	0,9	0,004	5
Fe/алмаз (МС)			1,1	0,0010	25

По результатам испытаний можно заключить, что композиционные ФАП, полученные МС, обладают следующими характеристиками: композиционный порошок с размером частиц $d_k = 1-10$ мкм округлой формы, имеющий плакированную структуру, при высоких режущих свойствах (на уровне $q = 1$ мг/мин) характеризуется хорошей полирующей и выглаживающей способностью, что позволяет рекомендовать его для финишной обработки деталей из стекла и керамики с высокими требованиями по шероховатости (до $Ra = 2-10$ нм). Композиционный порошок с размером частиц $d_k = 1-10$ мкм, имеющих неправильную форму и металломатричную структуру, обладает повышенной стойкостью при эксплуатации за счет постоянного обновления абразивных включений в процессе МАО, он может использоваться для суперфинишного полирования стекла, обеспечивая шероховатость обработанной поверхности $Ra = 1-2$ нм. Композиционный порошок с размером частиц $d_k = 10-150$ мкм, имеющих неправильную форму и металломатричную структуру, обеспечивает высокую производительность процесса полирования ($q = 6,4-9,1$ мг/мин), обладает повышенной стойкостью (до $t_{MAO} = 25$ мин) и, в зависимости от размера частиц, в том числе абразивных (при $d_a = 0,3-5,0$ мкм), может использоваться для полирования и тонкого шлифования ответственных деталей с высокими требованиями по точности и шероховатости $Ra = 0,08-0,017$ мкм. В сравнении с базовым вариантом (Fe-SiC спекание и дробление) ФАП, полученные методом МС, обладают увеличенной в 2,5-5 раза стойкостью порошковой рабочей среды.

Выводы

Метод механического сплавления ФАП, реализуемый в ПШМ, обеспечивает возможность регулирования фракционного состава и морфологии (матричное или плакированное строение) композиционных частиц, а также дисперсности абразивного компонента в них за счет изменения параметров МС. Он позволяет сократить продолжительность и уменьшить энергоемкость процесса получения ФАП за счет одновременной реализации процессов размола и сплавления частиц, получать ФАП с повышенным удержанием абразива и увеличенной стойкости за счет формирования дисперсно-упрочненных слоев, позволяет применять в качестве абразивного компонента температурно-чувствительные материалы (например, алмаз) благодаря отсутствию значительного объемного разогрева порошковой композиции в процессе МС.

Изучены закономерности измельчения чистых веществ (железо, карбиды, алмаз) от режимов ВЭМО и установлен критический размер частиц порошка $l_{кр}$, при достижении которого дальнейшее его измельчение значительно замедляется ($l_{крSiC} = 1,5-3$ мкм, $l_{крB_4C} = 2-5$ мкм, $l_{кр.алм} = 1,5-2$ мкм). При ВЭМО железа одновременно реализуются процессы измельчения и спекания, что приводит к получению вероятного размера частиц в диапазоне $d_c = 15-20$ мкм с последующим их ростом и образованием порошков со слоистой морфологией.

Установлено, что эффективность процесса ВЭМО, обеспечивающего образование композиционной структуры в химически инертных системах, оценивается по структурным данным ферро-магнитного компонента методами рентгеноструктурного анализа. Оптимальный диапазон значений кристаллитов ($L_{Fe} \approx 25-35$ нм). При его уменьшении до предельного значения ($L_{Fe} = 12$ нм) происходит механохимический синтез соединений железа и снижение ферро-магнитных свойств и количества абразива. Более высокие значения размеров кристаллитов железа ($L_{Fe} = 35-60$ нм) могут свидетельствовать о недостаточном протекании процессов пластического деформирования. Начало процессов МХС также согласуется с ростом уровня микронапряжений, при этом количество запасенной энергии соответствует ~ 3 кДж/моль.

Разработана феноменологическая модель структурообразования в химически инертных системах железо-абразив (B_4C , SiC, алмаз), определяемая гранулометрическим составом смеси, и предложен критерий выбора исходных компонентов, обеспечивающие возможность формирования композиционных частиц плакированного или матричного строения. В качестве критерия выбора исходных фракций ферро-магнитного и

абразивного порошков предложено использовать величину критического размера порошка, при котором скорость их измельчения резко снижается. Показано, что для получения ферро-абразивного порошка грануляцией в диапазоне $d_k = 1\text{--}10$ мкм с плакированной структурой следует использовать исходную шихту гранулометрического состава соответственно $d_{Fe} < l_{kp}(0,5\text{--}10,0$ мкм) и $d_a < l_{kp}(0,25\text{--}1,0$ мкм), для получения с матричной структурой грануляции $d_k = 1\text{--}150$ мкм – исходную шихту $d_{Fe} > l_{kp}(10\text{--}400$ мкм) и $d_a > l_{kp}(1\text{--}50$ мкм).

Разработан способ направленного структурообразования магнитно-абразивных порошков в химически инертных системах состава железо-абразив (карбиды, оксиды, алмаз) в условиях механического сплавления, заключающийся в целенаправленном выборе дисперсного состава исходных компонентов и режимов механообработки (патент ЕАП 032945).

Композиционный порошок с размером частиц $d_k = 10\text{--}150$ мкм, имеющих металломатричную структуру, обеспечивает высокую производительность процесса полирования ($q = 6,4\text{--}9,1$ мг/мин), обладает повышенной стойкостью (до $t_{MAO} = 25$ мин) и, в зависимости от размера частиц, в том числе абразивных (при $d_a = 0,3\text{--}5,0$ мкм), может использоваться для полирования и тонкого шлифования ответственных деталей с высокими требованиями по точности и шероховатости $Ra = 0,08\text{--}0,017$ мкм. При МС имеется возможность получения тонко размолотых абразивных частиц (менее 1 мкм), что позволяет получить качество обработки с $Ra < 0,001$ мкм. В сравнении с базовым вариантом (Fe-SiC спекание и дробление) ФАП, полученные методом МС, обладают увеличенной в 2,5–5 раз стойкостью порошковой рабочей среды.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Хомич, Н.С. Магнитно-абразивная обработка изделий / Н.С. Хомич. – Минск: БНТУ, 2006. – 219 с.
2. Акулович, Л.М. Основы магнитно-абразивной обработки металлических поверхностей / Л.М. Акулович, Л.Е. Сергеев, В.Я. Лебедев. – Минск: БГАТУ, 2012. – 316 с.
3. Kendall, K. The impossibility of small particles by compression / K. Kendall // Nature. – 1978. – Vol. 272. – P. 710–711.
4. Ходаков, Г.С. Физика измельчения Монография / Г.С. Ходаков. – М.: Изд-во "Наука", 1972. – 307 с.
5. Получение композиционных порошков систем Fe-SiC и Fe-B₄C методом механосинтеза/ В.И. Жорник, С.А. Ковалёва, Н.С. Хомич, Т.Ф. Григорьева, А.В. Дудан, С.В. Григорьев // Вестник Полоцкого государственного университета. Серия В. Промышленность. Прикладные науки. Материаловедение и металлургия. – 2016. – № 3. – С. 123–129.
6. Domnich, V. Boron Carbide: Structure, Properties, and Stability under Stress / V. Domnich [etal.] // J. Am. Ceram. Soc. – 2011. – Vol. 94 [11]. – P. 3605–3628.
7. Морфология и структура композиционных порошков железо-алмаз, полученных в условиях интенсивной механической активации / П.А. Витязь, В.И. Жорник, С.А. Ковалёва, Т.Ф. Григорьева, Н.С. Хомич, Е.Т. Девяткина, С.В. Восмериков // Актуальные вопросы машиноведения: сб. науч. трудов. – 2016. – Вып. 5. – С. 336–340.
8. Шарин, П.П. Сравнение морфологических и структурных характеристик частиц нанопорошков полученных измельчением природного алмаза и методом детонационного синтеза / П.П. Шарин [и др.] // Известия ВУЗов Порошковая металлургия и функциональные покрытия. – 2019. – №4. – С.55–67.
9. Mechano-synthesis of composites in chemically inert and exothermically reacting systems for magnet-abrasive media / S.A. Kovaleva, V. Šepelak, T.F. Grigoreva, V.I. Zhornik, T.Yu. Kiseleva, E.T. Devyatkina, S.V. Vosmerikov, N.S. Khomich, P.A. Vityaz, N.Z. Lyakhov // Journal of Materials Science. – 2018. – Vol. 53. – Issue 19. – P. 13560–13572.

10. Механохимический синтез магнитно-абразивных сред Fe/SiC, Fe/B₄C, Fe/TiC / Т.Ф. Григорьева, С.А. Ковалёва, П.А. Витязь, В.И. Жорник, Т.Ю. Киселева, С.В. Восмерилов, Н.З. Ляхов // Химия в интересах устойчивого развития. – 2018. – № 5. – С. 483–488.
11. Ковалёва, С.А. Применение рентгеноструктурного анализа для оценки энергетического состояния механокомпозитов на основе железа и меди / С.А. Ковалёва, В.И. Жорник, П.А. Витязь // Порошковая металлургия: Инженерия поверхности. Новые порошковые композиционные материалы. Сварка: сб. докл. 11-го Междунар. симп., Минск, 10–12 апр.2019 г. / Нац. акад. наук. Беларуси [и др.]; редкол.: А.Ф. Ильющенко (гл. ред.) [и др.]. – Минск: Беларуская навука, 2019. – С. 498–515.
12. Получение ферро-абразивных порошков для магнитно-абразивной обработки методом механического сплавления / В.И. Жорник, С.А. Ковалёва, В.К. Шелег, Т.Ф. Григорьева, Н.С. Хомич // Инновации в машиностроении (ИнМаш-2020): Материалы XI Международной науч.-практ. конф., Бийск, 22–23 октября 2020 г. / Алт. гос. техн. ун-т, БТИ. – Бийск: Изд-во Алт. гос. техн. ун-та, 2020. – С. 72–79.
13. Алехин, В.П. Структурные особенности кинетики микропластической деформации вблизи свободной поверхности твердого тела / В.П. Алехин, М.Х. Шоршоров // Физика и химия обработки материалов. –1974. – № 4. – С. 107–201.

Глава 13 СТРУКТУРА, ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И ОПТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$ И СОЛНЕЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ НА ИХ ОСНОВЕ

Бородавченко О.М., Живулько В.Д., Мудрый А.В.

*Государственное научно-производственное объединение «Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по материаловедению»,
г. Минск, Беларусь
E-mail: mudryi@physics.by*

Введение

Минувшее десятилетие характеризуется значительными достижениями в области стремительно развивающейся энергетики, при этом все больший интерес проявляется к возобновляемым источникам энергии, особенно, солнечному излучению. Происходит расширение элементной базы полупроводниковой фотовольтаики, непрерывно исследуются новые материалы и совершенствуется технология изготовления солнечных элементов [1]. Безусловным промышленным лидером при изготовлении солнечных модулей остается кремний [2]. Однако получение и использование новых материалов способствуют реализации ранее не задействованных возможностей для усовершенствования и удешевления технологии изготовления солнечных элементов на основе других современных полупроводников. Так, например, тонкопленочная технология на основе прямозонных полупроводников с шириной запрещенной зоны близкой к кремнию позволяет создавать базовые поглощающие слои для солнечных элементов с толщиной ~ 1 мкм на гибких полиимидных и металлических подложках, что обеспечивает более экономный расход составляющих элементов и универсальность применения готового устройства при меньшей себестоимости [3].

Одними из наиболее перспективных материалов для создания тонкопленочных солнечных элементов в течение последних десяти лет остаются многокомпонентные твердые растворы со структурой халькопирита $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ и $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$, обладающие рядом преимуществ по сравнению с другими широко распространенными материалами (Si, GaAs, InP, CdTe и др.) [3,4]. Твердые растворы $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$ являются прямозонными полупроводниками и имеют высокий коэффициент поглощения $\alpha \sim 10^5 \text{ см}^{-1}$ [5]. Кроме этого, при создании твердых растворов $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)(\text{S}_y\text{Se}_{1-y})_2$ варьирование соотношения между элементами $x = [\text{Ga}]/([\text{In}]+[\text{Ga}])$ и $y = [\text{S}]/([\text{S}]+[\text{Se}])$ может обеспечить получение прямозонных материалов с различными значениями ширины запрещенной зоны в широком спектральном диапазоне $E_g \sim 0.98 - 2.40$ эВ [5], в том числе с энергией $E_g \sim 1.2 - 1.3$ эВ, оптимально приближенной к максимуму солнечного излучения. К настоящему времени в лабораторных условиях удалось разработать солнечные элементы на основе $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$, коэффициент полезного действия (кпд) которых достиг рекордного значения ~ 23.35 %, сопоставимого с величиной КПД кремниевых солнечных элементов $\sim 25 - 26$ % [6]. Производство солнечных модулей на основе твердых растворов $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$ различных размеров было налажено компаниями SiemensSolarGmbH (Германия), SiemensSolarIndustries (США), SiemensShowaSolarPre. Ltd. (Сингапур) и SolarFrontier (Япония) и др. на высоком технологическом уровне с КПД ~ 20 % [7]. Дальнейший прогресс в развитии этой технологии связан с более детальным исследованием физических свойств твердых растворов $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$, в частности, изучением взаимосвязи между их структурными и оптическими характеристиками для широкого диапазона составов твердых растворов [8].

Материалы и методика исследований

Коммерческая технология изготовления солнечных элементов на основе тонких пленок твердых растворов $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$ описана в работах [9–11]. В исследовавшихся нами солнечных элементах, базовые поглощающиеся тонкие слои $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$, создавались на стеклянных подложках с предварительно сформированным на них контактным слоем молибдена Mo. Металлические

прекурсоры Cu, Ga, In саждались на Mo методом магнетронного распыления. Затем с использованием термического испарения из линейного источника на их поверхности формировалась пленка Se. Сульфуризация прекурсоров Cu, In, Ga и Se проводилась с использованием быстрого термического отжига в атмосфере серосодержащего газа в реакционной камере [9–12]. Солнечные элементы имели следующую структуру: EVA/ZnO:Al/i-ZnO/CdS/ Cu(In,Ga)(S,Se)₂/Mo/стекло, где EVA – верхний прозрачный защитный слой этиленвинилацетата, рисунок 1. Общий вид солнечного модуля ST5 (5 Вт) показан на рисунке 2а, и вольтамперная характеристика – на рисунке 2б.

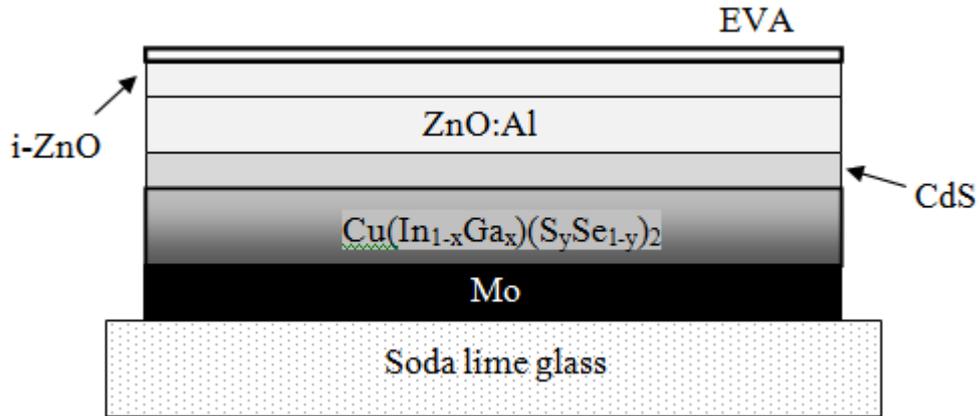


Рисунок 1 – Структура солнечного элемента на основе тонких пленок твердых растворов Cu(In,Ga)(S,Se)₂



б

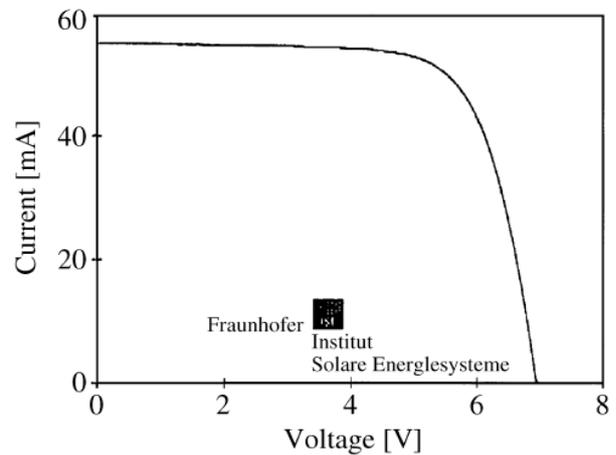


Рисунок 2 – Общий вид солнечного модуля Siemens/модель ST5/(а) и вольтамперная характеристика лабораторного модуля с сертифицированным КПД ~ 14,7 % со структурой EVA/ZnO:Al/i-ZnO/CdS/ Cu(In,Ga)(S,Se)₂/Mo/стекло (б) [9]

На рисунках 3а и 3б приведены вольтамперные характеристики (ВАХ) и зависимость выходной мощности от напряжения, соответственно, для солнечного модуля ST5 с размерами 32,8 x 20,6 см² и толщиной 3,6 см, измеренные до его эксплуатации (кривые 1) и после эксплуатации в течении 8 лет (кривые 2). Измерение электрических параметров проводилось с использованием цифрового мультиметра Keithley 2636В (фирма «Keithley», США) в условиях естественного солнечного освещения при комнатной температуре с плотностью мощности ~ 800 Вт/см². Как видно на рисунке 3, длительное хранение и эксплуатация модуля ST5 привели к изменению ВАХ (уменьшению величины выходного напряжения, фактора заполнения вольтамперной характеристики FF , снижению максимальной выходной мощности и кпдв 3 раза). Измерение спектральной чувствительности отдельных ячеек от модуля ST5 в диапазоне 300 – 1400 нм показало снижение их квантовой эффективности в несколько раз. В связи с этим представлялось целесообразным определение причин, приводящих к деградации квантовой эффективности солнечных элементов, создаваемых на основе структур EVA/ZnO:Al/i-ZnO/CdS/ Cu(In,Ga)(S,Se)₂/Mo/стекло с использованием различных экспериментальных методик.

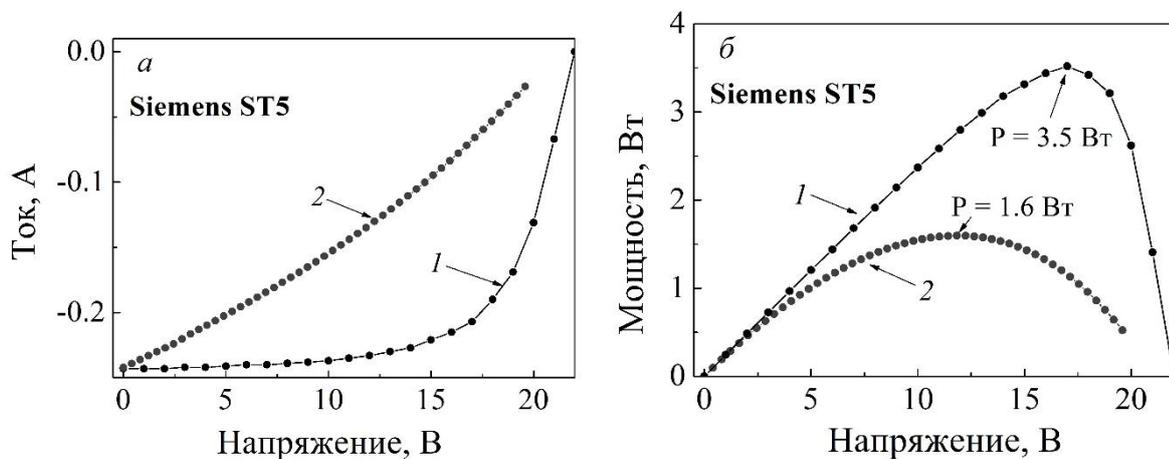


Рисунок 3 – Зависимость тока (а) и мощности (б) от напряжения солнечного модуля ST5: 1 – до эксплуатации, 2 – после эксплуатации

Определение микроструктуры поверхности и поперечных сколов солнечных элементов проводилось на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ), TESCANMIRA 3 (фирма «TESCAN», Чехия) с рентгеноспектральным анализатором EDX-max. Кристаллическое совершенство и фазовый состав тонких пленок Cu(In,Ga)(S,Se)₂ были определены на основе рентгеноструктурных исследований на дифрактометре ДРОН-3 с использованием CuK_α-излучения.

Оптические характеристики тонких пленок твердых растворов Cu(In,Ga)(S,Se)₂ в широком диапазоне температур $\sim 4.2 - 300$ К исследовались на спектроскопическом комплексе, созданном на базе дифракционных монохроматоров МДР-23У (фокусное расстояние зеркального объектива $f \sim 60$ см, дифракционная решетка 600 штр/мм, обратная линейная дисперсия ~ 26 Å/мм) и МДР-12 (фокусное расстояние зеркального объектива $f \sim 30$ см, дифракционная решетка 600 штр/мм, обратная линейная дисперсия ~ 52 Å/мм). Это позволяло проводить измерение спектров люминесценции, спектров возбуждения люминесценции, оптического пропускания и отражения с высоким разрешением в спектральном диапазоне от 250 до 3000 нм. Генерация неравновесных носителей заряда в твердых растворах Cu(In,Ga)(S,Se)₂ проводилась лазерами с длиной волны 405 нм или 532 нм набором нейтральных светофильтров, обеспечивающих широкий диапазон изменения плотности мощности возбуждения. При записи спектров возбуждения люминесценции использовалась вольфрамовая лампа мощностью ~ 250 Вт. В качестве детекторов оптических сигналов использовались InGaAs или Ge-p-i-n фотодиоды, работающие в спектральном диапазоне $\sim 0.5 - 1.7$ мкм. При низкотемпературных измерениях исследуемые образцы погружались

непосредственно в жидкий гелий ~ 4.2 К или азот ~ 78 К, находящиеся в специальных оптических криостатах. Измерение оптического пропускания и отражения проводилось при комнатной температуре ~ 300 К на спектрофотометре Cary 5000 с рабочим спектральным диапазоном 175 – 3300 нм.

Результаты и их обсуждение

На рисунке 4 представлена дифрактограмма солнечного элемента на основе структуры EVA/ZnO:Al/i-ZnO/CdS/Cu(In,Ga)(S,Se)₂/Mo/стекло размерами 1 см². Математическая обработка с помощью программного обеспечения FullProf позволила провести полнопрофильный анализ дифрактограммы, выявить дополнительные фазы и определить параметры элементарной ячейки [13]. Разностная кривая 3 в нижней части рисунка 4 указывает на хорошее соответствие проведенной обработки с экспериментальными данными. Наиболее интенсивный рефлекс 112 с угловым положением 2θ ~ 26.93° относится к фазе Cu(In,Ga)(S,Se)₂ со структурой халькопирита. Соотношение интенсивностей других рефлексов фазы Cu(In,Ga)(S,Se)₂ (101 ~ 17.27°, 204/220 ~ 44.68°, 116/312 ~ 52.93°) свидетельствует о преимущественной ориентации нанокристаллов в кристаллографическом направлении <112>. Дополнительные рефлексы 100, 002, 101 в области углов 2θ ~ 30 – 38° и 110 ~ 56.76° соответствуют фазе оксида цинка ZnO, легированного Al, являющегося контактным проводящим слоем в структуре солнечного элемента. Высокоинтенсивный

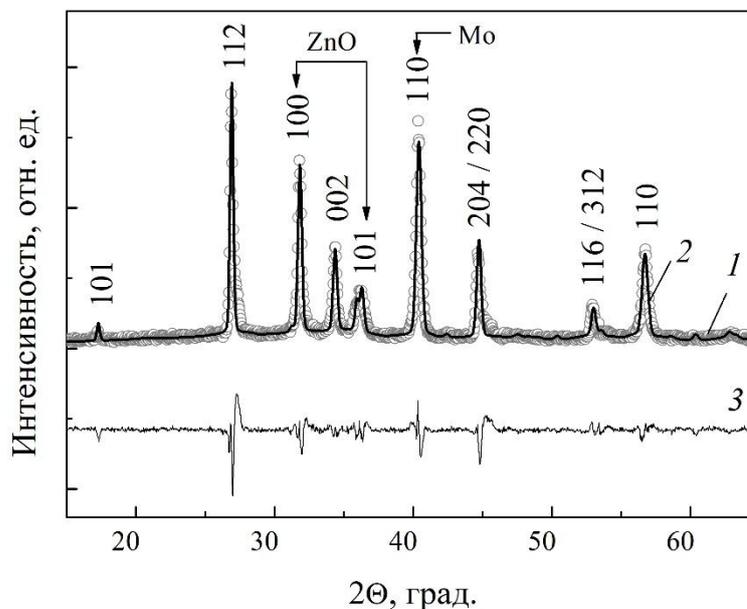


Рисунок 4 – Дифрактограмма гетероструктуры солнечного элемента EVA/ZnO:Al/i-ZnO/CdS/Cu(In,Ga)(S,Se)₂/Mo/стекло: 1 – эксперимент, 2 – подгоночная кривая, 3 – разностная кривая [13]

рефлекс 110 ~ 40° относится к фазе молибдена Mo (контактный слой солнечного элемента). Большая интенсивность и малая полуширина рефлексов отражения указывают на однородность и высокое качество кристаллической структуры базового поглощающего слоя Cu(In,Ga)(S,Se)₂ и проводящего слоя ZnO:Al. Процедура последовательного уточнения параметров по методу Ритвельда, реализуемая программным обеспечением FullProf, позволила определить параметры элементарной ячейки Cu(In,Ga)(S,Se)₂ и ZnO, численные значения которых составили: a ~ 5.720 Å и c ~ 11.52 Å, a ~ 3.249 Å и c ~ 5.21 Å, соответственно. Основываясь на определенных нами численных значениях параметров элементарной ячейки a и c для твердых растворов Cu(In,Ga)(S,Se)₂ и их сравнении с известными аналогичными данными, полученными ранее [14,15], была проведена оценка элементного состава тонких пленок, исследовавшихся в настоящей работе. Найденные нами численные

соотношения элементов в тонких пленках $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)(\text{S}_y\text{Se}_{1-y})_2$ составили $x = [\text{Ga}]/([\text{Ga}]+[\text{In}]) \sim 0.14$ и $y = [\text{S}]/([\text{S}]+[\text{Se}]) \sim 0.11$.

На рисунке 5 представлена дифрактограмма, снятая со стороны зарождения тонкой пленки $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$, после отслоения фрагмента Мо/стекло с использованием специальной технологии от гетероструктуры $\text{EVA}/\text{ZnO}:\text{Al}/\text{i-ZnO}/\text{CdS}/\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2/\text{Mo}/\text{стекло}$ [16]. Этот солнечный элемент с базовым поглощающим слоем $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$, был также создан методом сульфуризации, но характеризовался другим значением КПД ~ 6 %

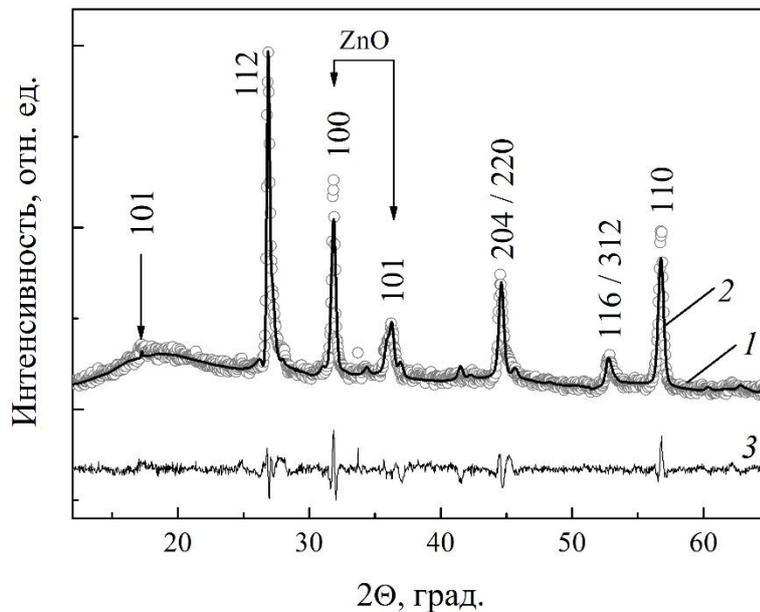


Рисунок 5 – Дифрактограмма гетероструктуры солнечного элемента $\text{EVA}/\text{ZnO}:\text{Al}/\text{i-ZnO}/\text{CdS}/\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$:
1 – эксперимент, 2 – подгоночная кривая, 3 – разностная кривая [16]

и элементным составом. Как видно на рисунке 5, доминирующими являются рефлексы 101, 112, 204/220 и 116/312 в области углов $2\theta \sim 17.26, 26.89, 44.57$ и 56.76° , соответственно, относящиеся к тонкой пленке $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$ со структурой халькопирита. Дополнительные рефлексы отражения 100, 101 и 110 в области углов дифракции $2\theta \sim 31.85, 36.27$ и 56.76° , соответственно, относятся к слоям ZnO. Подъем интенсивности в области углов $2\theta \sim 15 - 25^\circ$ обусловлен наличием слоя этиленвинилацетата. Соотношение интенсивностей основного рефлекса $112 \sim 26.89^\circ$ и других рефлексов на дифрактограмме, относящихся к фазе халькопирита, составляет ~ 3 , что указывает на преимущественную ориентацию нанокристаллов $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$ твердых растворов в кристаллографическом направлении $\langle 112 \rangle$. В сравнении с рисунком 4, рефлексы 101, 112, 116/312 на дифрактограмме рисунка 5 смещены в область малых углов, что может быть связано с меньшей концентрацией Ga в пленках $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$. Вид дифрактограммы свидетельствует о высоком качестве их кристаллической структуры. Определение параметров элементарных ячеек для двух фаз $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$ и ZnO проводилось методом аппроксимации экспериментальных контуров дифракционных рефлексов псевдофойгтовыми кривыми с использованием метода Ритвельда и полнопрофильной процедуры их подгонки, реализуемой программным обеспечением FullProf. Параметры элементарной ячейки ZnO составили $a \sim 3.248 \text{ \AA}$ и $c \sim 5.217 \text{ \AA}$, а для твердых растворов $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$ – $a \sim 5.729 \text{ \AA}$ и $c \sim 11.47 \text{ \AA}$. Усредненный состав исследовавшихся твердых растворов $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)(\text{S}_y\text{Se}_{1-y})_2$ составил: $x = [\text{Ga}]/([\text{Ga}]+[\text{In}]) \sim 0.13$ и $y = [\text{S}]/([\text{S}]+[\text{Se}]) \sim 0.13$ [16].

СЭМ-изображения поверхности, снятые с различным разрешением со стороны зарождения тонкой пленки $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$, представлены на рисунках 6 и 7 [13]. На

рисунке 6 приведены различные фрагменты поверхности пленки, снятые с разрешением в диапазоне от 20 мкм до 500 нм. Как видно, при невысоких разрешениях ~ 20 мкм и ~ 5 мкм наблюдается нарушение сплошности поверхностного слоя тонких пленок $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$ из-за образования отдельных пор с размерами ~ 0.5 – 1.0 мкм. При более высоком разрешении с масштабом ~ 0.5 – 1.0 мкм видны кольцевые образования, соединенные между собой в непрерывную сетку и тонкие пленки твердых растворов $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$ характеризуются относительной плотной упаковкой однородно распределенных зерен с размерами ~ 25 – 100 нм. Образование сетчатой структуры со стороны зарождения тонких пленок и наличие пор обусловлено недостаточно полной адгезией тонких пленок с контактным слоем Mo в процессе сульфаризации твердых растворов $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$ с использованием быстрого термического отжига. На СЭМ-изображениях поперечных сколов в большинстве областей отчетливо видны сплошные образования наноразмерных зерен, имеющих относительно плотную упаковку без нарушения пористости по толщине пленок твердых растворов $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$. Это важно для обеспечения электрических потерь при переносе носителей заряда в солнечных элементах, создаваемых на основе твердых растворов $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$.

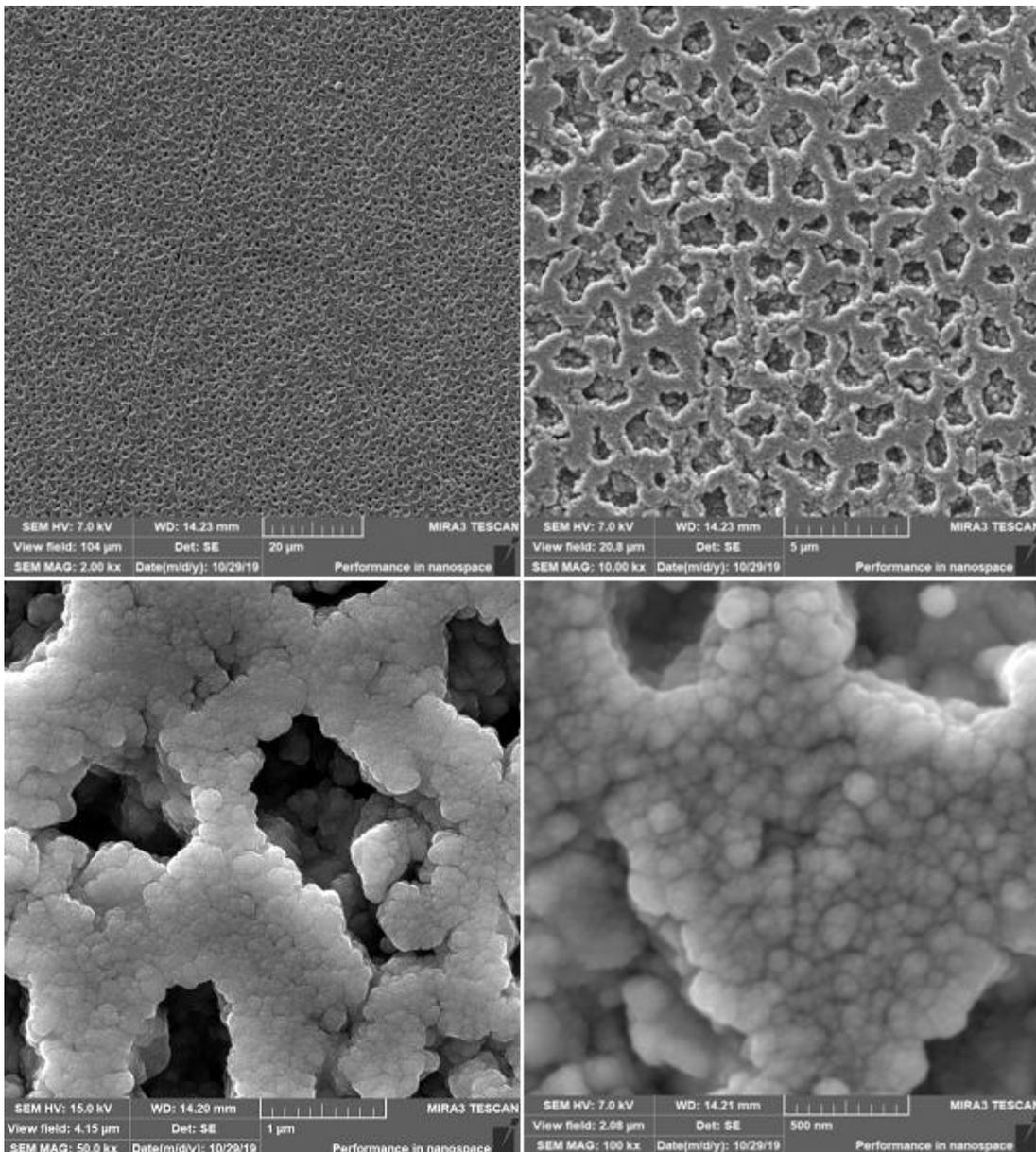


Рисунок 6 – СЭМ-изображения поверхности тонкой пленки $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$

На рисунке 7 показаны СЭМ-изображения поперечных сколов солнечного элемента с базовым поглощающим слоем $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})(\text{S},\text{Se})_2$, снятые с различным разрешением. Как показали многочисленные измерения, усредненное значение толщины пленки $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})(\text{S},\text{Se})_2$ составляет ~ 3.0 мкм.

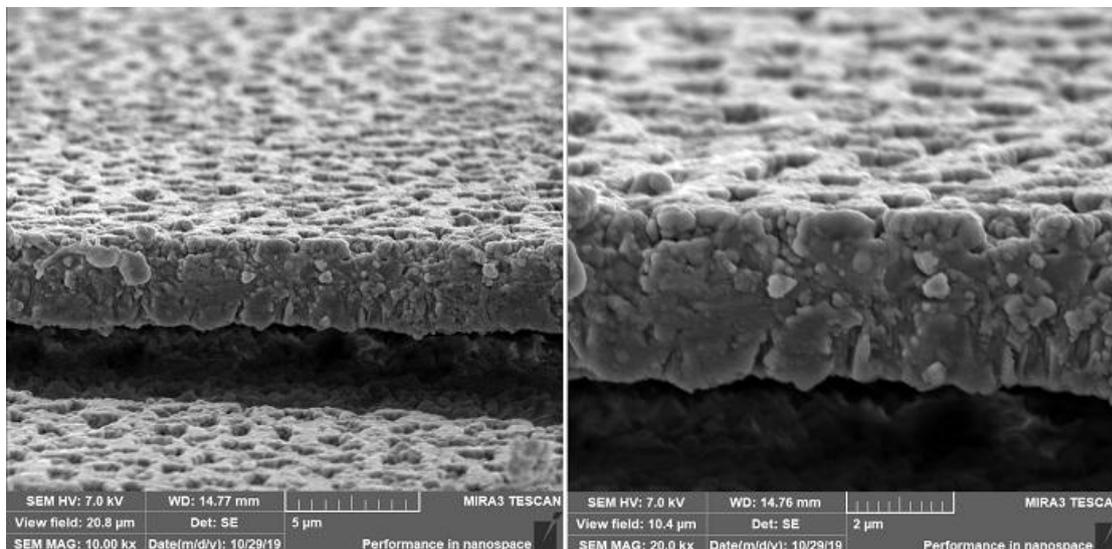


Рисунок 7 – СЭМ-изображения поперечного скола гетероструктуры солнечного элемента $\text{EVA}/\text{ZnO}/\text{Al}/i\text{-ZnO}/\text{CdS}/\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})(\text{S},\text{Se})_2$

По данным рентгеноспектрального локального микроанализа с энергетической дисперсией твердые растворы $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)(\text{S}_y\text{Se}_{1-y})_2$ имеют соотношение атомных долей элементов $x = [\text{Ga}]/([\text{In}]+[\text{Ga}]) \sim 0.21$ и $y = [\text{S}]/([\text{S}]+[\text{Se}]) \sim 0.11$. Необходимо отметить, что определение элементного состава проводилось как при многократном сканировании зондирующим электронным пучком по поверхности тонкой пленки, так и по поперечным сколам. Анализ элементного состава по поперечному сколу тонкой пленки показал неоднородное распределение Ga по толщине тонкой пленки $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})(\text{S},\text{Se})_2$ с его повышенной концентрацией на тыльной поверхности гетероструктуры и более низкой концентрацией Ga вблизи границы раздела с тонким слоем CdS, где соотношение состава составило $x = [\text{Ga}]/([\text{Ga}]+[\text{In}]) \sim 0.14$. Рентгеноспектральный анализ показал, что атомы S распределены преимущественно вблизи границы гетероперехода CdS/ $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})(\text{S},\text{Se})_2$ с соотношением элементов $y = [\text{S}]/([\text{S}] + [\text{Se}]) \sim 0.13$.

Полученные данные по рентгеноспектральному локальному микроанализу с энергетической дисперсией позволяют провести математический расчет ширины запрещенной зоны E_g пятикомпонентных твердых растворов [5, 14, 17]:

$$E_g^{CIGSSe}(x, y) = (1 - y) \times [(1 - x)E_g^{CISSe}(y) + xE_g^{CGSSe}(y) - b^{CIGSe}x(1 - x)] + y[(1 - x)E_g^{CISSe}(y) + xE_g^{CGSSe}(y) - b^{CIGS}x(1 - x)], \quad (1)$$

где сокращенные обозначения химических элементов соответствуют определенным типам твердых растворов: CISSe – $\text{CuIn}(\text{S}_y\text{Se}_{1-y})_2$, CGSSe – $\text{CuGa}(\text{S}_y\text{Se}_{1-y})_2$, CIGSe – $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$, CIGS – $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{S}_2$, а коэффициент b обозначает прогиб их прямых энергетических зон в зависимости от состава x или y .

На основании известных численных значений ширины запрещенной зоны E_g соединений и коэффициента b для соответствующих твердых растворов, указанных в таблице 1, было получено выражение следующего вида [5, 14]:

$$E_g^{CIGSSe}(x, y) = (0.98 + 0.167x^2 + 0.17y^2 + 0.023x^2y - 0.17xy^2 + 0.397xy + 0.31y + 0.523x), \quad (2)$$

Таблица 1 – Оптические параметры полупроводниковых соединений и твердых растворов со структурой халькопирита [5,14]

Соединение	Ширина запрещенной зоны E_g , эВ	Твердый раствор	Коэффициент прогиба зон b
CuInSe ₂	0,98	CISSe – CuIn(S _y Se _{1-y}) ₂	0,17
CuInS ₂	1,46	CGSSe – CuGa(S _y Se _{1-y}) ₂	0
CuGaSe ₂	1,67	CIGSe – Cu(In _{1-x} Ga _x)Se ₂	0,167
CuGaS ₂	2,4	CIGS – Cu(In _{1-x} Ga _x)S ₂	0,19

Подставляя в выражение (2) определенные нами численные значения состава $x \sim 0.21$ и $y \sim 0.11$ по данным рентгеноспектрального локального микроанализа, получаем $E_g \sim 1.089$ эВ.

Измерение оптического отражения в области длин волн 1.0 – 1.6 мкм не выявило никаких спектральных особенностей, численное значение коэффициента отражения составило $R \sim 0.15$. Полученные данные по оптическому пропусканию и отражению были использованы для расчета коэффициента поглощения α с использованием известного выражения [18,19]:

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \frac{\sqrt{(1-R)^4 + 4T^2R^2} + (1-R)^2}{2T^2}, \quad (3)$$

где d – толщина пленки, T и R – коэффициенты оптического пропускания и отражения. Для прямозонных полупроводников зависимость коэффициента поглощения от численного значения ширины прямой запрещенной зоны определяется следующим выражением:

$$\alpha(h\nu) = A(h\nu - E_g)^{1/2}, \quad (4)$$

где A – константа.

На рисунке 8 приведены данные по обработке спектральной зависимости коэффициентов оптического пропускания и отражения на основании выражений (3) и (4). Численное значение ширины запрещенной зоны E_g для тонкой пленки Cu(In,Ga)(S,Se)₂ определялось по точке пересечения линейной области спектральной зависимости параметра $(\alpha h\nu)^2$ с осью энергии фотонов. Экспериментально установлено, что ширина запрещенной зоны тонкой пленки твердого раствора Cu(In,Ga)(S,Se)₂ по данным оптической спектроскопии при температуре ~ 300 К составила $E_g \sim 1.091$ эВ. Это значение E_g практически совпадает со значением, полученным при математической обработке данных рентгеноспектрального локального микроанализа, проведенного при комнатной температуре.

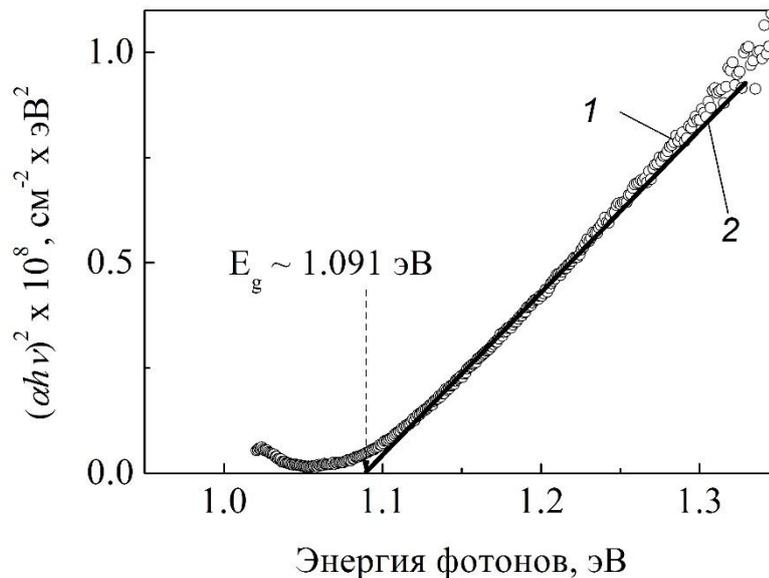


Рисунок 8 – Спектральная зависимость параметра $(\alpha h\nu)^2$ от энергии фотонов для тонкой пленки $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$: 1 – эксперимент, 2 – экстраполяция

Наиболее достоверно оптическая ширина запрещенной зоны E_g для многокомпонентного твердого раствора $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$ может быть определена с помощью математической обработки спектров возбуждения люминесценции (СВЛ). В настоящее время существует несколько методов расчета, предложенных различными группами ученых, имеющих как свои достоинства, так и недостатки. Нами были рассмотрены три варианта расчета, использованные при обработке СВЛ, снятых при температуре жидкого гелия ~ 4.2 К, рисунок 9.

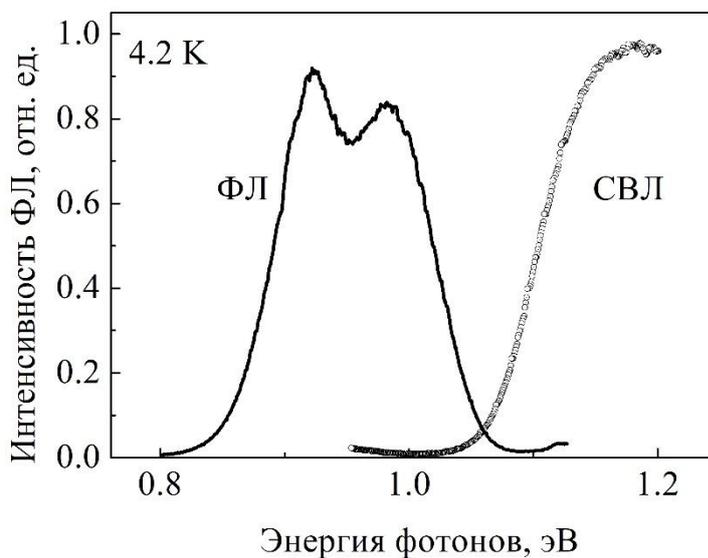


Рисунок 9 – Спектры фотолюминесценции и спектры возбуждения люминесценции тонкой пленки $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$, снятые при температуре 4.2 К [13]

Длина волны детектирования при регистрации СВЛ соответствовала максимуму полосы фотолюминесценции (ФЛ) ~ 0.924 эВ. СВЛ был обработан с применением следующих зависимостей [20 – 23]:

$$\alpha \propto \int_0^{\infty} \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{1}{2}\left(\frac{E_g - E_{g,mean}}{\sigma}\right)^2\right) \left(\frac{\sqrt{h\omega - E_g}}{h\omega}\right) dE_g, \quad (5)$$

где α – коэффициент поглощения, σ – стандартное отклонение, $E_{g,mean}$ – среднее значение ширины запрещенной зоны, $h\omega$ – энергия фотонов[21].

$$I(E) \approx \frac{\alpha_0}{[1 + \exp(E_g - E)/\Delta E]}, \quad (6)$$

где ΔE – параметр уширения, α_0 – постоянная, E – энергия возбуждения, при которой регистрируется интенсивность люминесценции [20].

$$\alpha \propto \exp\left(-\frac{2}{5\sqrt{\pi}}\left(\frac{E_g - hv}{\gamma_{opt}/2}\right)^{5/4}\right), \quad (7)$$

где γ_{opt} – амплитуда флуктуаций потенциала [21 – 23].

На рисунке 10 представлены результаты математической обработки СВЛ по трем вышеприведенным формулам. Ширина запрещенной зоны E_g твердых растворов $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$ со стороны роста тонкой пленки, определенная по формулам 5, 6 и 7, составила 1.082 эВ, 1.104 эВ и 1.131 эВ, соответственно. Дополнительные эксперименты, проведенные при возбуждении этой пленки импульсным ($\tau = 15$ нс, $f = 15$ Гц) лазерным излучением на длине волны ~ 532 нм высокой плотностью мощности в диапазоне 0.1–40 кВт/см² показали, что полоса излучательной рекомбинации при оптических переходах зона-зона при температуре ~ 10 К имеет максимум в области 1.142 эВ. Это значение энергии хорошо согласуется с шириной запрещенной зоны $E_g \sim 1.131$ эВ, определенной для твердых растворов $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$ с использованием формулы (7), которая применима к сильнолегированным прямозонным полупроводникам с хаотически распределенными заряженными дефектами в кристаллической решетке и определяющими величину флуктуаций потенциала энергетических зон [21 – 23].

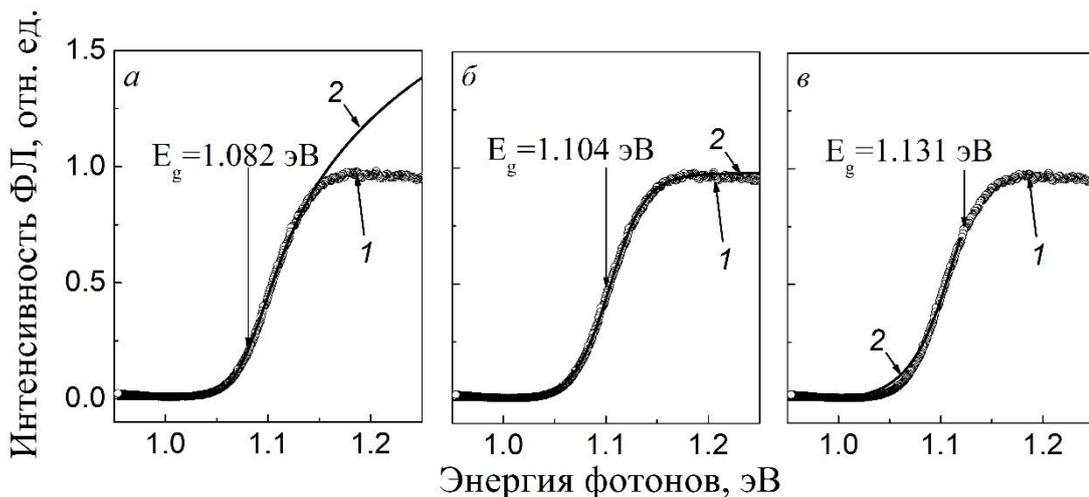


Рисунок 10 – Спектр возбуждения люминесценции тонкой пленки твердого раствора $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$, математически обработанный по формулам: а – 5, б – 6, в – 7: 1 – эксперимент, 2 – обработка по формулам

Математическая обработка СВЛ по формуле 7 позволяет также определять среднее значение амплитуды электростатического потенциала, составившее $\gamma_{\text{opt}} \sim 23$ мэВ. Как известно, флуктуации концентрации заряженных дефектов (доноров, акцепторов) в кристаллической решетке определяют электронную структуру прямозонных сильнолегированных и компенсированных полупроводников вблизи зоны проводимости и валентной зоны [21, 22]. Поэтому коэффициент $\gamma_{\text{opt}} \sim 23$ мэВ отражает искажение энергетической зонной структуры и соответствующее образование «хвостов» плотности электронных состояний в запрещенной зоне наноструктурированных тонких пленок твердых растворов $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$.

Наиболее важным является сравнительный анализ оптических характеристик базовых поглощающих слоев $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$ в солнечных элементах как со стороны их роста, так и со стороны их зарождения на структуре Мо/стекло. Эти данные необходимы для определения механизмов излучательной рекомбинации и контроля качества электронной структуры солнечных элементов на различных стадиях их изготовления. В связи с этим, спектры фотолюминесценции (ФЛ) регистрировались не только со стороны роста тонкой пленки твердых растворов $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$, но и со стороны зарождения пленки после отслоения гетероструктуры $\text{EVA}/\text{ZnO}:\text{Al}/\text{i-ZnO}/\text{CdS}/\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$ от стеклянной подложки с контактным слоем Мо. Спектры ФЛ регистрированы при различных температурах $\sim 4.2\text{K}$, 78K и 300K с использованием лазера с излучением на длине волны 532nm .

На рисунке 11 изображены спектры ФЛ, снятые при температуре жидкого гелия $\sim 4.2\text{K}$ со стороны роста тонкой пленки $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$.

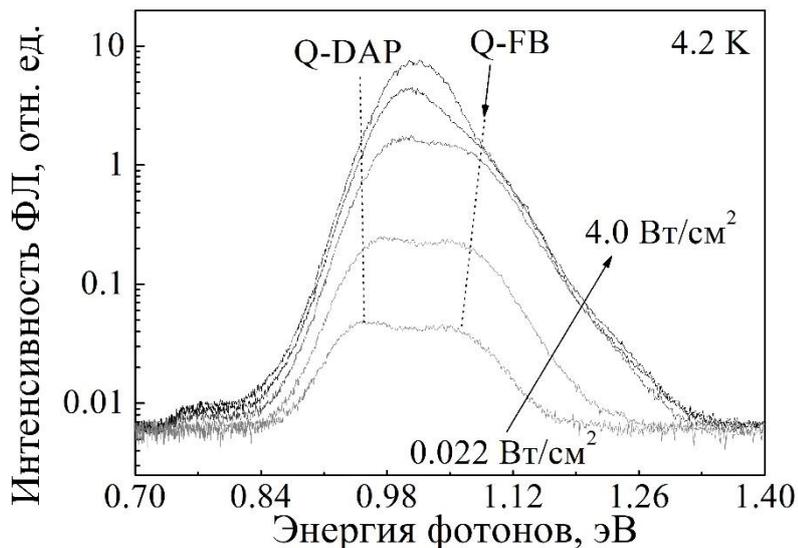


Рисунок 11 – Зависимость спектров фотолюминесценции со стороны роста тонкой пленки $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$ от плотности мощности, снятая при $\sim 4.2\text{K}$

При малых плотностях мощности лазерного возбуждения $\sim 0.022 - 1.6\text{Вт}/\text{см}^2$ спектры ФЛ со стороны роста тонкой пленки $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$ характеризуются двумя широкими асимметричными полосами с максимумами $\sim 0.932\text{эВ}$ и $\sim 1.021\text{эВ}$, рис. 11. С увеличением плотности мощности лазерного возбуждения наблюдается смещение максимума полосы $\sim 0.932\text{эВ}$ в область высоких энергий до значения $\sim 1.013\text{эВ}$. Коэффициент j , характеризующий энергетическое смещение полос ФЛ при изменении плотности мощности возбуждения на порядок, составил $\sim 24\text{мэВ}$ и $\sim 16\text{мэВ}$ для полос $\sim 0.932\text{эВ}$ и $\sim 1.021\text{эВ}$, соответственно [13]. Высокие значения коэффициента j указывают на сильное влияние флуктуаций потенциала в кристаллической решетке твердых растворов $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$ на энергетические уровни дефектов структуры, ответственных за появление в спектрах полос ФЛ. Предполагается, что полоса ФЛ с

максимумом ~ 0.932 эВ обусловлена донор-акцепторными оптическими переходами в условиях наличия сильного электростатического потенциала и значительного разупорядочения в кристаллической решетке из-за отклонения состава твердых растворов от стехиометрии (модель квази-донор-акцепторной парной излучательной рекомбинации неравновесных носителей заряда Q-DAP) [21,22]. Полоса ФЛ с максимумом ~ 1.021 эВ может быть отнесена к излучательной рекомбинации свободных электронов из зоны проводимости наакцепторные уровни дефектов структуры, что соответствует рекомбинации типа Q-FB [21,22]. Дополнительная слабоинтенсивная полоса в низкоэнергетической области спектра ~ 0.8 эВ может быть связана с собственными дефектами структуры в $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$ [13].

На рисунке 12 изображены спектры ФЛ, снятые при температуре жидкого гелия ~ 4.2 К со стороны зарождения тонкой пленки $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$.

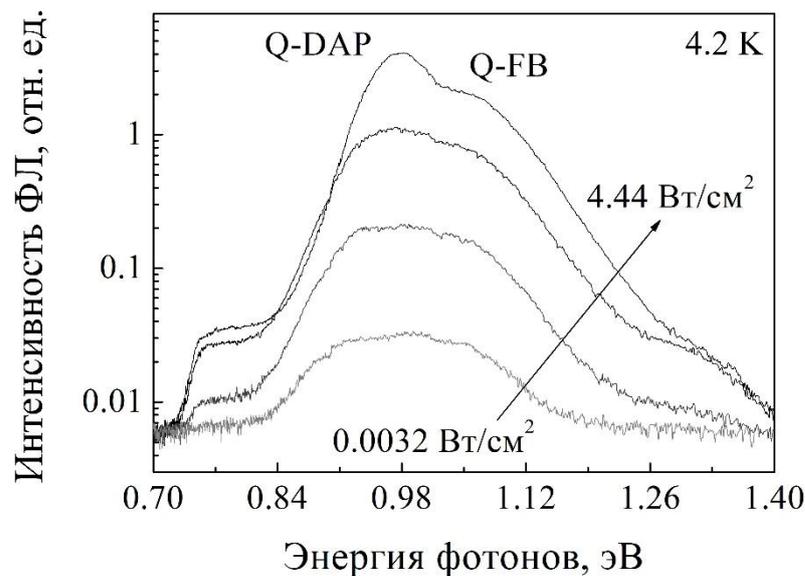


Рисунок 12 – Зависимость спектров фотолюминесценции со стороны зарождения тонкой пленки $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$ от плотности мощности, снятая при ~ 4.2 К

Как видно на рисунке 12, при повышении плотности мощности возбуждения до 4.44 Вт/см^2 возрастает интенсивность низкоэнергетической полосы ~ 0.933 эВ и её максимум смещается в область высоких энергий до ~ 0.980 эВ. При этом в высокоэнергетической области отчетливо проявляется другая полоса с максимумом ~ 1.042 эВ. Очевидно, что наличие пространственных флуктуаций потенциала в кристаллической решетке наноструктурных тонких пленок $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$ приводит к сильной зависимости энергетических состояний дефектов (доноры и акцепторы) от уровня лазерного возбуждения.

Спектры ФЛ со стороны роста тонкой пленки $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$, зарегистрированные при температуре жидкого азота ~ 78 К, характеризуются полосой с максимумом ~ 1.015 эВ и полушириной ~ 90 мэВ, что свидетельствует о перераспределении каналов излучательной рекомбинации при повышении температуры измерений, рисунок 13. Сильное высокоэнергетическое смещение полосы с коэффициентом $j \sim 34$ мэВ с ростом плотности мощности возбуждения от 0.022 до 4.0 Вт/см^2 подтверждает сильное влияние флуктуаций электростатического потенциала в кристаллической решетке тонких пленок на энергетические уровни дефектов для обоих типов неразрешенных при температуре жидкого азота ~ 78 К оптических переходов Q-DAP и Q-FB [13].

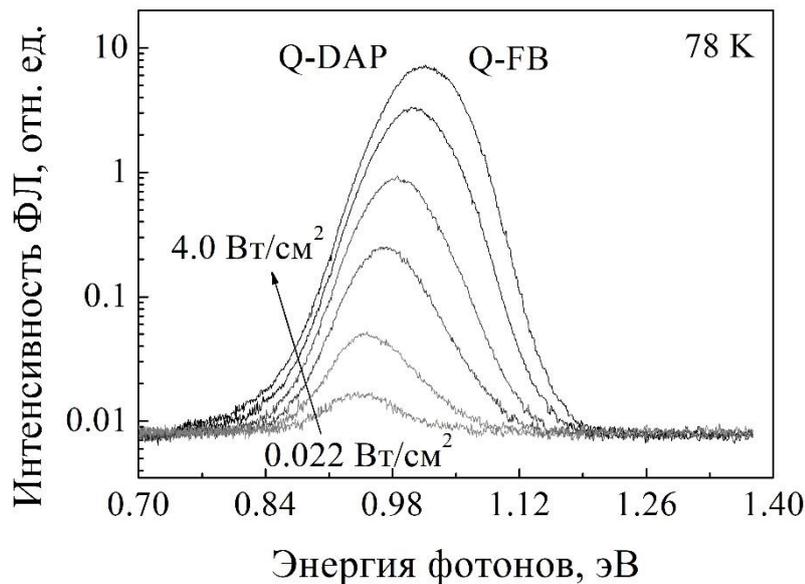


Рисунок 13 – Зависимость спектров фотолюминесценции со стороны роста тонкой пленки $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$ от плотности мощности, снятая при ~ 78 К

Как видно на рисунке 14, в спектрах ФЛ со стороны зарождения тонкой пленки $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$ присутствует широкая полоса Q-DAP ~ 0.937 эВ, которая смещается в область высоких энергий с коэффициентом $j \sim 20$ мэВ и ее интенсивность увеличивается с повышением плотности мощности возбуждения. Эта полоса обусловлена квазидонорно-акцепторной парной излучательной рекомбинации неравновесных носителей заряда при наличии сильного электростатического потенциала в кристаллической решетке из-за

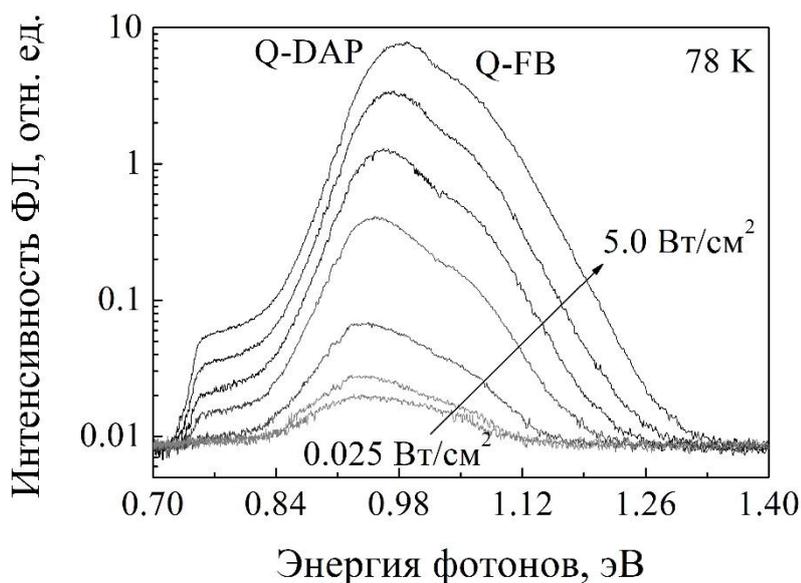


Рисунок 14 – Зависимость спектров фотолюминесценции со стороны зарождения тонкой пленки $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$ от плотности мощности, снятая при ~ 78 К

отклонения состава твердых растворов от стехиометрии и образования высокой концентрации собственных дефектов структуры акцепторного типа при осаждении

тонких пленок $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$ на стеклянные подложки, покрытые тонким слоем Mo [21,22]. Эксперименты показали, что зависимость интенсивности этой полосы от плотности мощности лазерного излучения описывается выражением $I = P^k$, где коэффициент $k \approx 1.1$. Высокоэнергетическая полоса Q-FВс максимумом в области ~ 1.030 эВ обусловлена оптическими переходами свободных электронов из зоны проводимости на акцепторные уровни дефектов структуры с глубиной залегания $\sim 60 - 70$ мэВ с учетом значения ширины запрещенной зоны $E_g \sim 1.092$ эВ, определенного со стороны зарождения твердых растворов $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$ по измерению спектров возбуждения фотolumинесценции при температуре жидкого гелия ~ 4.2 К и их обработке по формуле (7) [21]. Эксперименты показали наличие более интенсивной дополнительной полосы в области ~ 0.8 эВ, относящейся к излучательной рекомбинации на глубоких акцепторных уровнях ~ 0.3 эВ дефектов структуры со стороны зарождения пленок (рисунок 12 и рисунок 14) по сравнению с её интенсивностью в спектрах ФЛ со стороны роста пленок при температурах 4.2 К и 78 К (рисунок 11 и рисунок 13).

Спектры ФЛ тонкой пленки твердого раствора $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$, зарегистрированные при комнатной температуре ~ 300 К, представлены на рисунке 15. Как видно на рисунке 15, в спектре ФЛ со стороны роста пленки доминирует полоса ВВ с максимумом ~ 1.06 эВ, не изменяющая своего положения при изменении плотности мощности. Предполагается, что полоса ВВ обусловлена межзонной излучательной рекомбинацией. Затянутый низкоэнергетический контур полосы ВВ может свидетельствовать о наличии не разрешаемой полосы в области энергий ~ 0.937 эВ, относящейся к Q-DAP оптическим переходам.

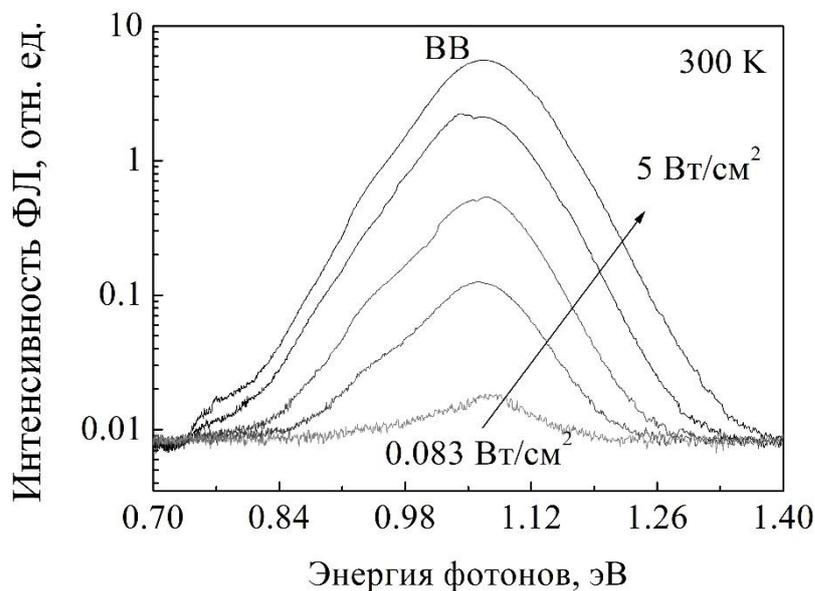


Рисунок 15 – Зависимость спектров фотolumинесценции со стороны роста тонкой пленки $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$ от плотности мощности возбуждения, снятая при ~ 300 К

Аналогичный характер распределения интенсивности полосы наблюдается со стороны зарождения тонкой пленки $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$, рисунке 16.

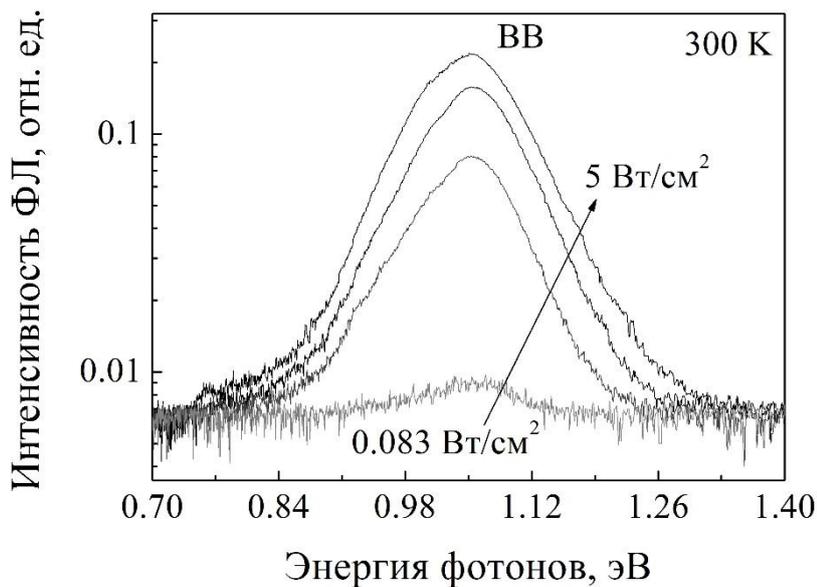


Рисунок 16 – Зависимость спектров фотолюминесценции со стороны зарождения тонкой пленки $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$ от плотности мощности возбуждения, снятая при $\sim 300 \text{ K}$

Наблюдаемая на спектрах полоса ФЛ в области энергий $\sim 1.06 \text{ эВ}$ также практически не изменяет своего положения при изменении плотности мощности в диапазоне $0.083 - 5 \text{ Вт/см}^2$.

Анализ элементного состава по поперечному сколу базовых поглощающих слоев $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$ в солнечных элементах со структурой $\text{EVA/ZnO:Al/i-ZnO/CdS/Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2/\text{Mo/стекло}$ с использованием рентгеноспектрального локального микроанализа показал, что процесс сульфуризации приводит к неоднородному распределению элементного состава по толщине. Обнаружено повышенное содержание серы со стороны роста тонких пленок $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$ и повышенное содержание Ga со стороны их зарождения на структуре Mo/стекло. Эксперименты показали, что интенсивность «близкраевой» фотолюминесценции со стороны роста базовых поглощающих слоев $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$ в области энергий $\sim 1.25 - 0.85 \text{ эВ}$ при температуре $\sim 300 \text{ K}$ в 10 раз превышает интенсивность фотолюминесценции со стороны зарождения этих слоев, что подтверждает важность сульфуризации для создания более эффективных солнечных элементов на основе такой технологии. Необходимо отметить также тот факт, что интенсивность «близкраевой» люминесценции до начала эксплуатации солнечного модуля ST5 была в 3 раза выше, чем модуля после хранения и эксплуатации в течение 8 лет, что согласуется с 3 – кратным уменьшением его квантовой эффективности за этот период времени. Как показали наши исследования основной причиной деградации сигналов люминесценции является образование центров безызлучательной рекомбинации с глубокими уровнями в запрещенной зоны тонких пленок твердых растворов $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$. С учетом этого можно предположить, что неразрушающий люминесцентный метод может быть основой для оценки качества электронной структуры и прогнозирования деградации фоточувствительности солнечных элементов. В результате проведенных недавно экспериментов при высоких уровнях импульсного лазерного возбуждения наносекундной длительности на тонких пленках твердых растворов $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ и $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$ обнаружено стимулированное лазерное излучение и получена новая информации о поведении свободных неравновесных носителей заряда, ответственных за создание фототока в солнечных элементах и, соответственно, качестве электронной структуры пленок и возможности

их применения не только при создании высокоэффективных фотопреобразователей солнечной энергии, но и для применения в оптоэлектронике [16, 24].

Заключение

Сравнительный анализ интенсивностей полос ФЛ, их спектрального положения и полуширин, зарегистрированных при различных температурах ~ 4.2 К, 78 К и 300 К со стороны роста пленок $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$ и со стороны их зарождения на структуре Мо/стекло, позволяет сделать вывод о более высоком качестве электронной структуры вблизи границы раздела буферного слоя CdS и твердого раствора $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$. В то же время в спектрах ФЛ, снятых со стороны зарождения пленок при низких температурах ~ 4.2 К и ~ 78 К более отчетливо разрешаются полосы Q-DAP, и Q-FB, обусловленные квазидонорно-акцепторной парной излучательной рекомбинации неравновесных носителей заряда и излучательной рекомбинации свободных электронов из зоны проводимости на акцепторные уровни дефектов структуры, соответственно. Соотношение их относительных интенсивностей указывает на доминирующую роль излучательной рекомбинации с участием свободных электронов зоны проводимости и дырок локализованных на дефектах акцепторного типа по сравнению с аналогичными оптическими характеристиками, полученными по анализу спектров ФЛ, снятыми со стороны роста пленок твердых растворов $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$. Обнаруженное высокоэнергетическое смещение полос фотолюминесценции при повышении температуры от ~ 4.2 К до ~ 300 К обусловлено перераспределением неравновесных носителей заряда в локальных потенциальных ямах разрешенных энергетических зон тонких пленок твердых растворов $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$, образованных флуктуациями состава и электростатического потенциала.

Работа выполнена по проекту БРФФИ $\Phi 20\text{M}-58$ и ГПНИ «Материаловедение, новые материалы и технологии», подпрограмма «Физика конденсированного состояния и создание новых функциональных материалов и технологий их получения», задание 1.4.4.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] M. A. Green, E. D. Dunlop, J. Hohl-Ebinger, M. Yoshita, N. Kopidakis, X. Hao. Solar cell efficiency tables (version 57) / Prog. Photovolt.: Res. Appl., 2020, V. 29, Is. 1, P. 1–13.
- [2] K. Yoshikawa, H. Kawasaki, W. Yoshida, T. Irie, K. Konishi, K. Nakano, T. Uto, D. Adachi, M. Kanematsu, H. Uzu, K. Yamamoto. Silicon heterojunction solar cell with interdigitated back contacts for a photoconversion efficiency over 26% / Nature Energy, 2017, V. 2, P. 17032-1–17032-8.
- [3] A. Polman, M. Knight, E.C. Garnett, B. Ehrler, W.C. Sinke. Photovoltaic materials: Present efficiencies and future challenges / Science, 2016, V. 352, Is. 6283, P. aad4424-1–aad4424-10.
- [4] J. Palm, V. Probst, W. Stetter, R. Toelle, S. Visbeck, H. Calwer, T. Niesen, H. Vogt, O. Hernández, M. Wendl, F. H. Karg. CIGSSe thin film PV modules: from fundamental investigations to advanced performance and stability / Thin Solid Films, 2004, V. 451–452, P. 544–551.
- [5] M. Bär, W. Bohne, J. Röhrich, E. Strub, S. Lindner, M. C. Lux-Steiner, Ch.-H. Fischer, T. P. Niesen, F. Karg. Determination of the band gap depth profile of the pentenary $\text{Cu}(\text{In}_{(1-x)}\text{Ga}_x)(\text{S}_y\text{Se}_{(1-y)})_2$ chalcopyrite from its composition gradient / J. Appl. Phys., 2004, V. 96, P. 3857–3860.
- [6] M. Nakamura, K. Yamaguchi, Y. Kimoto, Y. Yasaki, T. Kato, H. Sugimoto. Cd-Free $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{Se,S})_2$ Thin-Film Solar Cell With Record Efficiency of 23.35% / IEEE J. Photovolt., 2019, V. 9, Is. 6, P. 1863–1867.
- [7] T. Kato. J. $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{Se,S})_2$ solar cell research in Solar Frontier: Progress and current status / Appl. Phys., 2017, V 56, P. 04CA02-1–04CA02-8.
- [8] J. Chantana, T. Kato, H. Sugimoto, T. Minemoto. Chantana, J., Kato, T., Sugimoto, H., & Minemoto, T. (2018). Enhancement of photovoltaic performances of Cu

(In,Ga)(S,Se)₂ solar cell through combination of heat-light soaking and light soaking processes / Prog. Photovolt.: Res. Appl., 2018, V. 26, P. 868–876.

[9] F. H. Karg. Development and manufacturing of CIS thin film solar modules / Sol. Energy Mater. Sol. Cells, 2001, V. 66, P. 645–653.

[10] F. Karg. High Efficiency CIGS Solar Modules / Energy Procedia, 2012, V. 15, P. 275–282.

[11] S. Niki, M. Contreras, I. Repins, M. Powalla, K. Kushiya, S. Ishizuka, K. Matsubara / CIGS absorbers and processes / Prog. Photovolt.: Res. Appl., 2010, V. 18, P. 453–466.

[12] V. Probst, W. Stetter, W. Riedl, H. Vogt, M. Wendl, H. Calwer, S. Zweigart, K.-D. Ufert, B. Freienstein, H. Cerva, F.H. Karg. Rapid CIS-process for high efficiency PV-modules: development towards large area processing / Thin Solid Films, 2001, V. 387, P. 262–267.

[13] O. M. Borodavchenko, V. D. Zhivulko, A. V. Mudryi, I. A. Mogilnikov, M. V. Yakushev / Structural characteristics and photoluminescence of thin films of Cu(In_{1-x}Ga_x)(S_ySe_{1-y})₂ solid solutions / J. Appl. Spectroscopy, 2021, V. 88, Is. 1, P. 27–32.

[14] S.-H. Chang, M.-Y. Chiang, C.-C. Chiang, F.-W. Yuan, C.-Y. Chen, B.-C. Chiu, T.-L. Kao, C.-H. Lai, H.-Y. Tuan. Facile colloidal synthesis of quinary CuIn_{1-x}Ga_x(S_ySe_{1-y})₂ (CIGS_{Se}) nanocrystal inks with tunable band gaps for use in low-cost photovoltaics / Energy Environ. Sci., 2011, V. 4, P. 4929–4932.

[15] Q. Guo, G. M. Ford, H. W. Hillhouse, R. Agrawal. Sulfide Nanocrystal Inks for Dense Cu(In_{1-x}Ga_x)(S_{1-y}Se_y)₂ / Nano Letters., 2009, V. 9, No. 8, P. 3060–3065.

[16] И. Е. Свитенков, В. Н. Павловский, Е. В. Муравицкая, Е. В. Луценко, Г. П. Яблонский, О. М. Бородавченко, В. Д. Живулько, А. В. Мудрый, М. В. Якушев, С. О. Когновицкий. Спонтанное и стимулированное излучение в тонких пленках твердых растворов Cu(In_{1-x}Ga_x)(S_ySe_{1-y})₂ в составе солнечных элементов / Физика и техника полупроводников, 2020, Т. 54, № 10, С. 1058–1065.

[17] R. Knecht, M. S. Hammer, J. Parisi, I. Riedel. Impact of varied sulfur incorporation on the device performance of sequentially processed Cu(In, Ga)(Se,S)₂ thin film solar cells / Phys. Status Solidi A., 2013, V. 210, P. 1392–1399.

[18] J. I. Pankove. Optical processes in semiconductors / New Jersey, Englewood Cliffs, 1971, 422 с.

[19] Ю. И. Уханов. Оптические свойства полупроводников / Москва: Наука, 1977, 366 с.

[20] M.E. White, K.P. O'Donnell, R.W. Martin, S. Pereira, C.J. Deatcher, I.M. Watson. Photoluminescence excitation spectroscopy of InGaNepilayers / Mater. Science and Engineering: B., 2002, V. 93, Is. 1–3, P. 147–149.

[21] T. Gokmen, O. Gunawan, T. K. Todorov, D. B. Mitzi. Band tailing and efficiency limitation in kesterite solar cells / Appl. Phys. Lett., 2013, V. 103, Is. 10, P. 103506-1–103506-5.

[22] А. П. Леванюк, В. В. Осипов. Краевая люминесценция прямозонных полупроводников / Успехи физических наук, 1981, Т. 133, С. 427–477.

[23] В. И. Шкловский and А. Л. Ефрос, Electronic Properties of Doped Semiconductors / Springer Verlag, Berlin, 1979.

[24] I. E. Svitsiankou, V. N. Pavlovskii, E. V. Lutsenko, G. P. Yablonskii, A. V. Mudryi, V. D. Zhivulko, M. V. Yakushev, R. W. Martin. Stimulated emission and lasing in Cu(In,Ga)Se₂ thin films / J. Phys. D: Appl. Phys., 2016, V. 49, P. 095106-1–095106-5.

Глава 14 ЛИТЬЕ БЕСПОРИСТЫХ АЛЮМИНИЕВЫХ ОТЛИВОК МЕТОДОМ САМОЗАПОЛНЕНИЯ

Марукович Е.И., Садоха М.А.

*Институт технологии металлов НАН Беларуси, г. Могилев, Республика Беларусь,
maruko46@mail.ru*

*Белорусский национальный технический университет, г. Минск, Республика
Беларусь, cadoxa.m@gmail.com*

В современном литейном производстве производство алюминиевого литья в кокиль является одним из основных способов изготовления отливок из алюминиевых сплавов. Оно вытесняет литье в песчаные формы в сторону изготовления крупногабаритных отливок малой серии.

Литьем в кокиль можно получать как небольшие, так и крупногабаритные алюминиевые отливки различной степени сложности со стенками толщиной от 3...4 до 80...90 мм.

Технология литья в кокиль является одним из универсальных способов получения сложных фасонных отливок из различных металлов и сплавов.

Значительная доля алюминиевых отливок, потребляемых современным машиностроением, производится методом литья в кокиль с заполнением кокиля различными способами (гравитационное литье вручную и дозаторами; низкое давление; самозаполнение и т.п.) [1]. Для примера в США и Канаде литьем в кокиль производится около 30% от массы всех выпускаемых алюминиевых отливок, что в год составляет более 370,0 тыс. тонн [2]. Причем около 70% алюминиевого литья предназначено для автомобильной промышленности, и такое производство, как правило, носит массовый характер.

1. Металлургическая обработки алюминиевых сплавов.

Проблемы качества алюминиевых сплавов (прежде всего их чистоты) находятся в центре внимания литейщиков, так как именно качество сплава является важнейшим фактором, определяющим в конечном итоге качество отливки и конечного изделия.

В общем виде, процесс очистки алюминия сводится к минимизации в нем следующих составляющих: растворенных газов (в особенности водорода), некоторых химических элементов (таких как натрий, литий, кальций, железо и др.), неметаллических включений, интерметаллидов.

Существующие в настоящее время методы металлургической очистки алюминиевых сплавов можно сгруппировать исходя из способов обработки жидкого металла [3]:

- обработка газами (продувка активными и нейтральными газами, вакуумирование);
- обработка расплавами (жидкими синтетическими шлаками и флюсами, металлическими расплавами, легкоплавкими твердыми добавками);
- обработка твердыми добавками (металлическими добавками, неметаллическими добавками).

Среди наиболее известных и широко используемых способов металлургической очистки алюминиевых сплавов является флюсовое рафинирование путем создания на поверхности расплава химически пассивного слоя флюсов. Рафинирующее действие флюсов заключается в том, что они способны абсорбировать оксид алюминия, при этом удаляется и водород, концентрирующийся возле включений Al_2O_3 .

Общим недостатком использования флюсов является загрязнение окружающей среды. Поэтому ведется поиск экологически чистых флюсов, содержащих малое количество хлоридов и фторидов.

Одним из путей снижения вредного воздействия флюсов на обслуживающий персонал и окружающую среду можно рассматривать повышение эффективности взаимодействия флюса с расплавом и снижения вследствие этого реального расхода флюса при сохранении эффекта обработки.

С целью обеспечения максимального взаимодействия расплава с веществами-реагентами применяют различные способы перемешивания: струйное, механическое, инерционное, электромагнитное и др.

Наличие в расплаве растворенных газов (прежде всего водорода) является серьезной проблемой при производстве отливок из алюминиевых сплавов. При переходе металла из жидкого в твердое состояние во время кристаллизации отливки растворимость газов в металле резко уменьшается, и образующийся избыток газов выделяется в виде пор и раковин. Это приводит к образованию в отливках пористости и крупных раковин газо-усадочного характера, что является причиной негерметичности литья.

Для того, чтобы эффективно уменьшать брак литья по причине газовых дефектов необходимо снижать газонасыщенность расплава перед заливкой.

Эффективным механизмом снижения водорода в расплаве может быть снижение его содержания в атмосфере печи.

Это возможно обеспечить несколькими методами – создание инертной атмосферы в печи или создание вакуума в печи.

Однако наряду с кажущейся простотой данные методы имеют ряд недостатков. Во-первых, это влечет за собой серьезное конструктивное усложнение плавильно-раздаточного оборудования. Во-вторых, уменьшение газонасыщенности расплава происходит по диффузионному механизму, а это в свою очередь требует значительного времени выдержки расплава для достижения заметного эффекта.

С целью ускорения диффузионных процессов за счет сокращения расстояний переноса газа и увеличения поверхности раздела «атмосфера-расплав» часто используют различные варианты продувки расплава инертными газами.

Одним из наиболее простых эффективных методов является продувка расплава газами в раздаточных или плавильных печах, в т.ч. с использованием пористых элементов. Продувка расплава инертными и защитными газами через пористые элементы позволяет улучшить качество металла и снизить отрицательные стороны флюсового рафинирования [4].

Главные недостатки данного способа обработки заключаются в невозможности обеспечения равномерной продувки газа по сечению тигля, что влечет за собой необходимость в увеличении длительности обработки и может привести к чрезмерному падению температуры расплава. Для получения заметного эффекта на качестве расплава в этом случае требуется значительное время обработки (15...20 мин), что связано с образованием больших по объему и быстро всплывающих пузырей рабочего газа, используемого неэффективно. Достоинством является простота способа и низкие затраты на его реализацию.

В последние десятилетия получила развитие технология плазменной обработки расплавов металлов струей аргоновой плазмы, имеющей температуру 1800 - 2000°С [5]. По сравнению с технологией рафинирования холодным потоком инертного газа плазменная обработка алюминиевого расплава высокотемпературной струей обеспечивает эффективность удаления водорода и неметаллических включений без снижения температуры расплава. Характер взаимодействия такого холодного потока газа и плазменной струи с жидким металлом существенно различаются. Эффективность перемешивания жидкого металла за счет интенсификации тепло- и массообмена для плазменной струи также в 3-4 раза выше. При плазменной обработке значительно интенсифицируются процессы рафинирования и модифицирования.

Наряду с преимуществами плазменной обработки ей присущи и недостатки: техническая сложность в реализации; относительно небольшой срок службы плазмотрона; необходимость специальной подготовки персонала.

В последние годы развитие и широкое применение получила технология обработки алюминиевого расплава инертными газами с использованием вращающегося импеллера [1].

Для определения путей повышения эффективности различных вариантов продувки расплава рассмотрим механизм воздействия инертного газа на расплав.

Как видно из схемы (рис.1.), контакт пузырька рабочего (инертного или иного) газа с расплавом происходит через границу раздела «пузырек-расплав». В некоторых случаях она может быть представлена окисной пленой или другим материалом.

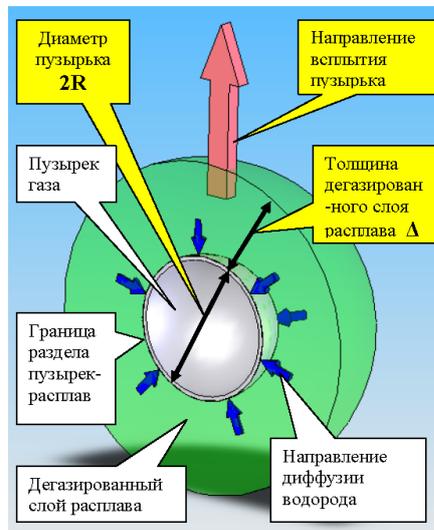


Рисунок 1 - Схема взаимодействия пузырька рабочего газа с расплавом при продувке

Пузырьки рабочего газа можно рассматривать, как внутреннюю замкнутую атмосферу, куда стремится диффундировать растворенный в расплаве газ. Причем нужно учитывать, что пузырек радиусом R находится в расплаве только определенное время (t), равное времени его всплытия на поверхность, которое зависит как от параметров расплава, так и от геометрии пузырька. Чем меньше радиус пузырька R , тем медленнее он всплывает, то есть увеличивается время обработки расплава.

За время всплытия пузырька в него успевает диффундировать газ из расплава с определенного расстояния от границы раздела пузырек-расплав. Примем условно, что на глубине Δ (дегазированный слой) расплав в итоге будет иметь газонасыщенность ниже порога образования газовых дефектов в отливке.

Объем одного пузырька равен:

$$v_{puz.} = 4/3\pi \times R^3. \quad (1)$$

Объем дегазированного слоя вокруг одного пузырька будет равен:

$$v_{deg.met.} = 4/3\pi((R + \Delta)^3 - R^3). \quad (2)$$

Предположим, что весь рабочий газ, введенный в расплав, распадается на пузырьки одинакового размера и равномерно распределяется по всему объему расплава без пересечения дегазированных слоев расплава друг друга. Тогда при введении рабочего газа объемом V в расплав, в нем сформируется N пузырьков радиусом R (давлением столба расплава пренебрегаем):

$$N = V / v_{puz.} = V \times \frac{3}{4\pi R^3}. \quad (3)$$

Объем дегазированного металла рабочим газом (объем рабочего газа V) в данном случае будет равен при принятых выше допущениях:

$$V_{deg.met.} = v_{deg.met.} \times N = \frac{4\pi((R + \Delta)^3 - R^3)}{3} \times V \times \frac{3}{4\pi R^3} \quad (4)$$

После математических преобразований формула (4), определяющая зависимость объема дегазированного расплава от объема введенного в него газа, принимает вид:

$$V_{deg.met.} = V \times \Delta \times \left(\frac{3}{R} + \frac{3\Delta}{R^2} + \frac{\Delta^2}{R^3} \right). \quad (5)$$

Анализ формулы (5) позволяет сделать ряд выводов, объясняющих закономерности продувки расплава рабочими газами для снижения содержания растворенных в металле газов:

1. Объем дегазированного металла прямо пропорционально зависит от объема рабочего газа, введенного в расплав.
2. Объем дегазированного металла обратно пропорционален радиусу пузырьков рабочего газа, возведенного в степень $n > 1$.
3. Объем дегазированного металла прямо пропорционален глубине дегазированного слоя расплава у пузырька (Δ).

При практической реализации процесса продувки расплава рабочими газами для повышения эффективности процесса необходимо:

- раздробить рабочий газ на пузырьки минимального размера;
- равномерно распределить пузырьки по объему расплава;
- вводить газ необходимо у самого дна тигля для удлинения пути всплытия пузырьков и увеличения тем самым глубины дегазированного слоя расплава у пузырька (Δ).

Использование вращающегося импеллера для введения рабочего газа в расплав позволяет по сравнению со стационарной продувкой раздробить струю газа на пузырьки меньшего размера и распределить их более равномерно по объему расплава.

Для анализа эффективности применения различных вариантов технологий рафинирования алюминиевых сплавов проведено их ранжирование (Таблица 1).

Таблица 1 - Показатели эффективности применения методов рафинирования

№	Параметр	Метод рафинирования			
		Флюсовая обработка	Простая продувка	Плазменная обработка	Продувка через импеллер
1	Стоимость обработки	3	1	2	1
2	Простота реализации	2	1	3	2
3	Стоимость оборудования	1	1	3	2
4	Длительность обработки	3	2	1	1
5	Частота замены рабочих органов	1	2	3	2
6	Качество обработки	2	3	1	1
7	Экология и условия труда	3	1	1	1
	ИТОГО	15	11	14	10
1 – наилучший показатель; 2 – средний показатель; 3 – наихудший показатель					

Таким образом, видно, что по совокупности показателей наиболее приемлемой и экологически чистой технологией рафинирующей обработки алюминиевого расплава является продувка инертным газом с применением вращающегося импеллера. Следом идет вариант простой продувки через трубку или пористые вставки в ковше. Варианты обработки флюсом и плазменной обработки, несмотря на хорошее качество получаемого сплава, в силу разных причин, находятся на последних местах.

Все технологии рафинирования инертными газами оказывают положительное влияние на расплав и в разной степени позволяют:

1. Снизить в расплаве содержание газов и неметаллических включений (до 40%).
2. Усреднить и стабилизировать химический состав и температуру расплава за счет перемешивания его инертным газом.
3. Сократить расход рафинирующих, модифицирующих и легирующих добавок за счет их более полного усвоения и равномерного распределения.
4. Дополнительно повысить механические и эксплуатационные свойства алюминиевых отливок.

В целом, данный анализ находится в корреляции с тенденциями распространения в литейных цехах в последнее время технологических процессов рафинирования алюминиевых сплавов.

2. Производство отливок из алюминиевых сплавов методом самозаполнения

Современное машиностроение потребляет все большее количество алюминия и сплавов на его основе в виде различных деталей, изготовленных преимущественно методами литья. Принимая во внимание высокую энергоемкость производства отливок из алюминиевых сплавов, непрерывно увеличивающиеся цены на алюминий и возрастающие требования к физико-механическим свойствам деталей, промышленностью востребованы новые технологические процессы производства отливок, которые могут способствовать существенному снижению издержек производства при одновременном повышении качества литья.

Проанализируем, в чем кроются резервы снижения затрат и себестоимости алюминиевого литья. Если рассматривать традиционное литье в кокиль, то для получения качественной отливки (отсутствие усадочных дефектов и дефектов, обусловленных особенностями заполнения расплавом формы) применяют различные литниково-питающие системы, масса которых достигает 50...100% от чистой массы отливки. Таким образом уменьшение массы литниково-питающей системы без потери качества отливок обеспечит не только сокращение потребности в количестве расплава на производство одной отливки, что равнозначно снижению потребления энергии, но и приведет к существенному снижению потерь металла от угара.

Одним из классических вариантов уменьшения литниково-питающей системы может быть использование варианта «верхней» заливки расплава в кокиль, то есть заливки непосредственно через прибыль.

Известно, что при производстве отливок из алюминиевых сплавов по традиционной технологии литья в стационарный кокиль такой метод заливки имеет ряд недостатков и может быть использован лишь в отношении небольших отливок (высота отливки не должна превышать 100 мм), не имеющих высоких требований по герметичности и прочности.

Неправильный подбор варианта и параметров литниковой системы (слишком большая скорость движения потока расплава) и места подвода расплава в форму могут служить причиной образования не только усадочных дефектов в теле отливки, но и видимых внешних дефектов поверхности отливок, которые принято называть «потоками» по причине образования специфических узоров.

На рис. 3 представлена макроструктура поверхности отливок, полученных из сплава АК9 (ГОСТ 1583-93) в кокили, имеющие одинаковые размеры, шероховатость поверхности и окрашенные одинаковой кокильной краской. Различие заключается лишь в условиях заполнения кокилей расплавом.

Как видно на рис. 2, а поверхность отливки ровная и полностью копирует рельеф окрашенной поверхности кокиля. Микроструктура отливки в зоне такой поверхности плотная и не содержит пор и неметаллических включений.



Рисунок 2 - Макроструктура поверхности кокильного литья из сплава АК9.

а – подвод расплава в кокиль снизу;
 б – верхний подвод металла в кокиль (высота заливки 150 мм);
 ×5, без травления.

Поверхность отливки, представленная на рис. 2, б заметно отличается поверхности отливки на рис. 2, а. На ней нет четкого отпечатка окрашенной поверхности кокиля, заметны скопления окисных плен, которые только частично выходят на поверхность, а основная их масса скрыта в теле отливки под поверхностью.

Эти явления вызваны одной причиной - при интенсивном замешивании воздухатурбулентным потоком движущегося расплава происходит интенсивное образование окисных плен. Оседание окисных плен и неметаллических включений на поверхности отливки происходит в зонах, где скорость потока становится ниже некоторой критической величины. Воздух и газ, отделяясь от расплава, концентрируются в неровностях кокильной краски на стенках кокиля в данной зоне, и создают тепловой барьер и дополнительно утепляют отливку.

Вследствие этого данный участок отливки кристаллизуется позднее остальной части отливки и является зоной формирования усадочной и газо-усадочной пористости. Микроструктура отливки в этом месте бывает пористая и содержит значительное количество неметаллических включений в виде окисных плен и шлака, материал отливки негерметичен и имеет низкие физико-механические свойства.

Верхняя заливка при производстве крупногабаритных отливок из алюминиевых сплавов с обеспечением высокого качества литья и исключением образования приведенных выше дефектов возможна при использовании метода самозаполнения, позволяющего контролировать скорость движения расплава. Схема, иллюстрирующая данный метод, представлена на рис. 3.



Рисунок 3 - Схема метода самозаполнения при верхней заливке расплава в кокиль.

Суть метода самозаполнения заключается в том, что расплав предварительно заливается в чашу, являющуюся частью кокиля (формы), после чего кокиль из горизонтального положения поворачивается в вертикальное положение, как показано стрелкой, и расплав через питатели медленными потоками поступает в верхнюю (прибыльную) часть формы и далее по форме на верхнюю часть формирующейся отливки.

По мере заполнения нижней части кокиля и дальнейшего поворота кокиля начинают заполняться лежащие выше слои отливки. Тем самым обеспечивается направленность питания и кристаллизации отливки. Причем в силу того, что путем регулирования скорости поворота можно подобрать оптимальное соотношение между скоростью кристаллизации и скоростью заполнения кокиля, обеспечивается хорошая подпитка кристаллизующейся отливки при заливке и заполнении вышележащих слоёв. Вследствие этого возможно значительное уменьшение объема прибылей, которые необходимы теперь только для питания верхних частей отливки.

За счёт регулирования скорости поворота кокиля можно обеспечить для каждой зоны отливки заполнение при строго определенном напоре, то есть создать оптимальные условия для заполнения, кристаллизации и питания. В отличие от стационарного кокиля, где трудно управлять напором, а можно лишь тормозить поток расплава различными элементами литниковой системы, при использовании метода самозаполнения протяженность (высота) отливки не имеет принципиального значения, так как высота отливки не определяет величину напора, при котором происходит поступление расплава в форму.

Таким образом, можно говорить о возможности получения методом самозаполнения отливок значительной протяженности, которые в стационарном кокиле если и можно получить, то только со значительными осложнениями и увеличенной массой литниковой системы.

Фактически при литье методом самозаполнения отливку можно представить как последовательный ряд соединенных в единое целое отдельных миниотливок, каждая из которых заполняется при оптимальном напоре после заполнения предыдущей (лежащей ниже). Главным при литье методом самозаполнения является подбор такого режима поворота кокиля, который позволит добиться полного соединения миниотливок в одну большую отливку. Даже при заливке протяженных отливок расплав в полость кокиля начинает поступать при невысоких скоростях, обеспечивающих ламинарность потока расплава. Это обусловлено тем, что первые порции металла поступают в кокиль (в дальнюю его часть) при малом угле поворота кокиля. В данном случае напор (H) (который при литье в стационарные формы является величиной постоянной и определяется преимущественно высотой отливки) является переменной величиной и представляет собой функцию угла поворота кокиля (φ):

$$H = f(\varphi) \quad (6).$$

В свою очередь угол поворота кокиля (φ) является также переменной величиной и представляет собой функцию времени (t):

$$\varphi = f(t) \quad (7)$$

Из этого следует, что фактически напор (H) является функцией времени:

$$H = f(t) \quad (8)$$

Таким образом, при самозаполнении согласно формулам (6-8) возможно управление напором при заливке путем осуществления поворота кокиля с управляемой скоростью по режиму, который определяется требованиями геометрии отливки. В технологическом плане дополнительно появляется ещё одна степень свободы, значительно увеличивающая возможности воздействия на режим заполнения кокиля расплавом.

Одновременно с этим возникает возможность автоматизировать предварительно отработанный режим заполнения кокиля расплавом, полностью исключив человеческий фактор из процесса и заметно стабилизировав качество литья.

Что касается выхода годного литья, то реализация метода самозаполнения при литье в кокиль имеет одну особенность - чем более протяжённая и габаритнее отливка, тем выше будет выход годного за счёт направленности кристаллизации и питания нижних слоев отливки за счет верхних. Метод самозаполнения позволяет значительно повысить выход годного литья (до 2-4 раз) при получении протяженных отливок по сравнению с литьём в стационарные кокиля.

На рис. 4 представлены для сравнения две одинаковые отливки с литниками, но полученные различными методами. Даже по внешнему виду можно говорить о существенном повышении выхода годного при использовании метода самозаполнения.



Рисунок 4 - Отливки детали 540-1714056 «Бачок масляного радиатора», полученные различными методами литья
а – традиционное кокильное литье; б – метод самозаполнения формы

3. Технологические особенности литья поршней методом самозаполнения.

Поршень, как отливка, относится к литым заготовкам повышенной ответственности и, соответственно, высокой сложности. Наличие большой разницы в толщине стенок, значительных по объему тепловых узлов, применение в конструкции вставок из легированного чугуна (нирезиста), оформление кольцевых каналов для масляного охлаждения и т.п. выдвигает перед технологией литья ряд требований как по металлургической подготовке расплава, так и по заполнению формы (кокиля), параметрам кристаллизации.

При производстве отливок поршней с нирезистовой вставкой и каналом для масляного охлаждения важно обеспечить два обязательных условия получения качественной отливки [6, 7, 8]: сваривание нирезистовой вставки с основным материалом отливки и отсутствие литейных дефектов в материале отливки (пористость, усадочные дефекты, неметаллические включения и т.п.).

Заполнение кокиля в стационарном положении при литье поршней не всегда позволяет обеспечить в полной мере все необходимые условия заполнения рабочей полости расплавом, кристаллизации отливки (различных ее зон), сваривание нирезистовой вставки с основным материалов отливки.

Проведенные работы показывают, применение метода самозаполнения позволяет более гибко управлять всеми названными выше процессами и обеспечить получение отливок поршней требуемого качества.

Принимая во внимание относительно небольшую массу отливки поршня целесообразно вести заполнение кокиля не через чашу, встроенную в конструкцию кокиля, а с использованием заливочного приспособления (например, ковша) непосредственно в литниковую чашу кокиля, который в это время наклоняется, т.е. в данном случае вариант самозаполнения совмещен с традиционной заливкой. Схема реализации варианта самозаполнения представлена на рис. 5.

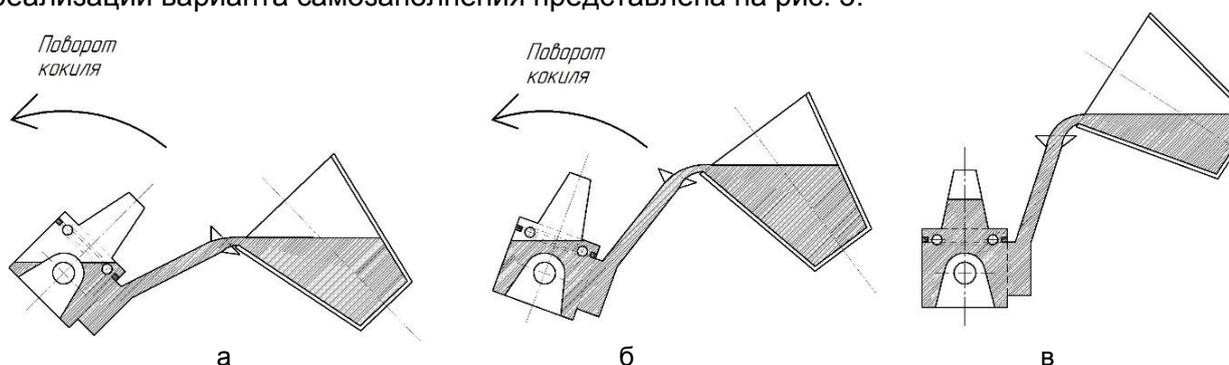


Рисунок 5 - Схема самозаполнения кокиля расплавом при литье поршней

На начальной стадии заливки (рис. 5, а) обеспечивается плавное заполнение нижней части отливки. Далее в результате поворота кокиля (рис. 5 б, в) происходит более интенсивное заполнение верхних слоев отливки. При этом гибко регулируется напор за счет скорости поворота кокиля.

Экспериментальные работы проводили с получением отливок поршней дизельных двигателей из сплава АК12М2МгН (АЛ25) (ГОСТ 1583-93) с применением вставок из нирезиста, имеющего следующий состав: 14-18% Ni, 6-5% Cu, 1,5-2,6% Cr, 2,5-3% C, 2-3%Si, до 0,5%P, 0,5-1% Mn, Fe – остальное.

Основные трудности при производстве отливок поршней с упрочняющими вставками под верхнее поршневое кольцо (выполняемыми, как правило, из специального чугуна – нирезиста) связаны с необходимостью обеспечить диффузионную (металлическую) связь между алюминиевым сплавом и вставкой. При отсутствии такой связи резко снижается теплопроводность соединения, хотя механическое сцепление может быть удовлетворительным, что может привести к перегреву поршня и его разрушению при работе двигателя.

Процесс получения биметаллических отливок алюминиевый сплав - сплав на железной основе получил название «Альфин-процесс».

Основные этапы Альфин-процесса следующие. Тщательно очищенная от загрязнений и обезжиренная упрочняющая деталь опускается на подвеске в специальный алюминиевый расплав на определенное время для алитирования. Перед алитированием вставку рекомендуется подвергать двойной дробеструйной обработке и обезжированию. Оптимальной толщиной переходного диффузионного слоя считается 10-30 мкм. Толщина, строение и состав переходного диффузионного слоя зависят от многих факторов, таких как состав сплава алитирования, время выдержки вставке в расплаве, температура сплава алитирования и др.

После алитирования на поверхности детали находится тонкий слой жидкого алюминиевого сплава, органически связанного с образовавшимся диффузионным слоем (рис. 6.).

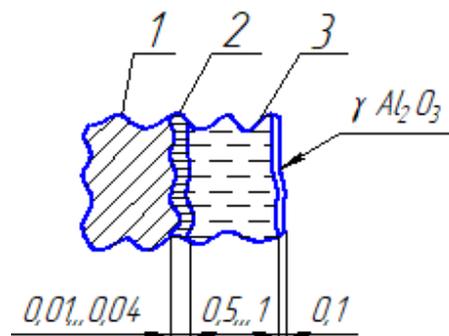


Рисунок 6 - Схема строения алитированной поверхности.

1 - алитируемая деталь; 2 - диффузионный слой; 3 - слой сплава алитирования, оставшегося на поверхности.

Если обработанную таким образом деталь быстро установить в форму и залить расплавом до момента кристаллизации покрывающего вставку слоя сплава алитирования, то получаемая связь между двумя материалами будет металлической (рис.7, б.). Если к моменту соприкосновения с заливаемым расплавом покрывающий вставку слой сплава алитирования затвердел, то монолитного сварного соединения не образуется.

При получении кольцевых каналов для масляного охлаждения в поршнях (рис. 7 а) хорошие результаты получены при применении прессованных и спеченных стержней из NaCl с добавками до 10% буры, талька, окиси магнезия и жидкого стекла (стандартная смесь).



Рисунок 7 - Поршень с нирезистовой вставкой и полостью масляного охлаждения.
а – общий вид в разрезе; б - Зона контакта «поршневой сплав-вставка под верхнее поршневое кольцо» с образованием переходного диффузионного слоя ($\times 240$).

Принимая во внимание технологические сложности получения отливок поршней работы по их литью проводили с применением различных вариантов заполнения кокиля.

В результате было установлено, что при литье в стационарный кокиль общий уровень брака отливок поршней значительно выше, чем при использовании самозаполнения (рис. 8).



Рисунок 8 - Брак отливок поршней при использовании разных технологий.
Время заливки – 10 сек.

Это можно объяснить тем, что при использовании самозаполнения создаются оптимальные условия заполнения и кристаллизации различных зон отливки. В частности, при самозаполнении происходит лучшее обмывание нирезистовой вставки расплавом, удаление с поверхности вставки пузырьков газов, неметаллических включений и оксидов, что, в конечном итоге, и обеспечивает сваривание алюминиевого сплава с нирезистовой вставкой.

Влияние времени заполнения кокиля расплавом на уровень брака отливок поршней показано на рис. 9.

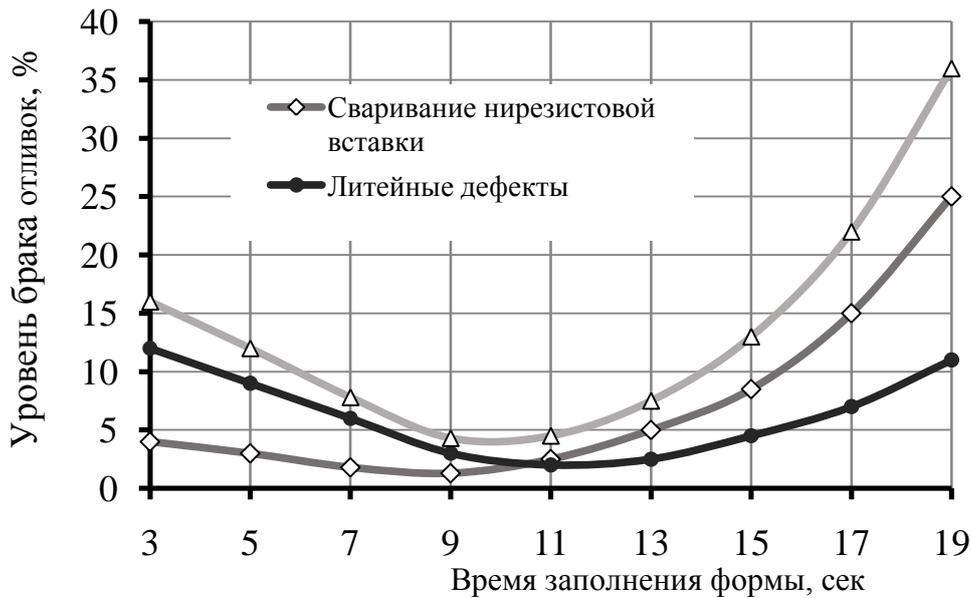


Рисунок 9 – Влияние времени заполнения кокиля на уровень брака отливок поршней

По мере увеличения времени заполнения формы с 3 до 9 секунд происходит уменьшение брака как по причине улучшения приваривания нирезистовой вставки к алюминиевому сплаву, так и по причине снижения литейных дефектов в теле отливки. Повышение уровня брака при очень быстрой заливке можно объяснить высокой турбулентностью расплава, плохим обмыванием поверхности нирезистовой вставки расплавом и отсутствием условий для наиболее полного удаления воздуха и шлаковых включений с поверхности вставки.

После перехода через минимальное значение уровня брака (при заполнении кокиля за 9...11 сек) по мере дальнейшего увеличения времени заполнения наблюдается существенное повышение уровня брака отливок поршней. В этом диапазоне на брак влияют другие причины, чем при быстром заполнении. Среди них следует отметить некоторое снижение температуры нирезистовой вставки в момент контакта с расплавом и более сильное окисление ее поверхности, а также уменьшение скорости потока расплава вдоль поверхности вставки, что существенно снижает эффект смыва оксидных пленок, неметаллических включений шлака и флюсов. Кроме того, увеличение времени заполнения кокиля выводит процесс кристаллизации отливки за оптимальные границы. В связи с этим существенно возрастает количество таких дефектов как неспаи, недоливы, раковины, пористость и т.п.

Выполненные исследования показывают (рис. 9.), что наиболее оптимальное время заполнения кокиля расплавом при литье поршней методом самозаполнения составляет 9 - 11 сек. В этом случае создаются нормальные условия для сваривания нирезистовой вставки с основным материалом отливки, условия для выхода газов, задержания шлаков и оксидов, предотвращается подсос воздуха струей расплава и обеспечивается благоприятное распределение температуры в расплаве, при котором происходит направленная кристаллизация и достаточное питание всех сечений отливки.

Большое значение на процесс формирования отливки (особенно такой сложной и разностенной, как поршень) наряду с условиями заполнения рабочей полости кокиля расплавом влияет принудительное охлаждение различных зон кокиля.

Было установлено, что непрерывное принудительное охлаждение элементов кокиля при заливке ведет к сильному неконтролируемому переохлаждению отдельных элементов кокиля, особенно при неритмичной работе заливщика. Следствием этого может быть как чрезмерное обжатию отливкой охватываемых частей и элементов кокиля и затрудненный съем отливки, так и нарушение тепловых условий формирования отливки и появление различных видов литейного брака.

В результате проведения опытных работ установлено, что режим охлаждения элементов кокиля, сопрягаемых с наиболее массивными частями отливки, наиболее рационален циклический по режиму: 2:1 (2/3 времени кристаллизации отливки охлаждение включено, 1/3 – выключено) (рис. 10).

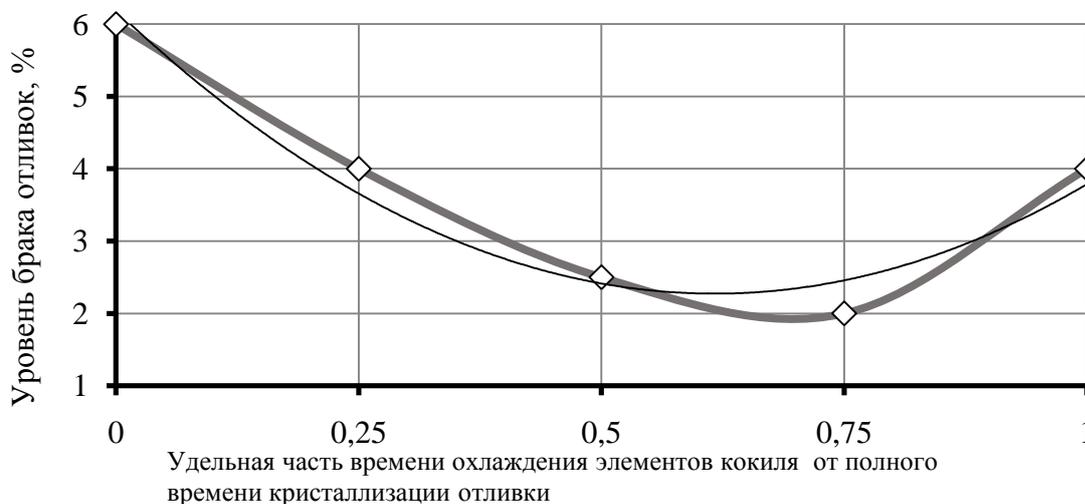


Рисунок 10 – Влияние времени охлаждения элементов кокиля на качество отливок поршней

Расход воды через каждый из охлаждаемых элементов кокиля регулируется индивидуально в процессе отладки технологического процесса.

Принимая во внимание особенно высокие требования к технологии литья поршней, включая необходимость регулируемого охлаждения различных зон кокиля по заданной программе, а также жесткие условия работы кокилей, формообразующие их части целесообразно изготавливать из сталей типа 40Х, 4Х5МСФ и др. В этом случае рационально заготовки формообразующих частей получать методом литья. С целью обеспечения максимальной эффективности целесообразно использовать современные технологии получения литейной модельной оснастки [9, 10].

4. Особенности конструкции и условий эксплуатации кокилей

Главным технологическим инструментом метода литья в кокиль является металлическая форма (кокиль), изготавливаемая, как правило, из чугуна (около 70% всех кокилей), различных марок сталей (около 25% кокилей) и других металлических материалов.

Принимая во внимание высокую стоимость кокиля, проблема работоспособности и долговечности такой оснастки является очень важной для экономики процесса. Срок службы кокиля определяется, прежде всего, его стойкостью против образования трещин в процессе эксплуатации, его способностью сохранять размерную и геометрическую точность формообразующей полости.

Известно, что в процессе работы кокиля формообразующие слои кокиля, контактирующие непосредственно с расплавом при заливке, а в последующем - с остывающей отливкой, испытывают наибольшие термические нагрузки. Это приводит к локальным перегревам кокиля и, как следствие, к значительным термическим напряжениям, и короблению. Особенно это заметно по разьему полуформ на удаленных (торцевых) частях кокиля.

В результате проведенных экспериментов было установлено, что на кокиле классической конструкции шириной 1800мм, изготовленном из специального легированного чугуна, в процессе изготовления отливок из алюминиевого сплава АК9ч между торцевыми частями полуформ появляются зазоры величиной до 8 мм (рис.11.).

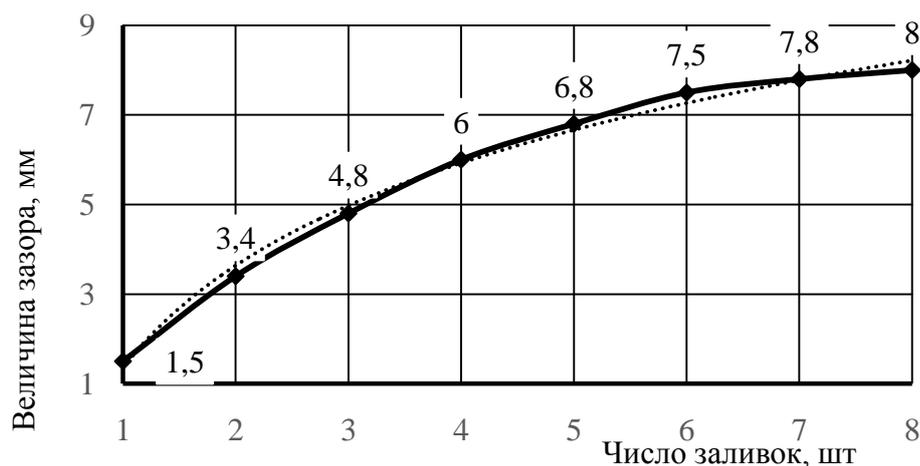


Рисунок 11 - Зависимость величины зазора между торцевыми частями полуформ кокиля, замеренного через 10 секунд после извлечения отливки из кокиля, в зависимости от количества заливок.

Причем зазор увеличивается от заливки к заливке с тенденцией к насыщению примерно на 7-й заливке. Это вероятнее всего свидетельствует о наступлении теплового равновесия. При этом следует заметить, что кривая, представленная на рис.11 является некой средней линией деформации полуформ. Реальное же изменение зазора между полуформами в процессе литья носит не такой линейный характер, как показано в графике на рис.11.

На рис. 12 представлен график изменения зазора между полуформами в процессе цикла заливки.

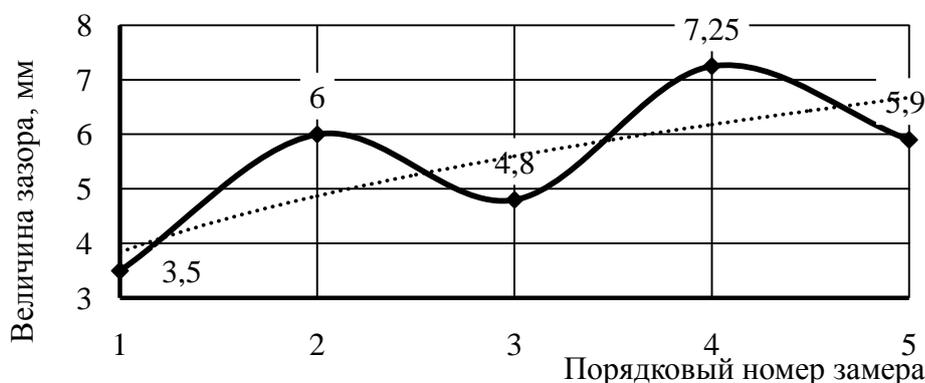


Рисунок 12 - Изменение зазора между полуформами в процессе заливки и кристаллизации.

- Замер 1 – до заливки (соответствует заливке 2 на рис.11);
- Замер 2 - после заливки и истечения 50% времени кристаллизации;
- Замер 3 – соответствует заливке 3 на рис.11.
- Замер 4 - после последующей заливки и истечения 50% времени кристаллизации;
- Замер 5 - соответствует заливке 4 на рис.11.

Сразу после заливки происходит первоначальный всплеск деформации, обусловленный резким тепловым потоком на формообразующие поверхности кокиля и большим перепадом температур в различных областях кокиля. Через некоторое время происходит некоторое выравнивание температур, что сопровождается даже некоторым уменьшением деформаций и к установлению зазоров определенной величины. Данное явление повторяется при каждом цикле заливки. Единственная разница – значение деформации, вокруг которого происходят изменения.

Рассмотренные выше деформационные процессы, вызванные термическими факторами, характеризуются определенной амплитудой (рис.2), которая косвенно свидетельствует о величине термических напряжений, возникающих в кокиле.

Известно, что в условиях циклического нагружения материал способен выдержать определенное число циклов нагружения. После чего происходит разрушение, которое начинается с образования сетки мелких трещин с последующим их развитием в глубокие трещины. Данное явление наблюдается в работе кокильной оснастки.

Следует отметить, что в начальный период эксплуатации кокиля он еще сохраняет способность возвращения в исходное состояние после выравнивания температур. В дальнейшем в силу образования и роста трещин деформации кокиля становятся необратимыми и постоянно увеличивающимися. Причем чем выше амплитуда деформации, а, следовательно, и амплитуда изменения напряжений, тем быстрее протекают процессы зарождения и развития трещин.

Среди известных и наиболее часто используемых способов борьбы с деформационными явлениями в кокильной оснастке следует отметить увеличение толщины полуформ кокиля, расчленение кокиля на несколько составных частей, стягивание торцов кокиля винтовыми стяжками.

Увеличение толщины полуформ кокиля приводит к видимому сокращению величины деформаций, однако, приводит к существенному увеличению внутренних напряжений и амплитуды их колебаний в материале кокиля в ходе литья, что способствует более быстрому образованию и последующему росту трещин со стороны формообразующих поверхностей кокиля. Расчленение кокиля на несколько составных частей частично решает проблему деформаций, однако появляется проблема заливов по стыкам частей. Воздействие винтовых стяжек торцов кокиля по своему действию и последствиям аналогично увеличению толщины полуформ кокиля.

В настоящее время выполнен первый цикл испытаний система компенсации термических напряжений в кокильной оснастке в процессе заливки и кристаллизации отливки. На кокиле, который без применения системы показал результаты, представленные на рис.1., получены следующие результаты: максимальный зазор между торцевыми частями полуформ не превысил 1,5мм, а амплитуда колебаний зазора составила не более 0,5 мм. Это свидетельствует о значительном уменьшении внутренних термических напряжений, что должно положительным образом сказаться на сроке службы кокильной оснастки и точности размеров и формы производимых отливок. По предварительным расчетам в случае применения системы компенсации термических напряжений срок службы кокиля может возрасти до двух раз.

Литье поршней в кокиль и их кристаллизация имеют ряд особенностей по сравнению с кокильным литьем прочих фасонных отливок.

Так отливка поршня имеет крайне неравномерную толщину стенок в различных зонах и наличие обширных тепловых узлов. В силу этого для обеспечения формирования качественной отливки необходимо применять зональное регулируемое охлаждение различных узлов, что накладывает свой отпечаток на конструкцию кокиля (рис. 13.) и кокильной машины для реализации процесса.

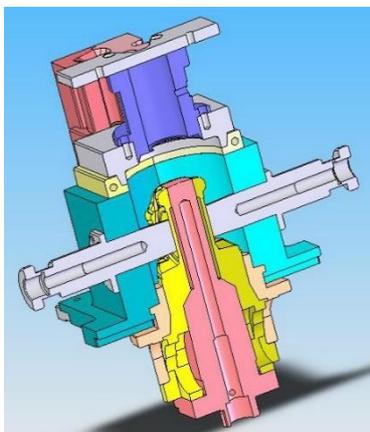


Рисунок 13 - Конструкция типовой кокильной оснастки для производства поршней.

5. Механизация литья в кокиль

Вопросы механизации и автоматизации процессов литья в кокиль являются актуальными как с точки зрения обеспечения стабильности качества производимых отливок, так и с точки зрения повышения производительности процесса литья и снижения производственных затрат.

Применяемая степень механизации и автоматизации процесса литья в кокиль на конкретном производстве зависит, прежде всего, от серийности производства, вида сплава, сложности отливки, наличия песчаных стержней и др. (табл. 2).

Таблица 2- Применяемые операции механизации и автоматизации при литье в кокиль

№	Операции	Вид производства			
		Едини- ное	Мелкосерий- ное	Серийно- е	Массово- е
1	Сборка-разборка кокиля	+	+	+	+
2	Извлечение и удаление отливки		+	+	+
3	Контроль времени операций, температуры кокиля и других параметров			+	+
4	Дозированная заливка расплава			+	+

В качестве оборудования для реализации технологии литья в кокиль используют различные кокильные машины и технологические комплексы на их основе (табл. 3).

Таблица 3 - Применение кокильного оборудования

№	Тип оборудования	Вид производства			
		Едини- ное	Мелкосерий- ное	Серийно- е	Массово- е
1	Однопозиционная кокильная машина	+	+	+	
2	Двухпозиционная (челночная) кокильная машина		+	+	
3	Кокильный комплекс на основе ряда однопозиционных кокильных машин			+	+
4	Многопозиционная (карусельная) кокильная машина				+

В единичном производстве наиболее часто применяют однопозиционные машины, обеспечивающие только минимальный набор наиболее трудоемких операций. Например, только сборку-разборку кокильной оснастки. Все остальные операции выполняются вручную заливщиком.

В условиях мелкосерийного производства в дополнение к операции сборки-разборки кокиля добавляется механизация удаления отливки из рабочей зоны кокиля.

При серийном производстве отливок наряду с операциями сборки-разборки кокиля и удаления отливки из рабочей зоны, как правило, осуществляется автоматический контроль времени выполнения отдельных операций с выдачей соответствующих команд и контроль температуры кокиля. Иногда выполняется и автоматическая дозированная заливка расплава.

При массовом производстве в отличие от единичного и серийного в большинстве случаев присутствует автоматическая дозированная заливка расплава.

Установлено, что в зависимости от характера и условий производства наиболее эффективные варианты применения того либо иного оборудования существенно различаются.

Наиболее востребованным типом оборудования для литья в кокиль являются однопозиционные машины, как наиболее универсальные агрегаты, которые могут без дополнительного оснащения эффективно эксплуатироваться как в единичном производстве, так и в составе сложных технологических автоматизированных комплексов обеспечивать массовое производство отливок. Основное преимущество таких машин – универсальность, технологическая гибкость и возможность быстрой переналадки на другую номенклатуру.

Двухпозиционные кокильные машины челночного типа не нашли широкого применения в производстве по причине, прежде всего, ограниченности универсальности их использования.

Многопозиционные кокильные машины достаточно широко используются на крупных предприятиях с массовым характером производства. Их основное преимущество в возможности рациональной организации всех технологических операций с привязкой их к конкретной зоне. Благодаря применению вращающейся платформы (карусели) для размещения кокилей удастся оптимально организовать транспортные потоки и работу вспомогательных агрегатов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Волочко, А.Т. Алюминий: технологии и оборудование для получения литых изделий. / А.Т. Волочко, М.А. Садоха. - Минск: Беларус. навука, 2011.- 387 с.
2. www.aluminum.org
3. Гохштейн М. Б., Морозов Я. И. Рафинирование первичного алюминия от окисных включений и газов. М., Metallurgia, 1979, с. 45 - 48.
4. Андрушевич А. А., Барбарич Е. Н., Шуляк П. Н. Рафинирование алюминиевых сплавов продувкой азотом. // Технология автомобилестроения, 1983, №11, с. 1-3.
5. Андрушевич А. А. Рафинирующая обработка алюминиевых сплавов. // Литейное производство М., 1995, №3, с. 12-13.
6. Садоха М.А. Производство отливок из алюминиевых сплавов литьем в кокиль// Литейное производство. 2017. №1. С.18-22.
7. Садоха М.А. Исследование технических параметров кокилей для получения отливок поршней// Литье и металлургия. 2011. №3. С.58-60.
8. Садоха М.А. Определение технологических параметров производства отливок поршней высоконагруженных дизельных двигателей// Литье и металлургия. 2011. №3. С.61-64.
9. Особенности и преимущества применения современных пластполимерных материалов для изготовления модельной оснастки / Нелюб И.А., Кушель П.А., Ровин С.Л. // Литье и металлургия. – 2010. – № 4. – С.36–39.
10. Современные способы создания модельных комплектов для литья / М.Л. Калиниченко, Л.П. Долгий, С.Л. Ровин, В.А. Кукареко, В.А. Калиниченко //Литье и металлургия. – 2018.-№ 3.-С.125–130.

Глава 15 ВЗРЫВНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ИССЛЕДОВАНИЯ СВОЙСТВ МАТЕРИАЛОВ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ

Острик А.В., Николаев Д.Н.

*Институт проблем химической физики РАН,
г. Черноголовка, Россия, ostrik@icp.ac.ru*

Введение

Поведение материалов в экстремальных условиях имеет общефизический интерес, поскольку отражает фундаментальные свойства вещества в области фазовой диаграммы, трудной для теоретического и экспериментального методов изучения [1]. Исследование свойств вещества в экстремальных состояниях оказывается и практически важным, так как такие состояния формируются в процессах и устройствах высоких плотностей энергии: реакторах термоядерного синтеза [2]; магнитогидродинамических генераторах [3]; при мощных взрывах [4]; при взаимодействии высокоинтенсивных потоков излучений и частиц с конденсированными преградами [5]; при электрическом взрыве фольг [6].

Одним из направлений изучения экстремальных свойств вещества являются динамические эксперименты [7], в которых высокие давления создаются в течение короткого промежутка времени в результате детонации взрывчатых веществ (ВВ). При этом достижение мегабарных уровней давления возможно посредством кумуляции формирующихся при детонации ВВ ударных волн (УВ) к центру или оси симметрии взрывного устройства. Экспериментальное определение характеристик вещества в состояниях, реализующихся кратковременно и в ограниченной области пространства (области кумуляции), требует разработки уникальных экспериментальных сборок и средств измерения, в том числе, и дистанционных.

В работе описываются разработанные в ИПХФ РАН взрывные генераторы высоких давлений мегабарного уровня на основе маховского отражения от оси симметрии. Рассматриваются методы измерения ударной сжимаемости, пирометрической температуры и электрической проводимости вещества при высоких давлениях. Экспериментальные результаты сравниваются с расчетными, получаемыми из уравнений состояния вещества (УРС), построенных по предлагаемому в работе методу.

1. Маховские генераторы высоких давлений

Известны взрывные устройства [8-10], генерирующие высокие давления посредством нерегулярного маховского отражения конически сходящихся УВ. Эти устройства использовали режим одиночного отражения, при котором наблюдается быстрое падением давления за диском Маха. Более плавное затухание давления за диском Маха удастся получить в устройстве [11], в котором реализуется двойное маховское отражение. В этом устройстве двойное маховское отражение формируется в слоистом цилиндрическом центральном теле “твердая оболочка – мягкий сердечник”, но заряд и лайнер остаются коническими, как и в [8-10], что существенно затрудняет изготовление такого устройства.

В работе [12] было предложено полностью отказаться от конических деталей, динамически формируя коническую геометрию в первоначально цилиндрическом генераторе. В этом случае коническая детонационная волна генерируется последовательным инициированием основного заряда многоточечным распределителем детонации. Общий вид малого одноступенчатого генератора высокого давления представлен на рис. 1а. Основной частью устройства является (см. 1б) цилиндрический заряд (1) бризантного ВВ (типа гексогена, $\rho_0 = 1.65 \text{ г/см}^3$, скорость детонации $D_1 = 8,2 \text{ км/с}$) с наружным диаметром 15 см и длиной 15 см. Цилиндрическое отверстие на оси заряда облицовывается цилиндрической медной оболочкой (2) наружным диаметром 5,4 см. Центральное тело, состоящее из трубки из меди $d=2,4 \text{ см}$ (3) с магниевым или плексигласовым сердечником (4), размещается на оси. Заряд окружается пластинами распределителя детонации.

Распределитель детонации является ключевой частью рассматриваемой конструкции (рис.1а, 1в). Он состоит из набора 18 плит МДФ-ДВП с фрезерованными каналами 2х2 мм, заполненными пластическим ВВ. С верхней стороны пластины соединяются одной круглой пластиной, также содержащей фрезерованные каналы, расходящиеся от центра, с центральным отверстием для крепления детонатора. Все детали изготавливаются с высокой точностью на фрезерном станке с ЧПУ. Общее количество точек инициирования составляет 234 (18 точек × 13 кругов = 234).

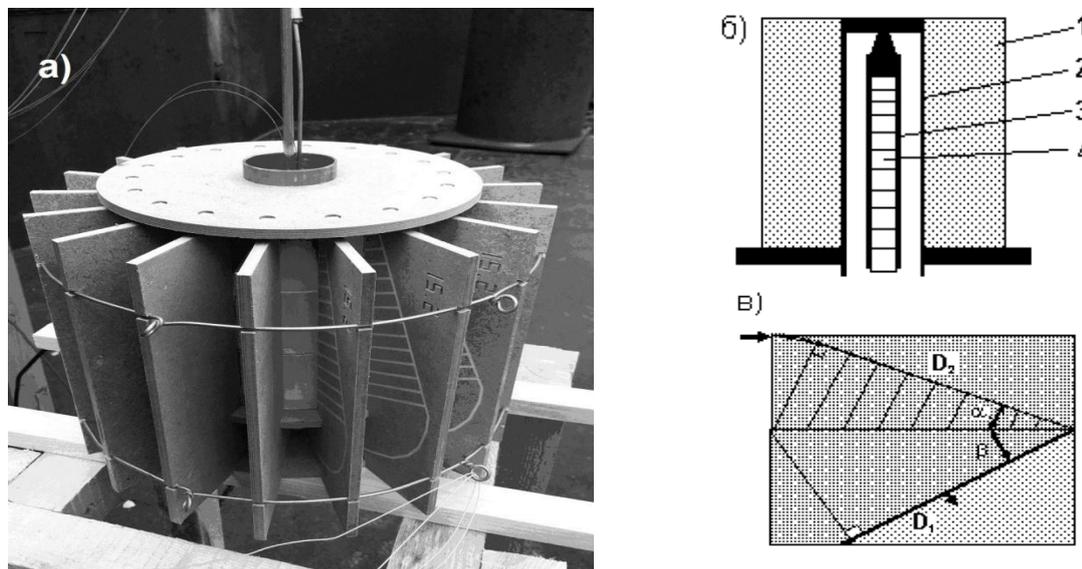


Рисунок 1 - Малый одноступенчатый маховский генератор высокого давления

Геометрия сетки каналов распределительной пластины представлена на рис. 1в. Скорость точки инициирования детонации вдоль образующей внешней цилиндрической поверхности основного заряда определяется углом α . Так при $\alpha = 45^\circ$ имеет место одновременное инициирование, предельный случай бесконечной скорости распространения детонации вдоль поверхности заряда $V = +\infty$. Если $\alpha < 45^\circ$, то $V = D_2 / (\cos(\alpha) - \sin(\alpha))$, где D_2 - скорость детонации в пластическом ВВ, заполняющем каналы (в нашем случае $D_2 = 7,63$ км/с). Полуугол β конически сходящейся детонационной волны в основном заряде определяется соотношением: $\sin(\beta) = D_1 / V$.

Для измерения скоростей дисков Маха D и общей динамики их роста использовалась методика вспыхивающих зазоров [10, 13]. В этом случае сердечник заполнялся набором дисков из ПММА с оптически прозрачными поверхностями. Между дисками оставлялись небольшие воздушные зазоры, обеспечивающие яркие вспышки при прохождении УВ. Объектив и щель механической развертки камеры с вращающимся зеркалом были направлена на торец центрального тела.

Пример экспериментальных записей представлен на рис. 2. Первоначально УВ в

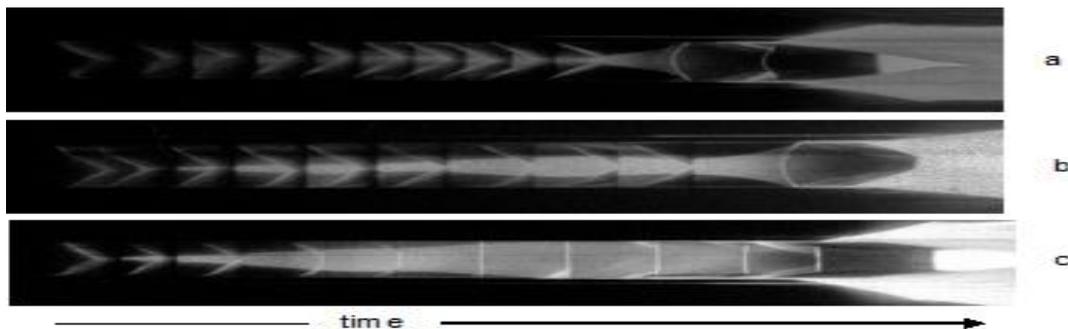


Рисунок 2 - Экспериментальные записи. (а) $\alpha = 32,1^\circ$, $D = 26,5$ км/с; (б) $\alpha = 29,7^\circ$, $D = 21,4$ км/с; (с) $\alpha = 24,2^\circ$, $D = 16,7$ км/с

ПММА имеет коническую форму, вызывая наклонные следы от вспыхивающих зазоров. Позже начинается рост диска Маха, вызывающий оптическое излучение от ударно-сжатого ПММА, сопровождающееся яркими вспышками зазоров. Комбинируя измеренные временные интервалы и координаты зазоров, можно рассчитать скорости и размеры диска Маха. Средняя скорость D была получена по данным вдоль последних 3-4 зазоров, где она уже установилась. Типичная толщина дисков составила 10-15 мм, поэтому временного разрешения механической камеры оказалось достаточным даже для $D > 20$ км/с. На рис. 2 видно, что: в случае а) диск Маха не образуется; в случае б) – имеет небольшой диаметр; в случае с) – заполняет собой все центральное тело диаметром 20 мм.

На основе малого одноступенчатого генератора [12] были разработаны и более мощные взрывные устройства. Характеристики этих генераторов, использующих двойное маховское отражение, представлены в таблице 1. Отметим, что максимальное давление, полученное в сапфире при помощи двухступенчатой легкогазовой пушки, составило 340 ГПа [14], и это значение оказывается уже меньше, чем для малого одноступенчатого генератора. Приведенные в таблице величины давлений соответствуют их максимальным значениям, но посредством варьирования геометрии распределителя детонации генерируемые давления возможно уменьшать в некоторых пределах (порядка двух раз).

Таким образом, разработанный набор взрывных генераторов с двойным маховским отражением позволяет проводить динамические эксперименты в широком диапазоне изменения давлений: от 2,5 Мбар до 17 Мбар.

Таблица 1 - Характеристики генераторов высоких давлений

Характеристики генератора	Вид генератора высоких давлений		
	Малый одноступенчатый	Большой одноступенчатый	Большой двухступенчатый
Диаметр, мм	150	216	216
Длина, мм	150	250	250
Масса ВВ, кг	3.9	12.5	12.5
Диаметр УВ, мм	20 - 26	20	10
Максимальное давление в кварцевом эталоне, ГПа	295	520	1050
Максимальное давление в сапфире, ГПа	395	680	1320
Максимальное давление в железе, ГПа	490	860	1700

2. Методы измерений характеристик ударно сжатого вещества

Ударная сжимаемость. Измерение ударной сжимаемости производилось методом отражения [15] В качестве вещества – эталона был выбран кристаллический α -кварц (х-срез). Эксперименты с оптически прозрачным эталоном имеют простую постановку: УВ сначала проходит по слою кварца, затем переходит в слой испытуемого образца, реализуя состояние однократного ударного сжатия образца и двукратного ударно сжатого (или расширенного, в зависимости от соотношения динамических жесткостей образца и эталона) для кварца. Для расчета массовой скорости и давления необходимо измерить скорости УВ в обоих слоях. Время прохождения УВ измеряется по временной длине ступенек свечения ударной волны. В случае прозрачного испытуемого материала, свечение УВ, проходящей по слоям эталона и вещества образца могут быть зарегистрированы одним и тем же фотодетектором по центру сборки, но для надежности регистрации используется не менее двух (кроме того,

дополнительно используется оптический пирометр). Для непрозрачного материала применяется набор детекторов, соединенных с гребенкой световодов. В этом случае боковые детекторы регистрируют скорость УВ в

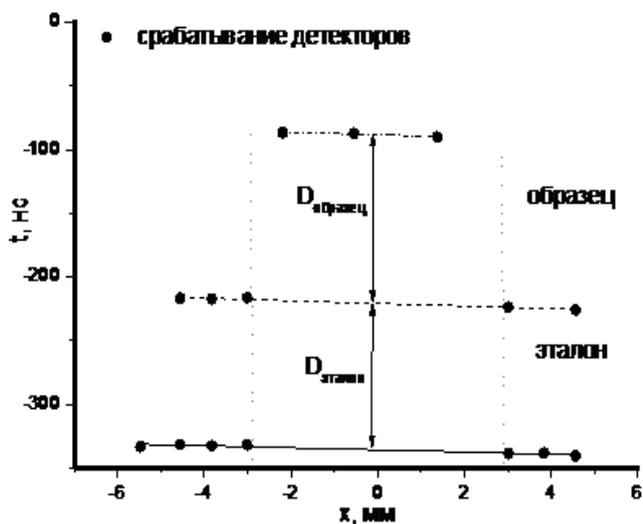


Рисунок 3 - Моменты срабатывания детекторов в зависимости от расстояния до центра сборки для эксперимента с 10 датчиками (диаметр образца – 6 мм; УВ движется снизу вверх)

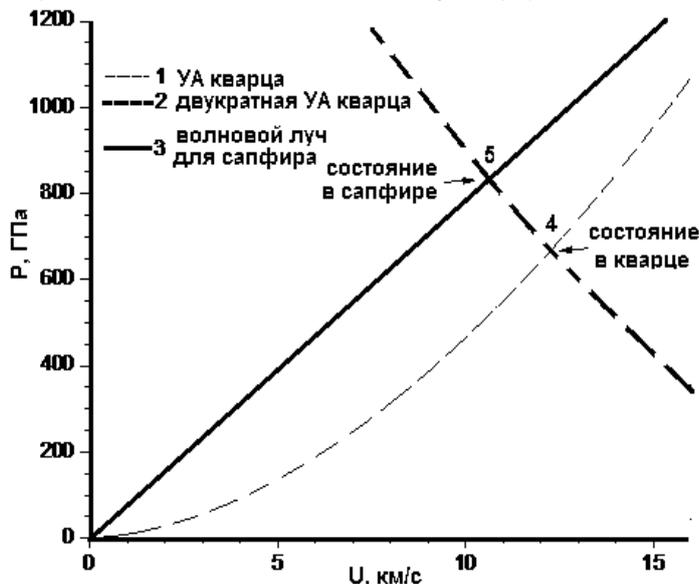


Рисунок 4 - Диаграмма давление – массовая скорость в методе отражения

Отметим, что обычно в случае невысоких давлений (сотни килобар) симметричное отражение УА относительно вертикальной оси используется для расчета адиабаты двукратного ударного сжатия кварца в P - U координатах. При мегабарных давлениях и их значительных перепадах, ошибка определения массовой скорости по такой процедуре может оказаться недопустимо большой. Поэтому более обоснованным представляется использование надежных УРС кристаллического кварца, постоянных по модели [16] и уточненных на основе данных [17], которые позволяют рассчитывать, как его прямую УА, так и УА повторного сжатия (при динамической жесткости кварца большей жесткости материала образца – изэнтропу расширения), необходимые в методе отражения.

Пирометрическая температура. Оптическая регистрация температуры фронта УВ выполнялась многоканальным пирометром с оптическим вводом излучения.

эталоне и момент входа УВ в образец, а центральные детекторы – момент выхода УВ из образца. Экспериментальная регистрация моментов срабатывания детекторов в зависимости от расстояния до центра сборки для эксперимента с 10 датчиками представлена на рис. 3. Видно, что использование большого числа (6-10) датчиков позволяет учитывать перекося УВ и с высокой точностью вычислять время прохождения УВ по непрозрачному образцу.

Расчет массовой скорости и давления по полученным скоростям УВ в кварце и сапфире делается в методе отражения графически на диаграмме давление – массовая скорость. В качестве примера на рис. 4 приведена диаграмма давление–

массовая скорость для образца из сапфира. Здесь (1) – ударная адиабата (УА) кварца, (2) – адиабата двукратного ударного сжатия кварца и (3) – волновой луч (луч Рэлея) для состояния ударного сжатия в сапфире. По скорости УВ в кварце рассчитываются массовая скорость и давление в точке ударного сжатия кварца (т. 4) и оттуда проводится отраженная УА (2). Далее строится волновой луч (3) (луч Рэлея) с наклоном, определяемым начальной плотностью сапфира и измеренной скоростью УВ в нем ($P = \rho_0 D U$). Точка пересечения 5 и является искомым состоянием ударного сжатия сапфира.

Калибровка пирометра делалась по вольфрамовой ленточной лампе. Полоса регистрации пирометра 500 МГц достаточна для измерения температуры на стационарных участках записей длиной 70-250 нс. Измеренные временные промежутки также использовались как дополнительная информация при определении ударной сжимаемости.

Для точной регистрации временных промежутков по свечению УВ применялись скоростные детекторы с волоконным вводом излучения и полосой 2 ГГц, представляющие из себя фотодиод, включенный по схеме с напряжением смещения и нагруженный непосредственно на 50-омную нагрузку входа осциллографа. Их временное разрешение составило около 0.2 нс. Скорость срабатывания датчиков уменьшалась за счет:

- небольшого (0.4 мм) размера площадки фотодиода и, соответственно, небольшой собственной электрической емкости;
- максимально простой электрической схемы без активных элементов (фотодиод подключен по схеме с напряжением смещения и нагружен напрямую на 50-омный вход осциллографа);
- предельно малой длины проводника от контакта фотодиода к осциллографу (фактически диод припаивался непосредственно к контакту BNC – разъема, подключенного к осциллографу);
- работы фотодиода на 50-омную нагрузку усилителя осциллографа;
- выбора многомодового световода небольшого диаметра с достаточной полосой пропускания, при этом длина световода ограничивалась минимально возможными в условиях взрывного эксперимента 8...10 метрами;
- регистрации сигналов на осциллографы с полосой пропускания усилителей 2 ГГц и с достаточной частотой дискретизации (100...200 пс).

В результате, полосы пропускания всех компонентов (детектор, оптическое волокно, осциллограф) составили 2 ГГц, что соответствует фронту 175 пс.

Длина всех световодов для каждого эксперимента делалась одинаковой, с точностью 2-5мм (погрешность 10 – 25 пс). В экспериментах с 6- световодными датчиками для регистрации сигналов использовался 6-канальный осциллограф Tektronix 5-series, и, следовательно, все 6 сигналов были синхронизированы по времени. В эксперименте с 8-10 датчиками использовался второй осциллограф Tektronix 5-series. При запуске одного осциллографа от другого вносится задержка, на которую влияет собственное время задержки выдачи синхроимпульса и длина соединительного кабеля. Для корректной обработки данных эта задержка измерялась с точностью не хуже 200 пс. при помощи генератора оптических импульсов.

Экспериментальная сборка. Схема сборки представлена на рис. 5.

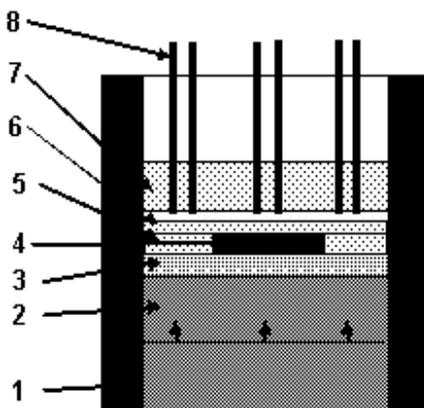


Рисунок 5 - Схема сборки



Рисунок 6 - Сборка со световодами, смонтированная в цилиндрическом лайнере генератора

В кумулятивной системе УВ создается в стержне из полиметилметакрилата (ПММА) или магния (2), заключенного в трубку (1) из меди. На стержень наклеивалась пластинка – эталон из монокристаллического кварца (3). Между торцами стержня (2) и пластины (3) вклеивается диск из тонкой (7 мкм) алюминиевой фольги для предотвращения засветки системы оптической регистрации свечением УВ в стержне (2). Испытуемый образец (4) устанавливается в кольцо из ПММА (5) или, если он – прозрачный, то им заполняется весь диаметр трубки (1). Сверху наклеивается пластина (6) из ПММА. Склеивание делается акриловым клеем, отверждаемым под действием УФ. Клей – очень жидкий, и позволяет при сжатии пластин из кварца и ПММА формировать оптически прозрачные слои очень малой толщины (за несколько минут сжатия излишки клея выдавливаются из стыка, а затем происходит полимеризация тонкого слоя под действием свечения УФ-лампы). Внешний вид сборки со световодами, смонтированными в цилиндрическом лайнере (заряд ВВ отсутствует), представлен на рис. 6.

Электрическая проводимость. При измерении электрического сопротивления ячейки используется трехэлектродная схема. Ячейка изготавливается из сплошной пластины сапфира толщиной 3-5 мм с тремя электродами из индия, запрессованного в отверстия, и металлического экрана. Между сапфировой пластиной и экраном размещается слой исследуемого диэлектрика. Два электрода запитываются от генератора постоянного тока, третий служит для заземления экрана. Изначально ток протекает через внешнее сопротивление – шунт. В момент касания УВ торцов электродов часть тока начинает протекать через слой ударно-сжатого исследуемого материала на экран и обратно. В ходе эксперимента на каждом электроде регистрируется потенциал, что позволяет определить электрическую проводимость изучаемого вещества.

Далее в разделе 4, в качестве примера использования разработанных методов, приводятся результаты исследования ударно-волновых свойств и электрической проводимости сапфира при высоких давлениях.

3. Уравнения состояния и кривые плавления в области сжатия

Метод построения УРС. При построении УРС вещества традиционно используются данные ударно-волновых экспериментов в сочетании с данными о его теплофизических свойствах, в частности, зависимости удельной теплоемкости от температуры и плотности. Уравнения состояния строятся в виде:

$$E = E(\rho, T) = E_c(\rho) + E_T(\rho, T) = E_c(\rho) + \int_0^T C_v(\rho, T) dT, \quad (1)$$

$$P = P(\rho, T) = P_c(\rho) + P_T(\rho, T) = P_c(\rho) + \Gamma(\rho, T)\rho E_T = \rho^2 \frac{dE_c}{d\rho}(\rho) + \Gamma(\rho, T)\rho \int_0^T C_v(\rho, T) dT, \quad (2)$$

где ρ – плотность вещества; E, E_c, E_T – полная, холодная и тепловая удельные энергии; P, P_c, P_T – полное, холодное и тепловое давления; $\Gamma = \Gamma(\rho, T)$ – функция Грюнайзена; $C_v(\rho, T)$ – удельная теплоемкость при постоянном объеме.

В УРС вида (1), (2) входят две неизвестные функции $E_c = E_c(\rho)$ и $\Gamma = \Gamma(\rho, T)$ (зависимость удельной теплоемкости от плотности и температуры считается известной), которые должны быть построены из данных ударно-волновых экспериментов с учетом основного термодинамического тождества:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial(1/\rho)} \right)_T = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_\rho - P. \quad (3)$$

Подставляя (1), (2) в (3), получаем уравнение для определения функции Грюнайзена

$$\left(\frac{\partial TE_T \Gamma}{\partial T} \right)_\rho - \frac{2}{T} (TE_T \Gamma) = \left(\frac{\partial E_T}{\rho \partial(1/\rho)} \right)_T. \quad (4)$$

Интегрируя (4) с начальным условием (учли, что при $T \rightarrow 0$ и $C_v \rightarrow 0$)

$$\left. \frac{E_T \Gamma}{T} \right|_{T=0} = \lim_{T \rightarrow 0} \left. \frac{\partial C_v}{\partial T} \right|_{T=0} \frac{T^2}{2} \frac{\Gamma}{T} = \lim_{T \rightarrow 0} \left. \frac{\partial C_v}{\partial T} \right|_{T=0} \frac{\Gamma T}{2} = 0,$$

получаем

$$\Gamma(\rho, T) = \frac{T}{E_T(\rho, T)} \int_0^T \left(\frac{\partial E_T(\rho, T)}{\rho \partial(1/\rho)} \right)_T \frac{dT}{T^2} \quad (5)$$

Для Дебаевского приближения, когда $E_T(\rho, T) = T e_T(\theta_D(\rho)/T)$ и $C_v(\rho, T) = C_v(\theta_D(\rho)/T)$ из (5) получаем, интегрируя по частям

$$\Gamma(\rho) = \Gamma_{00}(\rho) = - \frac{\partial \ln(\theta_D(\rho))}{\partial \ln(1/\rho)}, \quad (6)$$

где $\Gamma_{00}(\rho)$ – функция Грюнайзена при абсолютном нуле.

Таким образом, в соответствии с (6), в Дебаевском приближении функция Грюнайзена не зависит от температуры, а само соотношение (6) обеспечивает выполнение условия термодинамической совместности.

В более общем случае, с учетом вклада в теплоемкость электронной компоненты удельная внутренняя энергия определяется соотношением

$$E_T(\rho, T) = T e_T \left(\frac{\theta_D(\rho)}{T} \right) + \frac{c_e T^2}{2} \left(\frac{\rho_0}{\rho} \right)^{\gamma_e}, \quad (7)$$

где c_e – коэффициент электронной теплоемкости; γ_e – электронный аналог коэффициента Грюнайзена. Из (5) – (7) получаем

$$\Gamma(\rho, T) = \frac{T}{E_T(\rho, T)} \left[\Gamma_{00}(\rho) e_T \left(\frac{\theta_D(\rho)}{T} \right) + \gamma_e \frac{c_e T}{2} \left(\frac{\rho_0}{\rho} \right)^{\gamma_e} \right]. \quad (8)$$

Согласно (8) при учете вклада электронной теплоемкости функция Грюнайзена зависит от температуры и задается функциями плотности $\theta_D(\rho)$, $\Gamma_{00}(\rho)$, определяемыми далее в табличном виде.

Для определения функция холодной энергии $E_c = E_c(\rho)$ используются данные по ударной сжимаемости $P_H = P_H(\rho)$. Из соотношения Гюгио на фронте УВ имеем (индексом ноль отмечаются величины при нормальных условиях):

$$E - E_0 = \frac{1}{2} (P_H(\rho) + P_0) \left(\frac{1}{\rho_0} - \frac{1}{\rho} \right),$$

откуда, используя (1), получаем

$$E_T(\rho, T_H(\rho)) = \psi(\rho) - E_c^*, \quad (9)$$

$$\psi(\rho) = \frac{1}{2} (P_H(\rho) + P_0) \left(\frac{1}{\rho_0} - \frac{1}{\rho} \right) + E_{T0}, \quad E_{T0} = E_T(\rho_0, T_0), \quad E_c^* = E_c(\rho) - E_c(\rho_0),$$

где $T_H(\rho)$ – температура на УА.

Отметим, что если экспериментальная УА задана линейной зависимостью между волновой и массовой скоростями $D = \alpha + \beta U$ (D – волновая скорость; U – массовая скорость, α, β – экспериментально определяемые коэффициенты), то ударная сжимаемость рассчитывается по известному соотношению

$$P_H(\rho) = \rho_0 D U = \rho_0 \frac{\alpha^2 (1 - \rho_0 / \rho)}{[1 - \beta(1 - \rho_0 / \rho)]^2}.$$

Поскольку на УА уравнения состояния также выполняются, то

$$-\frac{dE_c^*}{d(1/\rho)} + \Gamma(\rho, T_H(\rho))\rho E_T(\rho, T_H(\rho)) = P_H(\rho). \quad (10)$$

Для поликристаллического тела функция $\Gamma_{00}(\rho)$ рассчитывается из известного соотношения ($t=0$ – теория Ландау – Слэтера; $t=1$ – теория Дуглейла – Макдональда; $t=2$ – теория свободного объема)

$$\Gamma_{00}(\rho) = -\left(\frac{2-t}{3}\right) - \frac{1}{2\rho} \frac{\frac{d^2}{d(1/\rho)^2}(\rho^{-\gamma} P_c(\rho))}{\frac{d}{d(1/\rho)}(\rho^{-\gamma} P_c(\rho))}, \quad P_c(\rho) = -\frac{dE_c^*}{d(1/\rho)}, \quad \gamma = \frac{2t}{3}. \quad (11)$$

Входящий в (11) параметр t может быть определен из условия касания третьего порядка УА и нулевой изэнтропы (в случае $D = \alpha + \beta U$)

$$\Gamma_{00}(\rho_0) = 2\beta - \frac{2+t}{3}.$$

Из (8)-(11) получаем систему пяти обыкновенных дифференциальных уравнений для определения неизвестных функций плотности

$$\begin{cases} dE_c^* / d\rho = Y_1, \\ dY_1 / d\rho = Y_2, \\ \frac{dY_2}{d\rho} = \frac{2}{\rho^2} \left(\frac{t-7}{3} + \Gamma_{00}^f(\rho) \right) (\rho Y_2 + (2-\gamma)Y_1) + (3-\gamma)(2-\gamma) \frac{Y_1}{\rho^2}, \\ \frac{dT_H}{d\rho} = \frac{d\psi / d\rho - Y_1 - (\partial E_T / \partial \rho)_T}{(\partial E_T / \partial T)_\rho}, \\ \frac{d\theta_D}{d\rho} = \frac{\theta_D}{\rho} \Gamma_{00}^f(\rho), \end{cases} \quad (12)$$

где Y_1, Y_2 – первая и вторая производные холодной энергии по плотности, а функция $\Gamma_{00}^f(\rho)$ рассчитывается по формуле (ε отношение тепловых энергий электронов и атомов кристаллической решетки)

$$\Gamma_{00}^f(\rho) = \frac{P_H(\rho) - \rho^2 Y_1}{\rho(\psi(\rho) - E_c^*)} (1 + \varepsilon) - \varepsilon, \quad \varepsilon = \frac{c_e T}{2e_T} \left(\frac{\rho_0}{\rho} \right)^{\gamma_c}.$$

Начальные условия для системы уравнений (12) задаются при нормальной плотности $\rho = \rho_0$:

$$E_c^*|_{\rho=\rho_0} = 0, \quad Y_1|_{\rho=\rho_0} = \frac{P_0}{\rho_0^2} - \frac{\Gamma_0 E_{T0}}{\rho_0}, \quad Y_2|_{\rho=\rho_0} = -\frac{dP_H}{\rho^2 d\rho} \Big|_{\rho=\rho_0} - \Gamma_0^2 \frac{E_{T0}}{\rho_0^2} - \frac{2}{\rho_0} Y_1|_{\rho=\rho_0}, \quad (13)$$

$$T_H|_{\rho=\rho_0} = T_0, \quad \theta_D|_{\rho=\rho_0} = \theta_{D0} \quad (14)$$

Первое условие – очевидно из определения E_c^* . Второе условие следует из (10) при $\rho = \rho_0$. Третье условие для второй производной может быть получено из условия касания УА и изэнтропы ($(\partial P / \partial \rho)_{H0} = (\partial P / \partial \rho)_{S0}$). Четвертое и пятое условия – очевидны также.

В случае кристаллического диэлектрика, когда электронная подсистема отсутствует ($\varepsilon=0$), система (12) сводится к одному уравнению третьего порядка

$$\frac{d^3 E_c^*}{d\rho^3} = \frac{2}{\rho^2} \left(\frac{t-7}{3} + \frac{P_H(\rho) - \rho^2 dE_c^* / d\rho}{\rho(\psi(\rho) - E_c^*)} \right) \left(\rho \frac{d^2 E_c^*}{d\rho^2} + (2-\gamma)Y_1 \right) + (3-\gamma)(2-\gamma) \frac{dE_c^*}{\rho^2 d\rho}. \quad (15)$$

с начальными условиями (13), записанными в виде:

$$E_c^* \Big|_{\rho=\rho_0} = 0, \quad \frac{dE_c^*}{d\rho} \Big|_{\rho=\rho_0} = \frac{P_0}{\rho_0^2} - \frac{\Gamma_0 E_{T0}}{\rho_0}, \quad \frac{d^2 E_c^*}{d\rho^2} \Big|_{\rho=\rho_0} = - \frac{dP_H}{\rho^2 d\rho} \Big|_{\rho=\rho_0} - \Gamma_0^2 \frac{E_{T0}}{\rho_0^2} - \frac{2}{\rho_0} \frac{dE_c^*}{d\rho} \Big|_{\rho=\rho_0},$$

После определения функции $E_c^* = E_c^*(\rho)$ и её производных находятся температура Дебая

$$\theta_D(\rho) = \theta_{D0} \left(\frac{\rho}{\rho_0} \right)^{\frac{1+\gamma}{3}} \left(\frac{d\rho^{-\gamma} P_c(\rho)}{d\rho} \right)^{1/2} \left(\frac{d\rho^{-\gamma} P_c(\rho)}{d\rho} \Big|_{\rho=\rho_0} \right)^{-1/2}$$

и температура Гюгонию из решения уравнения (11)

$$T_H(\rho) e_T \left(\frac{\theta_D(\rho)}{T_H(\rho)} \right) = \psi(\rho) - E_c^*(\rho).$$

Системы дифференциальных уравнений (12) или (15) (дифференциальное уравнение (15) записывается в виде системы трех обыкновенных дифференциальных уравнений первого порядка) с соответствующими начальными условиями интегрируются численно методом Рунге-Кутты четвертого порядка точности с переменным шагом по плотности.

Метод расчета кривых плавления. Как правило, адекватность построенных УРС в первую очередь обосновывается сравнением с данными динамических экспериментов по ударной сжимаемости. В предлагаемом подходе ударная сжимаемость воспроизводится с любой разумной (с ошибкой не более погрешности экспериментальных данных) точностью, т.к. используется при построении УРС. Представляется целесообразным провести сравнение результатов, полученных по УРС с экспериментальными данными по кривым плавления.

Плавление, являясь фазовым переходом первого рода с изменением агрегатного состояния, существенно влияет на свойства вещества, некоторые характеристики (плотность, энтропия, электропроводность, прозрачность) которых претерпевают скачок на кривой плавления. Необходимость в информации о плавлении при высоких давлениях возникает в физике УВ, физике твердого тела, геофизике, астрофизике, а также во многих прикладных областях инженерной науки. В частности, знание кривых плавления требуется для лучшего понимания структуры планет и построения их тепловых моделей [18].

Проблеме плавления кристаллов при сжатии посвящено большое количество работ. Для определения кривых плавления вещества под давлением используются в основном следующие методы:

- оптическое или рентгеновское обнаружение плавления при статическом сжатии в алмазной наковальне (ячейке высокого давления);
- наблюдение факта плавления, вызванного УВ, в динамических экспериментах (изменения наклона ударной адиабаты или (и) зависимости температуры ударного сжатия от давления за фронтом УВ);
- построение многофазных УРС с выделением границ агрегатных состояния, в том числе, между твердой и жидкой фазами;
- расчеты ab initio и методом молекулярной динамики.

Для некоторых металлов, например, меди, согласие между расчетными и экспериментальными данными оказывается достаточно хорошим [19,20], но для других переходных металлов (в частности, молибдена) единого мнения по интерпретации полученных данных [21-23] пока не существует.

По ряду причин экспериментальные исследования по плавлению были в основном сосредоточены на меди, железе и некоторых других переходных металлах, охватывая давления более 10 ГПа и температуры выше 1000 К. Поэтому остались недостаточно исследованными, даже при сравнительно низких давлениях, кривые плавления не менее интересных для теории и практики металлов, например, таких как магний, марганец, золото, серебро, цинк, кадмий, алюминий, индий и свинец.

Для расчета кривых плавления используется критерий плавления Линдемана. Суть критерия заключается в утверждении, что плавление наступает, когда отношение среднеквадратического отклонения к квадрату расстояния между соседними атомами достигает порогового значения [24]. Этот физически понятный критерий использовался в ряде работ для расчета кривых плавления многих металлов (см., например, [25-27]). Более общая математическая формулировка критерия Линдемана получается на основе классического подхода среднего потенциала поля в виде [28]

$$T_m = const \times \rho^{-\frac{2}{3}} \theta_D^2(\rho), \quad (16)$$

где T_m – температуры плавления.

Из (16) следует

$$T_m = T_{m0} \times (\rho_{m0} / \rho)^{\frac{2}{3}} \theta_D^2(\rho), \quad (17)$$

где T_{m0} – температура плавления при нормальном атмосферном давлении; ρ_{m0} – плотность вещества в твердом состоянии при T_{m0} и нормальном давлении.

Согласно (17) зависимость $T_m = T_m(\rho)$ может быть рассчитана при известной (в нашем случае определенной при построении УРС) функции $\theta_D = \theta_D(\rho)$ и экспериментально измеренных значениях плотности ρ_{m0} [29] и температуры T_{m0} . В случае отсутствия данных о ρ_{m0} её величина оценивается по формуле

$$\rho_{m0} = \frac{\rho_0}{1 + 3\alpha_p(T_{m0} - T_0)},$$

где α_p – средний на отрезке $[T_0, T_{m0}]$ коэффициент линейного теплового расширения.

В итоге, исходя из УРС $P = P(\rho, T)$ и входящей в предлагаемый УРС зависимости $\theta_D = \theta_D(\rho)$, кривая плавления $T_m = T_m(P)$ строится в параметрическом виде, где в качестве параметра выступает плотность твердой фазы:

$$T_m = T_m(\rho), \quad P = P(\rho, T_m(\rho)).$$

Кривые плавления серебра и золота. Благородные металлы Ag и Au являются кристаллами со структурой fcc. Они обладают электронными конфигурациями внешних оболочек 4d105s1 (Ag) и (Au) 5d106s1, соответствующие переходным металлам. Полиморфные переходы не обнаруживаются в серебре и золоте до давлений мегабарного уровня. Отсутствие полиморфных переходов и относительно низкие температуры плавления (менее 1400 К) делают эти металлы весьма удобными для исследования физики плавления при высоких давлениях. Эти металлы являются во многом идеальными объектами для сравнения результатов теории и экспериментов применительно к этому фазовому переходу.

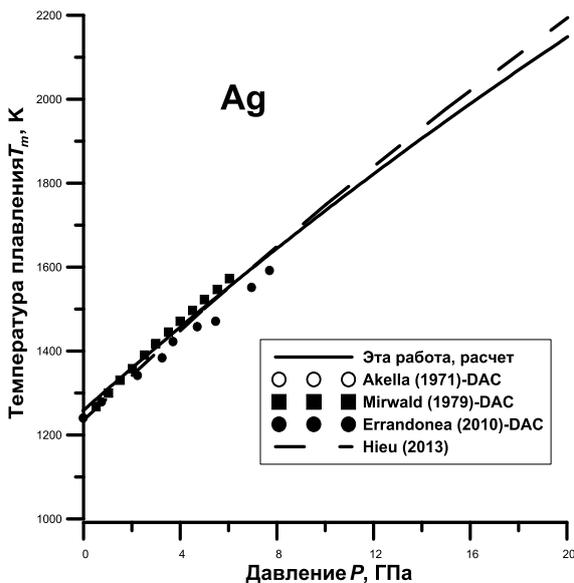


Рисунок 7 - Кривые плавления серебра

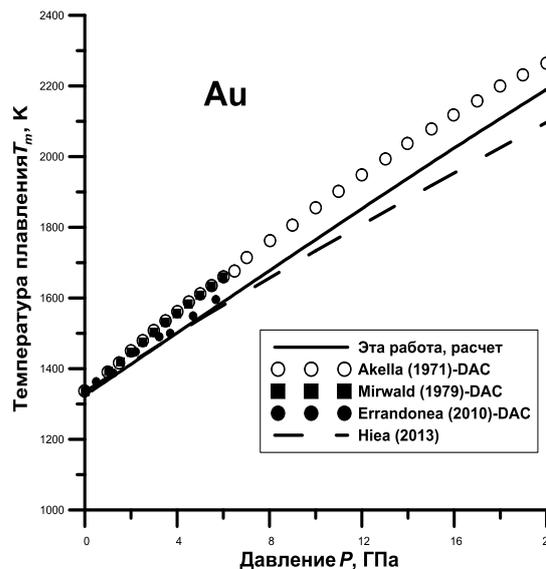


Рисунок 8 - Кривые плавления золота

Надежные экспериментальные данные, полученные в алмазных наковальнях, ограничены невысокими уровнями давлений. Сравнение результаты расчетов кривых плавления в этой области давлений представлены на рис. 7, 8 (DAC-эксперименты на алмазной наковальне). Видно удовлетворительное согласие данных для серебра. В случае золота, данные, полученные в алмазной наковальне [30], идут выше результатов расчетов по критерию Линдемана (наших и из работы [31]).

Кривые плавления меди. Химический элемент Cu остается в состоянии с гранецентрированной кубической структурой (fcc) до давлений выше 100 ГПа [31]. Как уже упоминалось, это один из наиболее изученных переходных металлов, где имеет место хорошее совпадение данных, полученных многими авторами различными методами при исследовании плавления. Поэтому медь может быть использована для проверки точности расчетных моделей плавления и экспериментальных методов измерения температуры плавления при высоких давлениях. На рис. 9 (MD-S – результаты, полученные методами молекулярной динамики) представлено сравнение результатов наших расчетов с теоретическими и экспериментальными данными других авторов.

Видно, что при рассмотрении кривой плавления меди в широком диапазоне изменения давления наблюдается заметное отличие расчетных данных после

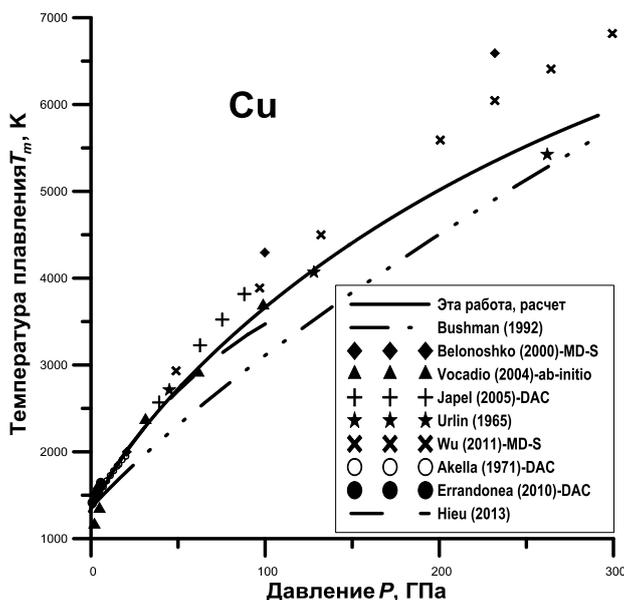


Рисунок 9 - Кривые плавления меди

100 ГПа. При этом, как уже было сказано, до 100 ГПа, где имеются экспериментальные DAC-данные, расхождение результатов, полученных различными методами оказывается незначительным. Наши данные лежат наиболее близко к данным [32], полученным при построении широкодиапазонного УРС.

Приведенные результаты сравнения показывают, что разработанный подход применим, для расчетов кривых плавления кристаллических тел.

4. Результаты исследования сапфира

Важным оконным материалом, используемым в динамических экспериментах с высокими давлениями и температурами, является сапфир (Al_2O_3). Это молекулярный кристалл - диэлектрик с запрещенной зоной шириной 4,8эВ, соответственно, у него отсутствует электронная часть теплоемкости и в расчетах полагалось $c_e = 0$. Сапфир – жесткий и прозрачный материал, из которого изготавливается ячейка для размещения и ударного сжатия в ней испытываемых веществ (в частности, жидкого водорода, о металлзации которого судят по повышению его электропроводности). Если же под давлением электропроводящей оказывается сама ячейка, то результаты измерения электрической проводимости – неверны (в частности, вывод о наступлении металлзации водорода становится ложным также). Поэтому весьма важен вопрос: сохраняет ли сапфир свои свойства при высоких давлениях и температурах, особенно прозрачность и низкую электропроводность. Электропроводность, конечно, чувствительна к состоянию вещества, к его структуре. В условиях динамических экспериментов зачастую трудно определить это состояние. Например, сложно узнать находится ли сапфир в твердом или жидком состоянии, хотя хорошо известно, что в сильных УВ вещество плавится. В то же время данных о кривой плавления сапфира при высоких давлениях явно недостаточно.

Ударная адиабата и кривая плавления. Экспериментальной информации об УА сапфира (она требуется для построения УРС) достаточно много [14, 33, 34]. Наши экспериментальные данные представлены на рис. 10 вместе с точками [14], [33], [34] и расчетами [35], [36], а также по УРС SESAME – 7411 [35]. Видно, что полученные нами

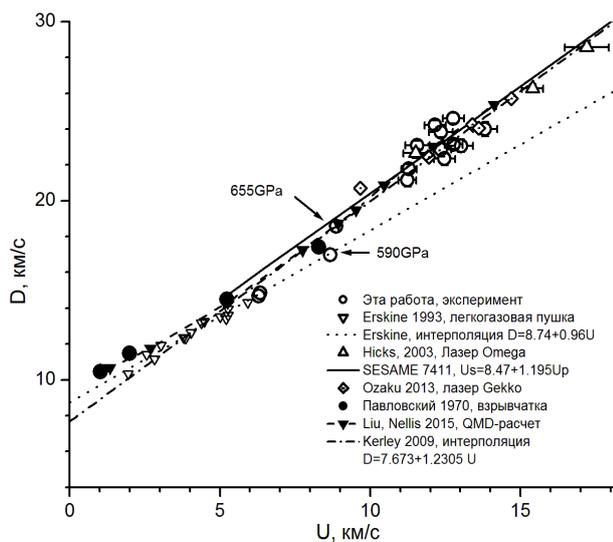


Рисунок 10 - Данные по ударной сжимаемости

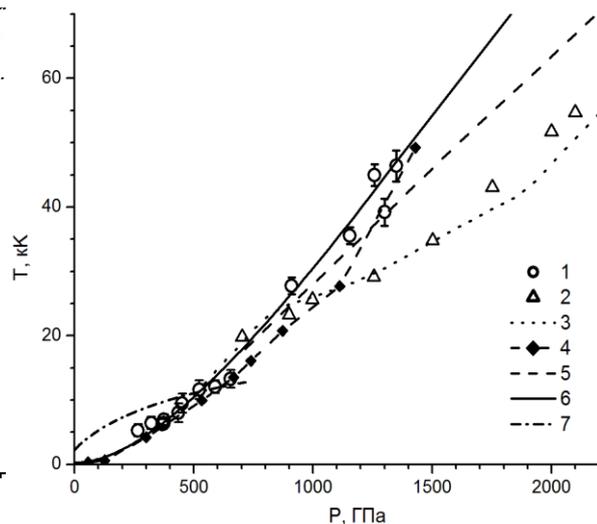


Рисунок 11 - Зависимость температуры от давления ударного сжатия сапфира

данные в области значений массовой скорости 11 – 14 км/с подтверждают «жесткий» ход УА, заданный точками [33] и [34]. Точки в области низких значений массовой скорости хорошо согласуются с данными [14].

Таким образом, во всей представляющей интерес области хорошо работает аппроксимация Керли (Kerley) [35]

$$D = 7,673 + 1,23 U \quad (18)$$

Однако при невысоких давлениях экспериментальные результаты лучше описывают данные Эрскине (Erskine) [14] с аппроксимацией

$$D = 8,74 + U \quad (19)$$

Для изучения влияния точности задания УА на кривую плавления расчеты проводились по УА (18) и по комбинации из (18) и (19):

$$D = \begin{cases} 8,74 + U, & U \leq 4,639 \text{ km/s} \\ 7,673 + 1,23 U, & U > 4,639 \text{ km/s} \end{cases} \quad (20)$$

Полученные в работе экспериментальные данные по температурам ударного сжатия сапфира представлены на рис. 11 (эксперимент: 1 – данная работа, температура рассчитана с учетом отражательной способности фронта [33, 36, 37]; 2 – [37] и расчеты: 3 – [35]; 4 – [36]; 5 – SESAME 7411 [35]; 6 – модель УРС, данная работа; 7 кривая плавления, данная работа). В [33, 37] экспериментально было показано, что отражательная способность фронта УВ в сапфире может достигать значительных (до $R = 0.3 - 0.4$) величин, что соответствует излучательной способности $\varepsilon = 0.7 - 0.6$ и приводит к заметной разнице истинной и яркостной температур. Данные [33, 36, 37] были использованы нами для перерасчета яркостной температуры в истинную (эта процедура не применялось к точкам с давлением ниже 550 ГПа). Отметим, что к процедуре пересчета следует относиться с осторожностью, так как в [33, 37] R определялась по отражению лазерного излучения с длиной волны 532 нм со значительной погрешностью, а средняя длина волны в наших экспериментах – 900 нм. Также были усреднены группы точек с близким значением давления и температуры, полученные на идентичных генераторах.

В [37] данные по температуре приведены уже с учетом отражательной способности фронта. Несмотря на это, при давлении выше 900 ГПа полученные нами яркостные температуры близки к данным [37]. При этом наши данные, скорректированные с учетом R , хорошо соответствуют результатам расчетов по нашей же модели и незначительно превышают величины по SESAME 7411 [35]. Заслуживает внимания неплохое согласие наших данных с QMD – расчетом (методом квантовой молекулярной динамики) [36], за исключением области 900 – 1200 ГПа. Интересно, что в [35] утверждается, что в этой области давления идет активная диссоциация сапфира. Также отметим, что в области плавления полученные в работе экспериментальные данные близки к расчетной кривой плавления (кривая 7 на рис. 11).

На рис. 12, 13 представлены расчетные кривые плавления сапфира и их сравнение с данными работ других авторов. Дополнительно на рис. 13 показаны зависимости температуры $T_H = T_H(P)$ на УВ, рассчитанные по предложенным в работе УРС без учета плавления, и полученные нами три экспериментальные точки этой зависимости в области плавления. При невысоких давлениях (рис. 12) наблюдается удовлетворительное соответствие данных. Однако сильно отличаются наклоны кривых в начальной точке (при $P=P_0$), что, скорее всего, обусловлено различием в исходных данных для нормальных условиях. При давлениях более 150 ГПа данные о кривой плавления сапфира отсутствуют. Результаты наших расчетов дают точку пересечения кривой плавления с кривой $T_H(P)$ (см. рис. 13). Это точка пересечения соответствует давлению $P \approx 500$ ГПа и температуре $T \approx 10000$ К, при которых происходит плавление сапфира в УВ, что согласуется с данными работы [33], [36] по давлению. Также из рис. 13 видно, что в области плавления экспериментальные точки зависимости $T_H = T_H(P)$ лежат вблизи рассчитанной кривой плавления (в пределах ошибки измерений), что также свидетельствует о ее достоверности (при образовании за УВ двухфазной области жидкость-кристалл зависимость $T_H = T_H(P)$ следует вдоль кривой плавления $T_m = T_m(P)$).

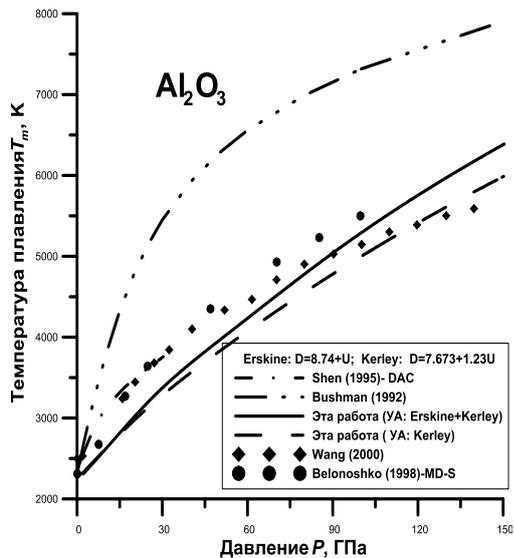


Рисунок 12 - Кривые плавления сапфира при невысоких давлениях

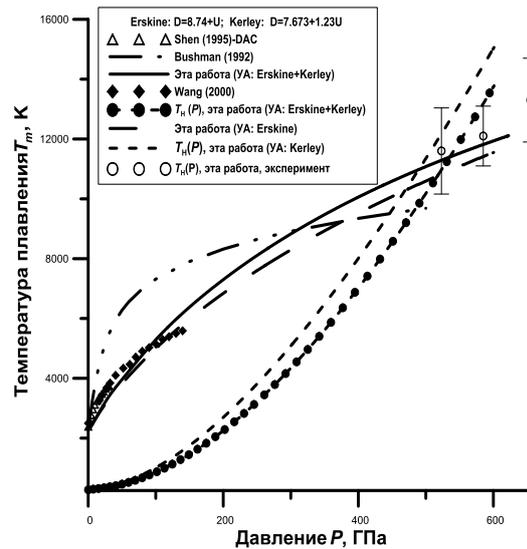


Рисунок 13 - Кривые плавления сапфира в мегабарной области давлений

Электропроводность при высоких давлениях. На рис. 14 представлена зависимость удельного электрического сопротивления сапфира от плотности при однократном ударном сжатии. Для сравнения нанесены экспериментальные данные [38], полученные при помощи легкогазовой пушки до давления 220 ГПа (1), и результат первопринципных расчетов [36] УРС сапфира (2). Экспериментальные точки, полученные в данной работе, представлены двумя наборами данных: (3), для которых плотность была рассчитана по зависимости [14], и (4) (см. также таблицу 2), для которых

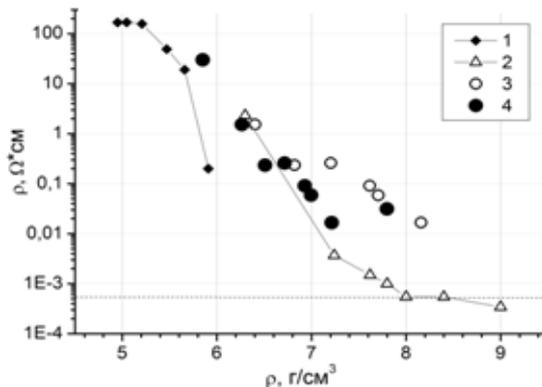


Рисунок 14 - Зависимость удельной электропроводности сапфира от плотности

использовалась $D-U$ зависимость [14], корректно работающая в данном диапазоне давлений. В [36] плотность получалась непосредственно в расчете. Тем не менее, эти данные приводятся как есть, хотя УА [36] и $D-U$ (18) из [35], по которой обрабатывались наши точки, несколько отличаются.

Таблица 2 - Удельное сопротивление сапфира на УА

D, км/с	ρ , г/см ³	ρ , Ом·см
12.53	5.851	30.0
13.72	6.264	1.53
14.51	6.511	0.235
15.27	6.716	0.259
16.1	6.929	0.091
16.34	6.996	0.059
17.2	7.214	0.0167
19.3	7.798	0.0313

при давлении 550 ГПа электропроводность сапфира не превышает 60 См/см и резко

использовалась аппроксимация УА из [35]. В [35] учитывались данные по ударной сжимаемости [33] при давлении до 1900 ГПа, поэтому они наилучшим образом описывают УА сапфира, и данные (4) в таблице 2 приведены, как наиболее достоверные.

В работе [38] для расчета плотности ударно-сжатого образца

Видно, что экстраполяция зависимости [14] до давлений 500 – 700 ГПа дает неудовлетворительный результат: разница по плотности по сравнению с пересчитанными по [35] точками достигает 1 г/см³; разница по давлению – около 100 ГПа. Экспериментальные точки находятся в согласии с расчетом [36], за исключением последнего эксперимента с давлением 718 ГПа ($\rho = 7,798$ г/см³).

Таким образом, в результате проведенных экспериментов показано, что

падает с уменьшением давления (при давлении 410 ГПа проводимость уже не превышает 5 См/см). Это дает возможность применять сапфир как изоляционный материал при измерении электрических свойств ряда ударно сжатых веществ при давлениях мегабарного уровня.

Заключение

1. Разработан набор взрывных генераторов с двойным маховским отражением, позволяющий проводить динамические эксперименты в широком диапазоне изменения давлений (от 2,5 Мбар до 17 Мбар). Показана работоспособность и высокая стабильность получаемых параметров для полностью цилиндрических конструкций маховских генераторов высокого давления с многоточечным распределителем детонации.

2. Рассмотрены методы измерения характеристик (ударной сжимаемости, пирометрической температуры и электрической проводимости) вещества ударно-сжатого в маховских кумулятивных генераторах.

3. Предложен новый феноменологический подход к построению УРС в области сжатия и расчету кривых плавления кристаллических тел при высоких давлениях и умеренных температурах, при котором в качестве основных экспериментальных данных используются УА, определяемые в динамических экспериментах, и теплофизические характеристики вещества при нормальных условиях.

4. Посредством сравнения с имеющимися расчетными и экспериментальными данными для кривых плавления серебра, золота и меди в мегабарной области изменения давлений показана применимость предложенного подхода к построению УРС.

5. В результате систематических экспериментов с использованием маховских генераторов уточнена УА сапфира в ранее не исследованном диапазоне изменения давлений. С учетом этих уточнений проведены расчеты кривой плавления сапфира в области давлений, где данные практически отсутствуют ($P > 150$ ГПа). Получено, что в этой области рассчитанные кривые плавления и УА дают точку пересечения, соответствующую известным параметрам плавления сапфира в УВ. В широком диапазоне давлений измерена яркостная температура фронта УВ в сапфире. Показано, что на кривой Гюгио $T_H = T_H(P)$ излом соответствует расчетным и экспериментальным данным о начале плавления сапфира при ударном сжатии.

6. Впервые с применением маховских кумулятивных генераторов выполнены измерения электропроводящих свойств ударно-сжатого сапфира. Давления, достигнутые ранее, превышены более чем в три раза. Наблюдается согласие с результатами первопринципных вычислений методами квантовой молекулярной динамики.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (№ 19-08-00606-а) и РНФ (соглашение № 21-72-20023).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Фортов, В.Е. Экстремальные состояния вещества / В.Е. Фортов – М: ФИЗМАТЛИТ, 2009. - 304 с.
2. Велихов Е.П., Путвинский С.В. Термоядерная энергетика. Статус и роль в долгосрочной перспективе // [электронный ресурс] – Режим доступа. – URL: // <http://scorcher.ru/art/science/termo/1.php>.
3. Асиновский, Э.И. Взрывные генераторы мощных импульсов электрического тока / под ред. В.Е. Фортова / Э.И. Асиновский., Е.Ф. Лебедев, А.А. Леонтьев, В.Б. Минцев, В.Е. Фортов и др. – М.; Наука, 2002. – 399 с.
4. Физика ядерного взрыва. Монография: в 5 томах Т. 1: Развитие взрыва. / А.В. Анисимов, Н.В. Балюк, В.В. Гонтарь и др. ; под ред. В.Е. Фортова, В.М. Лоборев и др. – М.: Физматлит, 2014. – 829 с.
5. Бакулин, В.Н. Комплексное действие излучений и частиц на тонкостенные конструкции с гетерогенными покрытиями / В.Н. Бакулин, А.В. Острик – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2015. – 288с.

6. Бурцев В.А. Электрический взрыв проводников и его применение / Бурцев В.А., Калинин Н.В., Лучинский А.В.— М: Энергоиздат, 1990. — 217с.
7. Л.В. Альтшулер, Р.Ф. Трунин, В.Д. Урлин, В.Е. Фортов, А.И. Фунтиков Развитие в России динамических методов исследований высоких давлений //УФН. 1999. Т. 169. № 3. С. 323-344.
8. Ph. de Beaumont and L. J. Leygonie. Proc. Fifth Intern. Symposium on Detonation, Pasadena, CA, 1970, ACR-184 Office of Naval Research, Arlington, VA, p.547.
9. B. Glushak, A. Zharkov, et al. 1989 ZETP 96, 1301.
10. H. Derentowicz, J.App.Mech.Tech.Phys1989, v 30, Iss 1 21.
11. Zharkov, B. Kryukov, in: Physics of extreme states of matter, ed. V. Fortov et al., Chernogolovka, IPCP RAS, 2004 2.
12. D. Nikolaev, V. Ternovoi, et al. 2014 J. of Physics Conference Series 500(14):142026.
13. G. Adadurov, A. Dremin, et al. Zh. Prikl. Mech. Tech. Fiz. 1969, 10, No. 2 126.
14. D. Erskine., High pressure hugoniot of sapphire. High-Press. Sci. Techn.-1993, ed. S. C. Schmidt et al., AIP Press, NY, 1994, pp.141-143.
15. Зельдович Я.Б., Райзер Ю.П., Физика ударных волн и высокотемпературных гидродинамических явлений. М., 1966 г., 688 с.
16. Lomonosov I.V. Multi-Phase Equation of State for Aluminum //Laser and Particle Beams. 2007. V. 25. P. 567-584.
17. M.P. Desjarlais, M.D. Knudson, K.R. Cochrane, Extension of the Hugoniot and analytical release model of α -quartz to 0.2–3 ТПа. J. of Applied Physics 122, 035903 (2017).
18. Жарков В.Н. Внутреннее строение Земли и планет. 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Наука, 1983. 415 с.
19. Japel S., Schwager B., Boehler R., Ross M. Melting of Copper and Nickel at High Pressure: the Role of d-electrons //Phys. Rev. Lett. 2005. V. 95. P. 167801.
20. L. Vocadlo, D. Alfe, G.D. Price, M.J. Gillan, Ab initio melting curve of copper by the phase coexistence approach, J. Chem. Phys., 2004, 120, 2872.
21. D. Errandonea, B. Schwager, R. Ditz, C. Gessmann, R. Boehler, and M. Ross Systematics of transition-metal melting //Phys.Rev., 2001, B 63, P. 132104.
22. D. Errandonea Phase behavior of metals at very high P–T conditions: A review of recent experimental studies //J. Phys. Chem. Solids, 2006, Vol. 67, Iss. 9–10. P. 2017-2026.
23. A.B. Belonoshko, L. Burakovsky, S. P. Chen, B. Johansson, A. S. Mikhaylushkin, D. L. Preston, S. I. Simak, and D. C. Swift Molybdenum at High Pressure and Temperature: Melting from Another Solid Phase //Phys. Rev. Lett., 2008, 100. P. 135701.
24. A.C. Lawson Physics of the Lindemann melting rule //Philosophical Magazine, 2009, Vol. 89. P. 1757–1770.
25. L. Burakovsky, D.L. Preston, and R. R. Silbar Analysis of dislocation mechanism for melting of elements: Pressure dependence // J.Appl. Phys., 2000, 88, P. 6294-6301.
26. D. Errandonea Improving the understanding of the melting behaviour of Mo, Ta, and W at extreme pressures //Physica B, 2005, Vol. 357. P. 356–364.
27. S.Arafin, R.N.Singh, A.K.George Melting of metals under pressure //Physica B: Condensed Matter, 2013, Vol. 419. P. 40-44.
28. Y. Wang, R. Ahuja, and B. Johansson Melting of iron and other metals at earth's core conditions: A simplified computational approach //Phys. Rev. B, 2001, 65. P. 014104.
29. H.K. Mao, P.M. Bell, J.W. Shaner, and D.J. Steinberg Specific volume measurements of Cu, Mo, Pd, and Ag and calibration of the ruby R1 fluorescence pressure gauge from 0.06 to 1 Mbar //J. Appl. Phys. 1978, 49. P. 3276-3283.
30. J. Akella and G.C. Kennedy Melting of gold, silver, and copper– proposal for a new high-pressure calibration scale //J. Geophys. Res., 1971, Vol. 76, No. 20. P. 4969-4977.
31. Ho Khac Hieu High pressure melting curves of silver, gold and copper //AIP Advances, 2013, 3, P. 112125.

32. V.D. Urlin Melting at ultra high pressure in a shock wave //JETP, 1966, Vol. 22, No. 2, P. 341-346.
33. D.G. Hicks, P.M. Celliers, G.W. Collins, J.H. Eggert, and S.J. Moon Shock-Induced Transformation of Al_2O_3 and LiF into Semiconducting Liquids //PRL, 2003, Vol 91. P. 035502.
34. N.Ozaki, W.J. Nellis, et al. Dynamic compression of dense oxide ($\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$) from 0.4 to 2.6TPa: Universal Hugoniot of fluid metals. Scientific Reports, 2016, Vol. 6, p. 26000.
35. G.I. Kerley Equation of State and Constitutive Models for Numerical Simulations of Dust Impacts on the Solar Probe //Report on contract 949182, Johns Hopkins University Applied Physics Laboratory, Laurel, MD, 2009.
36. H. Liu, J.S. Tse, W.J. Nellis The electrical conductivity of Al_2O_3 under shock-compression //Scientific Reports, 2015, 5 (1): 12823.
37. J.E. Miller High-Pressure Equation-of-State Studies Using Laser-Driven Decaying Shocks, 48th APS Meeting, 2006. Presentation available at <http://www.lle.rochester.edu/pub/conferences/APS06/MillerAPS06.pdf>.
38. Weir S.T., Mitchell A.C., Nellis W.J. Electrical resistivity of single-crystal Al_2O_3 shock compressed in the pressure range 91-220 GPa (0.91–2.20 Mbar) J. Appl. Phys. 1996. Vol. 80. No 3. P. 1522-1525.

Глава 16 КИНЕТИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНОК ФЕРРИТА ВИСМУТА ЗАМЕЩЕННОГО 3d - ЭЛЕМЕНТАМИ

Романова О.Б.¹, Аплеснин С.С.¹, Живулько А.М.²

¹Институт физики им. Л.В. Киренского ФИЦ КНЦ СО РАН,
г. Красноярск, Россия

²ГНПО «Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению»,
г. Минск, Беларусь, alyona_papasevich@mail.ru

Синтезированы многофункциональные полупроводниковые тонкопленочные соединения $\text{BiFe}_{1-x}\text{A}_x\text{O}_3$ (A= Co, Mn; $0.05 \leq x \leq 0.2$) методом вспышки. Проведены исследования морфологии поверхности пленок, а также влияние электронного допирования путем замещения трехвалентного железа ионами кобальта и марганца на структурные, оптические, магнитные и кинетические свойства в интервале температур 77–600 К в магнитных полях до 12 кЭ. В пленках, допированных кобальтом, обнаружено два канала релаксации электронов в спектре импеданса. Найдено отрицательное магнитосопротивление в области аномального поведения намагниченности и максимальное значение магнитоимпеданса в окрестности поверхностного фазового перехода. Фотоиндуцированный диодный эффект обнаружен при замещении железа марганцем $\text{BiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ в ближней инфракрасной и фиолетовой областях спектра в широкой области температур. Определена зависимость диодного эффекта от температуры, длины волны, мощности освещения. Предложена модель сильных флуктуаций кулоновского потенциала, асимметрии квантовых ям в результате наличия электрической поляризации в пленке, а также отличия времен термолизаии носителей тока и рекомбинации электронов и дырок.

Введение

Мультиферроики вызывают интерес как с практической точки зрения использования в спинтронике, сенсорной технике, устройствах хранения и записи информации [1-4], так и с фундаментальной с целью установления механизмов магнитоэлектрической связи. Одним из самых популярных соединений, на основе которого создают новые магнитоэлектрические материалы, является феррит висмута со структурой перовскита. Феррит висмута BiFeO_3 или кратко (BFO) имеет высокие температуры электрического ($T_c=1083$ К) [5] и магнитного ($T_N=673$ К) упорядочения [6] и обнаруживает последовательность фазовых переходов, сопровождающихся магнитоэлектрическими аномалиями [7,8].

Проводимость BFO, определяемая магнитными и сегнетоэлектрическими доменными стенками на несколько порядков выше доменной проводимости [9]. Увеличение проводимости в феррите висмута в области доменной границы обусловлено потенциальным барьером вблизи границы и уменьшением ширины запрещенной зоны на 3%. Проводимость доменной границы можно «переключать» с помощью электрического поля и изменять ее величину более чем на порядок [10].

Магнитная структура BFO – спиновая циклоида, разрушение которой приводит к возникновению слабого ферромагнитного момента и к усилению магнитоэлектрического эффекта [10]. Подавление спиновой циклоиды реализуется в больших магнитных полях [11] в результате замещения 3d – элементами, такими как Fe [12], Mn [13] и т.д., а также при получении тонкопленочных соединений на основе феррита висмута [14, 15]. Намагниченностью пленок BFO можно управлять электрическим полем [16].

Свойства материала в виде тонкой плёнки могут существенно отличаться от свойств того же материала в объемном состоянии [17]. Так в нанотрубках феррита висмута обнаружен низкотемпературный поверхностный фазовый переход при $T=140.3$ К, который сопровождается изменением параметра решетки и плотности заряда на поверхности [18].

Расчеты и экспериментальные исследования, представленные в работе [19-22] показали, что магнитные и электрические свойства BFO могут быть значительно улучшены в результате легирования Co по B-позициям. Обнаруженный МЭ на образцах системы $\text{BiFe}_{0.9}\text{Co}_{0.09}\text{Mn}_{0.01}\text{O}_3$, в шесть раз больше, чем для исходного BFO [23]. Магнитоэлектрический эффект обнаружен в наноструктурированном BFO допированным кобальтом при температурах выше комнатных в области низких частот [24].

Создание мультиферроиков с небольшой щелью в спектре электронных возбуждений, и с большим поглощением электромагнитного излучения в видимом и в ИК диапазоне является перспективным с точки зрения практического применения [25,26]. Согласно работам [27,28] замещение ионов железа ионами марганца с концентрацией $x=0.2$ приводит к уменьшению оптической щели до 1.5 эВ, а ионами кобальта с концентрацией $x=0.1$ до 1.6 эВ. Замещение 3d элементами не только меняет магнитную структуру, но и приводит к дополнительной ферроэлектрической поляризации. Феррит марганца имеет щель в спектре оптических возбуждений 0.46 eV [29]. При напылении пленок возникают кислородные вакансии и флуктуации валентности ионов железа, так щель в спектре электронных возбуждений для окиси железа лежит в интервале 2.05-2.4 eV [30]. В феррите висмута замещенного ионами марганца в идеальной кристаллической структуре существуют флуктуации кулоновского потенциала в интервале (0.5-1) eV в результате стохастического распределения Mn^{3+} по узлам кристаллической решетке. Наличие дефектов в анионной подрешетке вызовет флуктуации валентности ионов железа и приведет к увеличению дисперсии потенциала и энергии переходов электрона из связанного состояния в делокализованное на некотором масштабе. Электрическая поляризация вызовет асимметрию квантовых ям и индуцирует градиент случайного потенциала. В результате при поглощении квантов света неравновесные электроны и дырки оказываются пространственно разделенными, что замедляет их рекомбинацию. В этом случае индуцируется диодный эффект, который можно переключать электрическим полем.

Фотоиндуцируемый диодный эффект в видимом диапазоне широко исследовался при комнатной температуре [31-33]. Предлагалось несколько механизмов, это вакансии по кислороду, которые в электрическом поле перераспределяются с образованием p-n перехода. В монокристаллических пленках возможен асимметричный изгиб зон вблизи поверхности в результате электрической поляризации домена [34,35]. Влияние температуры на индуцируемый диодный эффект не исследовалось. Согласно предложенным моделям при нагревании этот эффект должен исчезать.

Цель данной работы - установить влияние магнитного поля на кинетические свойства тонкопленочных соединений системы $\text{BiFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ синтезированных на основе мультиферроика феррита без изменения кристаллической структуры. А также определить механизм фотоиндуцируемого диодного эффекта в ближней ИК области и температурной стабильности пленок феррита висмута, замещенных марганцем $\text{BiMn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_3$ ($0 < x < 0.15$).

Методики измерений

Пленки $\text{BiFe}_{1-x}\text{A}_x\text{O}_3$ (A= Co, Mn; $0.05 \leq x \leq 0.2$) получены напылением заранее синтезированных твердых растворов на предметные стекла методом вспышки. Подробно методика синтеза тонкопленочных соединений этой системы описана в работе [36]. Изучение фазового состава и кристаллической структуры синтезированных тонкопленочных соединений проведено при комнатной температуре на рентгеновской установке ДРОН-3 с использованием CuK_α – излучения в режиме набора информации «по точкам». Исследование поперечного сечения образцов методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) проводилось на Hitachi HT7700. Исследована и идентифицирована структура ИК спектров пленок, измеренных на ИК Фурье – спектрометре ФСМ 2202. Измерения проводились в оптическом

криостате в интервале температур 77-500К и частот 450-7000 cm^{-1} . Спектр поглощения в оптическом диапазоне измерен на спектрофотометре Cary500Scan при $T=300\text{K}$. Проведены исследования магнитных свойств методом Фарадея в интервале температур 77-600К в магнитных полях до 8.6 кОе. Электрофизические измерения проводились в магнитных полях до 12 кОе в интервале температур 77-400К, частотный диапазон $\omega=0.1-1000$ kHz. Влияние магнитного поля на транспортные характеристики определялись из зависимости электросопротивления от магнитного поля и из вольт-амперных характеристик (ВАХ), измеренных при фиксированных температурах в нулевом магнитном поле и в поле 12 кОе. Удельное электросопротивление и ВАХ измерены на постоянном токе четырехконтактным методом. Влияние света на ВАХ исследовалось при четырех мощностях освещения для красного лазера до 0.6 W/cm^2 , для голубого до 0.08 W/cm^2 . Измерение холловского напряжения проводилось в интервале температур 100-400К в магнитном поле 12 кОе. При измерении были учтены вклады паразитных эдс, возникающих вследствие побочных гальваномагнитных и термомагнитных эффектов, а также асимметричность контактов (измерение в нулевом магнитном поле). Наличие электрической поляризации в образцах системы $\text{BiMn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_3$ определили на двух частотах. Два контакта нанесены на поверхность пленки и общий контакт на подложке. Подается электрическое напряжение на контакты на подложке и на пленке и измеряется ток с контактов пленка-подложка.

Электрофизические свойства поликристаллических пленок $\text{BiFe}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_3$

Структурные, оптические и магнитные свойства

Данные рентгеноструктурного анализа (РСА) порошка состава $\text{BiFe}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_3$ представлены на рис. 1. На рентгенограмме кроме дифракционных рефлексов синтезируемого соединения присутствуют рефлексы, которые можно отнести к рефлексам основной первичной фазы BiFeO_3 с ромбоэдрической структурой [6].

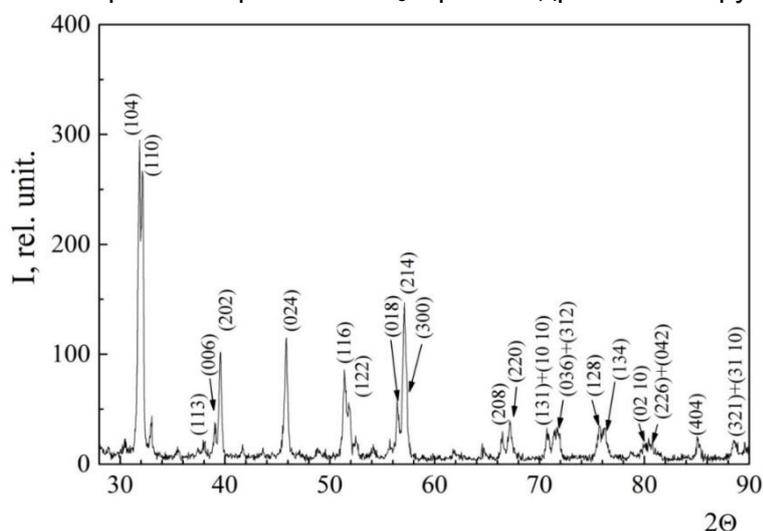


Рисунок 1 - Результаты рентгеноструктурного анализа системы $\text{BiFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ с ($X=0.05$) при 300К

На основании анализа микрофотографий высокого разрешения и картин электронной дифракции, представленных на рис.2 а и б, можно сделать вывод, что структура синтезированных пленок $\text{BiFe}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_3$ является нанокристаллической. Исследования поперечного сечения образцов методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) показали, что толщина их составила $d \sim 330\text{nm}$.

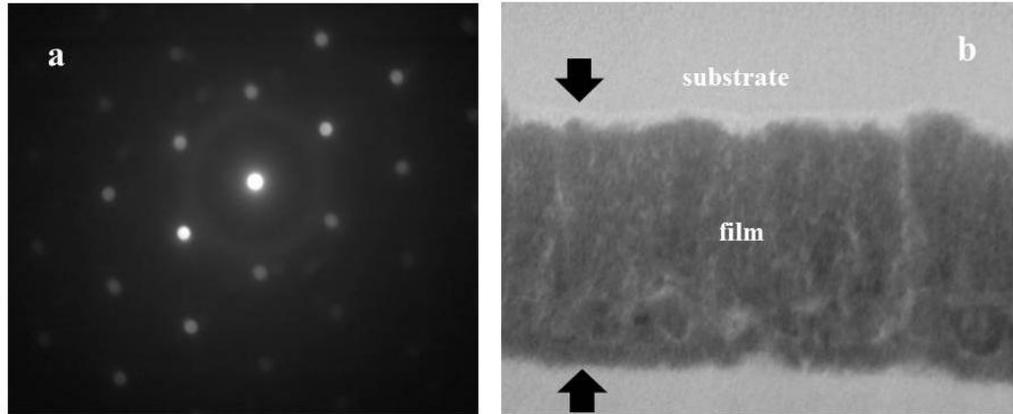


Рисунок 2 - Картина дифракции электронов тонкой пленки $\text{BiFe}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_3$ (a) и микрофотография поперечного сечения этой же пленки (b)

Методом ИК спектроскопии можно установить присутствие дефектов в кристаллической решетке, наличие кристаллических фаз различной симметрией и получить информацию об электронной структуре. На рис.3 представлены ИК спектры поликристаллических пленок системы $\text{BiFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$.

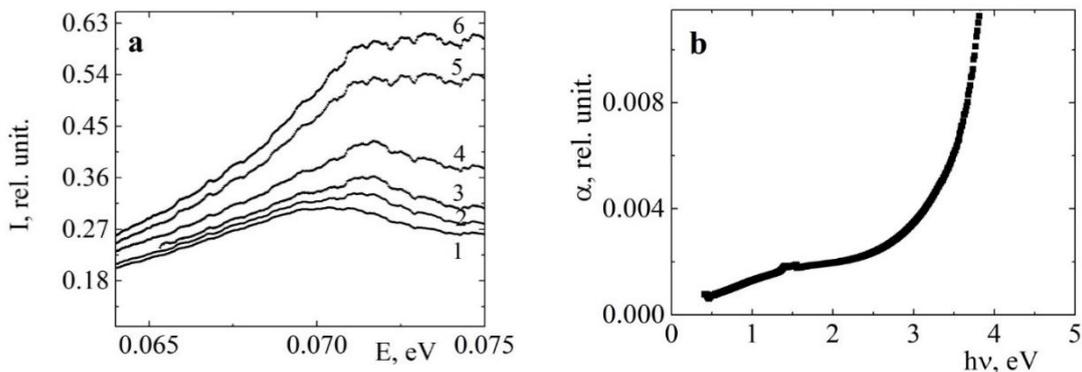


Рисунок 3 - ИК спектры (a) измеренные при $T=80\text{K}(1)$; $160\text{K}(2)$; $240\text{K}(3)$; $320\text{K}(4)$; $440\text{K}(5)$; $480\text{K}(6)$. Оптические спектры поглощения (b) измеренные при $T=300\text{K}$ для пленки $\text{BiFe}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_3$

В результате катионного замещения железа кобальтом в спектрах поглощения, наблюдается максимум вблизи энергии 0.072 eV, который исчезает при температурах выше 320K (рис. 3a). Этот пик связывается с низкоэнергетическим электронным переходом из локализованных состояний на край уровня подвижности. Уменьшение интенсивности с увеличением температуры можно связать с истощением примесного уровня (с делокализацией электронов). Ширина запрещенной зоны (E_g) образца $\text{BiFe}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_3$ определена из оптических спектров поглощения (рис.3b) и близко к значению 2.8 eV. Следует отметить, что замещение кобальтом в отличие замещения марганцем ($E_g=2.4$ eV) приводит к увеличению энергии щели [37].

Температура магнитного фазового перехода $T_C = 560$ K определена из температурной зависимости намагниченности пленки $\text{BiFe}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_3$, измеренной в магнитном поле 8.6 kOe (рис.4).

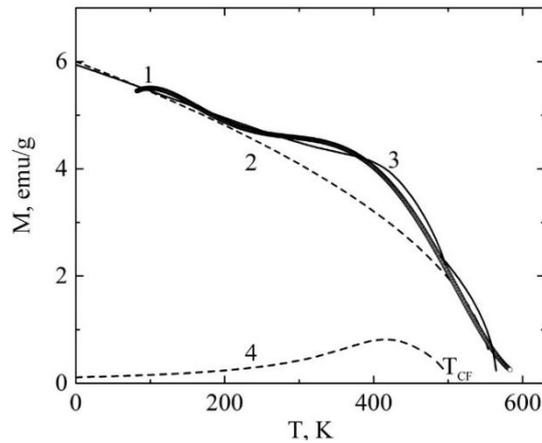


Рисунок 4 - Температурные зависимости намагниченности тонкопленочных соединений $\text{BiFe}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_3$ в магнитном поле $H=8.6$ кОе (кривая 1). Температурная зависимость намагниченности в приближении молекулярного поля (кривая 2) и результирующая намагниченность описываемая уравнением (2) (кривая 3). Намагниченность кластера от температуры в виде степенной функции (кривая 4)

На $\sigma(T)$ можно выделить две области температур в окрестности 140 К и 400 К, где намагниченность имеет аномальное поведение. Изменение намагниченности в низкотемпературной области вызвано поверхностным фазовым переходом, обнаруженным в исходном ВФО [18]. Температурная зависимость намагниченности качественно описывается в приближении молекулярного поля $M = M_0 (1-T/T_c)^{1/2}$ (рис. 4 кривая 2). В области температур 250-500К экспериментальные данные $\sigma(T)$ превышают теоретические значения в результате образования неоднородных магнитных состояний. Аномальное поведение намагниченности в этой области температур можно описать в модели суперпарамагнитных кластеров со случайным распределением полей анизотропии [38]. В пленках ВФО, в которых наблюдается ромбоэдрическая симметрия, магнитная анизотропия является степенной функцией намагниченности. Ниже комнатной температуры магнитные моменты замораживаются и при нагревании стремятся выстроиться по направлению внешнего магнитного поля.

В модели суперпарамагнетика с полем анизотропии H_A во внешнем магнитном поле H оценим вклад намагниченности, образованной неоднородными состояниями. Энергию суперпарамагнитного кластера представим в виде $W = M_F H \cos\theta + M_F H_A \cos(\gamma - \theta)$, где угол θ - указывает направление магнитного момента относительно приложенного внешнего магнитного поля, γ - угол между направлениями приложенного магнитного поля и поля анизотропии. Направление магнитного момента определяется $\tan\theta = H_A \sin\gamma / (H + H_A \cos\gamma)$. Продольная магнитная восприимчивость при $\gamma=\pi/2$ имеет вид:

$$X^Z = M_F \cos(\theta) = M_F / \left(H \sqrt{1 + (H_A/H)^2} \right) \quad (1)$$

Намагниченность кластера от температуры представим в виде степенной функцией $M_F = m_{0F} (1-T/T_{cF})^{1/2}$, где T_{cF} - критическая температура кластера. Поле анизотропии также имеет степенной вид от температуры $H_A = K(1-T/T_{cF})^n$. Экспериментальные данные хорошо описываются с показателем степени $n=2$. Результирующая намагниченность состоит из однородной части $M = m_0 (1-T/T_c)^{1/2}$ и неоднородной:

$$M_{res} = m_0 \sqrt{1 - T/T_c} + m_{0F} \sqrt{1 - T/T_{cF}} / \sqrt{1 + (K(1 - T/T_{cF})^2 / H)^2} \quad (2)$$

Экспериментальные данные удовлетворительно описываются функцией (2) с критической $T_{cF} = 480$ К (кривая 4 из рис.4). Замещение железа кобальтом сдвигает магнитный фазовый переход по температуре ниже температуры магнитного фазового перехода BiFeO_3 .

Импеданс, электросопротивление и эффект Холла

Согласно данным магнитных измерений замещение железа кобальтом формирует магнитно неоднородные состояния в тонкопленочном соединении

$\text{BiFe}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_3$. Существование этих состояний также можно установить методом импедансной спектроскопии. Для пленок феррита висмута $\text{BiFe}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_3$ проведены измерения реальной (активное сопротивление R) и мнимой (реактивное сопротивление X) частей импеданса, определен полный импеданс (Z). Установлено, что с ростом температуры значения R и Z уменьшаются, а также изменяются их частотные зависимости, представленные на рис. 5а и б.

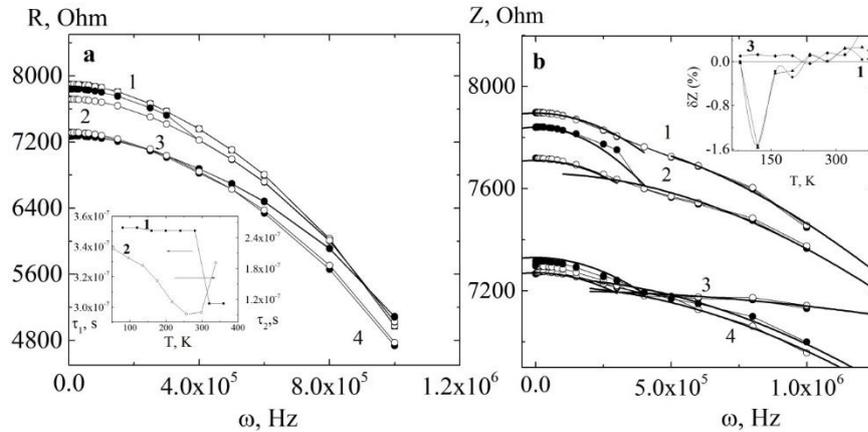


Рисунок 5 - Частотные зависимости активного сопротивления (а) и импеданса (б) пленок $\text{BiFe}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_3$ измеренных в нулевом магнитном поле и в поле 12 кОе при $T=80\text{K}$ (1), 120K (2), 280K (3), 360K (4). Подгоночные функции уравнение (3) (сплошная линия). Вставка к 5а: температурная зависимость времен релаксации τ_1 (1) и τ_2 (2). Вставка к 5б: температурная зависимость относительного изменения импеданса $\delta(Z) = \frac{Z(H=12\text{kOe}) - Z(H=0)}{Z(H=0)} 100\%$ измеренного на частотах 10^2 Hz (1), 10^4 Hz (2), 10^6 Hz (3).

Относительное изменение импеданса в магнитном поле определено по формуле $\delta(Z) = \frac{Z(H) - Z(0)}{Z(0)} \cdot 100\%$ (вставка к рис.5б). Максимальное значение -1.5 % обнаружено в области поверхностного фазового перехода в низкочастотной области. С ростом температуры и частоты магнитоимпеданс меняет знак на положительный и при высоких частотах стремится к нулю. Частотная зависимость импеданса описывается функцией с двумя временами релаксации в области частот $\omega > 5 \cdot 10^5$ Hz и $\omega < 5 \cdot 10^5$ Hz (рис. 5б):

$$Z(\omega) = \frac{A_1}{1 + (\omega\tau_1)^2} + \frac{A_2}{1 + (\omega\tau_2)^2} \quad (3)$$

где параметры $A_{1,2}$ остаются постоянным и не зависят от температуры, $\tau_{1,2}$ - времена релаксации. На вставке к рис. 5 а представлены времена релаксации, которые уменьшается с ростом температуры и достигают минимального значения в области образования неоднородных магнитных состояний. Релаксация электронов проводимости связана с переходом энергии в спиновую подсистему.

Состояние магнитной неоднородности обнаруживается и в температурной зависимости сопротивления (ρ), измеренного на постоянном токе. В интервале температур 260К-400К наблюдается уменьшение ρ (рис.6а), которое вызвано делокализацией носителей тока с примесных состояний, определенных из ИК спектров. Увеличение сопротивления при $T=400\text{K}$ связано с рассеиванием носителей тока на спиновых флуктуациях в окрестности магнитного фазового перехода, что подтверждается линейной зависимостью сопротивления от квадрата намагниченности (вставка к рис. 6а). Экспериментальные данные по сопротивлению хорошо согласуются с теоретическими расчетами, проведенными в приближении динамического молекулярного поля (DMF) [39]. Согласно этой модели сопротивление зависит от намагниченности по закону из [40]:

$$\frac{\rho(M)}{\rho(M=400\text{K})} = 1 - CM^2 \quad (4)$$

где C - числовая константа, не зависящая от температуры и магнитного поля. Таким образом, функциональная зависимость $\rho(T, H)$ возникает через

намагниченность $M=M(T,H)$. Это означает, что электросопротивление целиком обусловлено рассеянием носителей на флуктуациях магнитного порядка. В пределе слабой связи $J_H \ll W$ (в борновском приближении) $C=1$, однако в случае сильной связи $J_H \gg W$ и как следует из расчетов DMF, $C>1$. В системе $\text{BiFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ с концентрацией замещения $x=0.05$ значение $C=0.4$ и реализуется случай слабой связи.

Поведение температурной зависимости импеданса, измеренного на переменном токе, качественно отличается от поведения сопротивления измеренного на постоянном токе (рис. 6b). С ростом температуры значения Z уменьшаются и зависят от частоты. На $Z(T)$ обнаружены две аномалии. В области температур 156-175K наблюдается рост импеданса, и температура минимума не зависит от частоты, что характерно для структурных фазовых переходов. Вторая аномалия, в виде ступеньки, составляет 0.5% и проявляется при $T=360\text{K}$.

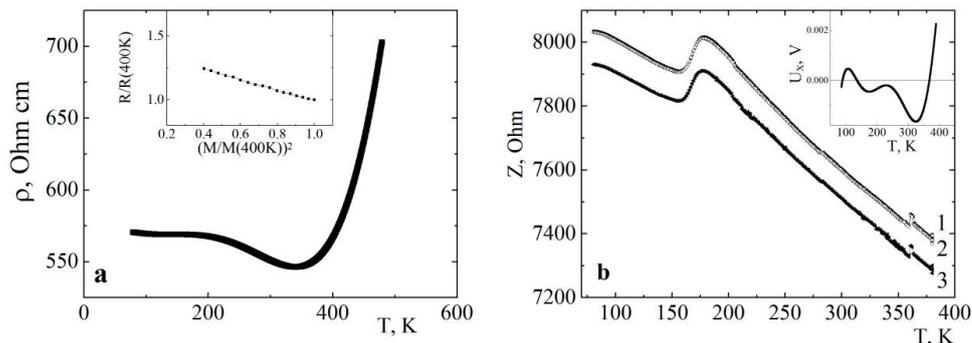


Рисунок 6 - Температурная зависимость удельного электросопротивления (а) измеренного при $H=0$ кОе и импеданса (b) на частоте $\omega = 1$ kHz (1); 50 kHz(2); 300 kHz(3) для пленочных образцов $\text{BiFe}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_3$. Вставка к рис. 6а – зависимость сопротивления от намагниченности. Вставка к рис. 6б – температурная зависимость холловского напряжения для этого же образца

Влияние магнитного поля на транспортные характеристики определялось из ВАХ измеренных в нулевом и магнитном поле 12 кОе при фиксированных температурах 300K, 340K и 380K (рис.7а). ВАХ имеют линейный характер и слабо зависят от величины приложенного магнитного поля. Об этом свидетельствует величина магнитосопротивления (δ_H), определенная по формуле $\delta_H = \frac{R(H)-R(0)}{R(0)}$, где $R(H)$ – удельное электросопротивление в магнитном поле, а $R(0)$ - без поля (вставка к рис.7а).

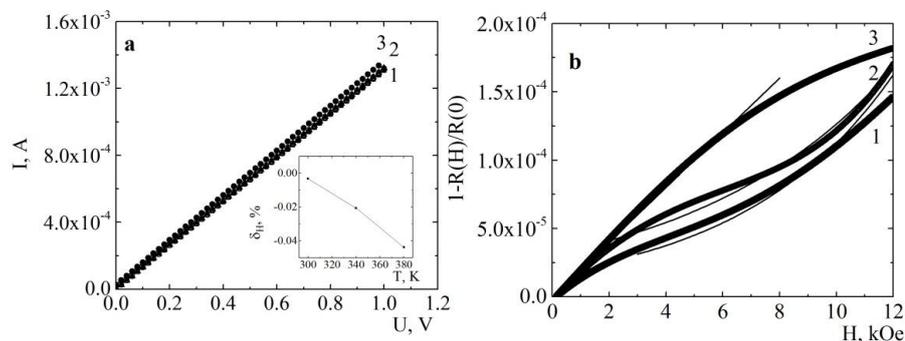


Рисунок 7 - Вольт-амперные характеристики (а) измеренные в нулевом и магнитном поле 12 кОе для пленок системы $\text{BiFe}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_3$ при $T=300\text{K}$ (1), 340K (2), 380K(3). Полевые зависимости нормированного сопротивления (b) измеренного при $T= 300\text{K}$ (1), 320K (2) и 360K (3). Вставка к рис. 7а – температурная зависимость магнитосопротивления

$$\delta_H = \frac{R(H=12\text{kOe})-R(H=0)}{R(H=0)} 100\%. \text{ Подгоночная функция описывается уравнением (5)}$$

Отрицательное магнитосопротивление существует в области магнитно неоднородных состояний и с ростом температуры его величина увеличивается, достигая значения (-0.04%) при $T=380$ К. Полевые зависимости $R(H)$ подтверждают уменьшение сопротивления в магнитном поле (рис. 7b).

Для объяснения полученных экспериментальных результатов была использована модель суперпарамагнитных кластеров со случайной ориентацией оси анизотропии и орбитальных моментов. Значительный вклад в изменение сопротивления от приложенного поля будет давать перескоковый механизм между кластерами. Предложенная модель включает перескоки по решетке с матричными элементами, зависящими от взаимной ориентации спинов на узлах. Вероятность перескока увеличивается, если магнитные моменты ориентированы параллельно и уменьшается при других направлениях намагниченности. Полевая зависимость нормированного сопротивления описывается функцией:

$$(R(H) - R(0)) / R(0) = \exp(-BH\xi / k_B T) - 1 \quad (5)$$

где B – определяется комбинацией энергий кулоновского взаимодействия электронов в примесной области, H - внешнее магнитное поле, ξ - радиус локализации электронов.

Доминирующий вклад электронов или дырок в магнитотранспортные свойства определим из измерений холловского напряжения в магнитном поле 12 кОе. На вставке к рис. 6b представлена температурная зависимость холловского напряжения (U_x) для $\text{BiFe}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_3$. С ростом температуры обнаружены две области температур, где холловское напряжение меняет знак. Первая область ($100 < T < 140$ К) коррелирует с данными структурных свойств и соответствует низкотемпературному поверхностному фазовому переходу. При нагревании холловское напряжение проходит через минимум при 320К и меняет знак с отрицательного на положительный при $T=360$ К, что свидетельствует о смене типа носителей тока с электронного на дырочный. Возможно, что смена знака носителей приводит к локальной компенсации ионизированных примесей и к скачку импеданса (рис. 6b).

Фотоиндуцированный диодный эффект в ИК области в пленках феррита висмута, замещенного марганцем

Анализ данных рентгеноструктурного анализа тонкопленочных соединений $\text{BiMn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_3$ допированных марганцем позволил установить присутствие двух фаз: ромбоэдрическая с пространственной группой $R3c$ (161) и моноклинной. Параметры элементарной ячейки ромбоэдрической структуры: $a=0.557$ нм и $c=1.371$ нм для $x=0.05$ и $a=0.558$ нм и $c=1.387$ нм для $x=0.15$. Вторая фаза связана с искаженной структурой перовскита, имеющей моноклинную симметрию пространственной группы $C2$ (5) BiMnO_3 . Доля примесной фазы моноклинной симметрии по отношению к основной ромбоэдрической фазе увеличивается с ростом концентрации марганца для $X=0.05$ на 15-19%, а для $X=0.15$ соотношение этих фаз составляет 20-25%. Замещение ионов Fe^{3+} марганцем, имеющим больший ионный радиус (0.91) по сравнению с ионным радиусом железа (0.80), приводит к структурному переходу в $\text{BiMn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_3$.

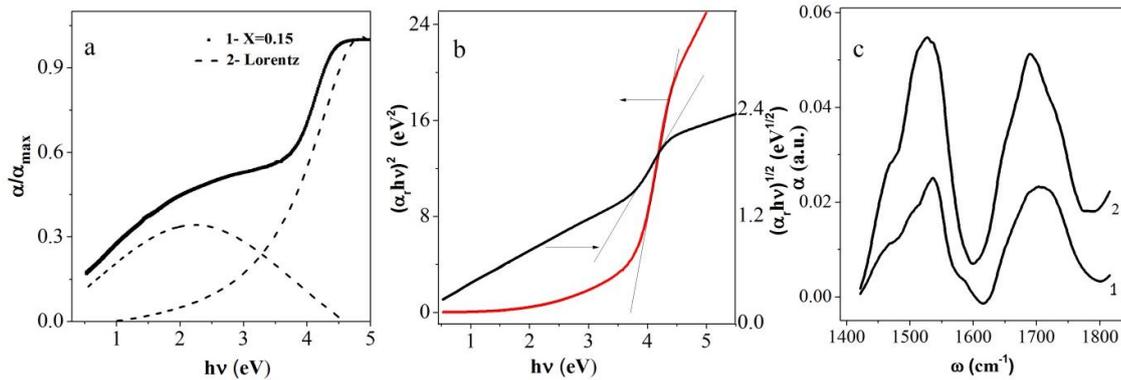


Рисунок 8 - а. -оптическое поглощение для $X = 0,15$ (1) и функции Лоренца (7); б - коэффициент поглощения $\alpha = \alpha / \alpha (hv = 5 \text{ эВ})$ для $X = 0,05$ в зависимости от энергии фотона. с. - ИК-поглощение при $X = 0,05$ (1), $0,15$ (2) в зависимости от частоты.

Методом ИК спектроскопии можно установить наличие дефектов в кристаллической решетке, а также присутствие кристаллических фаз различной симметрией. Для $\text{BiMn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_3$ с $x=0,15$ в ближней ИК области найдено дополнительное поглощение, которое можно разложить на две функции Лоренца с центром $E_1=2,1 \text{ eV}$ и $E_2=4,8 \text{ eV}$ (рис. 8а). Поглощение с центром E_1 связано с переходом электронов из примесной подзоны в зону проводимости, граница которой начинается с 3 эВ. Для состава с $x=0,05$ можно выделить одну зону поглощения (рис. 8б) с двумя границами для неупорядоченных полупроводников, обусловленную уровнем Ферми для электронов (F^e) и дырок (F^h) и классическим уровнем протекания электронов (E_c^e) и дырок (E_c^h) (рис. 9). Для оценки величин ($F^e - F^h$) и ширины запрещенной зоны $E_g = (E_p^e - E_p^h)$, определяемой как разность порогов локализации электронов и дырок, используем соотношение из работы:

$$\alpha = \frac{A(h\nu - E_g)^n}{h\nu} \quad (6)$$

где A это параметр a , $h\nu$ - энергия фотона, E_g - энергия оптической запрещенной зоны, α - коэффициент поглощения, n - число, равное 1 для полупроводников с прямой запрещенной зоной, и 4 для полупроводников с непрямой запрещенной зоной.

Ширину запрещенной зоны пленок $\text{BiMn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_3$ можно оценить по касательным линиям на графике (рис.8б). Непрямая запрещенная зона $\Delta E_F = F^e - F^h = 2,4 \text{ eV}$ и разность энергий между порогами протекания электронов и дырок ($E_p^e - E_p^h$) = 3,7 eV.

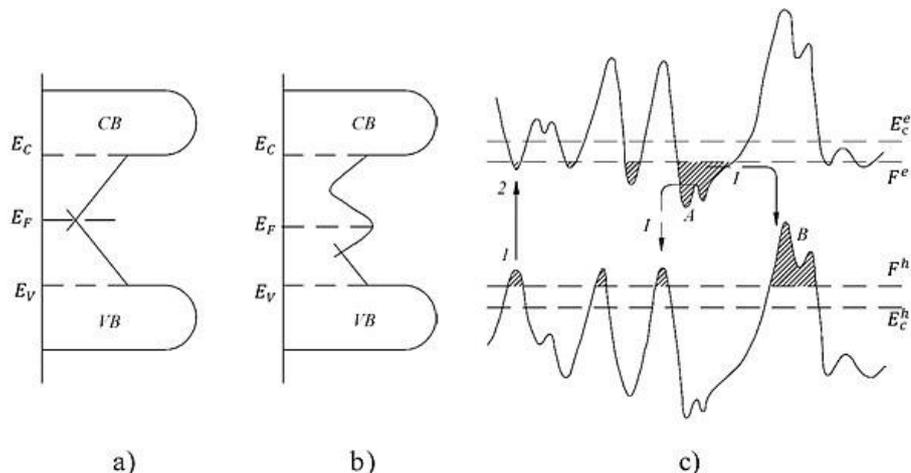


Рисунок 9 - Плотность электронных состояний для $X = 0,05$ (а), $0,15$ (б). Пространственные флуктуации потенциала, уровни Ферми для электронов F^e и дырок F^h , край подвижности электронов и дырок $E_{v,c}$ (с)

В дальней ИК области ниже 2000 см^{-1} интенсивность поглощения резко падает и наблюдаются два максимума на частотах $\omega_1=1535\text{ см}^{-1}$ и 1705 см^{-1} для $x=0.05$ (рис. 8с). С ростом концентрации пики смещаются на $(4-10)\text{ см}^{-1}$ к низким частотам и интенсивность возрастает в два раза. Согласно LDA расчетам [27] уровни энергий кислородных вакансий в кристаллической структуре BiFeO_3 порядка 0.1 eV . Возможно образование дырочных центров по кислороду O^- и кислородных вакансий $\text{V}(\text{O}_2)^+$ типа F^+ - центра. Понижение симметрии кристаллической структуры приведет к росту кристаллического поля и к сдвигу уровней энергии дефектных состояний. Поглощение на частотах $\omega_{1,2}$ связано с переходом электронов с катионов на кислородную вакансию V_O с расщеплением энергии $\Delta E=170\text{ см}^{-1}=0.022\text{ eV}$.

Высокое содержание марганца в BFO (15-20%) уменьшает ширину запрещенной зоны наночастиц феррита висмута до $1,58\text{ эВ}$ [26, 27]. В пленке $\text{BiMn}_{0.05}\text{Fe}_{0.95}\text{O}_3$ поглощение электромагнитного излучения линейно растет в интервале энергий (1-3) эВ. Это связано с сильными пространственными флуктуациями напряженности электрического поля в пленке. Случайное электрическое поле возникает вблизи заряженных структурных дефектов или ферроэлектрических областей с нарушением локальной электронейтральности. Спектр локализованных состояний в такой системе является сплошным.

Потолок валентной зоны и дно зоны проводимости могут пересекать уровень Ферми. В этих областях возможны оптические переходы между зонами тяжелых и легких дырок. Поглощение такого типа не имеет порога и является медленно меняющейся функцией частоты. Между плотностью электронных состояний и коэффициентом поглощения света имеется корреляция. Если флуктуации электрического поля $\langle E^2 \rangle$ превышают энергию запрещенной зоны и удовлетворяют условию:

$$\sqrt{\frac{\hbar^2 e^2 \langle E^2 \rangle}{36 m_r}} > E_g, \tag{7}$$

где e - заряд электрона, m_r - приведенная эффективная масса электрона и дырки, то коэффициент поглощения есть линейная функция частоты $\alpha \approx \omega$. Соотношение (7) выполняется при условии, что ферроэлектрический домен имеет поляризацию $P \approx 10^{-6}\text{ C/cm}^2$ и эффективную массу $m_r = (5-1)m_e$.

Из спектров поглощения можно предложить электронную плотность состояний. От границ зоны проводимости и валентной зоны отходят хвосты плотности состояний, обусловленные случайным полем. Для состава с $x=0.05$ хвосты, отходящие от краев зон, перекрываются (рис. 9а), а для $x=0.15$ образуется максимум в окрестности химпотенциала (рис. 9б). Хвосты валентной зоны и зоны проводимости образуют состояния донорного и акцепторного типа. Наличие положительно и отрицательно заряженных центров приводит к случайному кулоновскому полю. В полупроводнике со случайным полем возникает плавное искривление зон (рис. 9с). В пленке появляются области, в которых электронный и дырочный газ вырожден. Электронные капли существуют в сильно легированных полупроводниках .

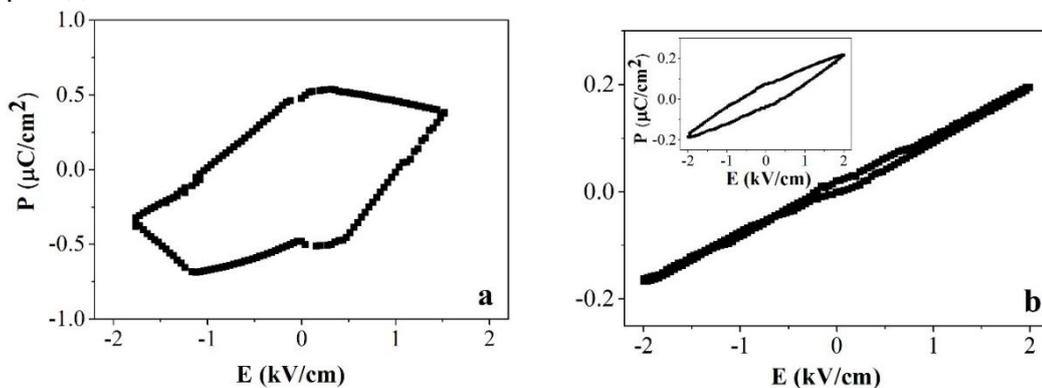


Рисунок 10 - Поляризация $\text{BiMn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_3$ для $X=0.05$ (а), $X=0.15$ (б) при $T=80\text{K}$ в зависимости от электрического поля. Вставка: $P(E)$ для $X=0.15 / T=380\text{K}$

Поляризация определялась интегрированием пиротока по времени $P = \int j dt$. На рис.10 представлена зависимость поляризации от электрического поля для двух составов на частоте переменного напряжения $\omega = 10$ мГц. Пленка $\text{BiMn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_3$ с $x = 0.05$ имеет гистерезис в зависимости $P(E)$ (рис. 10а). Ширина гистерезиса $\Delta P = 0.9$ $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ и остаточная поляризация от температуры не зависят до $T = 280$ К. Выше 300 К возникают токи утечки при обработке поляризации на интервале времени (0-100) с.

Предполагаем, что гистерезис обусловлен двумя факторами: доменной структурой ферроэлектриков и локализацией электронов и дырок в потенциальных ямах с образованием локальной поляризации. Электроны нейтрализуют положительный заряд на поверхности домена и приводят к изгибу зоны вниз. С другой стороны, положительно заряженные дырки вблизи отрицательного заряда домена индуцируют изгиб зоны вверх. Формируется металл-полупроводниковый сегнетоэлектрический контакт типа Шоттки с характеристики выпрямительного диода. Внутреннее поле вблизи контакта типа Шоттки направлено от положительного к отрицательно связанному заряду и меняет свое направление при изменении поляризации. Сегнетоэлектрические связанные заряды полностью не компенсируются зарядами электродов из-за межфазного эффекта. При температурах выше 340 К гистерезис смещается вдоль оси поляризации за счет токов утечки.

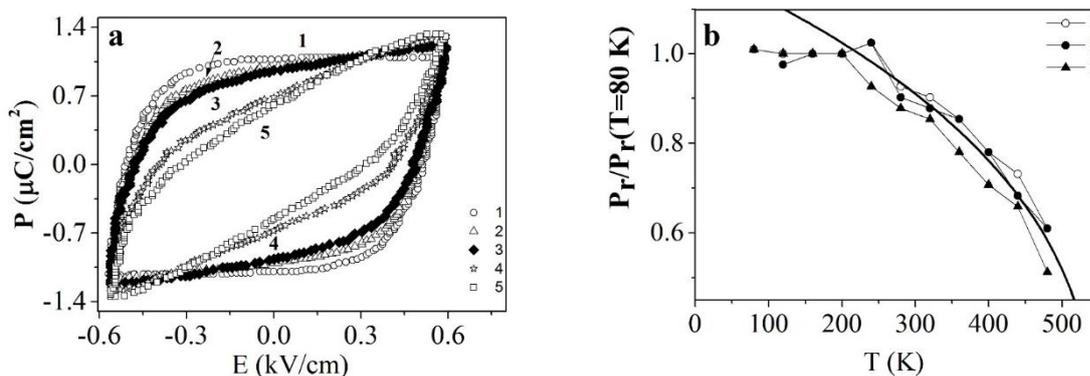


Рисунок 11 - (а) Гистерезис электрической поляризации на частоте $\omega = 100$ Гц для $X = 0,05$ без света (2, 4), при освещении $\lambda = 405$ нм (1), $\lambda = 830$ нм (3, 5) при $T = 120$ К (1), $T = 320$ К (2, 3), $T = 480$ К (4,5). (б) Остаточная поляризация при температуре без света (1), при освещении с $\lambda = 405$ нм (2), $\lambda = 830$ нм (3).

Для состава с $x = 0.15$ гистерезис отсутствует ниже 300 К, диэлектрическая восприимчивость от температуры не зависит. Выше 300 К начинает формироваться гистерезис и смещаться по оси поляризации (рис. 10b) в результате токов утечки. Поляризация на частоте $\omega = 100$ Hz для $x = 0.05$ обнаруживает гистерезис (рис. 11а) с остаточной поляризацией $P_r = 1.1$ $\mu\text{C}/\text{cm}^2$. Ширина гистерезиса уменьшается при нагревании и при освещении пленки в ИК диапазоне выше 250 К. Температурная зависимость $P_r/P_r(T=80\text{K}) = A(1-T/T_c)^{0.35}$ удовлетворительно описывается степенной зависимостью. Этот процесс связан с уменьшением электронного вклада в поляризацию в результате делокализации электронов (дырок) в потенциальных ямах. Освещение пленок приводит к росту носителей тока на границе подвижности и к их частичной рекомбинации. Электрическая поляризация взаимосвязана с проводимостью пленок.

Диодную характеристику фототока определим из вольт-амперных характеристик, измеренных при освещении на двух длинах волн $\lambda = 405$ нм и 830 нм при фиксированных температурах (рис. 12).

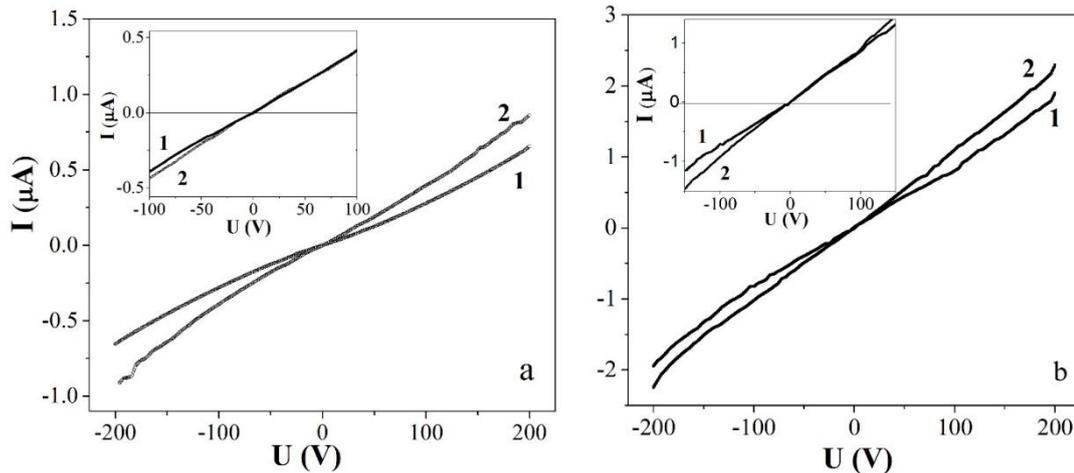


Рисунок 12 - ВАХ $\text{BiMn}_{0.05}\text{Fe}_{0.95}\text{O}_3$ без подсветки (1) и с $\lambda=405$ нм, мощность $P_w=0,08\text{Вт}\cdot\text{см}^{-2}$ (2) при $T=300$ К (а), $T=390$ К (б)

Чтобы понять механизм переключаемого ферроэлектрического диода выясним механизмы проводимости. Рассмотрим три типа: эмиссия Шотки, связанная с накоплением электрического заряда на интерфейсе металл-полупроводник, объемная проводимость с ограниченным пространственным зарядом (SCLC) и объемная эмиссия Пула – Френкеля (PF). Зависимость тока от электрического поля в модели Шотки имеет вид:

$$I \propto T^2 \exp \left[\frac{1}{k_B T} \left(\frac{q^3}{4\pi\epsilon_0 K} E \right)^{0.5} \right], \quad (8)$$

где q - заряд носителей, ϵ - диэлектрическая проницаемость, T - температура. График $\ln(I)$ от $E^{1/2}$ не описывается линейной зависимостью и модель Шотки не применима к описанию ВАХ (рис. 12). Механизм проводимости Пула-Френкеля заключается в понижении энергии активации примесных уровней электрическим полем, что приводит к увеличению концентрации носителей тока. Ток в этом случае экспоненциально зависит от приложенного напряжения:

$$I = e\mu n_0 \frac{U}{L} \exp \frac{\beta U^{1/2}}{kTL^{1/2}}, \quad (9)$$

где e -заряд электрона, μ – подвижность носителей заряда, n_0 -концентрация электронов в зоне проводимости в отсутствии поля, U – приложенное напряжение, L – толщина образца, k – постоянная Больцмана, β – постоянная Пула-Френкеля,

$$\beta = \left(\frac{e^3}{\pi\epsilon\epsilon_0} \right)^{1/2}, \quad \epsilon_0 - \text{электрическая постоянная.}$$

Для состава с $x=0.15$ зависимость $\ln(I/U)$ от $U^{1/2}$ хорошо описывается линейной функцией в координатах Пула-Френкеля (Рис.13). Проводимость пленки при $U \rightarrow 0$ порядка $\sigma \approx 2 \cdot 10^9$ Ohm и при нагревании плавно растет. Механизм PF имеет место, когда минимальное расстояние между ловушками равно удвоенному расстоянию от ловушки до максимума потенциального барьера $r_m = \sqrt{\frac{e}{\pi\epsilon\epsilon_0 E_{cr}}}$. Это условие соответствует концентрации ловушек:

$$N_t \approx \frac{1}{(2r_m)^2} = (\pi\epsilon\epsilon_0 E_{cr} e^{-1})^{3/2} \quad (10)$$

Где E_{cr} — минимальная величина электрического поля, при котором наблюдается PF. Оценка по формуле (10) с $\epsilon=10$ дает концентрацию ловушек $N_t \sim 10^{16}$.

Для состава с $x=0.05$ ВАХ подчиняется закону Ома с уменьшением величины сопротивления при напряжении U_c . Это связано с примесными состояниями, образованными ионами марганца и кислородными вакансиями, которые будут давать вклад в проводимость.

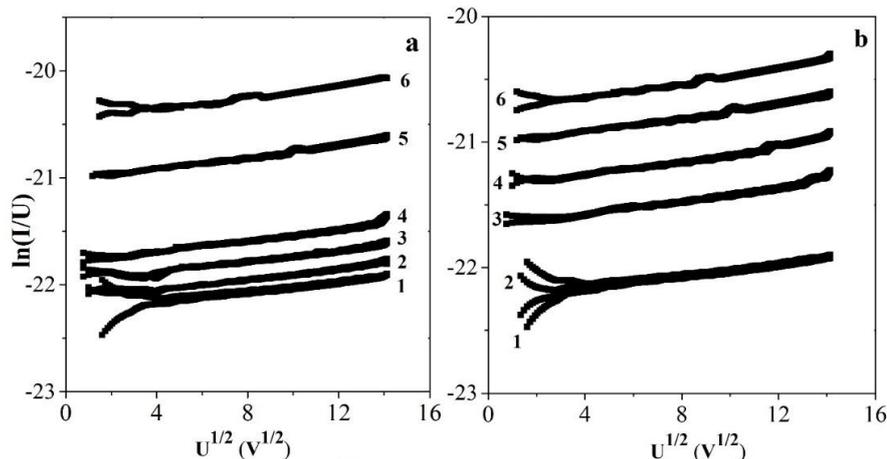


Рисунок 13 - Зависимость $\ln(I/U)$ от $U^{1/2}$ $\text{BiMn}_{0.15}\text{Fe}_{0.85}\text{O}_3$ без подсветки (1, 3, 5) и с $\lambda=405$ нм, мощность $P_w=0,08 \text{ Вт}\cdot\text{см}^{-2}$ (2, 4, 6) (а) при освещении $\lambda=830$ нм, $P_w=0,6 \text{ Вт}\cdot\text{см}^{-2}$ (2, 4, 6) (б) при $T=300 \text{ К}$ (1, 2), $T=340 \text{ К}$ (3, 4), $T=390 \text{ К}$ (5, 6).

На рис.14 представлен фототок $I_{ph}=I(IR)-I(0)$ от напряжения для $x=0.05$. В ИК диапазоне изменение фототока $\Delta I_{ph}=(I(IR)-I(0))/I(0)$ не превышает одного процента при $T=300 \text{ К}$. При нагревании фототок увеличивается. Так при $T=340 \text{ К}$ в отрицательном электрическом поле ток увеличивается до 12%, а при смене полярности поля изменения тока не превышают процента (вставка рис. 14b). Такое поведение характерно для диодов. Определим величину диодного эффекта через изменение фототока при разных полярностях внешнего электрического поля $\delta_d = \Delta I_{ph}(+U) - \Delta I_{ph}(-U)$. Величина диодного эффекта при $T=340 \text{ К}$ составляет $\delta_d \approx 10\%$ в ближнем ИК диапазоне. Асимметрия ВАХ фототока зависит от мощности освещения и достигает максимума $\delta_d \approx 12\%$ при мощности $P_w=0.35 \text{ Вт}\cdot\text{см}^{-2}$, $T=390 \text{ К}$. Фототок возрастает до 29% при $T=420 \text{ К}$, величина диодного эффекта $\delta_d \approx 5\%$ при мощности $P_w=0.18 \text{ Вт}\cdot\text{см}^{-2}$. Фототок растет при нагревании в ИК области, а величина диодного эффекта достигает максимальной величины в интервале $T=340-390 \text{ К}$.

Фототок при освещении пленки на длине волны 405 нм обнаруживает максимум при $P_w=0.035 \text{ Вт}\cdot\text{см}^{-2}$ в интервале температур 300-390 К (рис 14). Относительное изменение тока при напряжениях выше 100В составляет $\Delta I_{ph} = 65\%$, 18%, 31% при температурах $T=300 \text{ К}$, 340 К и 390 К. При $T=420 \text{ К}$ ток уменьшается при освещении до 5%. Фототок при смене полярности напряжения при этой мощности облучения меняется на $\delta_d \approx 15\%$ ($T=300 \text{ К}$) и уменьшается до $\delta_d \approx 8\%$ при увеличении освещения до $P_w=0.08 \text{ Вт}\cdot\text{см}^{-2}$. Величина диодного эффекта достигает максимума $\delta_d \approx 6\%$ при $P_w=0.035 \text{ Вт}\cdot\text{см}^{-2}$ и $T=340 \text{ К}$. Нагрев до $T=390 \text{ К}$ приводит к увеличению диодного эффекта до $\delta_d \approx (8-10)\%$ при $P_w=0.06 \text{ Вт}\cdot\text{см}^{-2}$ выше $U=150 \text{ В}$.

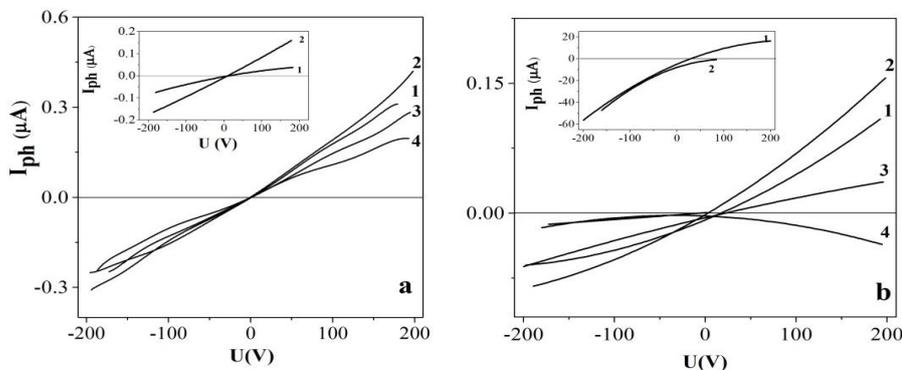


Рисунок 14 - Фототок $I_{ph}=I(IR)-I(0)$ от напряжения для $X=0,05$ при освещении $\lambda=405$ нм, $P_w = 0,015 \text{ Вт}\cdot\text{см}^{-2}$ (1), $0,035 \text{ Вт}\cdot\text{см}^{-2}$ (2), $0,06 \text{ Вт}\cdot\text{см}^{-2}$ (3), $0,08 \text{ Вт}\cdot\text{см}^{-2}$ (4) при $T=300 \text{ К}$ (а), $T=340 \text{ К}$ (б). Вставка: $I_{ph}(U)$ при освещении $\lambda=830$ нм, $P_w=0,3 \text{ Вт}\cdot\text{см}^{-2}$ (1), $0,6 \text{ Вт}\cdot\text{см}^{-2}$ (2) при $T=390 \text{ К}$ (а), $P_w=0,06 \text{ Вт}\cdot\text{см}^{-2}$ (1), $0,3 \text{ Вт}\cdot\text{см}^{-2}$ (2) при $T=340 \text{ К}$ (б)

В неоднородных полупроводниках с флуктуацией кулоновского потенциала проводимость определяется расположением квазиуровней Ферми для электронов и дырок относительно края подвижности носителей тока рис 9b. Под действием ИК излучения электроны с дырочных ям переходят в ямы электронного типа. Квантовые эффекты зависят от масштаба и амплитуды флуктуаций кулоновского потенциала. Если энергия фотона превышает энергию щели, то неравновесные электроны в зоне проводимости скапливаются в минимумах потенциального рельефа (область А), а неравновесные дырки в максимумах (область В). Этот процесс возможен при условии, если термолизация неравновесных дырок и электронов в зонах происходит быстрее их рекомбинации. В результате электроны и дырки пространственно разделены, рекомбинация сильно замедляется. Проводимость при освещении возрастает, если энергия активации рекомбинации превышает энергию активации проводимости, т.е. энергию необходимую для заброса носителей на уровень протекания, что выполняется при освещении пленки голубым лазером. С ростом накачки фононов возрастает процесс рекомбинации, что приводит к снижению плотности состояний на уровне подвижности и к уменьшению тока. Дiodный эффект связан с асимметрией квантовых ям в результате наличия электрической поляризации в пленке. Если направление внешнего электрического поля совпадает с поляризацией, то фотоэлектроны находящиеся на уровне подвижности скапливаются в более глубокой потенциальной яме. Дно потенциальной электронной ямы понижается по направлению поляризации, а дырочной понижается. При изменении полярности внешнего поля изменяется асимметрия ям.

В пленке с высоким содержанием марганца $x=0.15$ формируется примесная подзона из ионов марганца, которая состоит из квазипериодического расположения потенциальных ям. Потолок валентной зоны и дно зоны проводимости изменяются в пространстве с плавным искривлением зон в результате дефектов структуры и кислородных вакансий. ВАХ фототока представлена на рис.15.

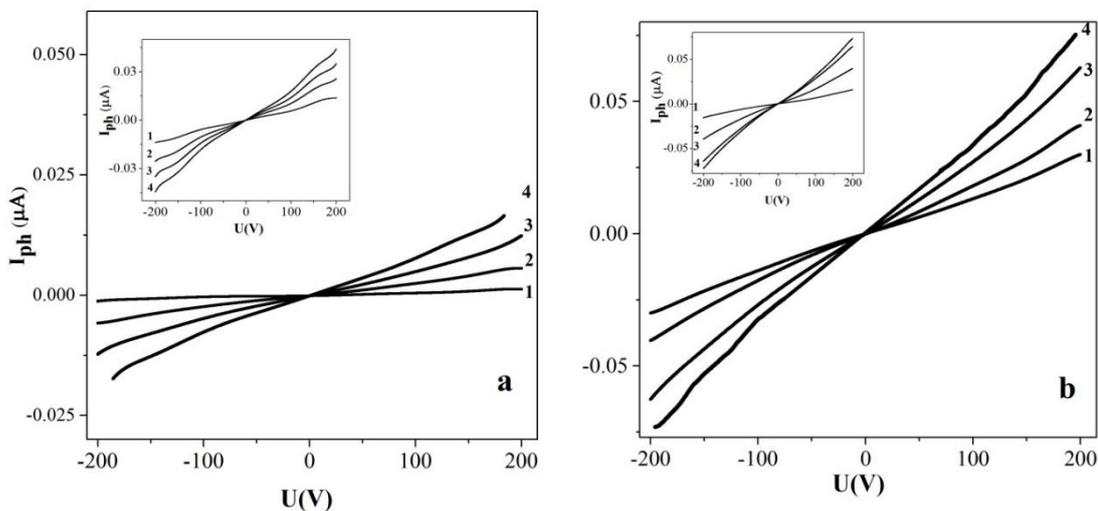


Рисунок 15 - Фототок $I_{ph}=I(IR)-I(0)$ от напряжения для $X=0,15$ при освещении $\lambda=405$ нм, $P_w=0,015$ Вт·см⁻² (1), $0,035$ Вт·см⁻² (2), $0,06$ Вт·см⁻² (3), $0,08$ Вт·см⁻² (4) при $T=340$ К (а), $T=390$ К (б). Вставка: $I_{ph}(U)$ с освещением $\lambda=830$ нм, $P_w=0,06$ Вт·см⁻² (1), $0,15$ Вт·см⁻² (2), $P_w=0,3$ Вт·см⁻² (3), $0,6$ Вт·см⁻² (4) при $T=340$ К (а), $T=390$ К (б).

При освещении пленки квантами света с энергией $h\nu=3$ eV доминирующими носителями тока являются дырки в валентной зоне и электроны в зоне проводимости. Зависимость тока от интенсивности излучения голубого лазера является линейной (рис. 16) и пропорциональна концентрации носителей тока, перешедших из валентной зоны в зону проводимости при поглощении фотона. При комнатной температуре отклонение от линейной зависимости и небольшое изменение фототока от мощности вызвано флуктуацией кривизны подзон и превышением времени термолизации носителей тока по сравнению с временем рекомбинации. Асимметрия фототока

отсутствует и диодный эффект с $\delta_d=3\%$ появляется при $T=420$ К при освещении с мощностью излучения $P_w=0.08$ W/cm^2 . При слабой освещенности пленки диодный эффект отсутствует.

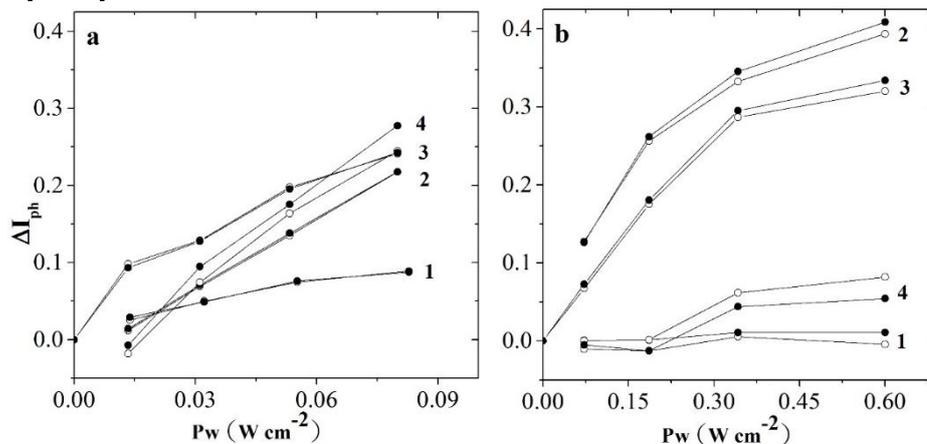


Рисунок 16 - Относительное изменение фототока $I_{ph}=(I(IR)-I(0))/I(0)$ в зависимости от интенсивности излучения $U= -150$ В (светлые символы) и $U= 150$ В (черные символы) для $X=0,15$. (a) с $\lambda= 405$ нм, $T=300$ К (1), $T=340$ К (2), $T=390$ К (3), $T=420$ К (4) ; (b) при $\lambda=830$ нм $T=300$ К (1), $T=340$ К (2), $T=390$ К (3), $T=420$ К (4).

В ближнем ИК диапазоне фототок не превышает $\Delta I_{ph}=2\%$ при $T=300$ К (рис. 16). При нагревании фототок плавно увеличивается и выходит на насыщение при $T=340$ К и 390 К. Дальнейшее повышение температуры приводит к уменьшению фототока. Максимум температурной зависимости фототока связан с максимумом подвижностей электронов и дырок. В этом случае термализация носителей заряда происходит быстрее рекомбинации. Насыщение фототока обусловлено истощением электронов вблизи химпотенциала в примесной подзоне. Существование потенциальных ям подтверждается ВАХ, поведение которой связано с перескоками электронов между потенциальными ямами и описываемой законом PF. Асимметрия фототока при смене полярности электрического поля (диодный эффект) не превышает 2% в ИК области.

Заключение

В тонкопленочных соединениях системы $BiFe_{1-x}Co_xO_3$ с $X=0.05$ обнаружено уменьшение электросопротивления, как в магнитном поле, так и по температуре в области существования неоднородных магнитных состояний, определенных из температурных зависимостей намагниченности, описанных в приближении молекулярного поля. Рост сопротивления в окрестности магнитного фазового перехода вызван рассеиванием носителей тока на спиновых флуктуациях. В спектрах поглощения, наблюдается максимум вблизи энергии 0.072 eV, который связывается с низкоэнергетическим электронным переходом из локализованных состояний на край уровня подвижности. Отрицательное магнитосопротивление связано с увеличением вероятности перехода электронов между кластерами с параллельной ориентацией магнитных моментов в магнитном поле.

Максимальное изменение магнитоимпеданса обнаружено в низкочастотной области в окрестности низкотемпературного поверхностного фазового перехода. Установлена смена знака носителей тока в области максимумов магнитоимпеданса и магнитосопротивления. Обнаружена корреляция магнитных и кинетических свойств в пленках $BiFe_{0.95}Co_{0.05}O_3$ по температуре.

При замещении железа марганцем в системе $BiMn_xFe_{1-x}O_3$ обнаружен фотоиндуцированный диодный эффект в ближней инфракрасной и фиолетовой областях спектра в широкой области температур. Для состава $x=0.05$ найдена прямая и косвенная щель, связанная с переходом электронов из состояний ниже уровня Ферми дырок в состояния выше уровня Ферми электронов вблизи зоны проводимости. С ростом концентрации $x=0.15$ существует примесная подзона, образованная ионами марганца, которая согласуется с LDA расчетами. В пленках $BiMn_xFe_{1-x}O_3$ с $x=0.05$ обнаружен гистерезис электрической поляризации, который исчезает с ростом

концентрации. Проводимость пленок подчиняется закону Ома для $x=0.05$ и Пула-Френкеля с $x=0.15$. Найдена зависимость фототока от интенсивности освещения на двух длинах волн, в фиолетовой и инфракрасной области спектра. При освещении на длине волны 405 нм фототок проходит через максимум для $x=0.05$ и плавно растет для $x=0.15$ с ростом интенсивности освещения. В ИК области фототок выходит на насыщение. Дiodный эффект связан с асимметрией квантовых ям в результате наличия электрической поляризации в пленке, с изгибом зон вблизи поверхности пленки и заполнением квантовых ям электронами и дырками в результате отличия времен термолизации носителей тока и рекомбинации электронов и дырок.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и БРФФИ в рамках научных проектов № 20-52-00005 и T20P-052.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. H. Béa, M. Gajek, M. Bibes, A. Barthélémy. J. Phys.: Cond. Matter. 20, 434221 (2008).
2. S. Saremi, R. Xu, L. R. Dedon, R. Gao, A. Ghosh, A. Dasgupta, L.W. Martin. Adv. Mater. Interfaces 5, 3, 1700991 (2018).
3. W. Eerenstein, N. D. Mathur, J. F. Scott. Nature 442, 759 (2006).
4. Xi Chen, A. Hochstrat, P. Borisov, W. Kleemann. Appl. Phys. Lett. 89, 20, 202508 (2006).
5. J. R. Teague, R. Gerson, W. J. James. Solid State Commun. 8, 13, 1073 (1970).
6. P. Fischer, M. Polomska, I. Sosnowska, M. Szymanski. J. Phys. C: Solid state Phys. 13, 10, 1931 (1980).
7. R. Palai, R. S. Katiyar, H. Schmid, P. Tissot, S.J. Clark, J. Robertson, S.A.T. Redfern, G. Catalan, J. F. Scott. Phys. Rev. B. 77, 1, 014110 (2008).
8. N. Ortega, A. Kumar, P. Bhattacharya, S.B. Majumder. Phys. Rev. B 77, 1, 014111 (2008).
9. S. Farokhipoor, B. Noheda. Phys. Rev. Lett. 107, 12, 127601 (2011).
10. P. Maksymovych, J. Seidel, Y.H. Chu, P. Wu, A. P. Baddorf, L.Q. Chen, S. I. Kalinin, R. Ramesh. Nano Lett. 11, 1906 (2011).
11. G. Catalan, J. F. Scott. Adv. Mater. 21, 24, 2463 (2009).
12. Yu.F. Popov, A.M. Kadomtseva, G.P. Vorob'ev, A.K. Zvezdin. Ferroelectrics 162, 135 (1994).
13. Feng Yan, Guozhong Xing, Rongming Wang, Lin Li. Scientific Reports 5, 9128 (2015).
14. I. Sosnowska, W. Schäfer, W. Kockelmann, K.H. Andersen, I.O. Troyanchuk. Appl. Phys. A 74, s1040 (2002).
15. J. Wang, J.B. Neaton, H. Zheng, V. Nagarajan, S.B. Ogale, B. Liu, D. Viehland, V. Vaithyanathan, D.G. Schlom, U.V. Waghmare, N.A. Spaldin, K.M. Rabe, M. Wutting, R. Ramesh. Science 299, 5613, 1719 (2003).
16. T. Zhao, A. Scholl, F. Zavaliche, K. Lee, M. Barry, A. Doran, M.P. Cruz, Y.H. Chu, C. Ederer, N.A. Spaldin, R.R. Das, D.M. Kim, S.H. Baek, C.B. Eom, R. Ramesh. Nature mater. 5, 823 (2006).
17. A. Ohtomo, H.Y. Hwang. Nature 427, 423 (2004).
18. R. Jarrier, X. Marti, J. Herrero-Albillos, P. Ferrer, R. Haumont, P. Gemeiner, G. Geneste, P. Berthet, T. Schüllli, P. Cevc, R. Blinc, S.S. Wong, Tae-Jin Park, M. Alexe, M.A. Carpenter, J. F. Scott, G. Catalan, B. Dkhil. Phys. Rev. B 85, 18, 184104 (2012).
19. Yu Sui, Chao Xin, Xingquan Zhang, Yi Wang, Yang Wang, Xianjie Wang, Zhiguo Liu, Bingsheng Li, Xiaoying Liu. J. Alloys Compd 645, 5, 78 (2015).
20. K. Chakrabarti, B. Sarkr, V.D. Ashok, S.S. Chaudhari, S.K. De. JMMM 381, 271 (2015).
21. V.A. Reddy, N.P. Pathak, R Nath. Solid State Commun. 171, 40 (2013).
22. Yue-Li Zhang, Ning Yan, Xing-Jun Wang, Sen Chen, Sheng-Hong Yang. Ferroelectrics 454, 1, 35 (2013).

23. A. Marzouki, V. Loyau, P. Gemeiner, L. Bessais, B. Dkhil, A. Megriche. *JMMM* 498, 166137 (2020).
24. V.G. Shrimali, K. Gadani, K.N. Rathod, B. Rajyaguru, A.D. Joshi, D.D. Pandya, P.S. Solanki, N.A. Shan. *Mater. Chem. Phys.* 228, 98 (2019).
25. N.A. Spaldin, S.-W. Cheong, R. Ramesh, *Physics Today* 2010, 63, 38–43.
26. AziaWahida Aziz, Noor HaidaMohdKaus, E-Book of The 6 of International Congress Energy and Environment Engineering and Management (CIEM 2015), Paris, France.
27. Hiroki Matsuo, Yuji Noguchi, Masaru Miyayama, *Nature Communications* 2017, 8, 207.
28. Lin Peng, Hongmei Deng, Qing Ren, JianjunTian, et al., *Applied Surface Science* 2013, 268, 146–150.
29. XiaoshanXu, Jon F. Ihlefeld, O. K. Ezekoye, J. H. Lee, *AppliedPhysicsLetters* 2010, 96, 19.
30. W. Huan, C. Cheng, Y. Yang, H. Yuan, Y. Li, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 2012, 12, 4621-4634.
31. A. Q. Jiang, C.Wang, K. J. Jin, X. B. Liu, J. F. Scott, C. S. Hwang, T. A. Tang, H. B. Liu, and G. Z. Yang, *Advanced Materials* 2011, 23, 1277.
32. C.Wang, K.-J. Jin, Z.-T. Xu, L.Wang, C. Ge, H.-B. Lu, H.-Z. Guo, M. He, and G.-Z. Yang, *Applied Physics Letters* 2011, 98, 192901.
33. N. A. Spaldin, S.-W. Cheong, R. Ramesh, *Physics Today* 2010, 63, 38-43.
34. Choi, T., Lee, S., Choi, Y. J., Kiryukhin, V., Cheong, S.-W. *Science* 2009, 324, 63–66.
35. D Lee et al. *Physical Review B* 2011, 84, 125305.
36. O.B. Romanova, S.S. Aplesnin, M.N. Sitnikov, L.V. Udod, O.B. Begisheva, O.F. Demidenko. *J. Mater Sci Mater Electron* 918, 10, 012101 (2020)
37. S.S. Aplesnin, V.V. Kretinin, A.N. Masyugin, O.B. Romanova, M.N. Sitnikov, O.B. Begisheva, A.I. Galyas, O.F. Demidenko, K.I. Yanushkevich. *Semicond. Sci. Technol.* 34, 9, 095007 (2019).
38. S. Yunoki, J. Hu, A. L. Malvezzi, A. Moreo, N. Furukawa, E. Dagotto. *Phys. Rev. Lett.* 80, 4, 845 (1998).
39. N. Furukawa. *J. Phys. Soc. Jpn.* 63, 9, 3214 (1994).
40. Ю. А. Изюмов, Ю. Н. Скрябин. *УФН* 171, 121 (2001).

Глава 17 ЭМПИРИЧЕСКИЕ ОЦЕНКИ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ ГРАНИЦ ЗЕРЕН В МОНОАТОМНЫХ ВЕЩЕСТВАХ И ИХ АЛЛОТРОПАХ

Прокофьев С. И.

Институт физики твердого тела РАН, г. Черноголовка, Россия
prokof@issp.ac.ru

В рамках модели границы зерен с жидкоподобной структурой получены эмпирические температурные зависимости среднего поверхностного натяжения большеугловых границ зерен в моноатомных веществах. Они определяют зернограничное поверхностное натяжение только через температуру плавления и молярный объем вещества в твердом состоянии при температуре плавления. Показано, что зернограничное поверхностное натяжение металлов и полуметаллов описывается двумя разными температурными зависимостями. Предложен метод, позволяющий использовать полученные зависимости для оценки ЗГ поверхностного натяжения в аллотропических модификациях, которые не претерпевают плавление. Предложенные соотношения могут быть полезны для оценки среднего поверхностного натяжения большеугловых границ зерен в моноатомных веществах при достаточно высокой гомологической температуре. На основе полученных зависимостей, получены эмпирические соотношения, связывающие зернограничное поверхностное натяжение и поверхностное натяжение веществ в твердом и жидком состояниях при температуре плавления. В табличной форме приведены параметры эмпирических температурных зависимостей зернограничного поверхностного натяжения ряда моноатомных веществ, включая их аллотропические модификации.

1. Введение

Как известно [1-5], границы зерен (ГЗ) сильно влияют на многие механические свойства поликристаллических материалов, причем их вклад увеличивается с уменьшением размера зерен и становится определяющим при их субмикронном размере [6]. Важнейшей характеристикой ГЗ является зернограничное (ЗГ) поверхностное натяжение. Оно определяет взаимодействие ГЗ с дефектами и примесями. Например, величина ЗГ поверхностное натяжение сильно влияет на силу ЗГ сегрегации [1-5]. Она также влияет на энергетику α , следовательно, на кинетику различных процессов на ГЗ, таких как зарождение ЗГ фаз [2], миграция ГЗ [4, 5], ЗГ диффузия [4, 5], рост ЗГ включений [7, 8] и др. [9]. Ее знание также необходимо при рассмотрении межфазных равновесий с участием границ зерен [1-5].

Не смотря на важность знания величины ЗГ поверхностное натяжения в материалах, в настоящее время ЗГ поверхностное натяжение экспериментально определено только для очень ограниченного числа материалов, в основном, однокомпонентных [1-3, 10-14]. При этом, наблюдается сильный разброс измеренных величин ЗГ поверхностного натяжения, а декларируемые ошибки его определения обычно более 10%, например, [11-14]. Это связано с использованием для определения ЗГ поверхностное натяжения различных экспериментальных методик, а также с экспериментальными трудностями, вызванными необходимостью исключения неконтролируемого влияния поверхностно-активных примесей в исследуемых материалах и поверхностно-активных газов в атмосфере отжига [15]. Что касается надежных экспериментальных данных о температурной зависимости ЗГ поверхностное натяжения, то они сегодня отсутствуют [3, 6].

В такой ситуации важно иметь возможность количественно оценивать ЗГ поверхностное натяжение с помощью эмпирических или полуэмпирических соотношений. Например, величину поверхностного натяжения большеугловых ГЗ в металлах можно оценить как треть величины поверхностного натяжения свободной поверхности металла [1] или (при температуре плавления) как удвоенное поверхностное натяжение межфазной границы твердое тело-расплав [1, 5]. Однако, для этого требуется знание поверхностного натяжения этих межфазных поверхностей, которые далеко не всегда известны и определяются при температуре вблизи

плавления. Поэтому, желательно оценивать поверхностное натяжение ГЗ с помощью эмпирических или полуэмпирических соотношений, использующих доступные и определенные с хорошей точностью объемные характеристики материалов. Подобные эмпирические выражения используются для оценки поверхностного натяжения элементов в твердом [16] и жидком [17, 18] состояниях, а также поверхностного натяжения границ раздела кристалл-расплав [19, 20].

Этот подход использовался и для количественных оценок величины поверхностного натяжения большеугловых ГЗ в рамках модели ГЗ с жидкоподобной структурой [1]. На применимость этой модели указывают такие факты, как вязкоподобное поведение большеугловых ГЗ в металлах при высокой гомологической температуре [21], позволившее Мотту предположить наличие в структуре ГЗ жидкоподобных областей, доля которых увеличивается с температурой [22], а также близкая к линейной корреляция между энтальпией ГЗ и температурой плавления [11], близость коэффициентов ЗГ диффузии в металлах и их расплавах вблизи температуры плавления [23], ослабление анизотропии диффузии в большеугловых ГЗ при повышении температуры [24 - 27]. Кроме того, компьютерное моделирование показало, что дальний порядок в ГЗ уменьшается с повышением температуры и исчезает при температуре плавления [28, 29]. Эти факты говорят о том, что при высокой гомологической температуре модель жидкоподобного слоя в твердой матрице является хорошим приближением при рассмотрении большеугловых ГЗ общего типа, а также «средней» ГЗ в поликристаллах, поскольку при высокой гомологической температуре доля специальных ГЗ мала [28]. Боллинг, рассматривая ГЗ как однородный слой переохлажденного расплава в твердой матрице, вывел полуэмпирическое выражение, позволяющее оценить температурную зависимость «среднего» поверхностного натяжения ГЗ в чистых металлах [29]. Однако, для использования его соотношения требовалось знание поверхностного натяжения границы раздела твердое тело-расплав. Недавно, в рамках близкой модели ГЗ было выведено полуэмпирическое выражение для температурной зависимости поверхностного натяжения большеугловой ГЗ в моноатомном металле при достаточно высокой гомологической температуре (выше 0.6, согласно [16]), представляющее собой «универсальную» функцию температуры плавления металла и его молярного объема в твердом состоянии при температуре плавления [12]. При выводе этого выражения использовалось полуэмпирическое выражение для температурной зависимости поверхностного натяжения межфазной границы кристалл-расплав, выведенное в [20]. В работе [12] было использовано эмпирическое предположение о постоянстве энтропии плавления (9,3 мДж/мольК) приблизительно выполняющееся только для 21 металла [30], что ограничивает область применения полученного выражения. В работе [12] были также получены эмпирические соотношения ЗГ поверхностного натяжения в чистых металлах с поверхностным натяжением в твердом и жидком состояниях при температуре плавления этих металлов. В последующей работе [13] на эмпирической основе были получены выражения для температурной зависимости поверхностного натяжения большеугловой ГЗ в моноатомном веществе. Это позволило освободиться от ограничений работы [12]. Было показано, что температурные зависимости среднего поверхностного натяжения большеугловой ГЗ в металлах и полуметаллах (и полупроводниках) описываются различными выражениями. В недавней работе [14] был описан метод, позволяющий применять выражения, полученные в [13], для оценки ЗГ поверхностного натяжения в аллотропических модификациях, которые не испытывают плавление, так как отделены от жидкой фазы высокотемпературными модификациями.

В данной работе представлены наиболее существенные и полезные для использования результаты, полученные в работах [12-14]. В ней также представлены в табличном виде параметры температурных зависимостей поверхностного натяжения ГЗ моноатомных веществ, включая их аллотропических модификации.

2. Оценка поверхностного натяжения жидкоподобной границы зерен

Поверхностное натяжение большеугловой ГЗ, рассматриваемой как однородный слой переохлажденного расплава можно представить как

$$\gamma_{ГЗ}(T) = 2\gamma_{ТЖ}(T) + \Delta\gamma(T), \quad (1)$$

где $\gamma_{ТЖ}$ - поверхностного натяжения границы раздела кристалл-расплав, $\Delta\gamma$ - свободная энергия единицы площади слоя переохлажденного расплава, а T - абсолютная температура [1, 29]. Таким образом, оценка поверхностного натяжения ГЗ с жидкоподобной структурой заключается в нахождении зависимостей $\gamma_{ТЖ}(T)$ и $\Delta\gamma(T)$.

2.1. Оценка температурной зависимости поверхностного натяжения границы раздела кристалл-расплав (материал этого раздела основывается на работе [13]).

Температурную зависимость $\gamma_{ТЖ}$ в первом приближении удобно представить в виде

$$\gamma_{ТЖ}(T) = \gamma_{ТЖ}^{пл} - (d\gamma_{ТЖ}/dT)(T_{пл} - T), \quad (2)$$

где $\gamma_{ТЖ}^{пл} = \gamma_{ТЖ}(T_{пл})$, $T_{пл}$ - температура плавления кристалла. Из экспериментов, компьютерного моделирования и теоретических рассмотрений следует, что величина $d\gamma_{ТЖ}/dT > 0$ [31]. Большая часть величин $\gamma_{ТЖ}$ определена в экспериментах по максимальному переохлаждению расплавов, пионером которых был Тарнбалл. Полученные в них величины $\gamma_{ТЖ}$ соответствуют температуре максимального переохлаждения расплава $T_{мин}$. Величина переохлаждения, $T_{пл} - T_{мин}$, зависит от чистоты расплава, скорости охлаждения и пр. [30], поэтому условия гомогенной кристаллизации, в этих экспериментах не достигаются в большей или меньшей степени. Это приводит к получению заниженных величин $\gamma_{ТЖ}(T_{мин})$.

Величины $\gamma_{ТЖ}^{пл}$ определялись из $\gamma_{ТЖ}(T_{мин})$ с помощью уравнения (2), где $T = T_{мин}$. Для этого использовались величины $d\gamma_{ТЖ}/dT$, определенные из полученных экспериментально функций радиального распределения плотности в расплавах, приведенные для ряда элементов работе [32].

Сегодня известны две корреляции, связывающие $\gamma_{ТЖ}$ с объемными параметрами вещества: $\gamma_{ТЖ} \propto \Delta H_{пл} N_A^{-1/3} (\Omega_T^{пл})^{-2/3}$, найденная эмпирически Тарнбаллом [34], и полуэмпирическая $\gamma_{ТЖ}^{пл} \propto RT_{пл} N_A^{-1/3} (\Omega_T^{пл})^{-2/3}$, выведенная Дигиловым [20]. Здесь $\Delta H_{пл}$ - энтальпия плавления, $\Omega_T^{пл}$ - молярный объем вещества в твердом состоянии при $T_{пл}$, R - газовая постоянная и N_A - число Авогадро. Использование этих соотношений приводило бы к идентичному результату при условии постоянства энтропии плавления элементов $\Delta S_{пл}$, однако ее величина меняется на порядок, от 3 Дж/мольК для Рu до 30 Дж/мольК для Si и Ge [33]. В дальнейшем рассматриваются только результаты, полученные с использованием соотношения Дигилова, т.к. проведенное в работе [13] сравнение показало, что стандартное отклонение точек $\gamma_{ГЗ}^{пл}$, основывающихся на экспериментальных данных, от точек $\gamma_{ГЗ}^{пл}$, следующих из корреляционной зависимости, использующей его соотношение, значительно меньше, чем при использовании корреляции Тарнбалла. Далее будет использоваться обозначение $U = RT_{пл} N_A^{-1/3} (\Omega_T^{пл})^{-2/3}$, тогда $\gamma_{ТЖ}^{пл} = \alpha_{ТЖ} U$, где $\alpha_{ТЖ}$ - безразмерное поверхностное натяжение границы раздела кристалл-расплав при $T_{пл}$.

На рисунке 1 представлена зависимость величин $d\gamma_{ТЖ}/dT$, которые взяты из работы [32], от параметра $U/T_{пл}$. Ее подгонка уравнением

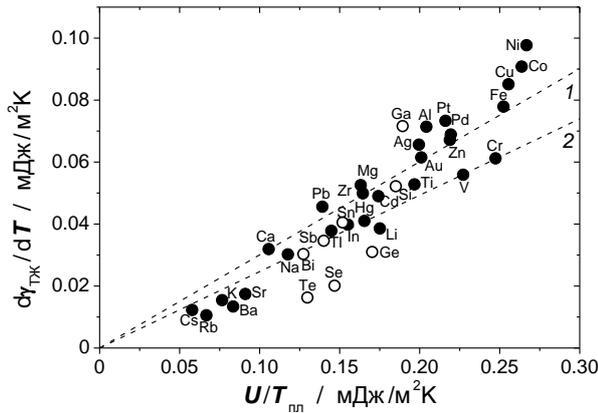


Рисунок 1 - Зависимость $d\gamma_{ТЖ}/dT$ из [32] от параметра $U/T_{пл}$ для элементов группы I (черные кружки) и группы II (белые кружки). Штриховые прямые – аппроксимация точек уравнением $d\gamma_{ТЖ}/dT = \beta_{ТЖ} U/T_{пл}$. Цифры 1 и 2 маркируют прямые, относящиеся к группам I и II. На основе работы [13].

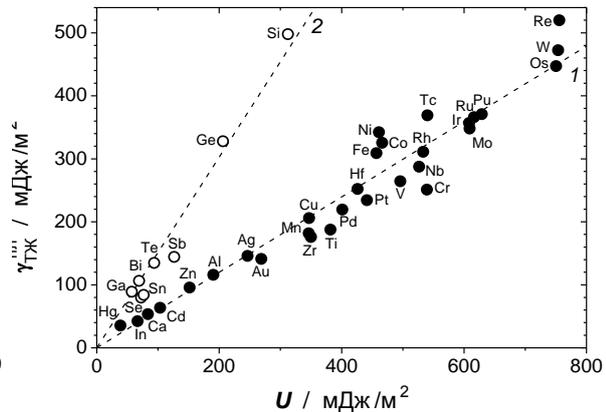


Рисунок 2 - Зависимость $\gamma_{ТЖ}^{пл}$ от параметра U для элементов группы I (черные кружки) и группы II (белые кружки). Штриховые прямые - их подгонка уравнением $\gamma_{ТЖ}^{пл} = \alpha_{ТЖ} U$. Цифры 1 и 2 маркируют прямые, относящиеся к группам I и II. На основе работы [13].

$d\gamma_{ТЖ}/dT = \gamma_{ТЖ} U/T_{пл}$ дает $\beta_{ТЖ} = 0.300 \pm 0.009$ and $\beta_{ТЖ} = 0.247 \pm 0.031$ для элементов группы I и группы II, соответственно. Причина разбиения моноатомных веществ на группы обсуждается ниже. Отметим, что $\beta_{ТЖ} = 0.300$ хорошо согласуется с величиной $\beta_{ТЖ} = 0.3135$, полученной в работе [20]. Полученные уравнения $d\gamma_{ТЖ}/dT = \beta_{ТЖ} U/T_{пл}$ вместе с $T_{пл}$ из [33], $\gamma_{ТЖ}(T_{мин})$ and $T_{мин}$ из [30, 32] использовались в уравнении (2) для определения $\gamma_{ТЖ}^{пл}$. На рисунке 2 представлена зависимость полученных таким образом величин $\gamma_{ТЖ}^{пл}$ от U . Можно видеть, что точки $\gamma_{ТЖ}^{пл}$ веществ группы I и группы II лежат на двух разных прямых, наклоны которых дают $\alpha_{ТЖ} = 0.599 \pm 0.012$ and $\alpha_{ТЖ} = 1.513 \pm 0.063$, соответственно. Отметим, что $\alpha_{ТЖ} = 0.599$ хорошо согласуется с величиной $\alpha_{ТЖ} = 0.5415$, полученной для чистых металлов в работе [20]. Затем, используя полученные выше $\alpha_{ТЖ}$ и $\beta_{ТЖ}$, получаем температурные зависимости $\gamma_{ТЖ}$:

$$\gamma_{ТЖ}(T) = U[0.60 - 0.30(1 - T/T_{пл})] \quad (3a)$$

для группы I и

$$\gamma_{ТЖ}(T) = U[1.513 - 0.247(1 - T/T_{пл})] \quad (3b)$$

для группы II.

2.2. Оценка температурной зависимости свободной энергии единицы площади слоя расплава (материал этого раздела основывается на работах [12, 13]).

Уравнение зависимости $\Delta\gamma(T)$, входящей в уравнение 1, было получено в [12, 13]. Будем считать, что в первом приближении

$$\Delta\gamma(T) = \delta(\Omega_{ГЗ}^{пл})^{-1} \Delta H_{пл} (1 - T/T_{пл}), \quad (4)$$

где $\Omega_{ГЗ}^{пл}$ - ЗГ молярный объем при $T_{пл}$ и δ - эффективная толщина ГЗ. Молярный объем жидкоподобной ГЗ при $T_{пл}$ ассоциируется с молярным объемом расплава при $T_{пл}$, $\Omega_{Ж}^{пл}$. Тогда $\Omega_{ГЗ}^{пл} = \Omega_{Ж}^{пл}$, или $\Omega_{ГЗ}^{пл} = \lambda_{пл} \Omega_{Т}^{пл}$, где $\lambda_{пл} = \Omega_{Ж}^{пл} / \Omega_{Т}^{пл}$. Так как ЗГ избыточный объем обусловлен расширением кристаллической решетки в направлении перпендикулярном плоскости ГЗ [35, 36], то в этом направлении среднее межатомное расстояние в ГЗ $d_{ГЗ} = \lambda_{пл} (\Omega_{Т}^{пл} / N_A)^{1/3}$, а $\delta = n_{ГЗ} \lambda_{пл} (\Omega_{Т}^{пл} / N_A)^{1/3}$, где $n_{ГЗ}$ – эффективная толщина ГЗ в единицах $d_{ГЗ}$. Подстановка выражений $\Omega_{ГЗ}^{пл}$ и δ в уравнение (4) дает

$$\Delta\gamma(T) = n_{ГЗ} N_A^{-1/3} (\Omega_{Т}^{пл})^{2/3} \Delta H_{пл} (1 - T/T_{пл}). \quad (5)$$

Чтобы найти соотношение между $\Delta H_{пл}$ и U , величины $\Delta H_{пл}$ химических элементов были представлены в зависимости от параметра U , рисунок 3. Точки $\Delta H_{пл}$ на этом графике хорошо описываются двумя прямыми. Из их наклона следует, что $\Delta H_{пл} = [(5.17 \pm 0.17) \cdot 10^4 \text{ м}^2/\text{моль}] U$ для элементов группы I и $\Delta H_{пл} = [(1.55 \pm 0.08) \cdot 10^5 \text{ м}^2/\text{моль}] U$ для элементов группы II.

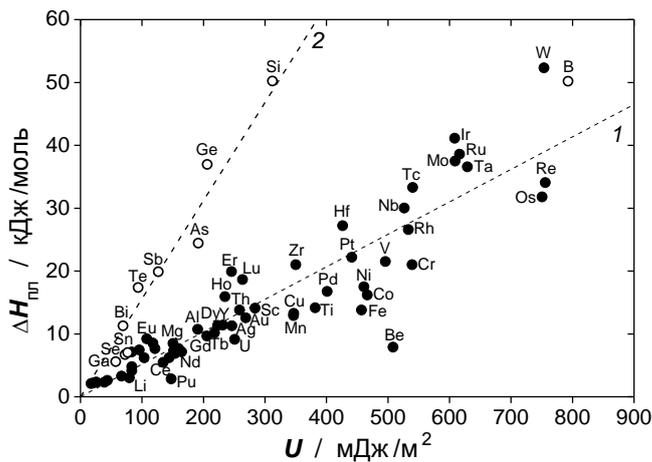


Рисунок 3 - Зависимость $\Delta H_{пл}$ [33] от U для элементов группы I (черные кружки) и группы II (белые кружки). Штриховые прямые показывают их подгонку уравнением $\Delta H_{пл} \propto U$. Прямые, относящиеся к группам I и II, маркированы цифрами 1 и 2, соответственно. На основе работы [13].

Величина $\Delta\gamma(T)$ в уравнении (5) зависит от величины $n_{ГЗ}$. Боллинг показал, что эффективная толщина жидкоподобной ГЗ увеличивается с температурой и что $\delta \approx (2 - 3)d_{ГЗ}$ в интервале $(0.8 - 0.95)T_{пл}$ [29]. Компьютерное моделирование ГЗ в Pd [26] и Cu [27] также показало, что структурная толщина ГЗ увеличивается с температурой. На основе данных работ [26, 27], в рамках модели жидкоподобной ГЗ была оценена эффективная структурная толщина «высокоэнергетической» границы кручения $\Sigma 11(100)$ в Pd равная $2.2d_{ГЗ}$ при $0.67T_{пл}$ и $3.4d_{ГЗ}$ при $0.93T_{пл}$ и симметричной границы наклона $\Sigma 5(310)$ в Cu равная $1.0d_{ГЗ}$ при $0.60T_{пл}$, $1.8d_{ГЗ}$ при $0.75T_{пл}$ и $3.3d_{ГЗ}$ at $0.90T_{пл}$. При этих оценках предполагалось, что избыточная ЗГ потенциальная энергия в [26] и уменьшение структурного фактора в [27] связаны только с долей областей, имеющих жидкоподобную структуру в этих ГЗ. В рамках такого же подхода можно ожидать, что эффективная структурная толщина жидкоподобной ГЗ близка к эффективная диффузионной толщине ГЗ в поликристалле, т.к. эффективная кинетика ЗГ диффузии

определяется кинетикой диффузии в ГЗ общего типа. Исследования ЗГ диффузии в поликристаллах чистых металлов показали [37], что эффективная диффузионная толщина близка к 0.5 нм, что, приблизительно, равно $2d_{гз}$. На основании этих фактов было принято, что в интервале температур $(0.6 - 1.0) T_{пл}$ $n_{гз} = 2$.

2.3. Эмпирические температурные зависимости поверхностного натяжения границ зерен в моноатомных веществах (материал этого раздела основывается на работе [13]).

Подстановка выражений $\Delta H_{пл}(U)$, $n_{гз} = 2$ и $N_A = 6.022 \cdot 10^{23}$ в (5) дает

$$\Delta\gamma(T) = 1.22 \cdot 10^{-3} U (\Omega_T^{пл})^{-2/3} (1 - T/T_{пл}) \quad (6a)$$

для группы I и

$$\Delta\gamma(T) = 3.67 \cdot 10^{-3} U (\Omega_T^{пл})^{-2/3} (1 - T/T_{пл}) \quad (6b)$$

для группы II. Подстановка уравнений (3) и (6) в уравнение (1) дает

$$\gamma_{гз}(T) = U \{ 1.20 + [1.22 \cdot 10^{-3} (\Omega_T^{пл})^{-2/3} - 0.60] (1 - T/T_{пл}) \} \quad (7a)$$

($\alpha_{гз} = 1.20$) для группы I и

$$\gamma_{гз}(T) = U \{ 3.03 + [3.67 \cdot 10^{-3} (\Omega_T^{пл})^{-2/3} - 0.49] (1 - T/T_{пл}) \} \quad (7b)$$

($\alpha_{гз} = 3.03$) для группы II. Из уравнений (7) следует, что

$$d\gamma_{гз}/dT = -[1.22 \cdot 10^{-3} (\Omega_T^{пл})^{-2/3} - 0.60] U/T_{пл} \quad (8a)$$

для группы I и

$$d\gamma_{гз}/dT = -[3.67 \cdot 10^{-3} (\Omega_T^{пл})^{-2/3} - 0.49] U/T_{пл}, \quad (8b)$$

для группы II.

Величины $\Omega_T^{пл}$ вычислялись с помощью формулы $\Omega_T^{пл} = M(\rho_{ж}^{пл} \lambda_{пл})^{-1}$, где M – масса грамм-атома элемента [33] и $\rho_{ж}^{пл}$ [33, 38] – плотность элемента в жидком состоянии при $T_{пл}$. Величины $\lambda_{пл}$ брались из [39].

В предположении, что $n_{гз} = 2 \pm 0.5$, относительные ошибки определения $\gamma_{гз}^{пл}$ и $d\gamma_{гз}/dT$ для группы I равны 4% и 25%, а для группы II - 4% и 30%. Величины $\gamma_{гз}^{пл}$ и $d\gamma_{гз}/dT$, полученные для ряда моноатомных веществ с помощью уравнений (7) и (8), соответственно, приведены в таблице 1.

Таблица 1 - Эмпирические оценки параметров $\gamma_{\Gamma_3}^{пл}$ и $d\gamma_{\Gamma_3}/dT$ температурной зависимости 3Γ поверхностного натяжения элементов и их аллотропов (на основе работ [13, 14])

Эл-т	$\gamma_{\Gamma_3}^{пл}$ мДж/м ²	$-d\gamma_{\Gamma_3}/dT$ мДж/м ² К	Эл-т	$\gamma_{\Gamma_3}^{пл}$ мДж/м ²	$-d\gamma_{\Gamma_3}/dT$ мДж/м ² К	Эл-т	$\gamma_{\Gamma_3}^{пл}$ мДж/м ²	$-d\gamma_{\Gamma_3}/dT$ мДж/м ² К
Ag	292	0,37	K	31	0,03	Ru	731	0,55
Al	226	0,40	α La	161	0,11	Sb	388	0,68
ϵ As	587	1,08	β La	169	0,11	α Sc	315	0,19
Au	319	0,38	γ La	171	0,11	β Sc	336	0,21
B	2429	4,12	Li	94	0,28	β Sc	336	0,21
Ba	99	0,036	Mg	178	0,23	γ Se	222	0,74
α Be	596	1,12	α Mn	393	0,54	Si	956	1,20
β Be	622	1,20	β Mn	406	0,53	α Sm	201	0,13
	602	1,12	γ Mn	410	0,52	β Sm	200	0,13
Bi	213	0,55	δ Mn	411	0,51	γ Sm	207	0,13
α Ca	137	0,081	Mo	722	0,42	α Sn	173	0,59
γ Ca	140	0,078	Na	52	0,10	β Sn	234	0,80
Cd	123	0,27	Nb	624	0,34	β Sn	235	0,80
ϵ Co	532	0,73	α Nd	188	0,13	α Sr	111	0,049
α Co	553	0,71	β Nd	195	0,13	β Sr	112	0,047
β Co	553	0,71	α Np	154	0,32	Ta	746	0,34
Cr	639	0,61	β Np	187	0,29	α Tb	253	0,14
Cs	21	0,067	γ Np	193	0,28	β Tb	257	0,14
Cu	411	0,66	Ni	546	0,72	Te	287	0,58
α Dy	266	0,14	Os	889	0,50	β Th	307	0,13
β Dy	266	0,14	Pb	99	0,16	α Ti	408	0,37
α Fe	544	0,65	Pd	476	0,47	β Ti	452	0,36
γ Fe	550	0,67	α Pr	176	0,13	α Tl	98	0,17
δ Fe	544	0,65	β Pr	182	0,13	β Tl	97	0,17
Ga	176	1,26	Pt	523	0,45	α U	248	0,28
α Gd	241	0,13	α Pu	113	0,29	β U	262	0,28
β Gd	243	0,13	β Pu	147	0,25	γ U	289	0,27
Ge	632	1,01	γ Pu	154	0,24	V	588	0,50
α Hf	483	0,25	δ Pu	159	0,22	W	893	0,39
β Hf	505	0,26	δ' Pu	160	0,22	β Y	275	0,13
Hg	46	0,24	ϵ Pu	175	0,23	Zn	180	0,46
Ho	279	0,14	Rb	25	0,015	α Zr	392	0,24
In	79	0,21	Re	896	0,46	β Zr	417	0,24
Ir	721	0,49	Rh	632	0,56			

3. Сравнение эмпирических оценок поверхностного натяжения границ зерен с экспериментальными данными (материал этого раздела основывается на работе [13])

Рисунок 4 представляет зависимости $\gamma_{\Gamma_3}^{пл}$ от U . Показанные на нем точки $\gamma_{\Gamma_3}^{пл}$ получены из экспериментальных γ_{Γ_3} экстраполяцией к $T_{пл}$ с помощью $d\gamma_{\Gamma_3}/dT$, которые взяты из уравнений (8). В большинстве случаев ожидаемые ошибки $\gamma_{\Gamma_3}^{пл}$, связанные с ошибками определения $d\gamma_{\Gamma_3}/dT$, не велики, т.к. экспериментальные величины γ_{Γ_3} обычно определялись при температурах не очень далеких от $T_{пл}$, а вероятная

величина ошибок определения $d\gamma_{ГЗ}/dT$ не превышает (0.1 - 0.2) мДж/м²К, как следует из приведенных выше оценок ошибок.

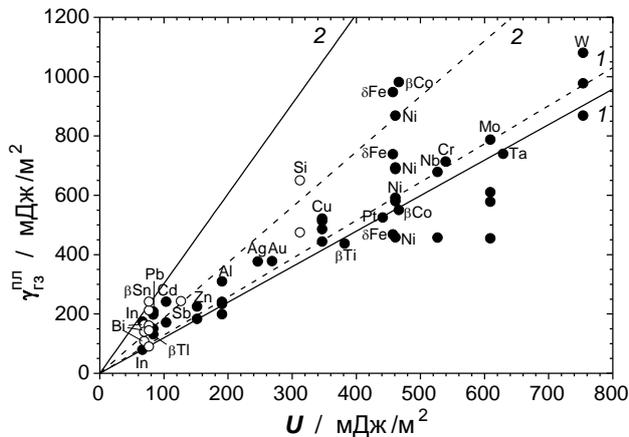


Рисунок 4 - Зависимости $\gamma_{ГЗ}^{пл}$ от U для элементов группы I (черные кружки) и группы II (белые кружки). Штриховые прямые показывают уравнения $\gamma_{ГЗ}^{пл} = \alpha_{ГЗ}^{эксп} U$, аппроксимирующие их. Сплошными прямыми представлены эмпирические уравнения (7). Прямые, соответствующие группам I и II, маркированы цифрами 1 и 2, соответственно. Экспериментальные ошибки не показаны, чтобы не перегружать график. На основе [13].

Аппроксимация точек $\gamma_{ГЗ}^{пл}$ элементов группы I на рисунке 4 зависимостью $\gamma_{ГЗ}^{пл} = \alpha_{ГЗ} U$ дает величину $\alpha_{ГЗ}^{эксп} = 1.29 \pm 0.05$, которая хорошо согласуется с $\alpha_{ГЗ} = 1.20$ из уравнения (7а). Стандартное отклонение точек $\gamma_{ГЗ}^{пл}$ элементов группы I от эмпирической зависимости равно 130 мДж/м². Подгонка точек $\gamma_{ГЗ}^{пл}$ элементов группы II зависимостью $\gamma_{ГЗ}^{пл} = \alpha_{ГЗ}^{эксп} U$ дает величину $\alpha_{ГЗ}^{эксп} = 1.87 \pm 0.12$. Стандартное отклонение точек $\gamma_{ГЗ}^{пл}$ элементов группы II от этой зависимости равно 60 мДж/м². Величина $\alpha_{ГЗ}^{эксп} = 1.87$ значительно меньше величины $\alpha_{ГЗ} = 3.03$, предсказываемой уравнением (7b). Из рисунка 4 видно, что положение точек $\gamma_{ГЗ}^{пл}$ Si определяет наклон прямой, которая аппроксимирует точки элементов группы II. Величины $\gamma_{ГЗ}^{пл}$ в Si (475 мДж/м² and 647 мДж/м²) на рисунке 4 значительно ниже величины $\gamma_{ГЗ}^{пл} = 956$ мДж/м², следующей из уравнения 7(б). Причиной этого может быть малая доля большеугловых ГЗ общего типа в Si. Действительно, доля низкоэнергетических специальных ГЗ в поликристаллическом Si, измеренная при комнатной температуре, близка к единице [40]. Соответственно, доля большеугловых ГЗ общего типа в Si очень мала. Из данных этой работы следует, что энергия большеугловых ГЗ общего типа в Si должна быть выше, чем 2500 мДж/м². Поэтому можно предположить, что в Si величина $\gamma_{ГЗ}^{пл} \sim 1000$ мДж/м² при $T_{пл}$. Также возможно, что низкая величина $\gamma_{ГЗ}$ большеугловых ГЗ общего типа в Si при 513K [41] обусловлена влиянием 3Г сегрегации второго компонента (Sn). Эта же причина может привести и к заниженной величине $\gamma_{ГЗ}$ большеугловых ГЗ общего типа в Si в Al-Si alloy при 850K [42]. Обе эти причины могут привести к значительному уменьшению величины $\gamma_{ГЗ}^{пл}$ для Si. Из-за этого величина параметра $\alpha_{ГЗ}^{эксп} = 1.87$ может быть сильно занижена.

Экспериментальные данные, использовавшиеся для получения $\gamma_{ГЗ}^{пл}$, и их источники можно найти в работе [13].

Отметим, что эмпирическая температурная зависимость поверхностного натяжения ГЗ в βTi оказалась полезной при оценке температурной зависимости поверхностного натяжения ГЗ в β -фазе сплава ВТ6 [43].

4. Методика оценки поверхностного натяжения границ зерен низкотемпературных аллотропических модификаций (Материал этого раздела основывается на работе [14]).

Чтобы использовать эмпирические выражения (7) и (8) для определения зависимостей $\gamma_{ГЗ}(T)$ в "низкотемпературных" аллотропах, переходящих в более высокотемпературные аллотропические модификации, $T_{пл}$ надо заменить на температуру метастабильного плавления аллотропов. Величины $T_{пл}^*$ можно определить из термодинамических данных для чистых элементов из работы [44]. Затем $\Omega_T^{пл}$ следует заменить на молярный объем аллотропа при $T_{пл}^*$, $\Omega_T^* = \Omega_T(T_{пл}^*)$. Величины Ω_T^* определяются экстраполяцией опубликованных зависимостей $\Omega_T(T)$ или $\rho_T(T)$ для данного аллотропа к его $T_{пл}^*$. Величины Ω_T^* можно также вычислить из ρ_T^* с помощью соотношения $\Omega_T^* = M/\rho_T^*$, где $\rho_T^* = \rho_T(T_{пл}^*)$. Теперь, зная $T_{пл}^*$ и Ω_T^* , можно вычислить U , а затем из уравнений (7) определить величины $\gamma_{ГЗ}^{пл}$ и $d\gamma_{ГЗ}/dT$. Полученные таким образом величины $\gamma_{ГЗ}^{пл}$ и $d\gamma_{ГЗ}/dT$ для ряда аллотропических модификаций представлены в Таблице 1. Сравнение эмпирических оценок с имеющимися экспериментальными данными, проведенное в работе [14], показывает удовлетворительное согласие. Однако число «низкотемпературных» аллотропов моноатомных веществ, для которых определены экспериментально величины $\square_{ГЗ}$, очень мало. Отметим, что величины $T_{пл}^*$, Ω_T^* и U , а также источники данных для определения Ω_T^* и $\Omega_T^{пл}$ и источники имеющихся экспериментальных величин $\square_{ГЗ}$ аллотропов, можно найти в работе [14].

5. Соотношения между поверхностным натяжением границ зерен, и свободной поверхностью вещества в твердом и жидком состояниях (материал этого раздела основывается на работах [12, 13]).

Дигиловым было выведено уравнение температурной зависимости поверхностного натяжения свободной поверхности металлов в твердом состоянии, γ_T , из которого следует соотношение $\gamma_T^{пл} = \gamma_T(T_{пл}) = \alpha_T U$, где $\alpha_T = 5.52$ и $d\gamma_T/dT = 1.26U/T_{пл}$ [16]. Действительно, в работе [12] было показано, что для моноатомных кристаллических веществ точки $\gamma_T^{пл}$ достаточно хорошо описываются уравнением $\gamma_T^{пл} = \alpha_T U$, где $\alpha_T = 4.29 \pm 0.12$, см. рисунок 5. Величины $\gamma_T^{пл}$ получены экстраполяцией экспериментальных значений γ_T к $T_{пл}$ с помощью температурного коэффициента $d\gamma_T/dT = 1.26U/T_{пл}$ [16].

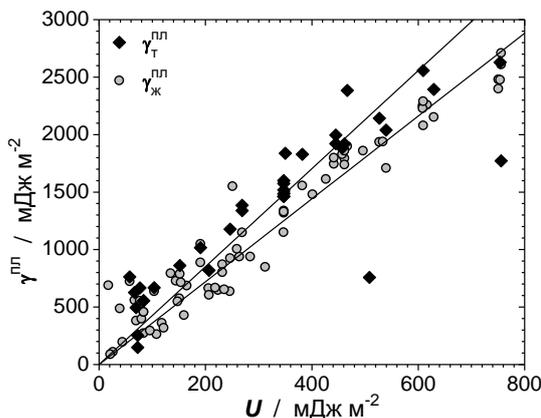


Рисунок 5 - Экспериментальные $\gamma_T^{пл}$ и $\gamma_ж^{пл}$ моноатомных веществ в зависимости от параметра U . Соответствующие этим зависимостям прямые получены аппроксимацией уравнением типа $\gamma^{пл} = \alpha U$.
На основе работы [12].

Сравнение $\gamma_T^{\text{пл}} = 4.29U$ с $\gamma_{\text{гз}}^{\text{пл}} = 1.20U$ для группы I и $\gamma_{\text{гз}}^{\text{пл}} = 3.03U$ для группы II, следующих из уравнений (7), приводит к эмпирическим соотношениям

$$\gamma_{\text{гз}}^{\text{пл}} / \gamma_T^{\text{пл}} = 0.28 \pm 0.01 \quad (9a)$$

для группы I и

$$\gamma_{\text{гз}}^{\text{пл}} / \gamma_T^{\text{пл}} = 0.71 \pm 0.02 \quad (9b)$$

для группы II. Эти соотношения могут быть полезны, поскольку величины γ_T известны для большего числа моноатомных веществах, чем величины $\gamma_{\text{гз}}$. Отметим, что соотношение (9a) близко к хорошо-известной корреляции $\gamma_{\text{гз}}/\gamma_T = 1/3$, используемой для металлов.

Поверхностное натяжение жидких металлов при $T_{\text{пл}}$ может быть приблизительно представлено соотношением $\gamma_{\text{ж}}^{\text{пл}} = \alpha_{\text{ж}} U^{\text{ж}}$, где $U^{\text{ж}} = RN_A^{-1/3} T_{\text{пл}} (\Omega_{\text{ж}}^{\text{пл}})^{2/3}$, а $\alpha_{\text{ж}}$ – безразмерное поверхностное натяжение расплава, которое равно 4.56 [16] и 3.6 [17]. Тогда, $U/U^{\text{ж}} = \lambda_{\text{пл}}^{2/3} \approx 1$, следовательно, ожидается линейная зависимость $\gamma_{\text{ж}}^{\text{пл}}(U)$. Действительно, $\gamma_{\text{ж}}^{\text{пл}}$ моноатомных жидкостей хорошо описывается зависимостью $\gamma_{\text{ж}}^{\text{пл}} = \alpha_{\text{ж}} U$, где $\alpha_{\text{ж}} = 3.60 \pm 0.06$, см. рисунок 5 [12]. Сравнение $\gamma_{\text{ж}}^{\text{пл}} = 3.60U$ с $\gamma_{\text{гз}}^{\text{пл}} = 1.20U$ для группы I и $\gamma_{\text{гз}}^{\text{пл}} = 3.03U$ для группы II, следующих из уравнений (7), приводит к эмпирическим соотношениям

$$\gamma_{\text{гз}}^{\text{пл}} / \gamma_{\text{ж}}^{\text{пл}} = 0.33 \pm 0.01 \quad (10a)$$

для группы I и

$$\gamma_{\text{гз}}^{\text{пл}} / \gamma_{\text{ж}}^{\text{пл}} = 0.84 \pm 0.02 \quad (10b)$$

для группы II. Величины $\gamma_{\text{ж}}^{\text{пл}}$ и зависимости $\gamma_{\text{ж}}(T)$ определены для много большего числа моноатомных веществ со значительно более высокой (несколько процентов) точностью [45], чем γ_T , обычная точность определения которых не выше 10% [15]. Это говорит о том, что в ряде случаев использование соотношений (10) предпочтительней использования соотношений (9). Однако, в конечном счете, точность соотношений (9) и (10) определяется ошибкой определения величин $\gamma_{\text{гз}}$. Поэтому необходимы более точные измерения $\gamma_{\text{гз}}$ в моноатомных веществах в более «чистых» условиях. Это позволит уточнить величины $\alpha_{\text{гз}}$.

Отметим, что сравнение соотношений $\gamma_T^{\text{пл}} = 4.29U$ и $\gamma_{\text{ж}}^{\text{пл}} = 3.60U$ приводит к отношению $\gamma_T^{\text{пл}} / \gamma_{\text{ж}}^{\text{пл}} = 1.19 \pm 0.04$, что находится в согласии с его значениями 1.1 - 1.2 [17], 1.18 ± 0.03 [45] и 1.2 [16].

6. Обсуждение результатов (Материал этого раздела частично основывается на работе [13]).

6.1. Возможные источники ошибок при эмпирической оценке натяжения границы раздела кристалл-расплав

Поверхности раздела кристалл-расплав, ассоциирующиеся с большеугловыми границами общего типа, являются атомно-шероховатыми, т.к. они параллельны кристаллографическим плоскостям с высокими индексами Миллера. В то же время зародыши твердой фазы в сильно переохлажденном расплаве - атомно-гладкие.

Поэтому, определенные из экспериментов по гомогенной кристаллизации величины $\gamma_{\text{TЖ}}^{\text{пл}}$ занижены на 10 - 20% [32, 46]. Также занижены величины $\gamma_{\text{TЖ}}^{\text{пл}}$, следующие из теоретических рассмотрений атомно-гладкой поверхности раздела кристалл-расплав [47]. Следовательно, можно ожидать, что величины $\gamma_{\text{ГЗ}}^{\text{пл}}$ большеугловых границ общего типа, полученные из уравнений (7), несколько занижены.

6.2. Сравнение эмпирических оценок температурного коэффициента зернограничного поверхностного натяжения с имеющимися данными

Эмпирические оценки $d\gamma_{\text{ГЗ}}/dT$, приведенные в Таблице 1 разумно согласуются с экспериментальными величинами - 0.65 мДж/м²К в βTi [48], - 0.65 мДж/м²К в δFe (на основе данных [49]) и - 0.6 мДж/м²К в Ni [50]. Они также вполне удовлетворительно согласуются с теоретическими оценками $d\gamma_{\text{ГЗ}}/dT$ при $T > 0.6T_{\text{пл}}$: - (0.24 - 0.53) мДж/м²К в Al [51 - 53], - (0.38 - 0.78) мДж/м²К в Au [53 - 55] и - (0.37 - 0.62) мДж/м²К в Cu [53]. К сожалению, имеющиеся данные о величинах $d\gamma_{\text{ГЗ}}/dT$ очень скудны, а их низкая точность понижает ценность количественного сравнения с полученными в данной работе эмпирическими оценками $d\gamma_{\text{ГЗ}}/dT$. Отметим, что полученная в работе [12] на основе полуэмпирического соотношения $\Delta H_{\text{пл}} = 1.12RT_{\text{пл}}$, которое приблизительно выполняется только для 21 металла [30], зависимость $d\gamma_{\text{ГЗ}}/dT = -1.61U/T_{\text{пл}}$ дает величины $d\gamma_{\text{ГЗ}}/dT$, которые достаточно хорошо согласуются с величинами $d\gamma_{\text{ГЗ}}/dT$, представленными в Таблице 1.

6.3. О причине разбиения моноатомных веществ на две группы

Рисунки 2 и 3 показывают, что моноатомные вещества образуют две хорошо различающиеся группы. При этом, группа I включает металлы, для которых характерны невысокие величины $\Delta S_{\text{пл}}$, а группа II состоит из полуметаллов (Sn, Ga, Bi, B, Sb, As, Te, Se, Ge и Si), которые характеризуются более высокими величинами $\Delta S_{\text{пл}}$ [30]. Точка разделения этих групп лежит в интервале $\Delta S_{\text{пл}}/R \approx 1.7 \div 2.6$. Внутри этого интервала лежит критерий Джексона $\alpha = \Delta H_{\text{пл}}/RT_{\text{пл}} = 2$, который делит поверхности раздела кристалл-расплав на атомно-гладкие при $\alpha > 2$ и атомно-шероховатые при $\alpha < 2$ [56, 57]. Атомно-гладкие поверхности раздела кристалл-расплав в веществах группы I, характеризующихся высоким значением $\Delta S_{\text{пл}}$, говорят о глубоких минимумах поверхностного натяжения на гамма-диаграммах Херринга [58]. Это должно приводить к плоским или фасетированным ГЗ. При этом доля ГЗ общего типа должна сокращаться, а доля специальных ГЗ, плоскость которых совпадает с плотноупакованными плоскостями CSL, расти. Таким примером является Si ($\Delta S_{\text{пл}} \approx 30$ Дж/мольК) [40], в котором доля ГЗ общего типа очень мала. Увеличение их доли инициируется только сильной 3Г сегрегацией, которая понижает поверхностное натяжение ГЗ общего типа, и тем уменьшает глубину минимумов поверхностного натяжения на гамма-диаграммах Херринга. В результате доля ГЗ общего типа увеличивается. По-видимому, это происходит в [41, 42]. Можно сделать вывод, что используемая модель жидкоподобной ГЗ не применима к поликристаллическим веществам с очень высокими $\Delta S_{\text{пл}}$, т.к. в них мала доля ГЗ общего типа. Поэтому, наблюдающееся на рисунках 2 и 3 разделение на две различные линейные зависимости, соответствующие группам I и II моноатомных веществ, вероятно, связано с сильной анизотропией поверхностного натяжения в веществах группы II.

Резюме

Выведены уравнения, связывающие эмпирические температурные зависимости поверхностного натяжения жидкоподобных ГЗ в моноатомных веществах с их температурой плавления и молярным объемом в твердом состоянии при температуре плавления. Показано, что металлам и полуметаллам соответствуют разные

температурные зависимости ЗГ поверхностного натяжения. Предложена методика, позволяющая использовать эти уравнения для определения параметров температурных зависимостей поверхностного натяжения ГЗ в «низкотемпературных» аллотропических модификациях моноатомных веществ. Полученные эмпирические температурные зависимости позволяют получать количественные оценки усредненного поверхностного натяжения большеугловых ГЗ общего типа в поликристаллических моноатомных веществах при достаточно высокой гомологической температуре, точность которых сопоставима с точностью экспериментального определения ЗГ поверхностного натяжения. Также получены эмпирические соотношения между усредненным поверхностным натяжением большеугловых ГЗ общего типа в моноатомном веществе, и поверхностными натяжениями свободной поверхности в твердом и жидком состояниях этого вещества при температуре плавления.

Данная работа выполнена в рамках Госзадания ИФТТ РАН

ЛИТЕРАТУРА

1. Мак-Лин Д. Границы зерен в металлах. Пер. с англ. - М.: Metallurgizdat, 1960. - 332 с.
2. Глейтер Г. Большеугловые границы зерен. Пер. с англ./ Г. Глейтер, Б. Чалмерс:// - М.: «Мир», 1975. - 276 с.
3. Murr L.E. Interfacial Phenomena in Metals and Alloys. - Addison-Wesley, 1975. - 376 p.
4. Бокштейн Б.С. Термодинамика и кинетика границ зерен в металлах / Б.С. Бокштейн, Ч.В. Копецкий, Л.С. Швиндлерман - М.: Metallurgiya, 1986. 224 с.
5. Gottstein G., Shvindlerman L.S. (2010) Grain Boundary Migration in Metals: Thermodynamics, Kinetics, Applications [2nd ed] / G. Gottstein, L.S. Shvindlerman // CRC Press, 2010. - 711 p.
6. Gleiter H. Nanostructured materials: basic concepts and microstructure // Acta Mater. 2000. - V. 48. – P. 1-29.
7. Speight M.V. Growth Kinetics of Grain- Boundary Precipitates // Acta Metall. 1968. – V. 16. – P. 133-135.
8. Lange W.F. Precipitate nucleation kinetics at grain boundaries // W.F. Lange, M. Enomoto, H.I. Aaronson // Int. Mater. Rev. 1989. – V. 34. – P. 125-152.
9. Coble R.L. A model for boundary diffusion controlled creep in polycrystalline materials. – J. Appl. Phys. 1963. – V. 34. – P. 1689-1692.
10. Inman M.C. Interfacial energy and composition in metals and alloys / M.C. Inman, H.R. Tipler // Metall. Rev. 1963. V. 8. – P. 105-166.
11. Hondros E.D. Energetics of solid-solid interfaces. - In: Gifkins R.C. (ed), Interfaces. Butterworths, London, pp 77-100.
12. Прокофьев С.И. Оценки поверхностного натяжения границ зерен в чистых металлах. - Изв. РАН. Сер. Физ. 2016. – Т. 80. – С. 796–799.
13. Prokofjev S.I. Estimations of grain-boundary surface tension in elemental solids. - J. Mater. Sci. 2017. – V. 52. – P. 4265-4277.
14. Prokofjev S.I. Estimation of surface tension of grain boundaries in allotropes of elements. – J. Mater. Sci. 2019. - V. - 54. P. 14554–14560.
15. Kumikov V.K. On the measurement of surface free energy and surface tension of solid metals. / Kumikov V.K., Khokonov Kh.B. // J. Appl. Phys. 1983. – V. 54. – P. 1346–1350.
16. Digilov R.M. Prediction of surface properties of metals from the law of corresponding states. – J. Cryst. Growth 2003. - V. 249. – V. 363-371.
17. Allen B.C. The surface tension of liquid metals. - In: Beer S.Z. (ed) Liquid Metals Chemistry and Physics. - Marcel Dekker, 1972, P. 161-212.
18. Digilov R.M. The law of corresponding states and surface tension of liquid metals. – Int. J. Thermophys. 2002. – V. 23. – P. 1381-1390.

19. Turnbull D. Formation of crystal nuclei in liquid metals. – J. Appl. Phys. 1950. – V. 21. – P. 1022–1028.
20. Digilov R.M Solid-liquid interfacial tension in metals: correlation with the melting point. - Physica B 2004. – V. 352. – P. 53-60.
21. Kê T.-S. Experimental evidence of the viscous behavior of grain boundaries in metals. - Phys. Rev. 1947. - V. 71. – P. 533-546.
22. Mott N.F. Slip at Grain Boundaries and Grain Growth in Metals. - Proc. Phys. Soc. 1948. – V. 60. – P. 391-394.
23. Gust W. Generalized representation of grain boundary self-diffusion data. / W. Gust, S. Mayer, A. Bögel, B. Predel // J Physique 1985. - V. 46. – Colloq. C4. – P. 537-544.
24. Aleshin A.N. Evidence of structure transformation in $\square = 5$ near-coincidence grain boundaries. / A.N. Aleshin, S.I. Prokofjev, L.S. Shvindlerman // Scr. Metall. 1985. – V. 19. – P. 1135-1140.
25. Budke E. Study of grain-boundary diffusion of Au in copper within $\square 5$ misorientation range in the context of structure of grain boundaries. / E. Budke, C. Herzig, S.I. Prokofjev, L.S. Shvindlerman // Def. Diff. Forum 1998. – V. 156. – P. 21-34.
26. Keblinski P. Self-diffusion in high-angle fcc metal grain boundaries by molecular dynamics simulation. / P. Keblinski, D. Wolf, S.R. Phillpot, H. Gleiter // Phil. Mag. 1999. – V. A79. – P. 2735-2761.
27. Suzuki A Atomic mechanisms of grain boundary diffusion: Low versus high temperatures. / A. Suzuki., Y. Mishin // J. Mater. Sci. 2005. – V. 40. – P. 3155-3161.
28. Erb U. The effect of temperature on the energy and structure of grain boundaries. / U. Erb, H. Gleiter // Scr. Metall. 1979. – V. 13. – P. 61-64.
29. Bolling G.F. On the average large-angle grain boundary. Acta Metall. 1968. – V. 16. – P. 1147-1157.
30. Vinet B. Correlations between surface and interface energies with respect to crystal nucleation. / B. Vinet, L. Magnusson, H. Fredriksson, P.-J. Desré // J. Colloid Interface Sci. 2002. – V. 255. - P. 363-374.
31. Spaepen F. Homogenous nucleation and the temperature dependence of the crystal-melt interfacial tension. In: Solid State Physics vol. 47, Eds. by H. Ehrenreich and D. Turnbull, Academic Press, 1994, P. 1-32.
32. Waseda Y. Calculation of the crystal-melt interfacial free energy from experimental radial distribution function data. / Y. Waseda, W.A. Miller // Trans. Japan Inst. Metals 1978. – V. 19. P. 546-555.
33. Martienssen W., Warlimont H. (Eds.) Handbook of Condensed Matter and Materials Data. - Springer, 2005 - 1120 p.
34. Turnbull D. Formation of crystal nuclei in liquid metals. - J. Appl. Phys. 1950. – V. 21. – P. 1022–1028.
35. Lamarre P. Detection of the expansion at a large angle [001] twist boundary using electron diffraction. / P. Lamarre, S.L. Sass // Scr. Metall. 1983. – V. 17. – P. 1141-1146.
36. Wolf D. Correlation between energy and volume expansion for grain boundaries in fcc metals. - Scr. Metall. 1989. – V. 23. – P. 1913-1918.
37. Prokoshkina D., Esin V.A., Wilde G., Divinski S.V. Grain boundary width, energy and self-diffusion in nickel: Effect of material purity. / D. Prokoshkina, V.A. Esin, G. Wilde, S.V. Divinski // Acta Mater. 2013. – V. 61. – P. 5188-5197.
38. Хайрулин Р.А. Плотность, тепловое расширение и фазовые превращения жидких металлов, сплавов и соединений редкоземельных элементов. Дис. ... д-ра физ.-мат. наук. - Новосибирск: ИТФ, 2003. 283 с.
39. Станкус С.В. Изменение плотности элементов при плавлении. Методы и экспериментальные данные. - Препринт. № 247-91. СО АН СССР, ИТФ, 1991, 80 с.
40. Ratanaphan S. The five parameter grain boundary character distribution of polycrystalline silicon. / S. Ratanaphan, Y. Yoon, G.S. Rohrer // J. Mater. Sci. 2014. – V. 49. P. 4938-4945.
41. Otsuki A. Energies of (001) twist grain boundaries in silicon. - Acta Mater. 2001. – V. 4. – P. 1737-1745.

42. Gündüz M. The measurement of solid-liquid surface energies in the Al-Cu, Al-Si and Pb-Sn systems. / M. Gündüz, J.D. Hunt // *Acta Metall.* 1985. – V. 33. – P. 1651-1672.
43. Gornakova A.S. Energetics of intergranular and interphase boundaries in Ti–6Al–4V alloy. /A.S. Gornakova, S.I. Prokofjev// *J/ of Mater. Sci.* 2020. - V. 55. -P. 9225–9236.
44. Dinsdale AT SGTE data for pure elements. - *Calphad* 1991. - V. - 15. - P. 317-425; SGTE pure elements database 5.0, 2009. <https://www.sgte.net/en/free-pure-substance-database>.
45. Mills K.C. Review of surface tension data for metallic elements and alloys: Part 1 - Pure metals. / K.C. Mills, Y.C. Su // *Int. Mater. Rev.* 2006. – V. 51. – P. 329-351.
46. Miller WA, Chadwick GA (1967) On the magnitude of the solid/liquid interfacial energy of pure metals and its relation to grain boundary melting. *Acta Metall.* 15:607-614
47. Jian Z., Kuribayashi K., Jie W. Solid-liquid interface energy of metals at melting point and undercooled state. / Z. Jian, K. Kuribayashi, W. Jie // *Mater. Trans. JIM* 2002. – V. 43. – P. 721-726.
48. Roth T.A. The surface and grain boundary free energies of pure titanium and the titanium alloy Ti6Al4V. / T.A. Roth, P. Suppayak // *Mater. Sci. Eng.* 1978. - V. - P. 35. 187–196.
49. Roth T.A. The surface and grain boundary energies of iron, cobalt and nickel. - *Mater. Sci. Eng.* 1975. - V. 18. - P. 183–192.
50. Hayward E.R. The surface energy of solid nickel. / E.R. Hayward, A.P. Greenough // *J. Inst. Met.* 1959. - V. 88. - P. 217-220.
51. Hasson G.C. Interfacial energies of tilt boundaries in aluminium. Experimental and theoretical determination. /G.C. Hasson, C. Goux // *Scr. Metall.* 1971. - V. 5. - P. 889-894.
52. Hasson G. Estimation de l'entropie intergranulaire: application a aluminium. /G. Hasson, J. Le Coze, P. Lesbats // *C. R. Acad. Sc. Paris* 1971. - V. C273. - P. 1314-1317.
53. Provan J.W. Elastic grain-boundary responses in copper and aluminium. /J.W. Provan, O.A. Bamiro // *Acta Metal.* 1977. - V.25. - P.309-319.
54. Ewing R.H., Chalmers B. The entropy of a coincidence-related grain boundary. /R.H. Ewing, B. Chalmers // *Surface Sci.* 1972. - V. 31. - P. 161-169.
55. Ewing R.H. An analytical approach to interfacial entropy. - *Acta Metall.* 1971. - V. 19. - P. 1359-1362.
56. Джексон К.А. Механизм роста кристаллов. - В сб. Жидкие металлы и их затвердевание. Пер. с англ. - М.: Metallurgizdat. 1962. С. 200-215.
57. Джексон К. О механизме роста кристаллов из расплава. /К. Джексон, Д. Ульманн, Дж. Хант // В сб. Проблемы роста кристаллов. Пер. с англ. - М.: "Мир", 1968, С. 27-86.
58. Herring C. Some theorems on the free energies of crystal surfaces, *Phys. Rev.* 1951. – V. 82. - P. 87-93.

Глава 18 ФРАКТАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА НАНОРАЗМЕРНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНОК

Сдобняков Н.Ю.¹, Антонов А.С.^{1,2}, Иванов Д.В.¹, Семенова Е.М.¹

¹Тверской государственный университет, г. Тверь, Россия

²Тверская государственная сельскохозяйственная академия, г. Тверь, Россия

Введение

Применение методов сканирующей зондовой микроскопии к исследованию морфологических характеристик наноразмерных пленок на диэлектрических поверхностях является актуальной задачей для интенсивного развития физики поверхностных явлений на наноуровне [1]. Прогресс пленочной наноэлектроники представляет собой важный пример того, как научное исследование и технология стимулируют развитие друг друга. Именно поэтому в настоящее время актуальной задачей становится комплексное исследование отдельных агломератов на поверхности металлических покрытий и их морфологических характеристик, включая фрактальные свойства [1-3]. Было показано [2, 3], что параметр фрактальной размерности может и должен использоваться в качестве эффективной характеристики развитости микро- и наноструктуры шероховатой поверхности, а величина фрактальной размерности эквивалентно заменяет целый комплекс амплитудных и шаговых характеристик шероховатости поверхности. Нами достаточно широко применяются различные методики исследования поверхности для получения и накопления статистических данных [4-6], особенно для изучения взаимосвязи физических свойств и морфологических характеристик поверхности [6-8]. Очевидно, что островковые металлические наноразмерные пленки обладают особыми свойствами, отличающимися как количественно, так и качественно от свойств массивной фазы [9]. Технологический аспект исследования наноразмерных пленок заключается в том, что не только параметр фрактальной размерности является определяющим, но и высотные параметры пленок, которые используются для «выращивания» наноразмерных структур, обеспечивающих уникальные физико-химические свойства поверхности [10-15]. Таким образом, актуальной задачей для развития технологии искусственного формирования деталей рельефа является создание и обеспечение воспроизводимости условий для формирования наноразмерных металлических пленок с фрактальной структурой на твердых поверхностях. Кроме того, для зондовой микроскопии в настоящее время актуальны проблемы анализа и выделения границ объектов и проблемы развития и апробации методик расчета структурных характеристик нанопокровов – наноразмерных (по толщине) пленок.

Методика получения и изучения наноразмерных металлических пленок

С целью комплексного исследования морфологических характеристик получаемых покрытий и отдельных агломератов на поверхности, включая фрактальную размерность, нами последовательно применяются различные методики исследования поверхности для получения и накопления статистических данных.

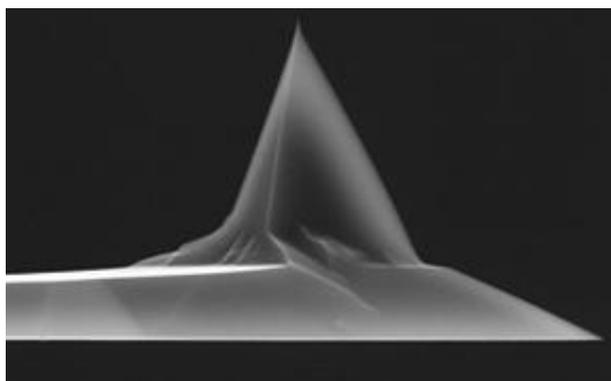
Исследования морфологии поверхности пленок никеля и хрома были выполнены при комнатной температуре на сканирующем зондовом микроскопе (СЗМ) SolverNext (ООО «НТ-МДТ СИ») (см. рис. 1 а). В качестве зонда использовался кантилевер серии MFM10 (геометрия которого представлена на рис. 1 б), предназначенный для измерений с высоким пространственным разрешением. Специальное защитное покрытие помогает избежать окисления и значительно увеличивает срок службы. При этом радиус закругления кантилевера остается довольно малым для получения изображений с высоким пространственным разрешением – порядка 20-30 нм. Типичное значение резонансной частоты

кантилевера – 150 кГц, типичная силовая константа – 5,1 Н/м. Кантилевер имеет покрытие из алюминия с отражающей стороны для увеличения сигнала лазера. При сканировании в полуконтактном режиме (атомно-силовая микроскопия) нами регистрировался рельеф поверхности.

Методика 1 [16, 17]. Пленки из никеля, хрома и титана формировались на подложке из слюды методом электронно-лучевого напыления на установке A700QE/DI12000. Величина вакуума в процессе напыления составляла 10^{-4} Па. Скорость напыления $2,0 \pm 0,2 \text{ \AA} / \text{с}$. Типичный размер подложки $50 \times 40 \text{ мм}^2$. Толщина получаемых пленок составляла 65-110 нм с погрешностью $\pm 2 \text{ нм}$. Температура подложки в процессе напыления была $70 \text{ }^\circ\text{C}$. В камере установлены шесть ИК-нагревателей, которые перед началом напыления нагревают подложки для улучшения адгезионных свойств поверхности. Также в камере установлен кварцевый осциллятор, который в режиме реального времени контролирует скорость напыления с ангстремной точностью.



а



б

Рисунок 1 - C3M SolverNext (а) и кантилевер серии MFM10 (б)

Методика 2 [18]. Напыление платины на подложку из слюды осуществлялось на установке магнетронного напыления JEOL JFC-1600 (Япония) в плазме аргона при рабочем давлении 8 Па, значение ионного тока составляло 30 мА, напряжение 220 В, расстояние между мишенью и образцом 5 см. Продолжительность напыления одного слоя платины составила 30 секунд. Наносимые на поверхность слюды частицы платины имеют размер 1-2 нм и образуют кластерные структуры, имеющие диаметр 50-500 нм. Исследовались пленки платины, полученные по следующим схемам напыления:

1. единовременное напыление 3 слоев платины (толщина пленки 63 нм);
2. единовременное напыление 6 слоев платины (толщина пленки 135 нм);
3. два последовательных, но разделенных по времени напыления по 3 слоя платины (толщина пленки в 1 этапе – 55 нм, во 2 этапе – 140 нм).

Технология магнетронного напыления заключается в нанесении тонких плёнок на подложку с помощью катодного распыления (мишени) в плазме магнетронного разряда. Магнетронными называются системы, в которых используются неоднородные скрещенные электрическое и магнитное поля. Высокая скорость распыления, характерная для этих систем, достигается увеличением плотности ионного тока за счет локализации плазмы у распыляемой поверхности мишени с помощью сильного поперечного магнитного поля [19]. Распылённое вещество мишени, осаждаясь на подложку, формирует плотное покрытие с прогнозируемой структурой. Отметим, что ювенильная поверхность слюды позволяет создавать одинаковые условия для всей поверхности наноразмерной металлической пленки в части появления активных центров формирования фрактальных структур. Вместе с тем не вызывает сомнений, что механизм образования фрактальных структур, в том числе механизм ассоциации [20], может существенно зависеть от состояния отдельных элементов поверхности диэлектрической подложки: морфологии рельефа (шероховатость поверхности, наличия дефектов), а также ее температуры.

Несмотря на тот факт, что к настоящему времени существует достаточно обширный комплекс методик по распознаванию и анализу изображений (как экстенциональные, так и интенциональные [21]), и, в частности, одной из интересных методик является классификация СТМ-изображений наноструктур с применением нейро-нечетких сетей [22], полученные результаты с использованием СЗМ SolverNext позволяют верифицировать результаты, полученные на СТМ «УМКА-02G» и осуществлять контроль получаемых изображений с целью исключения артефактов, масштабных несоответствий и учета влияния возможного появления оксидных пленок и т.п.

Как правило [1-9], для характеристики основного свойства фрактальных кластерных агрегатов – самоподобия их внутренней структуры, мы вводили в рассмотрение кластерную размерность D_c , определяемую из соотношения

$$N = (d / a)^{D_c}, \quad (1)$$

где N – число частиц в кластере (число мономеров), d – линейный размер, т.е. диаметр кластера (агрегата), a – размер частиц, из которых состоит кластер (средний размер мономера). Формула (1) отвечает частному случаю формулы

$$N = \rho^* (d / a)^{D_c}, \quad (2)$$

определяющей кластерную размерность D_c [23]. Здесь ρ^* – безразмерный параметр, играющий роль приведенной плотности и называемый лакунарностью (или префактор) [24, 25]. Использование соотношений (1)-(2) согласно методике, изложенной в [1-9, 13, 26], проводилось смешанным способом (вручную и с привлечением программного продукта [27]). Оценка фрактальной размерности и обработка графических материалов производилась в программном комплексе Image Analysis (версия 3.5.30.19856). Предлагаемая методика определения фрактальной размерности изложена в [28]. Приведем лишь кратко отдельные ее положения. Для определения фрактальной размерности используется следующее соотношение

$$D_c = 3 - \alpha, \quad (3)$$

где α – скейлинговый коэффициент, называемый показателем шероховатости (показатель Херста H). Показатель Херста определяется через наклон $tg\beta$ начального участка корреляционной функции высота-высота для выбранного направления, построенной в логарифмических координатах

$$H = tg\beta / 2. \quad (4)$$

На наш взгляд методика [28] имеет ряд преимуществ, таких как простота расчета для пользователя и стандартизированная ошибка. Однако, известно [29], что при определении фрактальной размерности посредством математической обработки изображений необходимо учитывать «инструментальную» погрешность двух типов: 1) искажение изображения; 2) собственная ошибка метода определения фрактальной размерности. Первая ошибка связана с искажениями, вносимыми самим прибором, и является устранимой, а также с процедурой оцифровки изображения – «пиксельный эффект». Используемый нами ранее метод определения фрактальной размерности [1-8] связан в первую очередь с определением принадлежности того или иного кластера к выбранному участку «сетки» измерений. По нашему мнению, такой способ обеспечивает уменьшение ошибки измерений, т.к. в этом случае экспериментатор единожды учитывает принадлежность объекта изображения участку «сетки» и совершенно не важно, что любой участок (даже гладкий) границы объекта, не лежащий под углом 0° , 90° , 180° , 270° , будет представлен заведомо хуже после оцифровки. Заметим, что использование программного обеспечения [29] не снимает вопросов адекватности методики определения границ объекта, применения соответствующих граничных условий в процессе обработки изображений, а также методики вычисления

корреляционной функции высота-высота для выбранного направления.

Также отметим, что фрактальная размерность поверхности, найденная как с помощью метода вложенных квадратов [1-9, 27], так и посредством соотношения (3) может отождествляться с соответствующей кластерной размерностью трехмерных агрегатов.

Анализ результатов эксперимента

а) пленки никеля и хрома [16]

На рис. 2, 3 представлен результат сканирования в полуконтактном режиме (атомно-силовая микроскопия) поверхности пленок никеля и хрома и 3D изображение пленок. Анализируя 3D изображение пленок, можно увидеть отдельные агломераты, распределенные по поверхности и в достаточной степени равномерно. Для нанопокрытия хрома характерен несколько другой тип покрытия – отдельные крупные агломераты с развитым внутренним рельефом. Интерес в изучении таких агломератов связан в первую очередь с тем, что они могут быть центрами зарождения фрактальных структур [1-9, 13, 26]. В целом поверхность достаточно однородна, с отдельными зернами, представленными агломератами никеля и хрома, сформированными в процессе конденсации атомов и последующей коалесценции или возможно посредством механизма смачивания в твердом состоянии [30]. Отметим, что нам ранее не удавалось получить хорошо разрешенные снимки образца «хром на стекле» [1, 31, 32] с выявлением отдельных кластеров и агломератов, чтобы провести исследование фрактальных свойств покрытия (вручную и с привлечением программного продукта [27]). Это связано с тем, что покрытие хрома, полученное при термовакуумном напылении, в целом получается значительно более однородным, чем для пленок золота и серебра, меди и никеля. Кроме того, необходимо отметить, что на получаемых пленках хрома на поверхности стекла при использовании магнетронного напыления фрактальные структуры также не обнаружены [1, 31, 32]. В этом случае исследуемые образцы тонких пленок хрома синтезировались в вакуумной технологической камере SUNPLA 40TM (Корея) на подложке из стекла. Необходимо отметить некоторые особенности данного технологического процесса, которые по нашему мнению могли стать косвенной причиной получаемых достаточно планарных покрытий. Синтез проходил в среде аргона при давлении 0,5 Па и мощности магнетрона 150 Вт, подложки предварительно очищались ионной пушкой в течение 5 минут. Ионная пушка применялась для удаления только органических примесей на поверхности подложки. В процессе осаждения пленок подложки были смещены относительно центра зоны распыления и вращались со скоростью 2 об/мин. Толщина пленок, измеренная на сканирующем зондовом микроскопе MFP-3D (Asylum Research, США), составила 260 ± 2 нм. При этом известно, что для дополнительной планаризации рельефа поверхностей небольшой площади, в том числе нанометрового масштаба, в настоящее время применяется эффект преимущественного распыления выступов рельефа поверхности по сравнению с распылением впадин/«плато» на поверхности при облучении образца наклонно падающими пучками ионов. Например, в работе [33] методом СТМ исследовалась поверхность пленок хрома, осажденных на полированную поверхность стекла до и после облучения пучком ионов аргона, при этом шероховатость поверхности после облучения уменьшается в 5-8 раз в зависимости от режима ионного облучения.

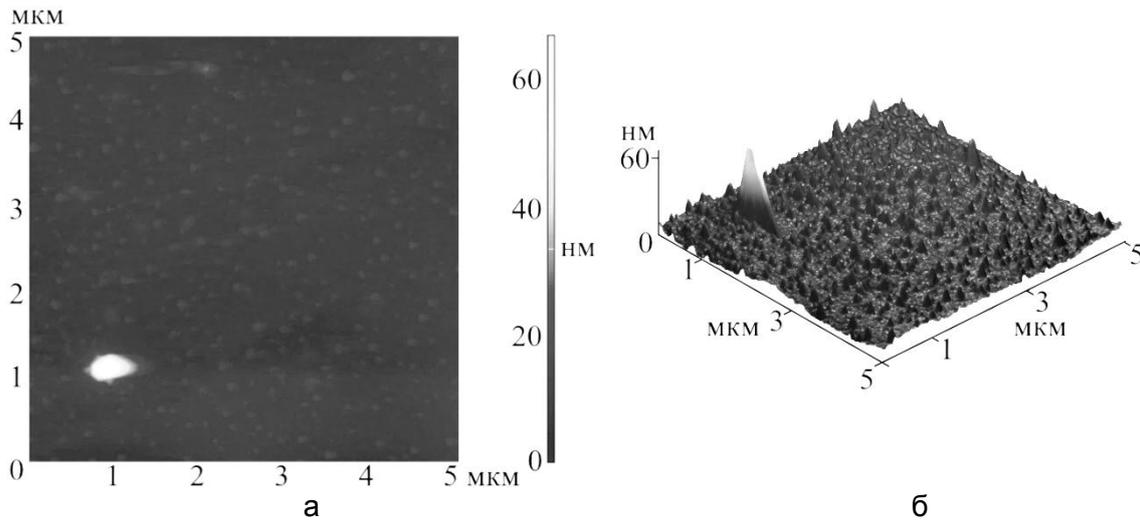


Рисунок 2 - АСМ-изображение поверхности и 3D изображение наноразмерной пленки никеля. Толщина пленки 65 нм.

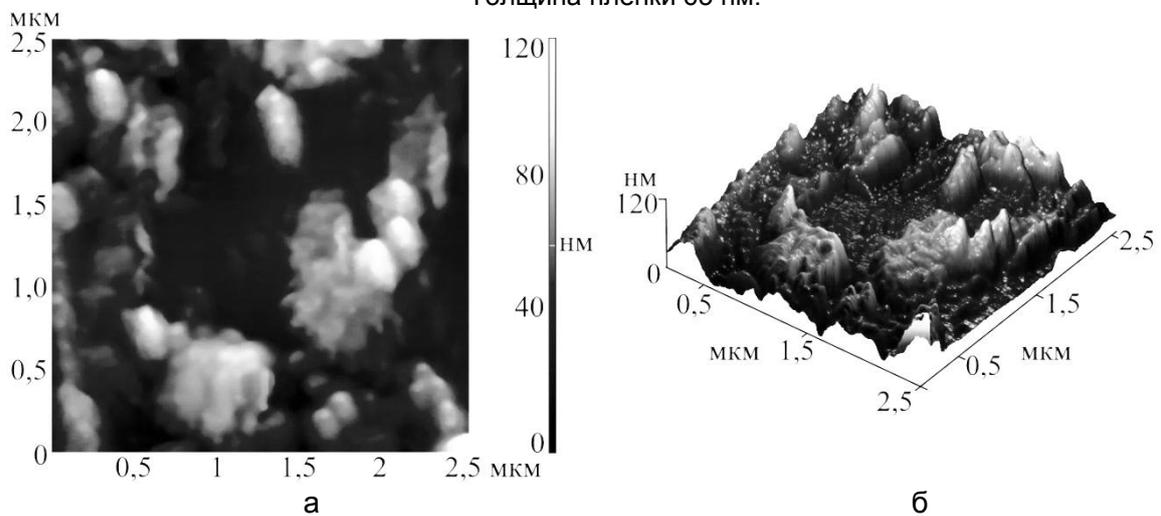


Рисунок 3 - АСМ-изображение поверхности и 3D изображение наноразмерной пленки хрома. Толщина пленки 90 нм.

Проанализировав шероховатость поверхности с использованием программного продукта [28], нами были определены морфологические характеристики поверхности образца, а именно высотные параметры (см. данные Таблицы 1): среднее арифметическое из абсолютных значений отклонений профиля в пределах базовой

длины $S_a = \frac{1}{MN} \sum_{k=0}^{M-1} \sum_{l=0}^{N-1} |z(x_k, y_l)|$, среднеквадратичное отклонение

$S_q = \sqrt{\frac{1}{MN} \sum_{k=0}^{M-1} \sum_{l=0}^{N-1} [z(x_k, y_l)]^2}$, сумма средних абсолютных значений высот пяти

наибольших выступов профиля и глубин пяти наибольших впадин профиля в пределах базовой длины $S_{10z} = \left(\sum_{i=1}^5 |z_{\max i}| + \sum_{i=1}^5 |z_{\min i}| \right) / 5$, поскольку именно они, в большей

степени, имеют значение для изучения фрактальных свойств профиля и поверхности [1-9].

Анализ данных, представленных в Таблице 1, показывает, что наноразмерные пленки никеля образуют на поверхности слюды достаточно гладкое покрытие типа «плато», по сравнению с наноразмерными пленками хрома. Данный вывод в частности подтверждается результатами работы [8], т.е. нам удалось получить воспроизводимость морфологических характеристик пленок никеля, полученных

именно методом электронно-лучевого напыления. В отличие от пленок никеля, пленки хрома, полученные методом электронно-лучевого напыления, имеют достаточно развитый рельеф, о чем говорит разброс данных по высотным параметрам. Видимо именно это послужило фактором зарождения фрактальных структур по сравнению с пленками, полученными нами в [1, 31, 32]. Однако, ради справедливости, заметим, что слабо развитый рельеф поверхности является одним из возможных, но точно не определяющим фактором возможности зарождения фрактальных структур, это в частности демонстрируют образцы никеля. По-видимому, при получении пленок в [1, 31, 32] методом термовакuumного напыления формирование «фрактального рельефа» не произошло (исследование проводилось методом сканирующей туннельной микроскопии) в силу других факторов, связанных, прежде всего, с подвижностью частиц в агломератах хрома и их способности к коалесценции при заданных внешних условиях. Можно утверждать, что комбинация методики получения наноразмерных покрытий и внешних факторов, а также учет физико-химических характеристик, в частности поверхностного и межфазного натяжений, должны обеспечить формирование «фрактального рельефа» для металлических пленок на диэлектрических поверхностях пусть не на всей площади образца, но хотя бы локально. Диапазон изменения кластерной фрактальной размерности для наноразмерной пленки никеля несколько шире $\Delta \bar{D}_c = 0,34$, чем для хрома – $\Delta \bar{D}_c = 0,14$, но при этом максимальная фрактальная размерность для никеля, зафиксированная нами, соответствует диапазону значений фрактальной размерности, полученной нами в [8], что еще раз подтверждает факт возможного воспроизведения «фрактального рельефа».

Таблица 1 - Диапазон изменения морфологических характеристик плёнок хрома и никеля на слюде на исследованных масштабах

Граница диапазона	хром				никель			
	S_a , нм	S_q , нм	S_{10z} , нм	\bar{D}_c^*	S_a , нм	S_q , нм	S_{10z} , нм	\bar{D}_c^*
минимальное значение	10,31	13,39	86,28	2,1	0,97	1,34	13,31	2,3
максимальное значение	24,98	35,67	257,07	2,24	2,11	3,83	29,54	2,64

значение выбралось из серии измерений на одном образце.

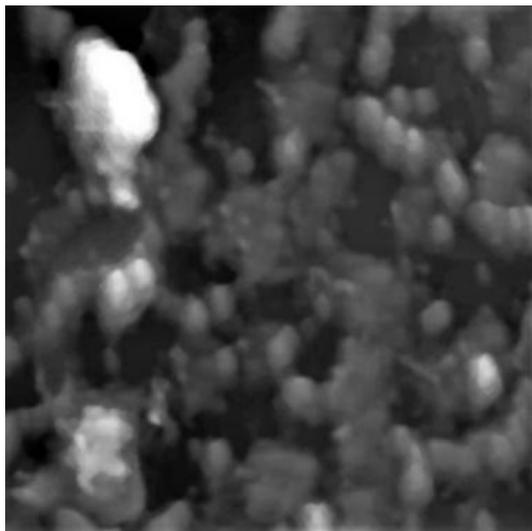
При подготовке образцов методом электронно-лучевого напыления как для наноразмерных пленок никеля, так и для пленок хрома, проведенные исследования свидетельствуют о формировании достаточно развитого фрактального рельефа, даже при том, что для наноразмерных пленок никеля сам рельеф поверхности в большей степени соответствует типу «плато». Очевидно, что изучение и описание механизма образования фрактальных структур, в том числе за счет механизма ассоциации, тесно связано как с учетом состояния поверхности диэлектрической подложки (шероховатости поверхности, наличия дефектов, периодических структур), так и с влиянием ряда внешних факторов – температуры подложки (или скорости ее изменения), внешнего давления.

Полученные результаты для фрактальной размерности нанопокрyтия никеля находятся в хорошем согласии с результатами следующих работ: в [34] наблюдались участки с фрактальной размерностью $\bar{D}_c = 2,25 \pm 0,03$, в [35] фрактальная размерность находилась в пределах $\bar{D}_c = 2,29 \div 2,49$ – начало диапазона соответствует модели k –корреляции для автоковариантной функции для пространственной частоты (the k –correlation model for the auto-covariance function for spatial frequency), конец диапазона – использованию встроенного программного обеспечения в атомно-силовой микроскоп (примечательно, что в этой работе нанопокрyтия никеля были получены методом электроосаждения). Что касается нанопокрyтий хрома, имеется работа [36], в

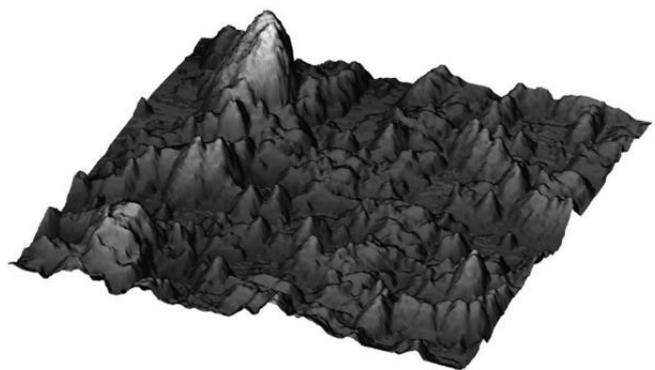
которой для достаточно крупных агломератов (1-10 мкм) установлено, что покрытия из хрома образуют высокоразвитый «фрактальный рельеф» – $\bar{D}_c = 2,95$.

Однако, несмотря на комплексный подход, использованный в [16], ряд открытых вопросов по формированию фрактальных структур на поверхности наноразмерных пленок хрома остается. В частности, как правило, при подготовке образцов методом электронно-лучевого напыления для пленок хрома, проведенные исследования свидетельствуют о формировании достаточно развитого фрактального рельефа. Однако к настоящему времени отсутствуют данные о взаимосвязи характера рельефа и наблюдаемых значений фрактальной размерности. Как правило, авторам проще исследовать простой рельеф типа «плато» [1, 5]. Однако в ряде случаев формирование развитого рельефа с точки зрения высотных параметров может иметь определенный практический интерес [14, 37]. Кроме того, интерес представляет описание специфических особенностей наноразмерных пленок (например площадь локальных зон, в которых не сформировался «фрактальный рельеф», пределы значений для фрактальной размерности профиля и поверхности и т.д.). В качестве объектов исследования использованы наноразмерные пленки хрома толщиной 90 нм (см. рис. 4) на подложке из слюды. Проанализировав шероховатость поверхности с использованием программного продукта [28], нами были определены морфологические характеристики поверхности пленки хрома, а именно высотные параметры (см. данные Таблицы 2).

Также было установлено, что для наноразмерных пленок хрома, в отличии, например, от пленок никеля [16] на исследованных масштабах (1,5 мкм, 2,5 мкм и 5 мкм) характерно формирование как развитого с точки зрения высотных параметров рельефа, так и рельефа по типу «плато», при этом практически отсутствуют локальные зоны, в которых не сформировался «фрактальный рельеф». Кроме того, сравнение полученных значений \bar{D}_c с данными работы [16] показывает, что пленки с развитым с точки зрения высотных параметров рельефом могут формировать фрактальную структуру, характеризующуюся более высокими значениями \bar{D}_c .



а



б

Рисунок 4 - АСМ-изображение поверхности (а) и 3D изображение (б) поверхности наноразмерной пленки хрома на слюде. Размер области сканирования 5×5 мкм².

Таблица 2 - Диапазон изменения морфологических характеристик поверхности наноразмерной пленки хрома на слюде на исследованных масштабах

Граница диапазона*	S_a , нм	S_q , нм	S_{10z} , нм	\bar{D}_c
минимальное значение	14,09	17,04	81,98	2,12
максимальное значение	62,45	74,63	257,07	2,19

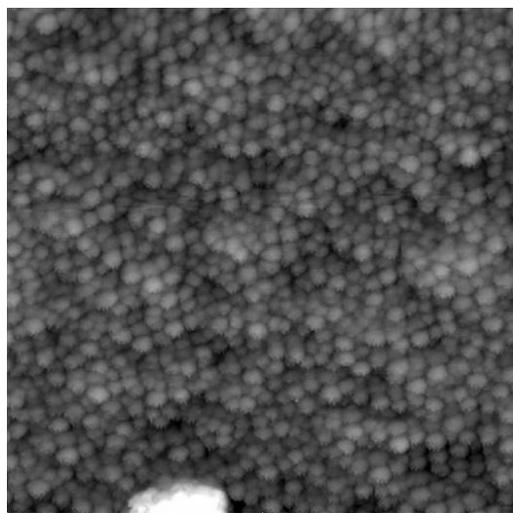
значения определены в соответствии с методикой, описанной в работах [1, 5, 16].

б) пленки платины [18]

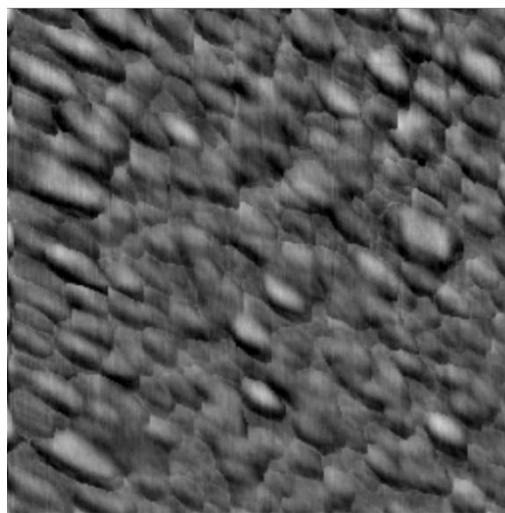
На рис. 5 и 6 представлены результаты комплексного исследования с помощью сканирующего зондового (в режиме атомно-силового (АСМ)) и туннельного (СТМ) микроскопов. В силу особенностей методик проведения эксперимента размеры участков сканирования поверхности исследуемых образцов различны. Анализируя объемные изображения пленок, полученные в различных масштабах, можно увидеть отдельные агломераты, распределенные по поверхности и в достаточной степени равномерно. В целях оценки качества покрытия и определения типа покрытия (тип «плато», тип «высотно развитого рельефа») нами были определены морфологические характеристики поверхности образца, а именно дополнительные высотные параметры (см. Таблицу 2а): максимальная высота от пика до впадины на поверхности образца $S_z = z_{\max} - z_{\min}$, коэффициент эксцесса – параметр, учитывающий форму функции распределения амплитуды (определяет степень изрезанности поверхности)

$S_{ku} = \frac{1}{MN \cdot S_q^4} \sum_{k=0}^{M-1} \sum_{l=0}^{N-1} [z(x_k, y_l)]^4$, коэффициент асимметрии – параметр, который описывает форму функции распределения амплитуды (показывает симметрию

изменения поверхности относительно ее средней линии) $S_{sk} = \frac{1}{MN \cdot S_q^3} \sum_{k=0}^{M-1} \sum_{l=0}^{N-1} [z(x_k, y_l)]^3$.



а



б

Рисунок 5 - Изображения поверхности платины на слюде, полученные по схеме 1: а – полученное с помощью сканирующего туннельного микроскопа (размер области сканирования 250×250 нм²), б – полученное с помощью атомно-силового микроскопа (размер области сканирования 4000×4000 нм²).

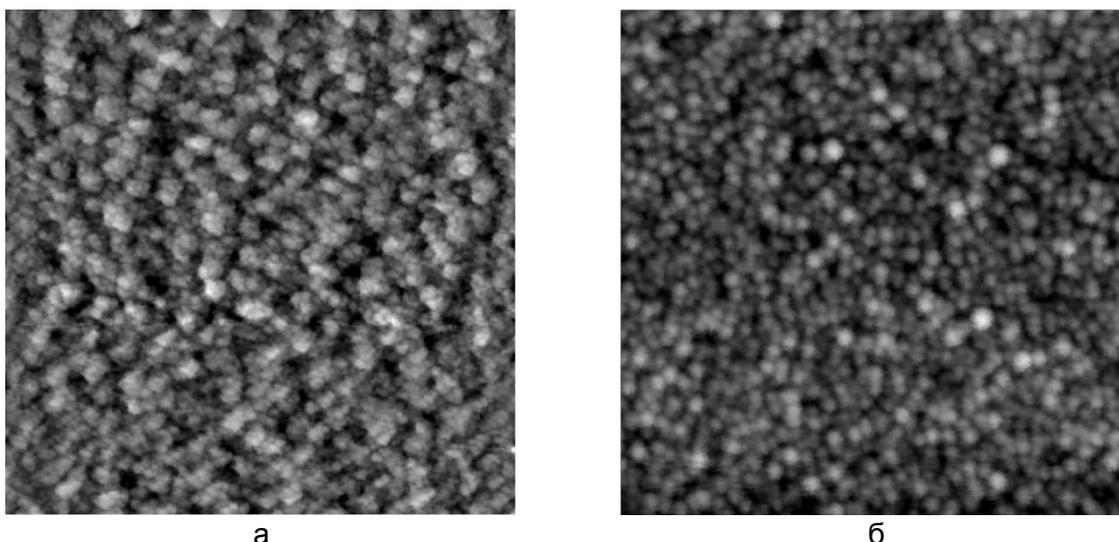


Рисунок 6 - Изображения поверхности платины на слюде, полученные по схеме 2: а – полученное с помощью туннельного микроскопа (размер области сканирования 500×500 нм²), б – полученное с помощью атомно-силового микроскопа (размер области сканирования 1000×1000 нм²).

Таблица 2а - Средние значения морфологических характеристик плёнок платины на слюде для различных схем напыления, полученные с использованием оптического интерференционного профилометра NanoMap WLI 1000. Фрактальная размерность определена в программном комплексе Image Analysis (версия 3.5.30.19856).

Тип напыления	S_a , нм	S_q , нм	S_z , нм	S_{ku}	S_{sk}	ACM	СТМ
						\bar{D}_c^*	\bar{D}_c^*
схема 1	6,66	8,46	29,9	0,28	-0,05	2,35±0,03	2,26±0,04
схема 2	4,25	5,38	20,1	0,20	0,07	2,28±0,02	2,12±0,02

* значение выбиралось из серии измерений на одном образце, масштабы исследуемых образцов указаны на рис. 5 и 6.

Заметим, что полученные профили поверхности при схеме 1 и 2 принципиально отличны с позиции значений коэффициента асимметрии т.к. профиль поверхности с положительным коэффициентом асимметрии, имеет четкие высокие пики, которые выделяются от среднего. В то время как профиль поверхности с отрицательным коэффициентом асимметрии (пористые поверхности) имеет четкие впадины (лакуны) в гладких участках типа «плато» (рис. 5 это ярко демонстрирует). Как и ожидалось, высотные параметры по абсолютным значениям значительно уменьшаются с увеличением толщины напыляемой пленки, также происходит уменьшение степени изрезанности профиля (уменьшается коэффициент эксцесса), что говорит о возможности некоторого доминирования процессов структурообразования отдельных крупных агломератов с менее развитым фрактальным рельефом по отношению к локальным процессам образования мелких зерен. Такие отдельные агломераты могут формироваться как в процессе конденсации атомов и последующей коалесценции (автокоалесценции [38]), так и посредством механизма смачивания в твердом состоянии [30].

На рис. 7 представлены результаты исследования поверхности двумя альтернативными методами: ACM и СТМ наноразмерных пленок платины, полученных по схеме 3. Во-первых, интерес представляет наличие отдельных крупных агломератов типа «сопка», которые были сформированы во второй фазе напыления пленки платины. Во-вторых, как можно увидеть на 3D профиле, наблюдается определенная симметрия в расположении таких агломератов (см. рис. 8; изображение получено на оптическом интерференционном профилометре NanoMap WLI 1000). Данный факт был впервые нами обнаружен и требует дальнейшего глубокого

исследования с целью выяснения механизма зарождения и роста таких структур в условиях, когда должна активно происходить деградация рельефа пленки, полученной по схеме 1. В теории все основные типы морфологических изменений [38] могут быть реализованы следующими способами: коалесценция, коагуляция, агрегирование, гетеродиффузия, миграция и т.д. На наш взгляд первый механизм, точнее его разновидности (жидкофазная коалесценция, миграционная коалесценция и автокоалесценция), по-видимому, доминируют в случае наноразмерных пленок, полученных технологией магнетронного напыления. В дальнейшем исследования данного эффекта необходимо продолжить, в том числе за счет изменения толщины пленки при последовательном напылении наноразмерных слоев.

Полученные значения фрактальной размерности для наноразмерных пленок платины составляют в режиме АСМ $\bar{D}_c = 2,28 \div 2,35$, в режиме СТМ $\bar{D}_c = 2,12 \div 2,26$. Согласно имеющимся экспериментальным данным [24], на пленках платины, сформированных электрохимическим осаждением на поверхность $n^+ - GaAs(100)$, формируется фрактальный рельеф со значением фрактальной размерности $D_c = 2,51 \pm 0,01$ (оценка выполнена методом триангуляции). Данное значение коррелирует с полученными нами данными. Вновь отметим, что в нашем случае для получения наноразмерных пленок мы использовали метод магнетронного напыления.

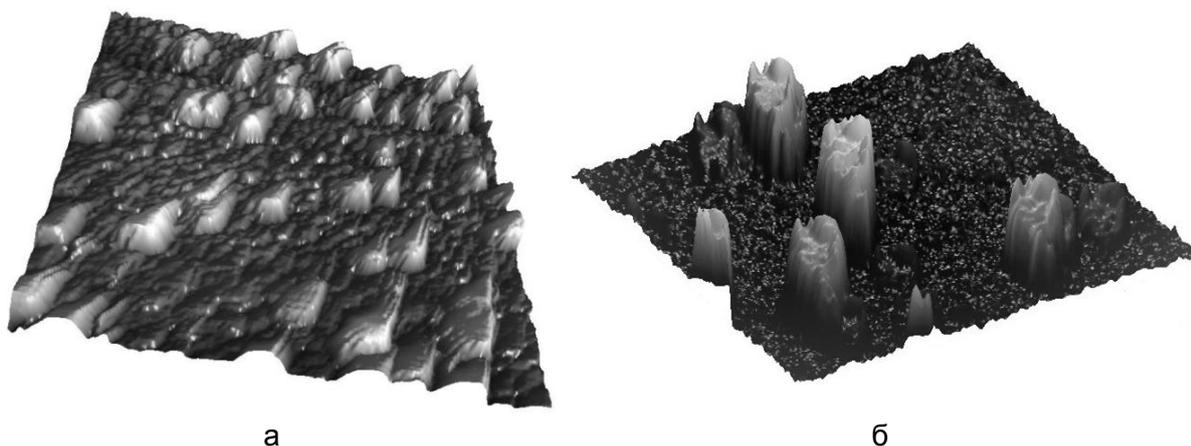


Рисунок 7 - 3D изображения поверхности платины на слюде, полученной по схеме 3: а – полученное с помощью туннельного микроскопа (размер области сканирования $1000 \times 1000 \text{ нм}^2$), б – полученное с помощью атомно-силового микроскопа (размер области сканирования $5000 \times 5000 \text{ нм}^2$).

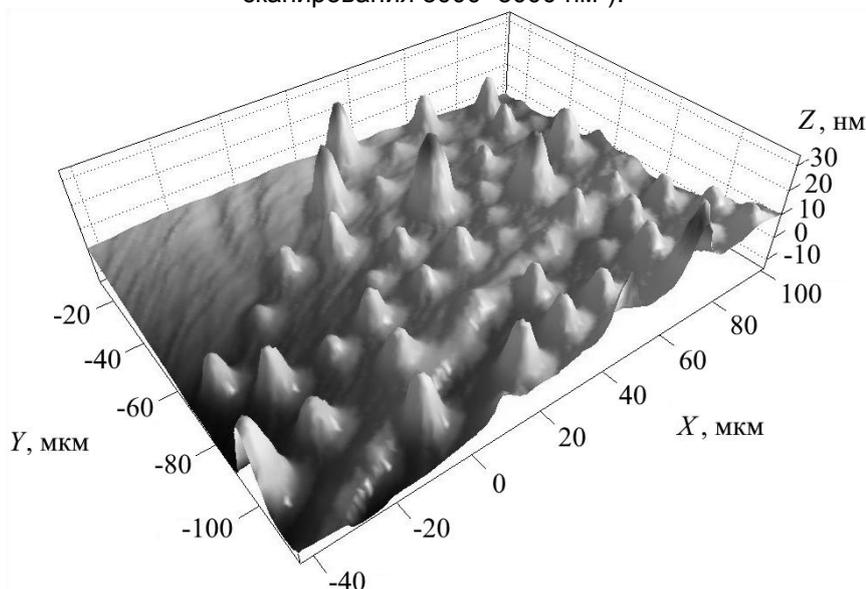


Рисунок 8 - 3D изображение поверхности платины на слюде, полученной по схеме 3

Косвенно наши результаты также могут быть подтверждены результатами работы [39], в которой пленки платины были созданы методом электрохимического осаждения из раствора серной кислоты и оксида платины. Полученные значения фрактальной размерности для сформированного таким способом рельефа поверхности пленки платины (время экспозиции более 5 часов перед исследованием с помощью СТМ) составили $D_f=2,5\pm 0,1$ (значение D_f получено с использованием соотношения между фрактальной размерностью профиля и поверхности $D_L = D_f - 1$).

е) пленки титана [17]

С использованием программного обеспечения [27] определены высотные параметры и среднее значение фрактальной размерности для пленок титана, толщиной 90 нм (см. рис. 9) на поверхности слюды в различных масштабах (см. данные Таблицы 3).

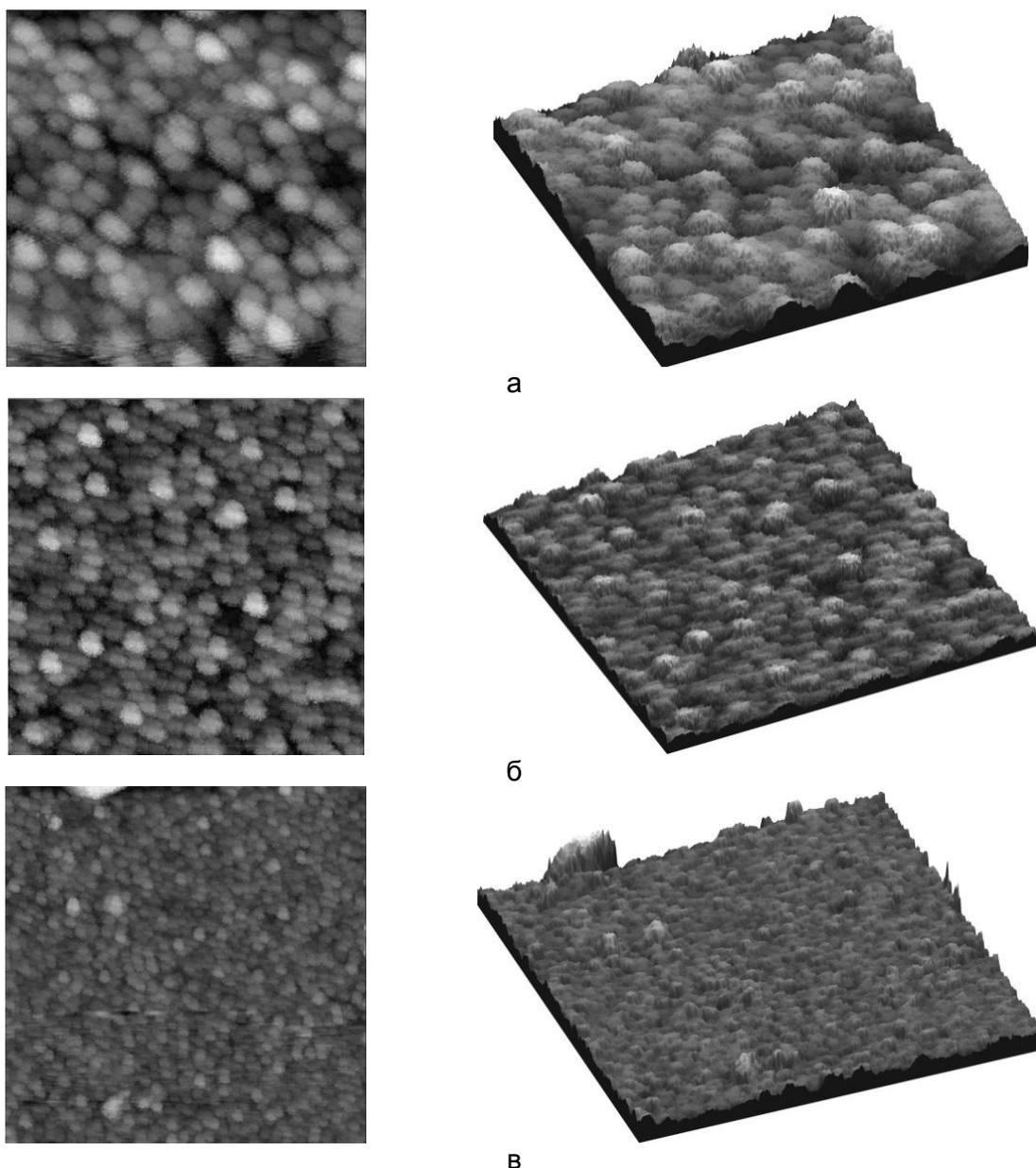
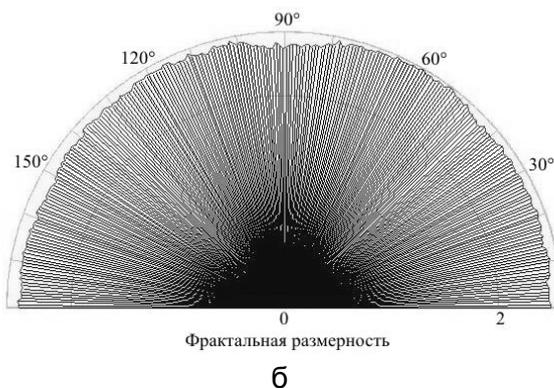
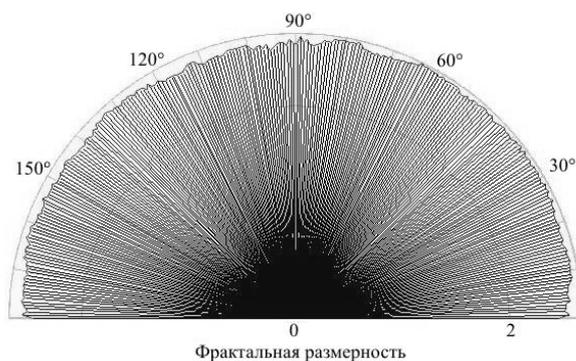


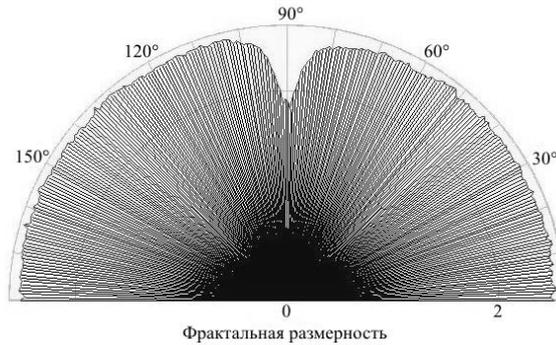
Рисунок 9 - АСМ-изображение пленок титана на слюде (левая колонка – изображения поверхности, правая колонка – 3D изображения) на разных масштабах: а – размер области сканирования 500×500 нм², б – 1000×1000 нм², в – 2000×2000 нм²

Таблица 3 - Диапазон изменения морфологических характеристик поверхности наноразмерной пленки титана на слюде на исследованных масштабах

Масштаб сканирования	S_a , нм	S_q , нм	S_{10z} , нм	\bar{D}_c
500	1,428	1,801	13,012	2,44
1000	1,219	1,535	11,136	2,52
2000	1,391	1,913	24,144	2,55

Кроме того, построены диаграммы углового распределения фрактальной размерности, полученные на основе анализа амплитудного спектра Фурье (см. рис. 10). Анализ данных диаграмм, представленных на рис. 10, показывает, что выбранный способ получения наноразмерных пленок титана позволяет получать тонкие пленки с достаточно развитым фрактальным рельефом, в том числе при переходе от наименьшего масштаба сканирования к наибольшему (см. данные Таблицы 3). Интересно, что для диоксида титана анализ поверхности показывает, что значение фрактальной размерности образцов медленно уменьшается с 2,23 до 2,15 после процесса отжига [40]. В работе [41] исследованы нанокристаллические пленки диоксида титана с использованием атомно-силовой микроскопии и было получено следующее значение фрактальной размерности $D_f = 2,33 \pm 0,02$ по результатам анализа изображений поверхности. Таким образом, можно сделать вывод, что для чистых металлов характерные значения фрактальной размерности соответствуют достаточно развитому фрактальному рельефу. Значения фрактальной размерности хорошо согласуются со значением 2,5, полученным для пленок титана толщиной 400-450 нм [42].





В

Рисунок 10 - Угловое распределение фрактальной размерности пленки титана на слюде на разных масштабах: а – размер области сканирования $500 \times 500 \text{ нм}^2$, б – $1000 \times 1000 \text{ нм}^2$, в – $2000 \times 2000 \text{ нм}^2$.

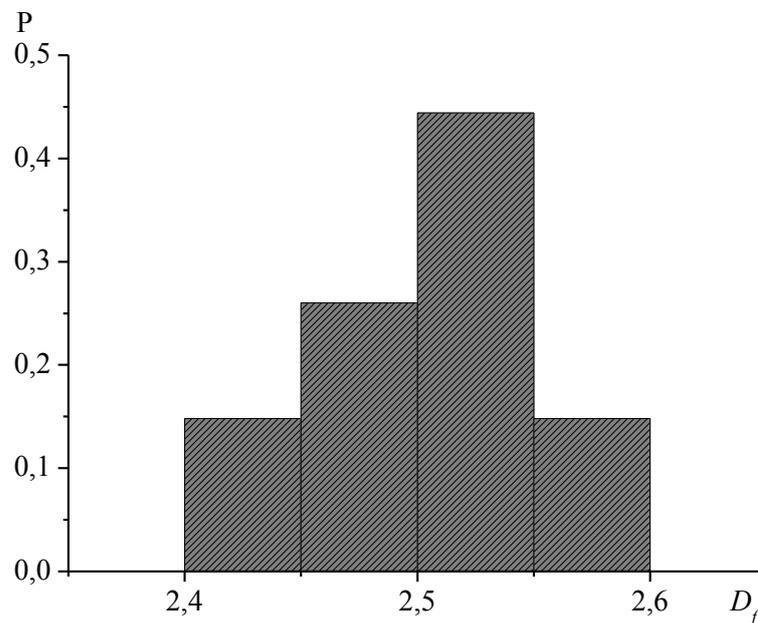


Рисунок 11 - Распределение вероятности P обнаружения кластеров с определенной фрактальной размерностью на поверхности пленки титана на слюде.

Данные, представленные на рис. 10 предсказывают довольно изотропный профиль на масштабах менее 1000 нм, это означает, что поверхность имеет те же фрактальные свойства без учета направления. В этом случае морфологию поверхности можно исследовать только с помощью $2D$ профиля. Наши предварительные исследования показывают, что значение фрактальной размерности может слабо увеличиваться с увеличением толщины пленки. По-видимому, увеличение времени напыления позволяет в большей степени активировать процессы, определяющие формирование рельефа: растекание, спонтанную коалесценцию. Этот вывод согласуется с данными [42]. В отличие от [43], нами исследование пленок титана проводилось не на микромасштабе, а уже на наномасштабе. Нам удалось добиться хорошего разрешения на масштабах в 4 раза меньших, чем исследовалось в [43]. Кроме того, данные [43] не позволяют анализировать угловое распределение фрактальной размерности для различных значений времени напыления. Однако следует понимать, что рост фрактальной размерности будет происходить в относительно узком диапазоне значений, если управляющим параметром является только время осаждения (или, как следствие, толщина пленки).

Для формирования высокоразвитого фрактального рельефа одного этого параметра явно недостаточно, так как наряду с ростом фрактальных агломератов будет происходить и процесс деградации, который может быть замедлен только

другими внешними факторами (температура, плотность пучка, наличие стабилизирующих добавок и др.). Например, в [43] деградация высотных неровностей поверхности – мотивов (*motif* – термин, используемый вместо терминов «dale» и «hill», для определения текстуры на поверхности [44]), по мнению авторов, должна предполагать формирование более развитого фрактального рельефа.

От методики контролируемого процесса создания рельефа к моделированию процесса формирования фрактальных металлических пленок

Метод молекулярно-лучевой эпитаксии, т.е. формирование наноразмерной гетероструктуры на поверхности твердого тела в результате осаждения атомов из молекулярного пучка является современным вариантом динамической эпитаксиальной технологии. Такой метод сочетает осаждение очень тонких монокристаллических пленок с совершенной морфологией поверхности и возможность контроля с высокой точностью в процессе роста (*in situ*) толщины, качественного состава и уровня легирования растущих слоев.

В данном разделе описаны результаты изучения морфологии наноразмерных металлических пленок, в том числе её зависимость от фрактальной размерности и управляющих параметров в процессе молекулярно-лучевой эпитаксии, полученные в рамках компьютерного эксперимента. В данном случае компьютерный эксперимент (см. примеры компьютерных экспериментов различных технологических процессов [45-47]) используется для обеспечения воспроизводимости результатов натуральных экспериментов при заданных условиях (метод подготовки пленки, внешние факторы, выбранный металл), описания специфических особенностей наноразмерных пленок (тип рельефа (например, тип «плато»), площадь локальных зон, в которых не сформировался «фрактальный рельеф», пределы значений для фрактальной размерности профиля и поверхности). Для моделирования молекулярно-лучевой эпитаксии мы используем программный комплекс [48], методика проведения компьютерного эксперимента подробно описана в [49].

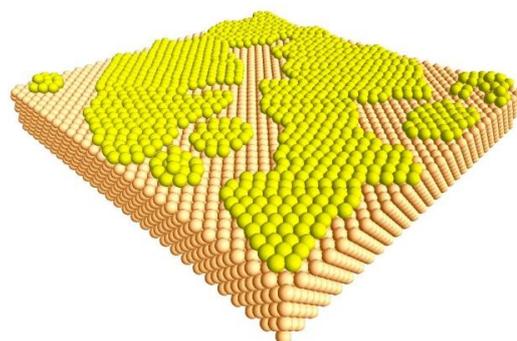
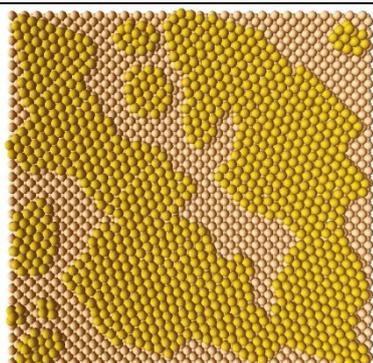
Для анализа изображений на наличие фрактальных структур мы использовали свободное ПО [50]. В [50] реализуется ряд методов для определения фрактальной размерности: метод подсчета кубов (метод № 1) [51, 52], метод триангуляции (метод № 2) [51], вариационный метод (метод № 3) [53, 54], метод спектра мощности (*power spectrum*, метод № 4) [53-55].

Нами в [49] показано, что значения фрактальной размерности, полученные с использованием ПО [50], несколько различаются, что вызвано систематическими ошибками различных методов фрактального анализа (подробно это обсуждается нами в [1, 4, 8]), которые авторами [50] не обсуждаются и не оцениваются. В данном случае мы не ставим задачу точного нахождения абсолютного значения фрактальной размерности для металлической наноразмерной островковой пленки. Целью данного исследования было показать возможность получения фрактального рельефа и зависимости значения фрактальной размерности, полученной разными методами от условий процесса молекулярно-лучевой эпитаксии.

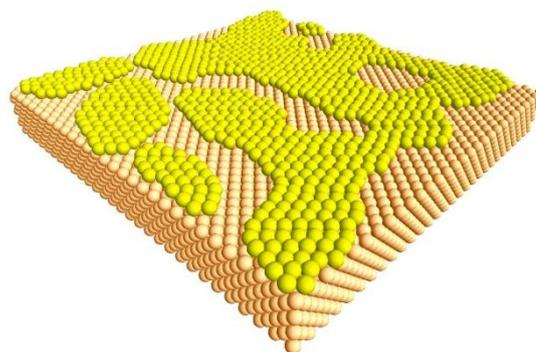
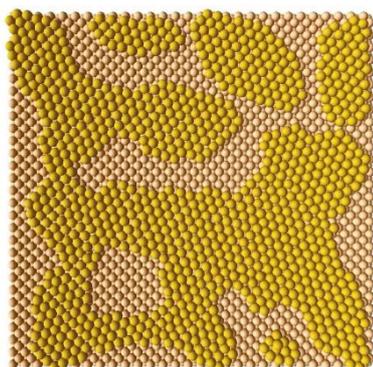
Анализ конечных конфигураций для определения фрактальной размерности D_f (см. данные Таблицы 4) проводился с использованием ПО [50], в том числе с учетом методики, изложенной в [1, 4, 5, 8] (для использования соотношения (1) смысл значений величин d и l эквивалентен). На рис. 12, 13 представлены конечные конфигурации, полученные при моделировании роста островковых наноразмерных пленок золота на меди методом молекулярно-лучевой эпитаксии при различных характеристиках пучка (диаметр, энергия).

Таблица 4 - Фрактальная размерность пленок золота на поверхности меди, полученная различными аналитическими методами.

Метод	Диаметр пучка, нм	Энергия пучка, эВ	Фрактальная размерность, D_f
1	7,2	0,5	2,595
2	7,2	0,5	2,650
3	7,2	0,5	2,734
4	7,2	0,5	2,871
1	14,4	0,5	2,594
2	14,4	0,5	2,691
3	14,4	0,5	2,736
4	14,4	0,5	2,911
1	7,2	3	2,592
2	7,2	3	2,680
3	7,2	3	2,734
4	7,2	3	2,881
1	14,4	3	2,595
2	14,4	3	2,673
3	14,4	3	2,741
4	14,4	3	2,928



а



б

Рисунок 12 - Конечные конфигурации островковых пленок золота на меди (слева – вид сверху, справа – 3D вид). Диаметр пучка 7,2 нм. Энергия пучка: а – 0,5 эВ, б – 3,0 эВ.

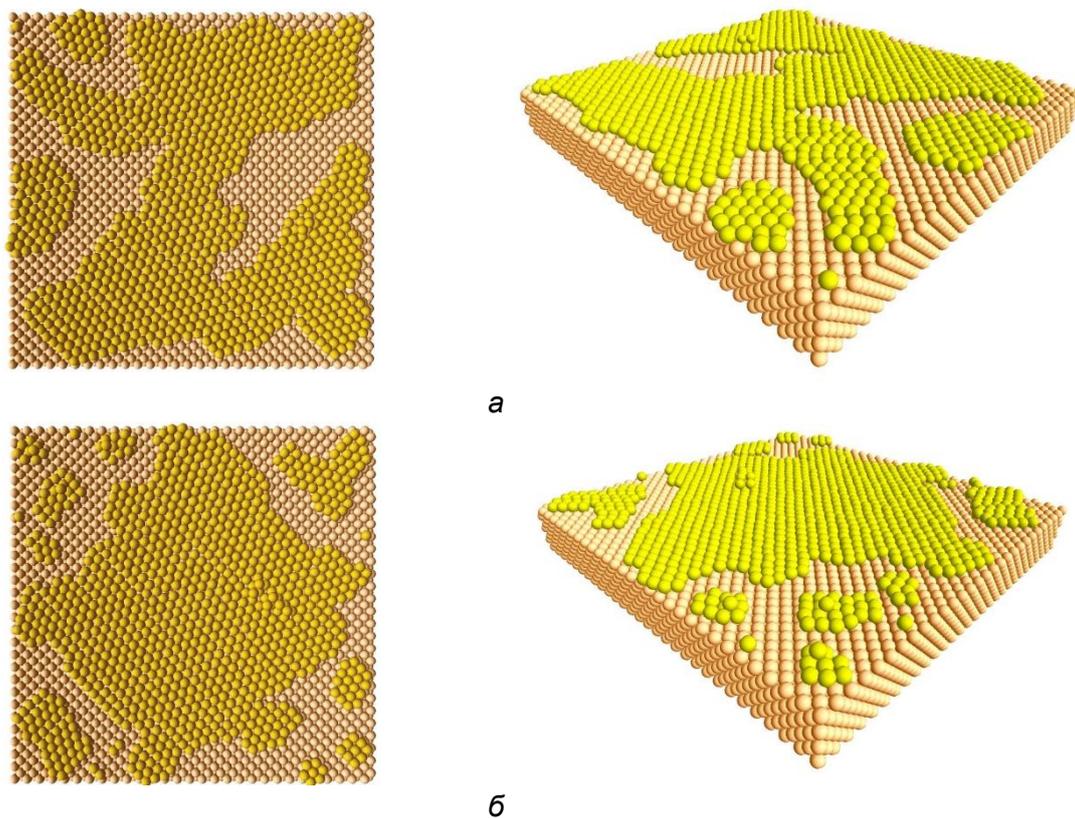


Рисунок 13 - Конечные конфигурации островковых пленок золота на меди (слева – вид сверху, справа – 3D вид). Диаметр пучка 14,4 нм. Энергия пучка – 0,5 эВ, б – 3,0 эВ.

Анализ данных представленных в Таблице 4 позволяет сделать следующие выводы:

- с увеличением диаметра низкоэнергетического пучка фрактальная размерность, определенная по методам № 1 и № 3, практически не меняется. Однако методы № 2 и № 4 предсказывают увеличение значения фрактальной размерности в пределах 1,5%;

- с увеличением диаметра высокоэнергетического пучка фрактальная размерность, определенная по методам № 1, № 2, № 3 практически не меняется. При этом метод № 4 предсказывает увеличение значения фрактальной размерности на 1,6%;

- совместное увеличение как диаметра, так и энергии пучка для метода № 1 не меняет значения фрактальной размерности, методы № 2 и № 3 предсказывают незначительное увеличение фрактальной размерности в пределах 0,3-0,9% и лишь метод № 4 предсказывает рост на уровне 2%.

На рис. 14-17 представлены типичные кривые в двойном логарифмическом масштабе, позволяющие определить фрактальную размерность соответствующим методом (сохранены обозначения, используемые в [50], определение которых дано в [51-55]). На всех графиках экспериментальные данные аппроксимированы линейной функцией для определения фрактальной размерности. Анализ рис. 4-7 позволяет оценить систематическую ошибку используемых методов в части ошибки определения угла наклона, т.е. линейной аппроксимации представленных данных.

Полученные данные могут представлять особый интерес для интерпретации результатов при изучении явления смачивания в твердом состоянии. Так ранее в работе [30] с использованием молекулярной динамики изучалось явление смачивания в твердом состоянии в системах Cu (наночастица) / Cu (подложка). Было установлено, что механизм смачивания в твердом состоянии отвечает объемной и, в большей степени, поверхностной диффузии, что обосновывается линейной зависимостью квадрата радиуса нижнего монослоя растекающейся частицы от времени растекания.

Выдвинута и обоснована гипотеза о деградации нанорельефа по механизму смачивания в твердом состоянии. Влияние внешних условий компьютерного эксперимента на скорость деградации нанорельефа и его параметры шероховатости позволят также внести свой вклад в разработку технологии «выращивания» фрактального рельефа профиля и поверхности островковых пленок.

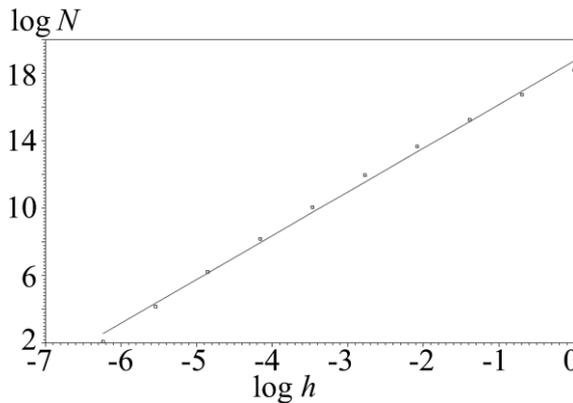


Рисунок 14 - К определению D_f методом подсчета кубов ($h = 1/l$).

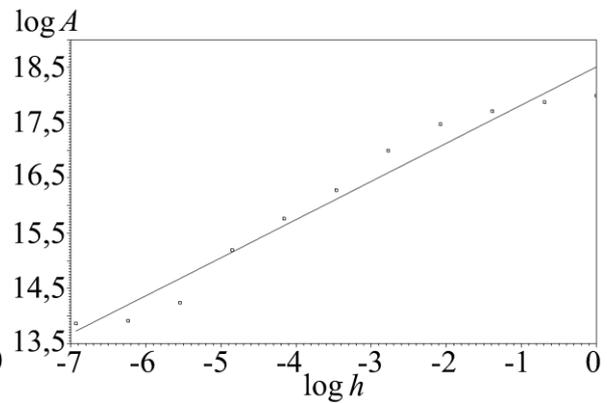


Рисунок 15 - К определению D_f методом триангуляции ($h = 1/l$).

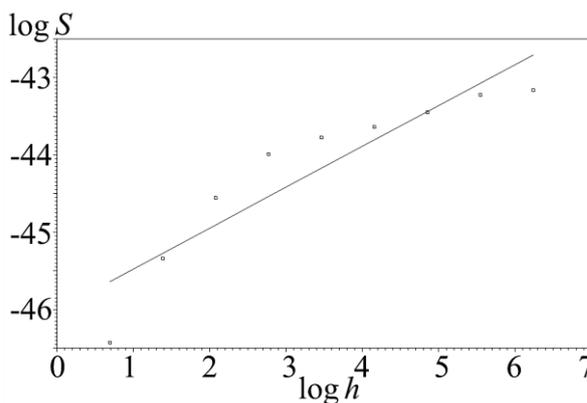


Рисунок 16 - К определению D_f вариационным методом.

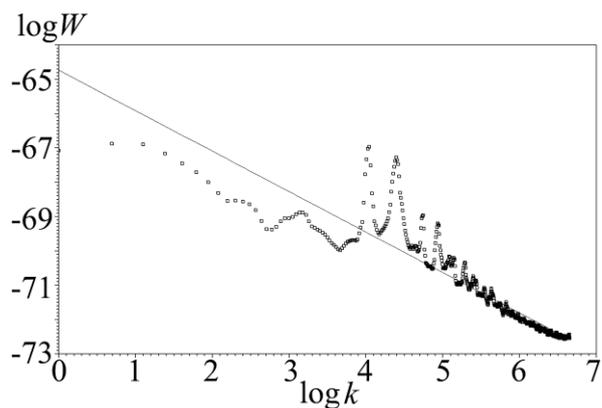


Рисунок 17 - К определению D_f методом спектра мощности W (k – волновое число).

Таким образом, установлено, что при получении наноразмерных пленок золота на поверхности меди методом электронно-лучевой эпитаксии существует возможность формирования высокоразвитого фрактального рельефа, даже при том, что для наноразмерных пленок золота сам рельеф поверхности в большей степени соответствует типу «плато». Очевидно, что изучение и описание механизма образования фрактальных структур, в том числе за счет механизма ассоциации, тесно связано как с учетом поля твердой поверхности (в нашем случае определяется параметрами потенциала сильной связи), так и с влиянием ряда начальных условий эксперимента – шероховатости подложки, энергии и плотности атомного пучка. Отметим, что вывод, сделанный в [56] о том, что при заданных температуре и параметрах подложки наноразмерные гетероструктуры, формирующиеся в результате кристаллизации нанокпель на поверхности твердого тела с использованием процесса молекулярно-лучевой эпитаксии, являются практически идентичными для фрактальных структур, нуждается в дополнительной апробации.

Заключение

Основным технологическим решением для создания и совершенствования методов «выращивания» структур с заданной морфологией поверхности, а также

структур, обладающих определенными физическими свойствами, в частности проводимостью, оптическими характеристиками (включая, например, влияние на отражательную способность [57]), является как подбор внешних факторов (температура подложки, внешнее давление, наличие последующей химической обработки и т.д.), так и использование определенных методик подготовки наноразмерных пленок [58].

На наш взгляд, дополнительным апробированием, в том числе с прогностической точки зрения является привлечение компьютерного эксперимента, в частности по моделированию/воспроизведению эпитаксиальной технологии роста [49]. В таком случае компьютерный эксперимент [45-47] может помочь в обеспечении воспроизводимости результатов в зафиксированных условиях (метод подготовки пленки, внешние факторы, выбранный металл), описания специфических особенностей наноразмерных пленок (тип рельефа (например, тип «плато»), площадь локальных зон, в которых не сформировался «фрактальный рельеф», пределы значений для фрактальной размерности профиля и поверхности).

При этом результаты компьютерного эксперимента (данные о координатах атомов и их взаимном расположении) позволили бы оценивать поверхностную энергию отдельных агломератов и ее размерную зависимость [59] или, например, параметры манжеты между двумя агломератами в процессе их коалесценции [60-62], которые также позволяют оценить энергию границы зерен (grain boundary energy).

Исследования выполнены при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках выполнения государственного задания в сфере научной деятельности (проект № 0817-2020-0007) и РФФИ (проект № 20-37-70007).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сдобняков, Н.Ю. Морфологические характеристики и фрактальный анализ металлических пленок на диэлектрических поверхностях: монография / Н.Ю. Сдобняков, А.С. Антонов, Д.В. Иванов. – Тверь: Тверской государственный университет, 2019. – 168 с.
2. Брылкин, Ю.В. Фрактальная геометрическая модель микроповерхности / Г.С. Иванов, Ю.В. Брылкин // Геометрия и графика. – 2016. – Т. 4. – № 1. – С. 4-11. DOI: 10.12737/18053.
3. Брылкин, Ю.В. Тестирование алгоритма моделирования рельефа шероховатой поверхности на основе теории фракталов / Ю.В. Брылкин, А.Л. Кусов, А.В. Флоров // Известия Кабардино-Балкарского государственного университета. – 2014. – Т. IV. – № 5. – С. 86-89.
4. Антонов, А.С. Исследование фрактальных свойств наноразмерных пленок золота, серебра и меди: атомно-силовая и туннельная микроскопия / А.С. Антонов, Н.Ю. Сдобняков, Д.В. Иванов и др. // Химическая физика и мезоскопия. – 2017. – Т. 19. – № 3. – С. 473-486.
5. Сдобняков, Н.Ю. Определение фрактальной размерности островковых плёнок золота на слюде / Н.Ю. Сдобняков, Т.Ю. Зыков, А.Н. Базулев, А.С. Антонов // Вестник ТвГУ, серия «Физика». – 2009. – № 41. – Вып. 6. – С. 112-119.
6. Semenova, E.M. A comparative analysis of magnetic properties and microstructure of high coercivity $Sm(CoCuFe)_5$ quasi-binary alloys in the framework of fractal geometry / E.M. Semenova, M.B. Lyakhova, Yu.V. Kuznetsova, D.Yu. Karpenkov, A.I. Ivanova, A.Yu. Karpenkov, D.V. Ivanov, A.S. Antonov, N.Yu. Sdobnyakov // Journal of Physics: Conference Series. – 2020. – V. 1658. – Art. № 012050. – 6 p.
7. Антонов, А.С. Сравнительное исследование вольт-амперных характеристик туннельного контакта наноразмерных пленок золота и серебра / А.С. Антонов, Д.В. Иванов, И.И. Сорокина, Н.Ю. Сдобняков // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2016. – Вып. 8. – С. 13-18.

8. Иванов, Д.В. О «технологических» свойствах наноразмерных пленок никеля и меди / Д.В. Иванов, А.С. Антонов, Н.Ю. Сдобняков, А.Н. Шиманская, Е.В. Романовская, М.С. Афанасьев // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2018. – Вып. 10. – С. 291-303.
9. Samsonov, V.M. Size dependence of the melting temperature of metallic films: two possible scenarios / V.M. Samsonov, N.Yu. Sdobnyakov, A.G. Bembel, D.N. Sokolov, N.V. Novozhilov // Journal of Nano- and Electronic Physics. – 2013. – V. 5. – No. 4. – P. 04005-1-04005-3.
10. Серов, И.Н. Применение метода магнетронного распыления для получения структурированных тонких пленок / И.Н. Серов, Г.Н. Бельская, В.И. Марголин и др. // Известия РАН. Серия физическая. – 2003. – Т. 67. – № 4. – С. 575-578.
11. Серов, И.Н. Исследование воздействия фрактально-матричных структуризаторов на процессы образования и роста наноразмерных структур / И.Н. Серов, В.А. Жабрев, В.И. Марголин // Физика и химия стекла. – 2004. – Т. 30. – № 1. – С. 45-71.
12. Серов, И.Н. Получение и исследование наноразмерных пленок меди с фрактальной структурой / И.Н. Серов, Г.Н. Лукьянов, В.И. Марголин и др. // Микросистемная техника. – 2004. – № 1. – С. 31-38.
13. Белко, А.В. Фрактальная структура кластеров золота, образованных при осаждении в вакууме на диэлектрические подложки / А.В. Белко, А.В. Никитин, Н.Д. Стрекаль, А.Е. Герман // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2009. – № 5. – С. 11-15.
14. Slătineanu, L. Nanoreliefs obtained by various machining methods / L. Slătineanu, O. Dodun, M. Coteață, I. Beșliu. In: Nanostructures and thin films for multifunctional applications. – Springer International Publishing Switzerland, 2016. – Ch. 14. – P. 447-472.
15. Harp, G.R. Epitaxial growth of metals by sputter deposition / G.R. Harp, S.S.P. Parkin // Thin Solid Films. – 1996. – V. 288. – I. 1-2. – P. 315-324.
16. Иванов, Д.В. Фрактальные свойства наноразмерных пленок никеля и хрома / Д.В. Иванов, А.С. Антонов, Н.Ю. Сдобняков, Е.М. Семенова, В.Л. Скопич, Е.В. Романовская, М.С. Афанасьев // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2019. – Вып. 11. – С. 138-152.
17. Ivanov, D.V. Determination of the fractal size of titanium films at different scales / D.V. Ivanov, A.S. Antonov, E.M. Semenova, E.V. Romanovskaia, M.S. Afanasiev, N.Yu. Sdobnyakov // Journal of Physics: Conference Series. VIII International Conference «Functional Nanomaterials and High-Purity Substances FNM (2020)». – 2021. – V. 1758. – P. 012013-1-012013-6.
18. Иванов, Д.В. Получение наноразмерных пленок платины, обладающих фрактальными свойствами / Д.В. Иванов, А.С. Антонов, Е.М. Семенова, А.И. Иванова, С.А. Третьяков, Н.Ю. Сдобняков // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2020. – Вып. 12. – С. 73-88.
19. Берлин, Е. Вакуумная технология и оборудование для нанесения и травления тонких пленок / Е. Берлин, С. Двинин, Л. Сейдман. – М: Техносфера, 2007. – 176 с.
20. Kolosov, A.Yu. Investigation into the structure and features of the coalescence of differently shaped metal nanoclusters / A.Yu. Kolosov, N.Yu. Sdobnyakov, V.S. Myasnichenko, D.N. Sokolov // Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques. – 2016. – V. 10. – I. 6. – P. 1357-1364.
21. Поспелов, Д.А. Ситуационное управление: теория и практика / Д.А. Поспелов. – М.: Наука, 1986. – 288 с.
22. Липанов, С.И. Математические модели, программно-аппаратные и технологические средства для контроля и классификации изображений наноструктур в туннельном микроскопе: дисс. ... канд. тех. наук: 05.11.13 / Липанов Святослав Иванович. – Ижевск: Институт механики УрО РАН, 2017. – 167 с.
23. Федер, Е. Фракталы / Е. Федер. – М.: Мир, 1991. – 260 с.
24. Ролдугин, В.И. Фрактальные структуры в дисперсных системах / В.И. Ролдугин // Успехи химии. – 2003. – Т. 72. – Вып. 10. – С. 931-959.

25. Ролдугин, В.И. Свойства фрактальных дисперсных систем / В.И. Ролдугин // Успехи химии. – 2003. – Т. 72. – Вып. 11. – С. 1027-1054.
26. Белко, А.В. Влияние фрактальной структуры наполнителя на модифицируемый объем матрицы композиционного материала / А.В. Белко // Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения. – 2008. – Т. 8. – № 4. – С. 85-87.
27. Introduction Scanning Probe Image Processor. – Режим доступа: www.url: http://www.imagemet.com/WebHelp6/Default.htm. – 15.11.2017.
28. Image Analysis P9. Справочное руководство. – М.: NT-MDT SI, 2019. – 582 с.
29. Пушкин, М.А. Фрактальная структура и электронные свойства нанокластеров металлов сформированных при высоких скоростях осаждения: дис. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.07 / Пушкин Михаил Александрович. – М.: МИФИ, 2003. – 161 с.
30. Бембель, А.Г. Смачивание в твердом состоянии и динамика нанорельефа твердой поверхности / А.Г. Бембель, И.В. Талызин, В.М. Самсонов // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2018. – Вып. 10. – С. 83-92.
31. Антонов, А.С. Получение 3–D изображений нанопокрyтия хрома на стекле и измерение вольт-амперных характеристик / А.С. Антонов, Т.Ю. Зыков, Е.А. Воронова, Н.Ю. Сдобняков, П.С. Кутилин, А.С. Михайлов, О.В. Михайлова // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2013. – Вып. 5. – С. 14-19.
32. Антонов, А.С. Оценка геометрических характеристик нанопокрyтия хрома на стекле и измерение вольт-амперных характеристик / А.С. Антонов, Е.А. Воронова, Н.Ю. Сдобняков, О.В. Михайлова // Нанотехника. – 2014. – №2(38). – С. 8-10.
33. Holzwarth, M. Preparation of atomically smooth surface via sputtering under glancing incidence conditions / M. Holzwarth, M. Wissing, D.S. Simeonova et al // Surface Science. – 1995. – V. 331-333. – Part B. – P. 1093-1098.
34. Makabe, A. Surface fractal dimension of anodic dissolved nickel films / A. Makabe, W. Oshikawa, M. Saitou // Transactions of the Japan Society of Mechanical Engineers Series A. – 2001. – V. 67. – I. 664. – P. 1955-1958.
35. Torabi, M. An investigation of the surface morphology of nanostructured nickel thin films prepared by electrodeposition / M. Torabi, A. Dolati // International Journal of Surface Science and Engineering. – 2016. – V. 10. – I. 5. – P. 444-455.
36. Sokolov, Yu.V. Synthesis, structure, and some physical properties of carbon and chromium deposits possessing a fractal structure / Yu. V. Sokolov, V.S. Zheleznyĭ // Technical Physics Letters. – 2003. – V. 29. – № 8. – P. 627-628.
37. Shedd, G.M. The scanning tunneling microscope as a tool for nanofabrication / G.M. Shedd, P.E. Russel // Nanotechnology. 1990. V. 1. P. 67-80.
38. Трусов, Л.И. Островковые металлические пленки / Л.И. Трусов, В.А. Холмянский. – М.: Металлургия, 1973. – 320 с.
39. Gómez-Rodríguez, J.M. Fractal surfaces of gold and platinum electrodeposits: dimensionality determination by scanning tunneling microscopy / J.M. Gómez-Rodríguez, A.M. Baró, L. Vázquez, et al. // The Journal of Physical Chemistry. – 1992. – V. 96. – I. 1. – P. 347-350.
40. Petrovic, S.P. Morphology and fractal dimension of TiO₂ thin films / S.P. Petrovic, L. Rožić, B. Grbić et al. // Macedonian Journal of Chemistry and Chemical Engineering. – 2013. – V. 32. – I. 2. – P. 309-319.
41. Provata, A. Fractal features of titanium oxide surfaces / A. Provata, P. Falaras, A. Xagas // Chemical Physics Letters. – 1998. – V. 297. – I. 5-6. – P. 484-490.
42. Astinchap, B. Fractal and statistical characterization of Ti thin films deposited by RF-magnetron sputtering: The effects of deposition time / B. Astinchap // Optik. 2019. V. 178. P. 231-242.
43. Бембель, А.Г. Молекулярно-динамическое исследование закономерностей и механизмов конденсационного роста островковых пленок / А.Г. Бембель, В.М. Самсонов, М.Ю. Пушкарь // Известия РАН. Серия Физическая. – 2009. – Т. 73. – № 8. – С.1203-1205.

44. Characterisation of areal surface texture / ed. by R. Leach. – New York: Springer, 2013. – XII, 353 p.
45. Бембель, А.Г. Молекулярно-динамическое моделирование эпитаксиального роста наноразмерных гетероструктур свинца на никеле / А.Г. Бембель, С.А. Васильев, В.М. Самсонов // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2012. – Вып. 4. – С. 10-18.
46. Соколов, Д.Н. О моделировании термических эффектов при взаимодействии зонда сканирующего туннельного микроскопа с образцом / Д.Н. Соколов, Н.Ю. Сдобняков, П.С. Кутилин, Н.В. Новожилов, О.В. Михайлова, А.С. Антонов // Нанотехника. – 2013. – № 2 (34). – С. 78-80.
47. Колосов, А.Ю. Моделирование процесса коалесценции наночастиц золота методом Монте-Карло / А.Ю. Колосов, Н.Ю. Сдобняков, П.В. Комаров и др. // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2012. – Вып. 4. – С. 129-142.
48. Свидетельство № 2013610101 Российская Федерация. Компьютерная программа для молекулярно-динамического моделирования нанокластеров: свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ / В.М. Самсонов, А.Г. Бембель, М.Ю. Пушкарь; заявитель и правообладатель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Тверской государственный университет». – № 2013610101; заявл. 08.11.2012; зарегистрировано в реестре программ для ЭВМ 09.01.2013. – 1 с.
49. Иванов, Д.В. Моделирование процесса формирования фрактальных металлических пленок / Д.В. Иванов, С.А. Васильев, Н.Ю. Сдобняков и др. // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2020. – Вып. 12. – С. 424-437.
50. Gwyddion – Free SPM (AFM, SNOM/NSOM, STM, MFM, ...) data analysis software. – Режим доступа: www.url: http://gwyddion.net. – 15.10.2020.
51. Douketis, C. Rough silver films studied by surface enhanced Raman spectroscopy and low temperature scanning tunnelling microscopy / C. Douketis, T.L. Haslett, Z. Wang, M. Moskovits, S. Iannotta // Progress in Surface Science. – 1995. – V. 50. – I. 1-4. – P. 187-195.
52. Zahn, W. The dependence of fractal dimension on measuring conditions of scanning probe microscopy / W. Zahn, A. Zösch // Fresenius' Journal of Analytical Chemistry. – 1995. – V. 365. – I. 1-3. – P. 168-172.
53. Van Put, A. Quantitative characterization of individual particle surfaces by fractal analysis of scanning electron microscope images / A. Van Put, A. Vertes, D. Wegrzynek, B. Treiger, R. Van Grieken // Fresenius' Journal of Analytical Chemistry. – 1994. – V. 350. – I. 7-9. – P. 440-447.
54. Mannelquist, A. Influence of tip geometry on fractal analysis of atomic force microscopy images / A. Mannelquist, N. Almquist, S. Fredriksson // Applied Physics A. – 1998. – V. 66. – Supplement I. 1. – P. S891-S895.
55. Zahn, W. Characterization of thin-film surfaces by fractal geometry / W. Zahn, A. Zösch // Fresenius' Journal of Analytical Chemistry. – 1997. – V. 358. – I. 1-2. – P. 119-121.
56. Бембель, А.Г. Молекулярно-динамическое моделирование структурных и фазовых превращений в свободных нанокластерах и наночастицах на поверхности твердого тела: дис. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.07 / Бембель Алексей Глебович. – Тверь: ТвГУ, 2012. – 173 с.
57. Колесников, А.И. Роль нановыступов в появлении бликов на полированных поверхностях монокристаллов германия при отражении лазерного света / А.И. Колесников, И.А. Каплунов, М.Б. Ляхова и др. // XII международная конференция «Механика, ресурс и диагностика материалов и конструкций», Екатеринбург, 21-25 мая 2018: сборник материалов. – Екатеринбург: ИМАШ УрО РАН, 2018. – С. 163.
58. Антонов, А.С. О методике подготовки образцов для изучения фрактальной размерности и электрических свойств образцов с помощью сканирующего туннельного

микроскопа / А.С. Антонов, О.В. Михайлова, Е.А. Воронова, Н.Ю. Сдобняков // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2014. – Вып. 6. – С. 15-21.

59. Myasnichenko, V.S. Molecular dynamic investigation of size-dependent surface energy of icosahedral copper nanoparticles at different temperature / V.S. Myasnichenko, M. Razavi, M. Outokesh, N.Yu. Sdobnyakov, M.D. Starostenkov // Letters on materials. – 2016. – V. 6. – I. 4. – P. 266-270.

60. Sdobnyakov, N. Solution combustion synthesis and Monte Carlo simulation of the formation of CuNi integrated nanoparticles / N. Sdobnyakov, A. Khort, V. Myasnichenko et al. // Computational Materials Science. – 2020. – V. 184. – Art. № 109936. – 12 p.

61. Grammatikopoulos, P. Computational modeling of nanoparticle coalescence / P. Grammatikopoulos, M. Sowwan, J. Kioseoglou // Advanced Theory and Simulations. – 2019. – V. 2. – I. 6. – P. 1900013-1-1900013-26.

62. Chen, G. Molecular dynamics simulation of the coalescence and melting process of Au and Cu nano-clusters / G. Chen, C.J. Wang, P. Zhang // International Journal of Modern Physics B. – 2018. – V. 32. – № 6. – P. 1850061-1-1850061-12.

Глава 19 КАЧЕСТВЕННЫЕ СВОЙСТВА МУЛЬТИЧАСТИЧНЫХ ДИНАМИЧЕСКИХ СИСТЕМ НА РЕГУЛЯРНОЙ РЕШЕТКЕ – КОЛЬЧУГЕ

Яшина М.В., Таташев А.Г.

*Московский автомобильно-дорожный государственный технический университет,
г. Москва, Россия,
yash-marina@yandex.ru, a-tatashev@yandex.ru*

1. Введение

Аналогия между классом динамических систем, названных контурными сетями, с одной стороны, и, с другой стороны, понятиями и явлениями, относящимися к науке о материалах [1]–[11], позволяет предполагать, что контурные сети могут найти приложения при исследовании кристаллических структур и физических процессов на этих структурах. Дискретная контурная сеть содержит систему контуров, представляющих собой замкнутые последовательности ячеек, по которым движутся по определенным правилам частицы. Контурные имеют общие точки, называемые узлами. Аналитические результаты для контурных сетей получены, например, в [12]– [21]. В [14] – [16] исследовалась двухконтурная система. Контурные сети с одномерной периодической структурой – замкнутые цепочки контуров рассматривались, например, в [13] – [17]. В [18]– [21] рассматривалась контурная сеть с двумерной периодической системой контуров – кольчуга.

Основная цель настоящей работы выявить аналогии между контурными сетями и процессами на кристаллических структурах. В разделах 2– 5 приводятся сведения о кристаллических структурах и физических процессах на них. Вопросы, относящиеся к контурным сетям и их возможным связям с вопросами теории твердого тела и науки о материалах, рассматриваются в разделах 6, 7.

2. Сведения из теории физических свойств твердых тел

Структуры большинства твердых тел представляют собой кристаллическую решетку [1]. Структура кристаллической решетки описывается трансляционной симметрией, задаваемой с помощью базисных векторов a_1, a_2, a_3 таких, что структура не изменяется при параллельных переносах (трансляциях) на вектор, который является линейной комбинацией базисных векторов с целочисленными коэффициентами, рис.1, 2.

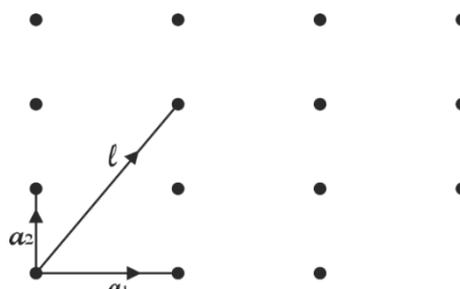


Рисунок 1 - Задание трансляции [1]

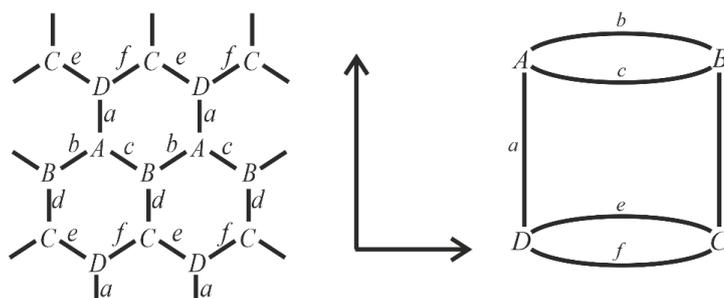


Рисунок 2 - Задание кристаллической решетки [7]

Для определения физической модели кристаллической структуры задаются функции от пространственных координат $f(r)$. Такой функцией может, например, быть локальная концентрация электронов или электрический потенциал.

В качестве примера простейшего твердого тела в [1] рассматривается твердый аргон, который состоит из нейтральных атомов с правильным расположением и крепко связанными электронными оболочками. Эти атомы удерживаются силами взаимодействия, которые обусловлены так называемым обобщением электронов атомами, рис.3. Эти силы действуют прежде всего между соседними атомами.

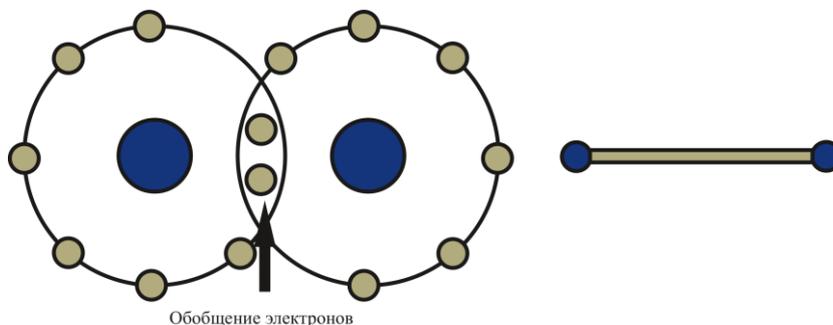


Рисунок 3 - Взаимодействие атомов путем обобщения электронов [7]

Для описания состояния системы в квантовой механике используется волновая функция, которая представляет собой комплекснозначную функцию от векторного аргумента, соответствующего координатам точки. В соответствии с принятой в квантовой механике интерпретации квадрат модуля значения волновой функции для заданной точки определяет плотность вероятности нахождения частицы в этой точке. Для системы из фиксированного числа частиц в трехмерном пространстве одному и тому же уровню энергии могут соответствовать различные волновые функции (вырождение). Вырожденные состояния на одном уровне заполняются с равными вероятностями. В спектре энергии могут иметься щели, т.е. может оказаться, что существуют значения энергии, которым не соответствуют никакие электронные состояния. Заполненные зоны в спектре энергии разделяются энергетическими щелями (запрещенными зонами). Например, в качестве примера в [1] рассматриваются электронные состояния твердого натрия. В каждом его атоме содержится 11 электронов. Состояния 10 из этих атомов сильно связаны с ядром. В свободном атоме оставшийся электрон движется в поле иона по некоторой орбите. При образовании твердого тела атомы сближаются и орбиты перекрываются. В результате перекрытия оказывается, что волновая функция электрона должна удовлетворять уравнению Шредингера с учетом всех ионов. Таким образом, имеются электроны, которые можно считать почти полностью локализованными, и электроны проводимости.

Свойства проводимости обуславливаются наличием в энергетическом спектре различных электронных уровней, образующих заполненные зоны и энергетические щели. В основном состоянии электронной структуры твердого тела над заполненной зоной энергетического спектра имеется энергетическая щель и при этом, как следует из свойств симметрии, электрического тока нет. Ток вызывается электрическим полем. Оно возбуждает некоторые электроны в состояния, которые дают в ток вклад. Но для того, чтобы перевести электроны через энергетическую щель вверх нужна определенная энергия возбуждения. Если ширина запрещенной зоны такова, что сила постоянного электрического поля недостаточна, чтобы сообщить эту энергию электронам, то твердое тело является изолятором. Если же при определенной температуре из-за тепловых флуктуаций малое, но отличное от нуля число электронов возбуждено в верхнюю зону, то эти электроны способны переносить ток и вещество представляет собой полупроводник. Если же зона не заполнена до конца и бесконечно близко к заполненному уровню расположены токонесущие зоны, то проводимость велика и не слишком зависит от температуры. В этом случае вещество является типичным металлом.

В металле магнитное поле вызывает перераспределение электронов между состояниями с различными ориентациями спина, снимая, таким образом, вырождение электронов, находящихся в одном и том же орбитальном состоянии. Если система ведет себя так, как если бы все магнитные моменты были ориентированы параллельно и направлены одинаково (рис. 4а), то говорят, что твердое тело является ферромагнетиком. Даже в отсутствии магнитного поля ферромагнетику соответствует большая величина намагниченности. Если же направление молекулярного поля в каждом узле решетки противоположно направлению средней намагниченности близлежащих спинов, то будет предпочтительней конфигурация, изображенная на рис. 4б, и система называется антиферромагнитной.

3. Модель Изинга

Для приближенного описания ферромагнитной или антиферромагнитной системы может использоваться модель Изинга, в соответствии с которой энергетические уровни системы вычисляются по формуле

$$E = \sum_{u'} J_{u'} \sigma_l \sigma_{l'} - \beta H \sum_l \sigma_l,$$

где спиновое квантовое число для каждого узла l может принимать значения $+1$ и -1 ; H – магнитный поток; β – константа (удвоенный магнетон Бора);

обычно предполагается, что значение $J_{u'}$ – (обменный интеграл) отлично от нуля лишь для взаимодействия ближайших соседей в решетке.

Модель Изинга может использоваться для описания сплава, в котором атомы двух элементов могут замещать друг друга в узлах решетки. Пусть значение $\sigma_l = +1$ соответствует тому, что в узле l находится атом элемента A , а если $\sigma_l = -1$, то это означает, что в этом узле находится атом элемента B . Пусть V_{AB} энергия взаимодействия между атомами A и B . Определенное значение температуры соответствует точке перехода, выше которой сплав разупорядочен. При температуре ниже этой точки сплав стремится упорядочиться либо путем разделения на области, содержащие почти чистый материал A , и области, содержащие почти чистый материал B (это происходит при $J > 0$ и соответствует ферромагнетизму), либо путем образования областей, в которых атомы элементов A и B регулярно расположены на вставленных друг в друга подрешетках (это соответствует антиферромагнетизму), рис. 4.

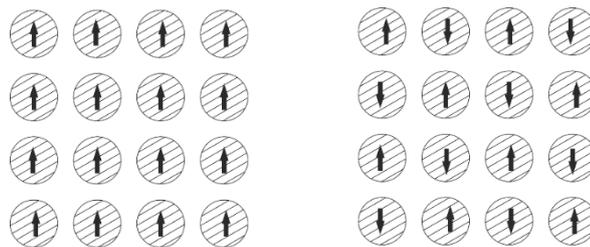


Рисунок 4 - а) Ферромагнитное упорядочение. б) Антиферромагнитное упорядочение

Модель Изинга рассматривается в одномерном, двумерном и трехмерном вариантах. В одномерном варианте для модели Изинга имеется точное аналитическое решение.

Для исследования модели Изинга может использоваться комбинаторный метод, но препятствием может оказаться большая размерность задачи. Осуществляются попытки использовать для исследования модели Изинга экспериментальные квантовые компьютеры. Идея создания квантового компьютера основана на том, что для системы с фиксированным конечным числом состояний в квантовой теории допускается суперпозиция этих состояний [2]. В 2017 году группой физиков под руководством М.Д. Лукина исследовалась модель Изинга, которой соответствовала цепочка из 51 вершины, с помощью квантового компьютера из холодных атомов рубидия [3].

4. Топологические изоляторы

Как отмечается в [4], совершенный изоляционный эффект—это одновременно совершенная проводимость с одной стороны и полная изоляция с другой, рис. 5.

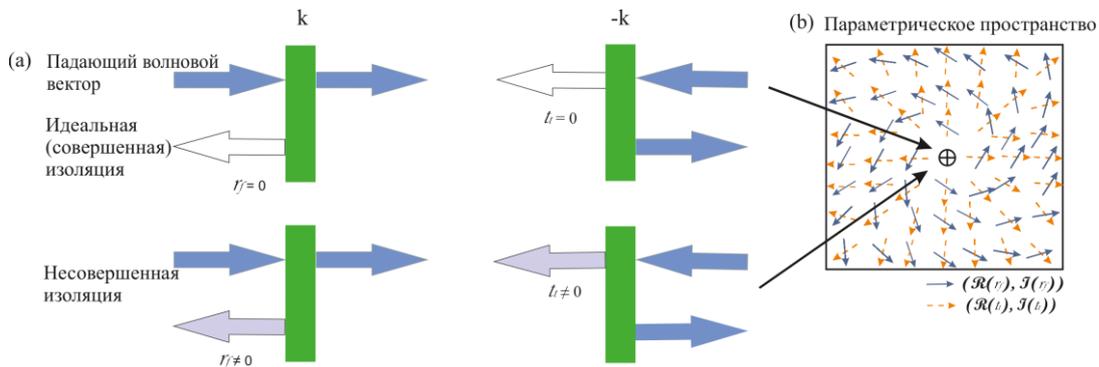


Рисунок 5 - Различие между совершенной и несовершенной изоляцией [4]

Топологические изоляторы представляют собой изоляторы, за тем исключением, что в тончайшем поверхностном слое они обладают высокой проводимостью[5]. Благодаря особому квантовому состоянию электронов в поверхностном слое топологические изоляторы являются «топологически защищенными» переносчиками тока, а именно, состояния электронов чрезвычайно стабильны и не могут быть разрушены загрязнениями, неоднородностями и т.д., причем эта устойчивость сохраняется и при высоких температурах, что значительно расширяет область топологических изоляторов. Термин «топологический» в названии топологических изоляторов объясняется следующим. Топология – раздел математики, который имеет дело с формами, инвариантными относительно растяжений, сжатий или изгибов, т.е. преобразований без применения разрывов и склеиваний. Топология различает формы, не преобразуемые друг в друга. Топология поверхностей в воображаемом пространстве состояний электронов формирует для них зону особого квантового состояния. В случае топологических изоляторов в силу инвариантности этой топологии электроны на поверхности материала не чувствительны к загрязнению среды и другим возмущениям. Жесткая связь между ориентацией спина и направлением его движения в атомах тяжелых металлов может порождать топологические инварианты. В обычном металле спин электрона направлен произвольно по отношению к направлению движения. Работа топологических изоляторов характеризуется высокой надежностью даже в условиях засорения материала инородными включениями или электромагнитного шума среды, в которой находится материал. Одно из гипотетических приложений топологических изоляторов— это возможность их использования для создания квантовых компьютеров. Одним из главных препятствий создания реальных эффективных квантовых компьютеров является то, что не удастся обеспечить устойчивость их микроструктур к внешним шумам и другим воздействиям окружающей среды. Учитывая наличие устойчивости топологических изоляторов к влиянию окружающей среды, можно предполагать, что их можно будет использовать для создания квантовых компьютеров.

5. Топологическая кристаллография

5.1. Сведения из общей и гомологической алгебры

Как отмечается в [6], в течение столетий алгебра представляла собой науку об уравнениях. Во второй половине 19 века разрабатывалась теория полей и стали развиваться гиперкомплексные системы, которые в современной терминологии представляют собой конечномерные линейные алгебры. На рубеже 19 и 20 веков эти алгебраические объекты стали определяться системой аксиом об основных свойствах операций, причем природу этих объектов можно игнорировать.

Приведем определение понятия универсальной алгебры. В соответствии с определением n -арная операция ω в множестве $G, n \geq 1$, сопоставляет элемент любому упорядоченному набору n элементов $a_1, a_2, \dots, a_n \in G, 0$ -арная операция

фиксирует в множестве G некоторый определенный элемент. Универсальная алгебра (или алгебра) определяется как множество, в котором задана некоторая конечная или бесконечная система операций Ω .

Подмножество алгебры, замкнутое относительно каждой ее операции, называется подалгеброй этой алгебры.

Группой называется алгебра с одной бинарной операцией, называемой умножением, причем умножение ассоциативно и для любой пары элементов выполнимы и однозначны две обратные операции (для уравнений $ax = b$ и $xa = b$ существуют единственные решения, которые обозначаются соответственно $x = a \setminus b$, $x = a / b$, причем эти обратные операции называются левым и правым делением). Если заданная бинарная операция коммутативна, то группа называется абелевой или коммутативной.

На кристаллической решетке (подраздел 2.1) можно задать группу трансляций. Элементами группы являются трансляции, а под произведением двух трансляций является трансляция, предусматривающая последующее применение этих трансляций. Вектором трансляции, представляющей собой произведение трансляций, задаваемых векторами a_1 и a_2 , является вектор a_1 и a_2 . Группа трансляций абелева, так как выполняется равенство $a_1 + a_2 = a_2 + a_1$. В этой группе элементами являются векторы, а умножение представляет собой сложение векторов.

При математическом исследовании кристаллической решетки используются понятия и подходы гомологической алгебры. Гомологическая группа (комплекс ячеек) представляет собой алгебраическую структуру, построенную из рисунков (ячеек). Вводятся взвешенные суммы, называемые 0-цепочками и 1-цепочками, причем 0-цепочки соответствуют последовательностям вершин, а 1-цепочки — последовательностям направленным ребер. Вводятся абелевы группы над множествами 0-цепочек и 1-цепочек. Можно сказать, что гомологическая группа графов вводится для описания отношения смежности вершин и ребер алгебраическим путем.

5.2. Типы кристаллических решеток

Кристаллография занимается перечислением и классификацией кристаллических структур, а также изучает фактическую структуру реальных тел. Классификация кристаллических структур основывается на свойствах симметрии, а именно, на свойствах инвариантности относительно вращений вокруг каких-либо осей, отражений относительно плоскостей и т.д. При исследовании кристаллических структур, наряду с классическими методами математики, используются новые математические подходы. Ряд существенных результатов в этом направлении был получен японским математиком Т. Сунадой [7]–[11]. Среди его работ есть работы в соавторстве с М. Котани, которая с 2012 по 2019 г. была директором Института перспективных исследований материалов (Advanced Institute for Materials Search) Университета Тохоку. Обнаружено, что некоторые гипотетические кристаллические решетки также удовлетворяют математическим условиям, выполнение которых свойственно структурам реальных веществ. На этом основании предсказана возможность существования вещества, кристаллическая структура которого в определенном смысле двойственна кристаллической структуре алмаза, относится к уровню симметрии, ближайшему к максимальному. При описании кристаллических структур нашли применения методы алгебраической геометрии, дальнейшее развитие которой стимулируется исследованием кристаллических решеток.

Термин «изотропный кристалл» может иметь различные значения. В соответствии с одним из основных определений, кристалл называется изотропным, если существует конгруэнтное преобразование, сохраняющее абстрактный граф кристалла и изменяющее направление любых двух направленных ребер. Изотропному графу соответствует граф с постоянной степенью. Имеются также три серии изотропных двумерных кристаллов, называемых паталогическими.

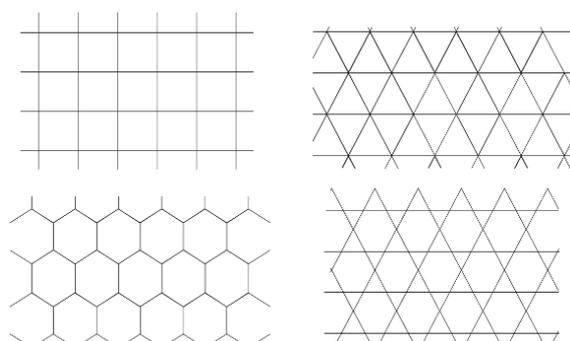


Рисунок 6 - Классические двумерные решетки [7]

Изотропность кристаллов в более сильном смысле определяется следующим образом. Кристалл называется изотропным, если для любых двух направленных ребер с одной и той же начальной вершиной существует конгруэнтное преобразование, которое сохраняет кристалл, изменяя при этом направления двух направленных ребер и оставляя неизменными направления остальных направленных ребер, исходящих из той же самой вершины. Установлено, что имеются только два кристалла, изотропных в сильном смысле. Это алмаз, рис. 6, и не известный кристалл, предсказанный в [11] и названный кристаллом K_4 . По этой причине кристалл K_4 называют двойником алмаза. Однако в отличие от алмаза кристалл K_4 не совместим со своим зеркальным отображением ни при какой комбинации вращений и перемещений в трехмерном пространстве.

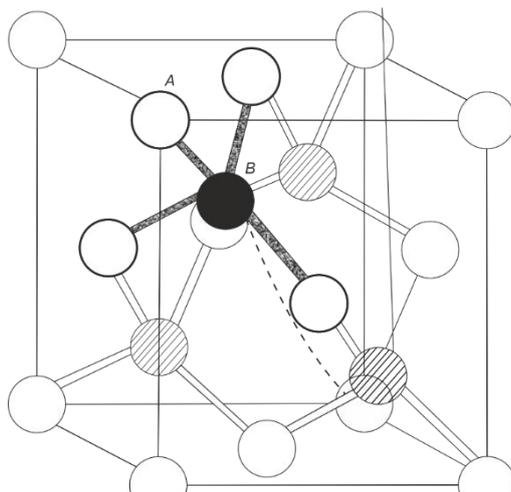


Рисунок 7 - Кристаллические связи в структуре алмаза [1]

В двумерном случае изотропной в сильном смысле является только решетка с сотовой структурой.

6. Контурные сети. Кольчуги

6.1. Понятие контурной сети

В дискретном варианте частицы движутся на решетке, разбитой на замкнутые последовательности ячеек (контур). На контурах располагаются частицы. В ячейке не может одновременно находиться более одной частицы. Частицы перемещаются по контуру по заданным правилам (осуществляется индивидуальное движение частиц или кластерное, при котором соседние частицы образуют кластеры одновременно перемещающихся частиц). Соседние контуры имеют общие точки (узлы). Частицы соседних контуров не могут одновременно пересекать общие узлы. Порядок прохождения частицами общих узлов задается определенными правилами (детерминированными или стохастическими). В общем случае контурной системы может предусматриваться возможность перехода частицы на другой контур.

6.2.Описание кольчуги

Опишем двумерную контурную сеть, называемую кольчугой.Предположим, что имеются mn контуров, каждый из которых характеризуется парой чисел $(i, j), i = 0, 1, \dots, m - 1, j = 0, 1, \dots, n - 1$. В каждый момент времени $t = 0, 1, 2, \dots$ частица находится в одной из четырех ячеек, располагающихся на контуре.

Рассматриваются варианты кольчуги, различающиеся по следующим признакам: замкнутая (с тороидальной структурой размера) $m \times n$ или открытая (с прямоугольной структурой размера $m \times n$) кольчуга; кольчуга с сонаправленным движением (для любой пары соседних контуров на одном из этих контуров частица движется против часовой стрелки, а на другом контуре по часовой стрелке) или кольчуга с однонаправленным движением (на всех контурах движение частиц осуществляется против часовой стрелки); детерминированное или стохастическое правило разрешения конкуренции, одновременно подошедших к свободной общей ячейке.

Для контура (i, j) замкнутой кольчуги соседними являются следующие 4 контура: $(i, j - 1)$ (вычитание по модулю n); $(i, j + 1)$ (сложение по модулю n); $(i - 1, j)$ (вычитание по модулю m); $(i + 1, j)$ (сложение по модулю m), $i = 0, 1, \dots, m - 1, j = 0, 1, \dots, n - 1$. Для открытой кольчуги при $1 \leq i \leq m - 2, 1 \leq j \leq n - 2$ соседними являются те же 4 контура, что и для замкнутой кольчуги. При i , равном 0 или $m - 1$, или j , равном 0 или $n - 1$, контур имеет только 2 или 3 соседних в силу того, что для открытой кольчуги соседство контуров понимается не по модулю m или n .

На каждом контуре имеются 4 ячейки, имеющие номера 0, 1, 2 или 3. Для замкнутой кольчуги каждая ячейка является общей для двух соседних контуров. Для открытой кольчуги общими для двух контуров являются все ячейки, кроме расположенных на границе прямоугольной системы контуров. В ячейке не могут одновременно находиться частицы обоих контуров, для которых эта ячейка является общей.Для кольчуги с сонаправленным движением числа m и n должны быть четными, при этом каждая ячейка имеет один и тот же номер для обоих контуров, для которых эта ячейка является общей.

Для контура (i, j) замкнутой кольчуги с сонаправленным движением, рис. 8, номер 0 имеет ячейка, которая является общей для данного контура и контура $(i, j + 1)$ (сложение по модулю n); если число $j -$ четное, или контура $(i, j - 1)$ (вычитание по модулю n); если число $j -$ нечетное; номер 1 имеет ячейка, являющаяся общей для данного контура и контура $(i - 1, j)$ (сложение по модулю m); если $i -$ четное, и ячейка, общая для данного контура и контура $(i + 1, j)$ (сложение по модулю m); если $i -$ нечетное, $i = 0, 1, \dots, m, j = 0, 1, \dots, n$.

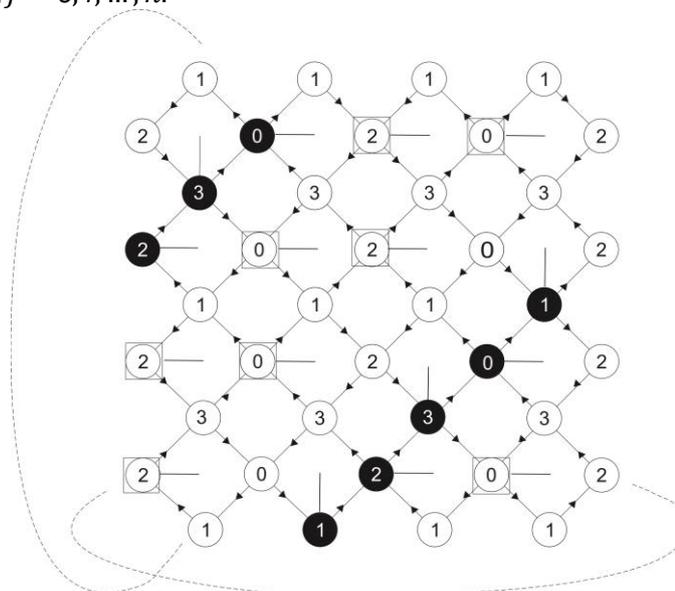


Рисунок 8 - Замкнутая кольчуга с сонаправленным движением

Для контура (i, j) открытой кольчуги с сонаправленным движением нумеруются аналогично тому, как ячейки контура (i, j) замкнутой кольчуги с четными значениями i и j .

Для любого контура открытой или замкнутой кольчуги, рис. 9, с однонаправленным движением ячейки нумеруются так, как в замкнутой кольчуге нумеруются ячейки для контура, обе координаты которого четны. В этом случае при графическом изображении ячейка 0 изображается на контуре справа, ячейка 1 сверху, ячейка 2 слева и ячейка 3 – снизу. При этом оказывается, что ячейки оказываются занумерованными в направлении против часовой стрелки по модулю 4.

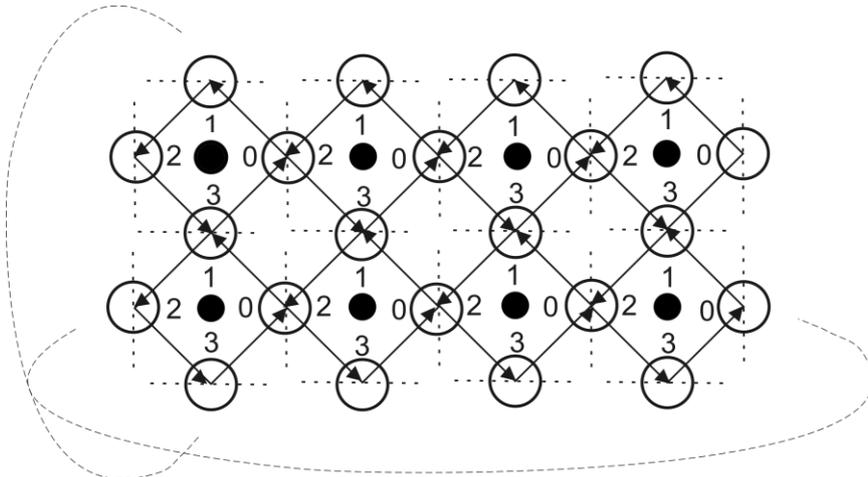


Рисунок 9 - Замкнутая кольчуга с однонаправленным движением

Если в момент времени t частица находится в ячейке с номером s контура, по которому эта частица движется, то в момент $t + 1$ эта частица будет находиться в ячейке $s + 1$ (сложение по модулю 4), если нет препятствий для перемещения частицы, $s = 0, 1, 2, 3$. Если две частицы стремятся переместиться в общую ячейку, то имеет место конкуренция и перемещается только одна из двух конкурирующих частиц, выбираемая в соответствии с правилом разрешения конкуренции. Частица будет также находиться в момент $t + 1$ в ячейке s , если она находится в этой ячейке в момент t , а ячейка $s + 1$ (сложение по модулю 4) в момент t занята, $s = 0, 1, 2, 3$.

На рис. 8 черным цветом выделены частицы, неперемещающиеся в текущий момент, а квадратами выделены ячейки, в которых находятся частицы, участвующие в состоянии конкуренции.

Рассматриваем два варианта правила разрешения конкуренции. Одно из них, называемое приоритетным, является детерминированным. Если конкурируют частицы контуров (i, j) и $(i, j + 1)$ (сложение по модулю n), то конкуренцию выигрывает частица контура (i, j) (частица (i, j)). Если конкурируют частицы контуров (i, j) и $(i + 1, j)$ (сложение по модулю m), то также выигрывает частица контура (i, j) . При стохастическом правиле каждая из двух конкурирующих частиц выигрывает конкуренцию с положительной вероятностью. Будем для определенности предполагать, что конкурирующие частицы выигрывают конкуренцию равновероятно, и называть такое правило разрешения конкуренции справедливым.

Состояние кольчуги в момент времени t представляет собой матрицу $A(t) = (a_{ij})$, где a_{ij} – номер ячейки, в которой находится в момент t частица контура (i, j) , $i = 0, 1, \dots, m - 1, j = 0, 1, \dots, n - 1$.

Пространство состояний кольчуги конечно. Если кольчуга с детерминированным правилом разрешения конкуренции оказалась в некоторый момент времени в состоянии, в котором кольчуга уже была раньше, то с этого момента будет периодически повторяться некоторая последовательность состояний (цикл в пространстве состояний системы). В общем случае зависит от начального состояния системы то, какой цикл будет реализован.

Стохастические кольчуги обладают свойством, в соответствии с которым спустя промежуток времени с конечным математическим ожиданием будет периодически повторяться такая последовательность состояний, что конкуренций частиц, одновременно подошедших к общей ячейке, возникать не будет и, таким образом, поведение системы становится детерминированным, при этом реализуется цикл, соответствующий некоторому циклу кольчуги с детерминированным правилом разрешения конкуренции, причем на этом цикле задержка в движении частицы может возникнуть лишь в случае, если частица оказалась перед общей ячейкой в момент, когда эта ячейка занята.

Среднее число перемещений частицы за единицу времени называем средней скоростью частицы.

Говорим, что частица находится с некоторого момента времени в состоянии свободного движения, если в этот момент и в будущем частица перемещается, и в состоянии коллапса, если ни одна частица не перемещается. Средняя скорость частицы равна 1, если частица находится в состоянии свободного движения.

6.3. Аналитические результаты о кольчугах

6.3.1. Замкнутая кольчуга с сонаправленным движением

Опишем циклы для замкнутой кольчуги с сонаправленным движением. При приоритетном правиле разрешения конкуренции на циклах не возникает конкуренций частиц, одновременно подходящим к свободным общим ячейкам, и поэтому множества циклов замкнутой кольчуги с сонаправленным движением одинаковы для детерминированного и стохастического правила. Для этих циклов множество контуров кольчуги разбивается на подмножества такие, что средняя скорость частицы одинакова для всех контуров подмножества. Эти подмножества контуров названы диагоналями.

Пусть k – наибольший общий делитель чисел $m/2$ и $n/2$ (учитывается, что числа m и n четные для замкнутой кольчуги). Контур (i, j) принадлежит четырем пересекающимся на этом контуре диагоналям $D_{1ij}, D_{2ij}, D_{3ij}$ и D_{4ij} . Диагональ D_{sij} содержит контуры, обозначаемые через $D_{sij}(1), D_{sij}(2), \dots, D_{sij}(mn/k), s = 0, 1, 2, 3$. Контуром D_{sij} является контур $(i, j), s = 0, 1, 2, 3$. Контуры $D_{sij}(2), D_{sij}(3), \dots, D_{sij}(mn/k)$ определяется таким образом, что все частицы контуров диагонали D_{sij} находятся в состоянии коллапса, если частица контура $D_{sij}(1) = (i, j)$ находится в ячейке s , частица контура $D_{sij}(2)$ находится в ячейке $s + 1$ (сложение по модулю 4), препятствуя перемещению частицы контура $D_{sij}(1)$, частица контура $D_{sij}(3)$ находится в ячейке $s + 2$ (сложение по модулю 4), препятствуя перемещению частицы контура $D_{sij}(2)$, и т.д. При этом оказывается, что частица контура $D_{sij}(1)$ препятствует перемещению частицы контура $D_{sij}(mn/k)$ (число контуров диагонали, равно mn/k , делится на 4, так как, по условию, числа m и n четные, а k делитель чисел $m/2$ и $n/2$).

Для замкнутой сети размера $m \times n$ при любых $s_1, \dots, s_l, c_1 + \dots + c_l = k, l, c_1, \dots, c_l$ – целые положительные числа, существуют такие начальные состояния, что $a_i \left(\frac{mn}{k}\right)$, частиц движутся со скоростью $\frac{4sk}{mn}, s = 0, 1, \dots, mn/(4k), i = 0, 1, \dots, mn/(4k)$.

На каждой диагонали можно расположить частицы таким образом, чтобы они двигались с заданным значением скорости, принадлежащим спектру $4sk/(mn), s = 0, 1, \dots, mn/k$, где значение s выбирается для каждой диагонали произвольно, причем движение с данными скоростями будет для всех соседних диагоналей совместимым.

Значение c_i представляет собой число непересекающихся диагоналей, на каждом контуре которой средняя скорость равна $4s_i k/(mn)$.

Для любого состояния цикла множество частиц каждой диагонали, на которой частицы движутся со скоростью $4sk/(mn)$, можно разбить на s четверок частиц, перемещающихся на текущем шаге, и $(mn/k) - s$ частиц, не перемещающихся на текущем шаге.

Для того, чтобы наличие частиц на диагонали не влияло на характер движения на соседних диагоналях, достаточно, чтобы для начального состояния на диагонали все четверки контуров, на которых частицы в текущий момент перемещаются, соответствовали бы одному и тому же состоянию свободного движения всех частиц на сети размера 2×2 (имеется 4 таких состояния). В процессе работы системы эти четверки будут изменяться так, что согласованность движения на соседних диагоналях не нарушается. Наличие контуров, на которых частицы не перемещаются, также не может нарушать согласованности движения на соседних диагоналях, так как эти частицы могут препятствовать только перемещению частиц, находящихся на той же самой диагонали.

Рассмотрим пример. Предположим, что в начальный момент времени $t = 0$ замкнутая кольчуга размера 4×4 находится в состоянии

$$A(0) = \begin{pmatrix} 2 & 0 & 2 & 0 \\ 0 & 2 & 0 & 2 \\ 3 & 0 & 2 & 0 \\ 2 & 2 & 0 & 1 \end{pmatrix}.$$

Жирным шрифтом выделяем элементы матрицы состояния, соответствующие контурам, на которых частицы не перемещаются при нахождении системы в данном состоянии.

В рассматриваемом случае $m = n = 4, k = 2$ и, таким образом, каждая диагональ содержит $mn/k = 8$ контуров. Диагональ D_{211} содержит контуры $D_{211}(1) = (1, 1)$, $D_{211}(2) = (2, 1)$, $D_{211}(3) = (2, 4)$, $D_{211}(4) = (3, 4)$, $D_{211}(5) = (3, 3)$, $D_{211}(6) = (4, 3)$, $D_{211}(7) = (4, 2)$, $D_{211}(8) = (1, 2)$. Соседней для диагонали D_{211} и не пересекающейся с ней является диагональ D_{313} , содержащая контуры $D_{313}(1) = (1, 3)$, $D_{313}(2) = (1, 4)$, $D_{313}(3) = (4, 4)$, $D_{313}(4) = (4, 1)$, $D_{313}(5) = (3, 1)$, $D_{313}(6) = (3, 2)$, $D_{313}(7) = (2, 2)$, $D_{313}(8) = (2, 3)$.

При нахождении системы в состоянии $A(0)$ все частицы на контурах диагонали D_{211} перемещаются, а на диагонали D_{313} перемещаются 4 частицы.

Имеем следующую последовательность состояний:

$$A(1) = \begin{pmatrix} 3 & 1 & \mathbf{3} & \mathbf{0} \\ 1 & 3 & 1 & 1 \\ 3 & 1 & 3 & 1 \\ \mathbf{1} & 3 & 1 & \mathbf{1} \end{pmatrix}, A(2) = \begin{pmatrix} 0 & 2 & \mathbf{3} & \mathbf{0} \\ 2 & 0 & \mathbf{2} & \mathbf{0} \\ 0 & 2 & 0 & 2 \\ 2 & 0 & 2 & \mathbf{1} \end{pmatrix}, A(3) = \begin{pmatrix} 1 & 3 & \mathbf{3} & \mathbf{0} \\ 3 & \mathbf{1} & \mathbf{2} & 1 \\ 1 & 3 & 1 & 3 \\ 3 & 1 & 3 & 1 \end{pmatrix},$$

$$A(4) = \begin{pmatrix} 2 & 0 & \mathbf{3} & \mathbf{0} \\ 0 & \mathbf{1} & \mathbf{2} & \mathbf{0} \\ 2 & \mathbf{0} & 2 & 2 \\ 0 & 2 & 0 & 2 \end{pmatrix}, A(5) = \begin{pmatrix} 3 & 1 & 3 & 1 \\ 1 & \mathbf{1} & \mathbf{2} & 3 \\ \mathbf{3} & \mathbf{0} & 3 & 1 \\ 1 & 3 & 1 & 3 \end{pmatrix}, A(6) = \begin{pmatrix} 0 & 2 & 0 & 0 \\ 2 & \mathbf{1} & 2 & 0 \\ 3 & \mathbf{0} & 0 & 2 \\ 2 & 0 & 2 & 0 \end{pmatrix}$$

$$A(7) = \begin{pmatrix} 1 & 3 & 1 & 3 \\ 3 & 1 & 3 & 1 \\ \mathbf{3} & \mathbf{0} & 1 & 3 \\ 2 & 1 & 3 & \mathbf{1} \end{pmatrix}, A(8) = \begin{pmatrix} 2 & 0 & 2 & \mathbf{0} \\ 0 & 2 & 0 & 2 \\ \mathbf{3} & 0 & 2 & 0 \\ 2 & 2 & 0 & \mathbf{1} \end{pmatrix}$$

Таким образом, $A(0) = A(8)$. Имеем цикл, на котором не возникают конкуренции частиц, одновременно подошедших к свободной общей ячейке. Конфигурация элементов матрицы, соответствующих остающимся на месте частицам (т.е. элементам, выделенным жирным шрифтом), смещается на каждом такте на одну позицию в направлении убывания номеров элементов (контуров) диагонали D_{313} . На каждом такте цикла перемещаются все частицы диагонали D_{211} и 4 частицы диагонали D_{313} . Период цикла равен 8.

Смещение на одну позицию за такт конфигурации не перемещающихся частиц на диагонали является общим правилом для диагоналей, для которых средняя скорость частиц не равна 0 и 1.

6.3.2. Открытая кольчуга с сонаправленным движением

Последовательность контуров, соответствующих диагонали замкнутой кольчуги, не образует для открытой кольчуги замкнутой цепочки контуров. Вследствие этого оказывается, что для открытой кольчуги с сонаправленным движением не существует циклов.

6.3.3. Замкнутая кольчуга с однонаправленным движением

Для замкнутой цепочки с однонаправленным движением и приоритетным правилом разрешения конкуренции существуют три вида циклов.

Циклы первого вида характеризуются тем, что имеются блоки контуров размера 2×2 таких, что на всех четырех контурах блока частицы находятся в состоянии коллапса, а на остальных контурах частицы находятся в состоянии свободного движения. Например, для замкнутой кольчуги размером 2×3 с однонаправленным движением цикл с периодом 4 образуется последовательностью состояний, содержащей состояния

$$A = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 2 & 0 & 3 \end{pmatrix}.$$

Элементы второго столбца матрицы состояния последовательно пробегают значения 0, 1, 2, 3, а значения остальных элементов остаются неизменными. В частном случае в состоянии свободного движения находятся все частицы, в если числа m и n делятся на 4, то существует состояние коллапса всей системы (ни одна частица не перемещается).

Опишем второй вид циклов. Для любого $s = 0, 1, \dots, [n/3]$ (квадратные скобки обозначают целую часть числа) существуют циклы со средней скоростью $(n - s)/n$. При этом за 4 шага элементы матрицы состояний циклически смещаются на одну позицию вправо. Например, для замкнутой кольчуги размера 3×3 имеется цикл с периодом, равным 6, содержащим состояния

$$A(0) = \begin{pmatrix} 1 & 3 & 1 \\ 1 & 3 & 1 \\ 1 & 3 & 1 \end{pmatrix}, A(1) = \begin{pmatrix} 2 & 0 & 1 \\ 2 & 0 & 1 \\ 2 & 0 & 1 \end{pmatrix}, A(2) = \begin{pmatrix} 3 & 1 & 1 \\ 3 & 1 & 1 \\ 3 & 1 & 1 \end{pmatrix}.$$

За 2 шага столбцы матрицы циклически сместились на одну позицию влево. За 4 шага столбцы матрицы циклически смещаются на две позиции влево, что в рассматриваемом случае равносильно циклическому смещению на одну позицию вправо

Опишем третий вид циклов. Для любого $s = 0, 1, \dots, [m/3]$ существует цикл со средней скоростью $(m - s)/m$. В отличие от циклов второго вида элементы матрицы состояния смещаются за 4 шага не вправо, а вниз.

Только при циклах первого вида не возникает конкуренций частиц, одновременно подходящих к одной ячейке. Вследствие этого при справедливом правиле разрешения конкуренции с вероятностью 1 реализуется цикл первого вида и, таким образом, все частицы попадают в состояние свободного движения или коллапса.

6.3.4. Открытая кольчуга с однонаправленным движением

Для открытой кольчуги с однонаправленным движением все циклы аналогичны циклам первого вида для замкнутой кольчуги. Каждая частица попадает либо в состояние свободного движения, либо в состояние коллапса.

7. Контурные сети и кристаллические решетки

Перечислим аналогии между вопросами, относящимися к контурным сетям, и вопросами теории кристаллических структур. 1) Цепочки контуров и кольчуги представляют собой регулярные периодические структуры, как и кристаллические решетки. 2) Для соседних атомов твердого тела имеет место перекрытие орбит

электронов этих атомов, чем обусловлен характер взаимодействия этих атомов. Аналогично в контурных сетях соседние контуры имеют общие узлы, через которые динамика состояний одного контура влияет на динамику состояний соседнего контура. 3) Одной из задач исследования кристаллических структур является исследование случайного блуждания на кристаллической решетке. Движение частиц на контурной сети также представляет собой случайное блуждание частиц, но с дополнительными ограничениями на возможность перемещения частицы, учитывающими состояние соседнего контура. 4) При описании как кристаллических структур, так и контурных сетей может использоваться алгебраическая терминология. Например, цикл контурной сети может интерпретироваться как подалгебра универсальной алгебры [6], элементами которой являются состояния контурной сети, причем на этой алгебре задана единственная унарная операция, означающая переход от текущего состояния сети к следующему. 5) Бинарная цепочка контуров, т.е. цепочка, на каждом контуре которой имеются две ячейки, одна частица и два узла, которые располагаются между ячейками, имеет аналогии с одномерной моделью Изинга. В контурной сети каждый контур находится в одном из двух состояний – «спин вверх» и «спин вниз». Каждая вершина модели находится в одном из двух состояний – «частица в верхней ячейке», «частица в нижней ячейке». Бинарная цепочка наиболее подробно изученный частный случай цепочки контуров. Для модели Изинга аналитическое решение известно для одномерного варианта. 6) Кольчуга имеет двумерную прямоугольную или тороидальную структуру, как и двумерная модель Изинга. 7) В двумерной модели Изинга для ферромагнитной системы во всех вершинах спины направлены одинаково. Аналогично одинаково направление движения частиц на всех контурах. 8) В двумерной модели Изинга для антиферромагнитной системы спины электронов в атомах, соответствующих соседним вершинам, направлены противоположно. Аналогично для кольчуги с сонаправленным движением, противоположны направления частиц, находящихся на соседних контурах. 9) В модели Изинга для сплава при изменении температуры конфигурация спинов изменяется и достигается конфигурация, соответствующая новому стационарному состоянию. Начальное состояние кольчуги задается произвольным образом и через некоторое время достигается стационарный режим.

8. Заключение

Отмечены связи понятия контурной сети и задачи исследования контурных сетей с задачами исследования структур кристаллических решеток и связанных с кристаллическими решетками физических процессов. Отмеченные аналогии со структурами кристаллических решеток и процессами на них относятся прежде всего к цепочке контуров – контурной сети, имеющей одномерную периодическую структуру, и кольчуге – контурной сети с двумерной периодической структурой.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Займан Дж. Принципы теории твердого тела. М.: Мир, 1974. – 472 с.
2. Манин Ю.И. Вычислимое и невычислимое. М.: Сов. радио, 1980. – 128 с.
3. Физики смоделировали модели Изинга и Поттса с помощью неравновесного конденсата. 2018. <https://nplus1.ru/news/2018/12/05/potts>.
4. W.Ch. Wong, W.T. Yau, K.H. Fung. Topological theory for perfect metasurface isolators. arXiv:2003.05170v1[physics.optics]11Mar2020.
5. Технологии будущего: топологический изолятор. 2012. Бёрд Киви. 3dnews.ru/635384.
6. Курош А.Г. Общая алгебра. М.: Наука, 1974. – 159 с.
7. Sunada T. Lecture on topological crystallography. Japanese Journal of Mathematics, 2012, vol. 7, pp. 1–39. DOI:10.007/s11537-012-1144-4.
8. Sunada T. Topological crystallography with a view towards discrete geometric analysis, Springer, 2013. ISBN 978-4-431-54177-6.
9. Kotani M., Sunada T. Spectral geometry of crystal lattices. January 2013. DOI: 10.1090/conm/338/06077.

10. Kotani M., Sunada T. Albanese maps and off diagonal long time asymptotics for the heat kernel. *Comm. Math. Phys.*, 2000, vol. 209, no.3, pp. 633–670. DOI: 10.1007/s002200050033.
11. M. Kotani, T. Sunada. Standard realizations of crystal lattices via harmonic maps. *Transactions of the American Mathematical Society*, vol. 353, no. 1, pp. 1–20. DOI: 10.2307/221961.
12. Bugaev A.S., Buslaev A.P., Kozlov V.V., Yashina M.V. Distributed problems of monitoring and modern approaches to traffic modeling, p. 6, 14th International IEEE Conference on Intelligent Transportation Systems (ITSC 2011), Washington, USA, October 5th-7th 2011, pp. 477–481. DOI: 10.1109/ITSC.2011.6082805.
13. Kozlov V.V., Buslaev A.P., Tatashev A.G. On synergy of totally connected flows on chainmails. *Proceed of the Int. Conf. CMMSE*, Almeria(Spain), June 24th-27th 2013, vol. 3, pp. 861–874.
14. Мышкис П.А., Таташев А.Г., Яшина М.В. Кластерное движение в двухконтурной системе с приоритетным правилом разрешения конфликта. *Известия РАН. Теория и системы управления*, 2020, № 3, с. 3–13.
15. Tatashev A., Yashina M. Self-organization of two-contours dynamical system with common node and cross movement. *WSEAS Transactions on Mathematics*, Volume 18, 2019, Art. #45, pp. 373-377.
16. Yashina M., Tatashev A. Spectral cycles and average velocity of clusters in discrete two-contours system with two nodes. *Mathematical Methods in the Applied Sciences*, 2020, vol. 43, issue7, pp. 4303–4316. DOI: 10.1102/mma6194.
17. Tatashev A.G., Yashina M.V. Spectrum of elementary cellular automata and closed chains of contours. *Machines* 2019, 7(2), 28. <http://doi.org/10.3390/machines7020028>.
18. Buslaev A.P., Tatashev A.G., Yashina M.V. Qualitative properties of dynamical system on toroidal chainmail. *Proc. of the Int. Conf. NAAM13 Rhodes Island, Greece (2013)*, 1558, 1144. DOI: 10.1063/1.4825710.
19. Kozlov V.V., Buslaev A.P., Tatashev A.G., Yashina M.V. On synergy of total connected flows on chainmails. *Proceedings of the Int. Conf. CMMSE'14*, Costa Ballena, Rota, Cadiz (Spain), July 3rd-7th 2014, vol. 3, pp. 801–805.
20. Fomina M.J., Tolkachev D.A., Tatashev A.G., Yashina M.V. Cellular automata as traffic models and spectrum of two-dimensional contour networks open chainmail. *Proceedings of the 2018 International Conference «Quality Management, Transport and Information Security, Information Technologies», IT and QM and IS*, 2018, no. 8525079, pp. 435–440.
21. Kuteynikov I.A., Tatashev A.G., Yashina M.V. On properties of closed/open two-dimensional network-chainmail with different rules of particle movement. *Periodicals of Engineering and Natural Sciences*, 2019, vol. 7, no. 1, pp. 447–457. DOI: 10.21533/pen.v7i1.340.g288.

Глава 20 СИНТЕЗ ВЫСОКОПРОЧНОГО КОМПОЗИТНОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ПОРИСТОГО АНОДНОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ, МОДИФИЦИРОВАННОГО НАНОАЛМАЗАМИ

Гусаков Г.А.¹, Мухуров Н.И.², Шаронов Г.В.¹

¹НИИПФП им. А.Н.Севченко БГУ

г.Минск, Республика Беларусь, gga68@rambler.ru

²ГНПО «Оптика, оптоэлектроника и лазерная техника»

г.Минск, Республика Беларусь, n.mukhurov@ifanbel.bas-net.by

Введение

Электрохимическое оксидирование деталей из алюминия и его сплавов широко используется в различных областях промышленности для антикоррозионной защиты, повышения прочности и износостойкости поверхности в узлах трения, создания диэлектрических покрытий в гибридных микросхемах, конденсаторных структурах и т. п. [1-5]. Особое внимание уделяется способности анодного оксида алюминия к самоорганизации при определенных условиях синтеза, в результате которой образуются упорядоченные массивы нанотрубок – пористый анодный оксид алюминия (ПАОА). Механическая прочностью, термическая стабильность, химическая стойкость, высокий уровень пространственной упорядоченности получаемой структуры в сочетании с относительной простотой изготовления и гибкостью технологии, дающей возможность управления структурой пленок ПАОА с нанометровой точностью, делают данный материал весьма перспективным для использования в современных нанотехнологиях [6-7]. Например, нанопористый анодный оксид алюминия может быть сконструирован в виде фотонного кристалла – структуры с периодическим изменением показателя преломления [8]. Обычно, это достигается посредством периодического изменения параметров синтеза (синусоидальное анодирование) [8,9]. Наиболее распространенными структурами фотонных кристаллов на основе ПАОА являются интерферометры Фабри-Перо [10], распределенные отражатели Брэгга [11], градиентные [12] и полосовые фильтры [13]. Мембраны на основе ПАОА продемонстрировали свою эффективность при точной химической фильтрации, например, при разделении тяжелых ионов [14,15]. Значительный интерес вызывает использование таких мембран в качестве шаблонов для создания двумерных упорядоченных наноструктур [16,17], а также в качестве проницаемых матриц для роста бактериальных культур и биологического мониторинга клеток [18,19]. Упорядоченные матрицы ПАОА широко используются для формирования различных композиционных материалов. Например, магнитные материалы, полученные электрохимическим осаждением металлов группы железа (Ni, Fe, Co) в пористом анодном оксиде алюминия, имеют хорошие перспективы применения в головках чтения/записи и микроэлектромеханических системах (МЭМС) [20, 21]. Введение внутрь ПАОА наночастиц благородных металлов позволяет получать уникальные плазмонные структуры, которые могут быть использованы в качестве различных биосенсоров и сенсоров на основе эффекта гигантского комбинационного рассеяния [22-24].

Продолжаются и активные исследования в области получения композиционных защитных покрытий на основе ПАОА с улучшенными характеристиками [25-32]. Повышение защиты поверхности алюминиевых сплавов от коррозии и механических повреждений имеет первостепенное значение для расширения их использования в аэрокосмической технике, кораблестроении, химической промышленности, медицине и других областях. Как правило, композиционные покрытия создаются путем заполнения пор в матрице ПАОА различными материалами. Так в работе [28] продемонстрирован способ полного заполнения нанопор оксида алюминия длиной 50 мкм минеральным маслом посредством вакуумной пропитки. Полученный нанокомпозит обладает эффектом самовосстановления по отношению повреждениями от износа и поверхностными трещинами, дополнительно обеспечивая защиту от коррозии в

течение длительного периода времени. В [29] описано получение композита из наностолбиков Ni, встроенных в структуру ПАОА путем электроосаждения. Полученная структура демонстрирует более высокую коррозионную стойкость в солевом водном растворе по сравнению с исходным ПАОА. В работах [30-32] была показана возможность улучшения механических характеристик покрытий ПАОА путем их легирования в процессе синтеза частицами ультрадисперсных алмазов (УДА). По данным [31,32], благодаря малым размерам, частицы УДА в процессе электрохимического оксидирования проникают в поры оксидной пленки и образуют композиционное покрытие с повышенной прочностью. Авторами получено увеличение микротвердости в ~ 1,6 раза, снижение пористости в 2,8 раза и существенное повышение коррозионной стойкости (в > 2 раза) покрытий при использовании детонационных наноалмазов, модифицированных аммиаком. Однако, нет полной ясности в вопросе о механизме упрочнения ПАОА при легировании наноалмазами. Результаты, полученные в [30-32] для УДА с различным функциональным составом поверхности, сильно разнятся. Кроме того, максимальное упрочнение композитного покрытия достигается при достаточно большом расходе дорогостоящих наноалмазов (≥ 2 г/л), что может отрицательно сказаться на конкурентоспособности данной технологии.

Целью настоящей работы является отработка технологии электрохимического выращивания на подложках из алюминиевого сплава композитного материала на основе пористого анодного оксида алюминия, модифицированного наноалмазами, с повышенными значениями микротвердости и износостойкости. Для достижения поставленной цели был предложен комплексный подход, который предполагает использование УДА с контролируемым составом поверхностных функциональных групп, оптимизацию технологических режимов подготовки подложек и электрохимического окисления для равномерного по объему внедрением наноалмаза в слои оксида алюминия и постростовую термообработку полученного композита.

Материалы и методы исследований

Для синтеза композитного материалы мы использовали порошок марки УДА-ГО производства НП ЗАО «Синта» (г. Минск), представляющей собой продукт взрывного разложения смеси взрывчатых веществ с отрицательным кислородным балансом [33]. Очистка УДА от не алмазных примесей на предприятии-производителе осуществлялась в два этапа. Первый заключался в длительной обработке алмазной шихты азотной кислотой в критическом состоянии. На втором этапе проводилась дополнительная кислотнo-щелочная обработка порошка (NaOH, H₂SO₄), многократная отмывка дистиллированной водой и сушка. Модификация поверхности УДА, производившаяся в настоящей работе, будет описана ниже в отдельном разделе.

Для нанесения покрытий ПАОА использовались подложки из алюминиевого сплава АМг-2 диаметром 100мм и толщиной 0,7мм, обработанные по технологии алмазного точения с шероховатостью $R_a \leq 10$ нм [34, 35]. Детали синтеза будут описаны ниже в отдельном разделе.

Исследования структуры и примесного состава поверхности исходных материалов и синтезированных покрытий проводились методами растровой электронной микроскопии (РЭМ)/электронного микроскопа. Измерения производились с использованием растрового электронного микроскопа LEO 1455 VP (CarlZeiss, Германия) с энергодисперсионным спектрометром для электронно-зондового микроанализа AztecEnergyAdvanced X-Max 80 (OxfordInstruments, Великобритания) и высокоразрешающего автоэмиссионного растрового электронного микроскопа S-4800 (Hitachi, Япония).

Функциональный состав поверхности образцов исследовался методом ИК-спектроскопии. Спектры ИК-поглощения регистрировались с помощью Фурье-спектрометра Vertex 70 (Bruker, Германия). При исследованиях учитывалась высокая гидрофильность порошков УДА. Для того, чтобы снизить влияние адсорбированной из атмосферы лаборатории влаги образцы УДА перед регистрацией спектра прокаливались при $T = 140$ °С в течение 20 часов, затем перемешивались с порошком из свежеразмолотого монокристалла KBr в пропорции 1:100 и из полученной смеси

прессовались таблетки толщиной ~ 1 мм. Прессование производилось при рабочем давлении 1,5 ГПа, что обеспечивало практически нулевую пористость таблеток и существенно снижало эффективность повторной адсорбции образцами атмосферной влаги.

Измерение микротвердости синтезированных покрытий осуществлялось с использованием микротвердомера ПМТ - 3 методом вдавливания алмазного наконечника Виккерса при нагрузке в диапазоне от 1 Н до 2 Н. Испытания покрытий на износостойкость проводились на трибометре УИТП (Беларусь) по методу палец-поверхность. Индентор был изготовлен из твердого сплава ВК8 и имел радиус закругления рабочей поверхности 4 мм. В ходе испытаний индентор совершал возвратно-поступательные движения по поверхности образца со средней линейной скоростью 5 мм/с. Длина трека составляла 5 мм. Нагрузка на индентор варьировалась в диапазоне от 0,2 Н до 1,0 Н. Количество проходов индентора по одному и тому же участку поверхности образца варьировалось от 2000 до 4000, что соответствует пути трения от 10 м до 20 м. Измерения параметров трека истирания производились с использованием профилометра MarSurf M400 (Mahr GmbH, Германия).

Технология подготовки УДА

Для получения качественного композиционного материала на основе ПАОА характерный размер частиц лигатуры должен быть сравним с размерами структурных элементов матрицы оксида алюминия. С этой точки зрения весьма перспективным представляется использование ультрадисперсных алмазов (УДА) детонационного синтеза, которые имеют размер отдельных частиц в диапазоне 4-6 нм. Однако, известно, что благодаря наличию на поверхности большого количества свободных радикалов, отдельные частицы УДА легко образуют прочные фрактальные кластерные структуры размером несколько десятков нанометров, из которых формируются более крупные вторичные агрегаты размером до нескольких микрометров. Таким образом, для получения композитного материала на основе пористого анодного оксида алюминия, модифицированного наноалмазами, необходимо решить проблему диспергирования УДА.

На рисунке 1 приведена РЭМ-микрофотография исходного порошка УДА. Видно, что материал состоит из довольно крупных агрегатов размером до 1 мкм, которые образованы более мелкими частицами размером (60 – 70) нм. Диспергирование УДА производилось в деионизованной воде при помощи ультразвуковой обработки (30 kHz, 75W). Длительность ультразвуковой обработки (УЗО) составляла 40 минут. После УЗО полученные суспензии центрифугировались в течение 1 часа. Центрифугирование производилось на лабораторной центрифуге ОПм-8 при ускорении 1300 g. Далее отделялся супернатант, который потом использовался при приготовлении электролита для синтеза пленок ПАОА. Осадок высушивался в сушильном шкафу при 40⁰ С в течение 4 часов, затем досушивался при 120⁰ С в течение 4 часов. Путем сравнения массы высушенного осадка и исходного количества вещества определялась доля УДА, оставшаяся в супернатанте. Для контроля дисперсионного состава суспензий и их седиментационной устойчивости использовался метод анализа светорассеяния в диапазоне (200 -1000) нм [36].

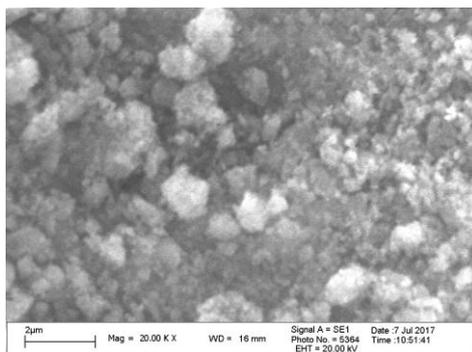


Рисунок 1 – Микроструктура исходного порошка УДА.

Как показали проведенные исследования, для исходного УДА непосредственно после УЗО средний размер частиц в суспензии составляет ~ 130 нм. После центрифугирования средний размер частиц в суспензии уменьшается до 73 нм. При этом в суспензии остается порядка 20 % от исходной навески УДА. Полученная, таким образом, суспензия показывает относительно низкую устойчивость. Полное выпадение УДА в осадок происходит за 5 дней [37,38]. Отсюда следует, что исходный порошок УДА с трудом поддается диспергированию. Основная причина устойчивости агрегатов УДА, по-видимому, заключается в функциональном составе поверхности первичных частиц. Как правило, поверхность УДА содержит большое количество различных, преимущественно кислородсодержащих, функциональных групп, образовавшихся на стадии окислительной обработки алмазной шихты. Причем основную роль играют карбоксильные группы. Существует мнение, что агрегация УДА происходит за счет образования водородных связей между карбоксильными группами [39]. Отсюда следует, что для облегчения дезагрегации УДА необходимо удалить карбоксильные группы с поверхности частиц исходного порошка.

В [40] для решения этой задачи было предложено проводить отжиг УДА на воздухе в интервале температур $400 - 450$ °С. В результате такой обработки происходит дополнительное окисление поверхности УДА. Концентрация гидроксильных групп снижается, а на месте карбоксильных групп образуются структуры типа ангидридов кислот и лактонов. Удаление гидроксильных групп приводит к снижению количества водородных связей, в результате чего дезагрегация УДА упрощается. Так по данным [40] авторам удалось с использованием УДА, отожженного на воздухе при $T=430$ °С, получить устойчивые суспензии УДА со средним размером частиц менее 10 нм. Кроме того, имеются сведения [41], что отжиг УДА в вакууме при $T = 700 - 750$ °С приводит к удалению с поверхности порошков большей части функциональных групп. При этом структура материала не нарушается, а поверхность сохраняет высокую активность за счет наличия оборванных углеродных связей.

Исходя из сказанного выше, нами были проведены эксперименты по модификации поверхности исходного УДА (образец №1). Модификация производилась путем термообработки в вакууме при $T = 750$ °С в течение 1 часа (образец №2) и на воздухе $T = 430$ °С в течение 3 часов (образец №3). Вакуумный отжиг производился в печи СШВЭ2,5 (ВакЭТО, Россия) при остаточном давлении газов 10^{-2} Па. Отжиг образцов на воздухе проводился в муфельной печи СНОЛ 1.6 (Литва). Результаты модификации поверхности УДА контролировались методом ИК-спектроскопии (рис. 2).

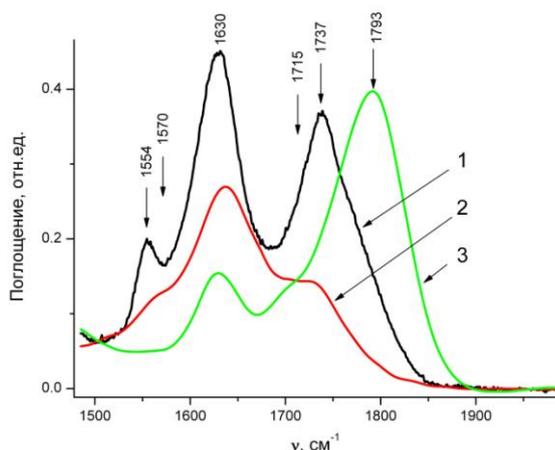


Рисунок 2 – Спектры ИК-поглощения исходного и модифицированных порошков УДА

Интерпретация спектров производилась на основании данных [42, 43]. Видно, что для исходного порошка УДА (образец №1) в диапазоне $1500 - 1850$ см^{-1} спектр представляет собой композицию 3-х полос с максимумами $1554, 1630, 1737$ см^{-1} .

Полоса 1737 см^{-1} обусловлена валентными колебаниями связи $\text{C}=\text{O}$ в карбоксильных группах. Полоса 1554 см^{-1} может быть связана с колебаниями ионизованной карбоксильной группы ($-\text{COO}^-$). Полоса 1630 см^{-1} соответствует колебаниям гидроксильной группы в молекуле воды (адсорбированная влага). В результате вакуумного отжига УДА при $T = 750\text{ }^\circ\text{C}$ происходит полное исчезновение полосы 1554 см^{-1} . Интенсивность полосы 1737 см^{-1} снижается в несколько раз и происходит смещение максимума в низкочастотную область вплоть до 1715 см^{-1} , что может быть связано с трансформацией карбоксильных групп в форму циклических или алифатических кетонов с менее сильной связью $\text{C}=\text{O}$. Появляется также слабая полоса 1570 см^{-1} , которая может быть связана с колебаниями связей $\text{C}=\text{C}$ в структурах ароматического типа. Появление этой полосы говорит о начале графитизации поверхности УДА. Снижается также и количество адсорбированной воды, что косвенно свидетельствует о снижении числа водородных связей. Для образца №3 полосы, соответствующие карбоксильным группам не наблюдаются. Вместо них в спектре присутствует интенсивная полоса 1793 см^{-1} , соответствующая колебаниям связи $\text{C}=\text{O}$ в структуре кислотного ангидрида. Для этого образца наблюдается самое низкое содержание адсорбированной влаги.

Для образцов №2 и №3 были приготовлены водные суспензии. Приготовление суспензий производилось при тех же условиях, что и для исходного порошка УДА. В результате проведенных исследований было установлено, что для обоих образцов после УЗО и центрифугирования в суспензии остается более 50% от исходной навески УДА. Средний размер частиц в суспензии для образца №2 составляет 61 нм, а для образца №3 – 36 нм. Обе суспензии показали достаточно высокую стабильность в течение 2 месяцев. Уменьшение их оптической плотности за указанный период не превышало 15 % [37, 38].

Технология синтеза композиционного материала.

Для нанесения покрытий использовались подложки из алюминиевого сплава АМг-2 диаметром 100мм и толщиной 0,7мм, обработанные по технологии алмазного точения с шероховатостью $R_a \leq 10\text{ нм}$ [34,35]. Процесс электрохимического выращивания композитного материала на основе ПАОА, модифицированного нанодиамазами, проводился в гальваностатическом режиме с использованием различных электролитов.

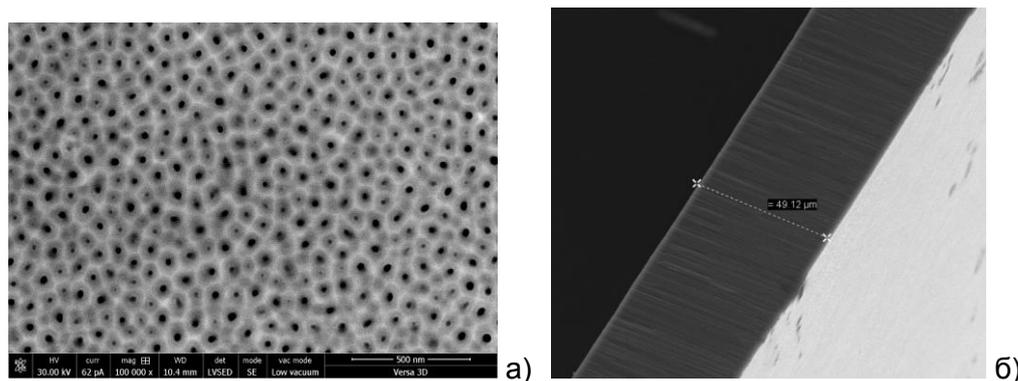


Рисунок 3 – Микрофотографии слоя пористого анодного оксида алюминия, синтезированного в электролите на основе щавелевой кислоты: а) поверхность; б) поперечное сечение

Синтез проводился по двухступенчатой схеме, которая включает следующие технологические операции: 1) первичное анодирование алюминиевых пластин для выращивания тонкого (до 5 мкм) оксидного слоя на алюминии с целью улучшения однородности оксида алюминия по диаметрам пор при последующем вторичном анодировании; 2) удаление первичного анодного слоя для очистки рабочей поверхности алюминиевой подложки для упорядоченного роста оксида алюминия; 3) вторичное анодирование подложки в течение 60 мин до толщины оксида $\sim 40\text{ мкм}$. На второй стадии синтеза к электролиту добавлялись суспензии УДА из расчета 50 мг

наноалмазов на 1 л электролита. Характерная структура получаемых покрытий приведена на рисунке 3.

Использование различных электролитов позволяет изменять диаметр пор в синтезируемом покрытии. В наших экспериментах для фосфорной кислоты значения диаметра пор находится в интервале от 80 до 250 нм. Средний диаметр пор составляет ~ 150 нм. Для щавелевой кислоты значения диаметра пор находится в интервале от 5 до 42 нм. Средний диаметр пор составляет ~ 25 нм. Изменение среднего диаметра пор может оказать решающее влияние на заполнение на эффективность внедрения наноалмазов в матрицу ПАОА.

Результаты экспериментов и их обсуждение.

На рисунке 4 приведены микроизображения поверхности покрытий, синтезированных с использованием электролита на основе щавелевой кислоты с добавками различных УДА. Видно, что при использовании исходного порошка УДА частицы преимущественно располагаются на поверхности пор. Для порошка №2 частицы УДА располагаются как на поверхности покрытия, так и внутри пор. Наконец, для порошка №3 наблюдается присутствие УДА на поверхности покрытия, внутри пор и на границе между отдельными блоками покрытия. Подобное распределение УДА коррелирует с определенными выше средними размерами частиц в использованных суспензиях. Из приведенных результатов следует, что эффективный захват УДА поверхностью растущего ПАОА начинается, когда размеры наноалмазов становятся меньше 40 нм.

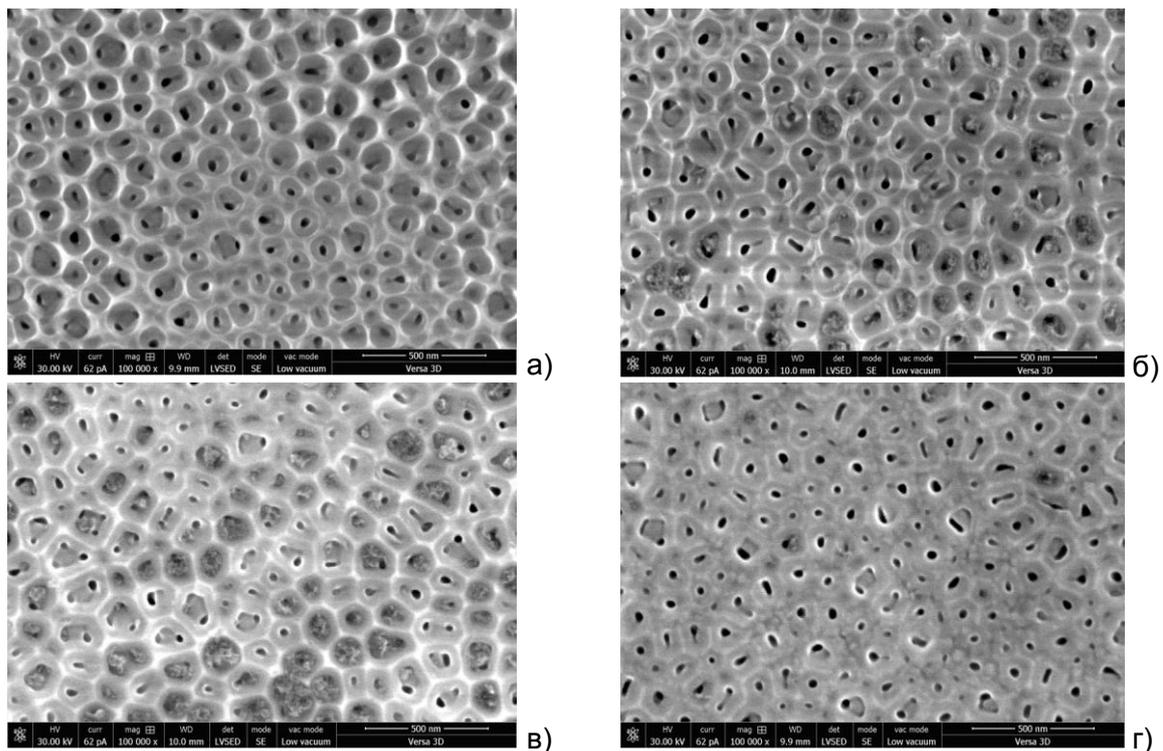


Рисунок 4 – Микроструктура поверхности покрытий, осажденных в электролите на основе щавелевой кислоты: (а) покрытие ПАОА без добавки УДА; (б) покрытие ПАОА с добавкой УДА №1 (исходный порошок); (в) покрытие ПАОА с добавкой УДА №2 (отжиг в вакууме при $T = 750\text{ }^{\circ}\text{C}$); (г) покрытие ПАОА с добавкой УДА №3 (отжиг на воздухе при $T = 430\text{ }^{\circ}\text{C}$).

На рисунке 5 приведены спектры ИК-поглощения полученных покрытий. Все исследованные покрытия характеризуются наличием сплошного поглощения в диапазоне волновых чисел $400\text{...}970\text{ см}^{-1}$, которое соответствует колебаниям связей Al-O в оксиде алюминия [44]. Для покрытий, выращенных с использованием щавелевой кислоты, в спектрах наблюдается интенсивная двойная полоса поглощения с максимумами $1465\text{ и }1575\text{ см}^{-1}$. Данная полоса соответствует симметричным и

антисимметричным колебаниям оксалат-иона [44, 45]. Для покрытий, выращенных с использованием фосфорной кислоты, в спектрах наблюдается интенсивная полоса поглощения с максимумом 1145 см^{-1} , соответствующая фосфат-иону [44, 45]. Для обоих типов ПАОА наблюдается широкая полоса в диапазоне $2500 - 3600\text{ см}^{-1}$, связанная с валентными колебаниями связи О-Н в воде и в гидроксильных группах. Следует отметить, что для покрытий, осажденных с использованием щавелевой кислоты, на длинноволновом плече полосы поглощения групп $-\text{OH}$ отчетливо проявляются дополнительные полосы с максимумами ~ 2700 и 3050 см^{-1} . Эти полосы говорят о наличии сильных внутримолекулярных связей групп $-\text{OH}$ и, как правило, приписываются колебаниям в гидроксидах алюминия различного состава [45]. Поскольку полосы 2700 и 3050 см^{-1} наблюдаются для образцов, выращенных в электролите на основе щавелевой кислоты, и не наблюдаются для образцов, выращенных в электролите на основе фосфорной кислоты, то можно предположить, что эти образцы имеют различный гидроксильный покров поверхности. Легирование покрытий УДА приводит к заметному усилению поглощения в диапазоне $2800-3000\text{ см}^{-1}$, связанного с валентными колебаниями связей С-Н. Кроме того, для легированных покрытий наблюдается плавное уменьшение светопропускания при смещении в сторону коротких волн. Этот эффект может быть связан с рассеянием света наноразмерными частицами УДА. Для примера, на рисунке 5в приведен спектр ИК поглощения пленки ПАОА, выращенного в щавелевой кислоте с добавкой УДА №1, на который наложен спектр поглощения исходного УДА. Видно хорошее совпадение зависимостей светопропускания от длины волны для обоих образцов.

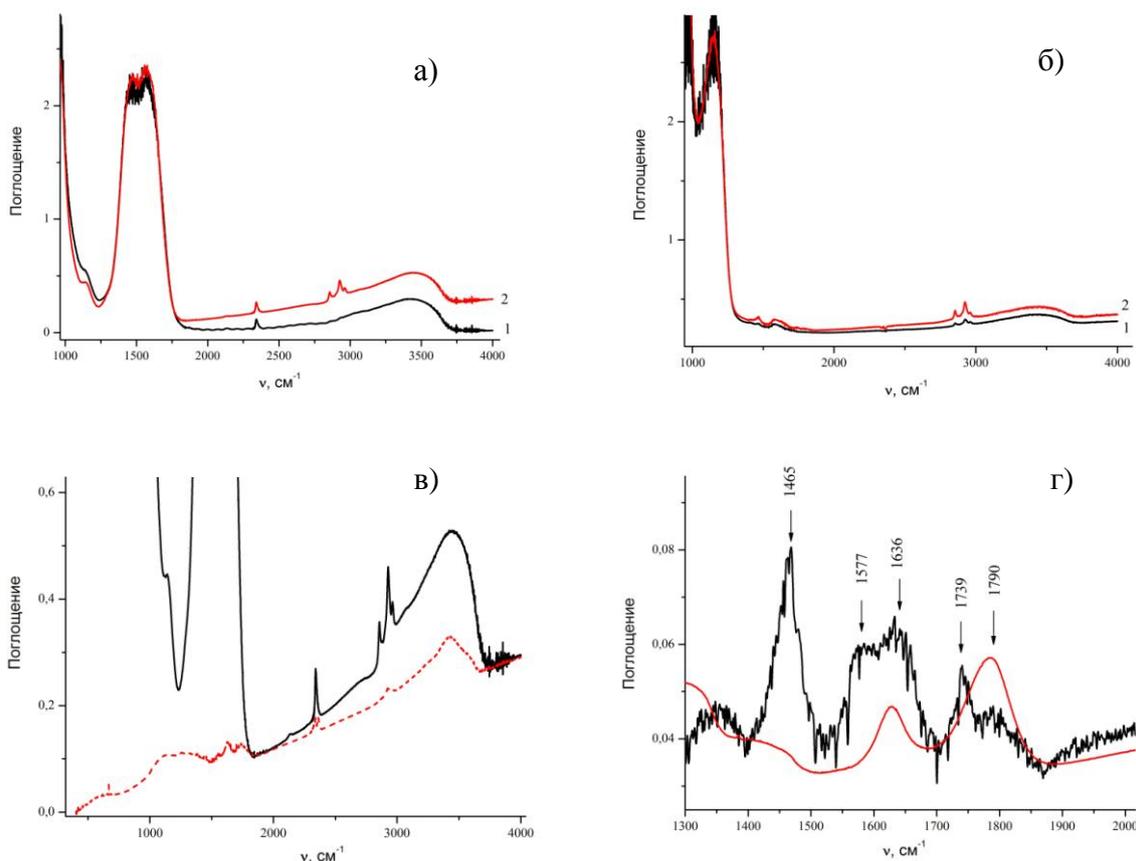


Рисунок 5 – Спектры ИК поглощения покрытий ПАОА, осажденных с использованием различных электролитов: (а) и (в) - щавелевая кислота; (б) и (г) – фосфорная кислота; (1) – без добавки УДА в электролит; (2) с добавкой УДА в электролит. На рисунках (в) и (г) приведены участки спектров ИК поглощения легированных УДА покрытий, на которые наложены спектры поглощения исходных УДА (пунктирная линия): (в) – УДА №1; (г) – УДА №3.

Из рисунка 5в также следует, что интенсивная полоса поглощения оксалат-иона полностью перекрывает спектральный диапазон, в котором расположены информативные линии функциональных групп на поверхности УДА. С этой точки зрения для анализа процессов взаимодействия ПАОА с наноалмазами методом ИК-спектроскопии предпочтительными являются покрытия, осажденные с использованием фосфорной кислоты, для которых «открыт» спектральный диапазон от 1300 см⁻¹. Пример такого анализа приведен на рисунке 5г. Из рисунка следует, что для УДА №3, находящегося в составе композиционного покрытия, наблюдаются существенные изменения в составе функциональных групп по сравнению с исходным порошком. Видно, что содержание ангидрида (полоса 1790 см⁻¹) заметно уменьшилось. При этом появилась полоса карбоксильных групп – 1739 см⁻¹. Данные изменения естественны для кислой среды. Особо следует отметить, что для композиционного покрытия большинство карбоксильных групп на поверхности УДА №3 находятся в ионизованном состоянии (полосы 1465 и 1577 см⁻¹). Это может свидетельствовать о наличии химической связи между оксидом алюминия и УДА. Описанные выше изменения функционального состава наблюдались только для УДА №3. Для других образцов спектры ИК-поглощения УДА в составе покрытия практически не отличались от исходных порошков.

Для определения влияния добавки УДА нами были проведены измерения микротвердости и трибологические испытания полученных покрытий. Результаты испытаний для покрытий ПАОА, выращенных в различных электролитах, приведены на рисунке 6 и в таблицах 1 и 2. Видно, что для нелегированного покрытия, выращенного с использованием фосфорной кислоты, микротвердость почти в 2 раза ниже, чем для покрытия, выращенного, с использованием щавелевой кислоты. Снижение микротвердости, по-видимому, обусловлено увеличением среднего диаметра пор.

Таблица 1 - Результаты измерения микротвердости и износостойкости покрытий ПАОА, выращенных в электролите на основе щавелевой кислоты

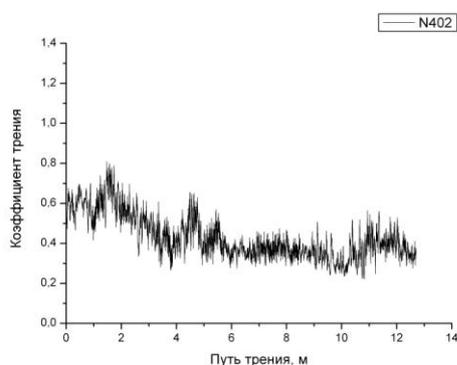
Испытуемый образец	Микротвердость, ГПа	Износостойкость, (Н*м)/мм ³
ПАОА без добавки УДА	5,01 ± 0,32	3,9Е4
ПАОА с добавкой УДА №1	5,67 ± 0,51	2,8Е4
ПАОА с добавкой УДА №2	5,05 ± 0,30	6,4Е4
ПАОА с добавкой УДА №3	5,56 ± 0,24	2,5Е4

Таблица 2 - Результаты измерения микротвердости покрытий ПАОА, выращенных в электролите на основе фосфорной кислоты

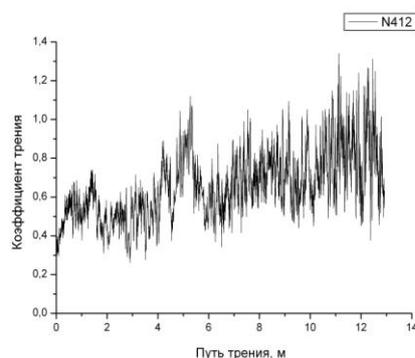
Испытуемый образец	Микротвердость, ГПа
ПАОА без добавки УДА	2,69 ± 0,23
ПАОА с добавкой УДА №2	3,32 ± 0,38
ПАОА с добавкой УДА №3	4,11 ± 0,45

Для покрытий, выращенных с использованием щавелевой кислоты, добавки УДА №1 и №3 приводят к некоторому увеличению микротвердости (на 10...15 %) по сравнению с исходным покрытием. Однако, для этих образцов наблюдается существенное увеличение коэффициента трения, в результате чего износостойкость покрытий снижается в 1,4...1,6 раза. Следует, также, отметить, зафиксированное нами

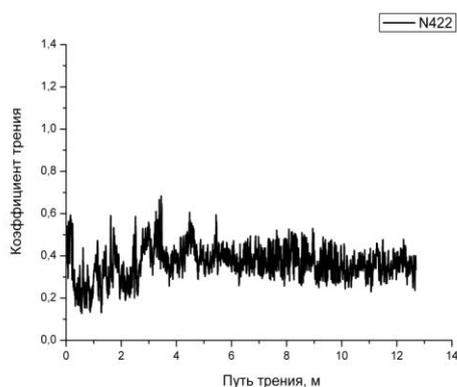
увеличение микротвердости покрытий ниже, чем приводимое в [31-33], где упрочнение покрытия достигало 60 %. Однако данный результат был получен при концентрации УДА в электролите 2 г/л (0,2 мас.%), что в 40 раз больше, чем в нашем эксперименте. Таким образом, эффективность упрочнения покрытия в нашем случае существенно выше.



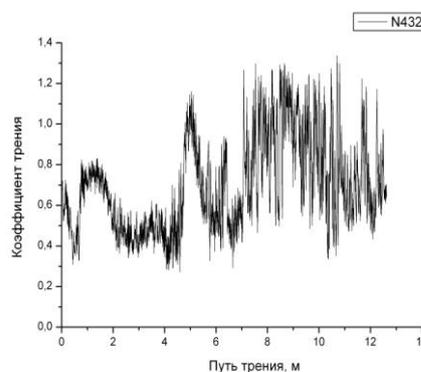
а)



б)



в)



г)

Рисунок 6 – Трибологические характеристики полученных покрытий ПАОА, выращенных в электролите на основе щавелевой кислоты: (а) покрытие без добавки УДА; (б) покрытие с добавкой УДА №1; (в) покрытие с добавкой УДА №2; (г) покрытие ПАОА с добавкой УДА №3

При добавке УДА №2 микротвердость покрытия не изменяется. Но для этого образца наблюдается снижение коэффициента трения и, как следствие, увеличение износостойкости в 1,6 раза. Наиболее вероятное объяснение наблюдаемого эффекта заключается в следующем. Частицы УДА №1 и №3 содержат на поверхности большое количество карбоксильных или ангидридных функциональных групп. Эти группы могут образовывать водородные или/или ковалентные связи с молекулами оксида алюминия. При этом должно происходить дополнительное связывание структурных элементов покрытия, приводящее к увеличению его микротвердости. Однако наличие этих же функциональных групп должно приводить к увеличению взаимодействия между поверхностью покрытия и контртелом при проведении трибологических испытаний. Поверхность УДА №2 очищена от функциональных групп. Оборванные углеродные связи, по-видимому, не взаимодействуют с оксидом алюминия. Поэтому добавка этого порошка не приводит к упрочнению покрытия ПАОА. С другой стороны, частицы УДА №2 выступают в качестве смазки при трибологических тестах. В результате этого износостойкость полученного покрытия возрастает.

Для покрытий, выращенных с использованием фосфорной кислоты, влияние добавки УДА в электролит оказывает более заметное влияние на микротвердость (таблица 2). При добавке в электролит УДА №3 прирост микротвердости по сравнению с нелегированным образцом составляет 52%. Этот эффект, по-видимому, связан с тем, что частицы УДА лучше проникают в поры большего диаметра. Тем не менее, микротвердость легированных образцов ПАОА, выращенных с использованием

фосфорной кислоты, остается ниже, чем нелегированного покрытия, выращенного с использованием щавелевой кислоты.

Таким образом, результат легирования ПАОА частицами УДА в процессе синтеза носит неоднозначный характер. С одной стороны, наличие на поверхности УДА химически активных функциональных групп приводит к упрочнению получаемых покрытий. С другой стороны, наличие этих же групп приводит к ухудшению трибологических характеристик покрытия. По-видимому, решить эту проблему только путем модификации поверхности УДА невозможно. Исходя из сказанного выше, нами было предложено проводить дополнительную термообработку полученных покрытий. Было опробовано 2 варианта. Первый вариант заключался в отжиге покрытий на воздухе при $T = 430\text{ }^{\circ}\text{C}$. Второй вариант обработки заключался в отжиге покрытий в вакууме при $T = 500\text{ }^{\circ}\text{C}$. Скорость набора температуры и охлаждения не превышала $150\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{час}$.

Постростовый отжиг на воздухе является обычной процедурой для улучшения характеристик оксидных покрытий. Упрочнение ПАОА при термообработке на воздухе является известным фактом. Однако, начало упрочнения покрытий фиксируется при более высоких температурах. Увеличение микротвердости ПАОА связывается с переходом изначально аморфного оксида алюминия в кристаллический $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ при $T=800\text{-}900\text{ }^{\circ}\text{C}$ и последующим переходом $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ в $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ при $T=1150\text{-}1300\text{ }^{\circ}\text{C}$ [44-46]. В нашем случае температура была ограничена стойкостью УДА к окислению. Известно, при $T > 450\text{ }^{\circ}\text{C}$ УДА начинает активно взаимодействовать с кислородом воздуха с образованием газообразных оксидов углерода. При этом возможно не только снижение содержания УДА, но и нарушение структуры поверхностных слоев покрытий.

Вакуумный отжиг использовался на основании следующих соображений. Выше было показано, что карбоксильные или ангидридные функциональные группы, находящиеся на поверхности модифицированных УДА покрытий, снижают их трибологические характеристики. Известно [44, 47], что вакуумный отжиг УДА в температурном интервале $400 - 600\text{ }^{\circ}\text{C}$ приводит к практически полному удалению карбоксильных и ангидридных функциональных групп с поверхности порошков. Таким образом, можно ожидать, что термообработка покрытий в вакууме приведет к снижению коэффициента трения. Предельная температура отжига была выбрана исходя из стойкости материала подложки (сплав AlMg_2). Для этого сплава при $T \geq 520\text{ }^{\circ}\text{C}$ начинается плавление по границам зерен интерметаллида Al_2Mg , в результате чего возможно нарушение структуры покрытия.

Результаты дополнительной термообработки покрытий на воздухе приведены в таблице 3 и на рисунке 7. Видно, что для всех исследованных покрытий, в том числе и для покрытия не содержащего УДА, наблюдается заметное увеличение микротвердости (на 40-50 %). Полученный результат подтверждает тезис о том, что постростовый отжиг на воздухе улучшает структуру оксидных покрытий. Однако упрочнение покрытий ПАОА при столь низкой температуре является неожиданным. Возможно, исходные покрытия содержали большое количество дефектов структуры, связанных с кислородными вакансиями. Термообработка образцов на воздухе при $T = 430\text{ }^{\circ}\text{C}$ приводит к удалению значительной части этих дефектов. Однозначного влияния добавки УДА на микротвердость отожженных покрытий не наблюдается. Тем не менее, имеется четко выраженное влияние на трещиностойкость. Так, для покрытия без добавки УДА отжиг на воздухе приводит к снижению трещиностойкости покрытия. При измерении микротвердости данного образца с нагрузкой 2Н по углам отпечатка наблюдаются сильные трещины длиной более 25 мкм. Для образца с добавкой УДА №1 также наблюдается образование трещин по углам отпечатков. Но длина их меньше и составляет порядка 10 мкм. Наконец, для образца с добавкой УДА №3 трещины полностью отсутствуют. Это говорит о наличии эффективного связывания отдельных элементов покрытия.

Трибологические испытания показали, что для образца покрытия без добавки УДА отжиг на воздухе не привел к существенным изменениям зависимости коэффициента трения от длительности истирания. Износостойкость образца возросла ~ в 2 раза и составила $8 \cdot 10^4\text{ (Н*м)}/\text{мм}^3$. Для образцов с добавками УДА №1 и №3 отжиг

на воздухе приводит к усилению взаимодействия контртела с поверхностью покрытия. В результате для этих образцов наблюдалось разрушение покрытия уже на начальном этапе испытания (рис. 7, кривая 2).

Вакуумный отжиг образца без добавки УДА не привел к заметному изменению механических характеристик покрытия (таблица 3). Это подтверждает высказанное выше предположение о возможном нарушении стехиометрии исходного покрытия. Для образца с добавкой УДА №2 наблюдалось небольшое (~ 10%) увеличение микротвердости. Трибологические характеристики образца практически не изменились. Наконец, для образца с добавкой УДА №3 в результате термообработки в вакууме коэффициент трения ожидаемо снизился (рис. 7, кривая 3) и, как следствие, выросла износостойкость покрытия. Значение износостойкости составило $1,3 \cdot 10^5$ (Н*м)/мм³, что ~ в 5 раз выше, чем для образца без вакуумного отжига, и ~ в 3 раза выше, чем для исходного покрытия. Кроме того, наблюдается практически 2-х кратное увеличение микротвердости образца (таблица 3).

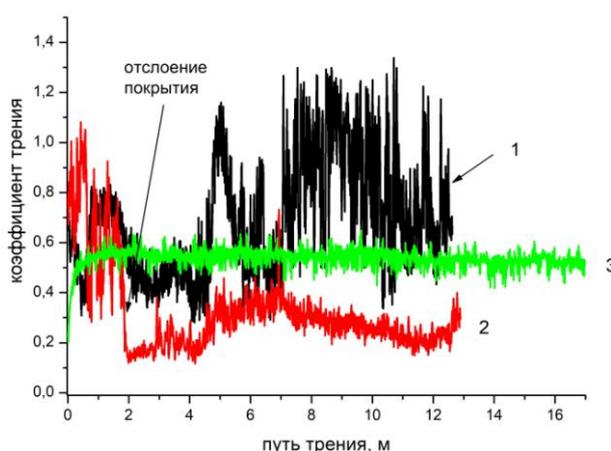


Рисунок 7 – Влияние постростовых термообработок на трибологические характеристики покрытия ПАОА с добавкой УДА №3: 1 – исходный образец; 2 - отжиг на воздухе при $T = 430$ °C; 3 – отжиг в вакууме при $T = 500$ °C.

Таблица 3 - Результаты измерения микротвердости покрытий ПАОА, выращенных в электролите на основе щавелевой кислоты, после различных постростовых термообработок

Образец	Микротвердость исходного образца, ГПа	Микротвердость образца после отжига на воздухе при $T = 430$ °C, ГПа	Микротвердость образца после отжига в вакууме при $T = 500$ °C, ГПа
ПАОА без добавки УДА	$5,01 \pm 0,32$	$7,35 \pm 1,55$	$5,04 \pm 0,45$
ПАОА с добавкой УДА №1	$5,67 \pm 0,51$	$7,20 \pm 0,45$	-
ПАОА с добавкой УДА №2	$5,05 \pm 0,30$	-	$5,58 \pm 0,42$
ПАОА с добавкой УДА №3	$5,56 \pm 0,24$	$7,63 \pm 0,48$	$10,9 \pm 0,5$

Образцы, подвергнутые постростовой термообработке, были также исследованы методом ИК-спектроскопии. Результаты приведены на рисунке 8. Для

нелегированного покрытия ПАОА, выращенного в электролите на основе щавелевой кислоты (рис. 8а), отжиг на воздухе при $T = 430\text{ }^{\circ}\text{C}$ приводит к снижению содержания адсорбированной воды (полоса 3440 см^{-1}). При этом интенсивность поглощения в полосах 2700 и 3050 см^{-1} практически не изменяется. Аналогичная картина наблюдается и для легированных УДА покрытий, кроме УДА №1 (рис. 8б). Для этого образца интенсивность поглощения в полосе 3440 см^{-1} не изменяется. Отсюда следует, что УДА № 1 эффективно связывает воду. Для всех образцов наблюдается некоторое снижение интенсивности поглощения в полосах колебаний групп $-\text{COO}^-$ и уменьшение полуширины этих полос (рис. 8а и б). При этом увеличивается интенсивность поглощения в полосе 2340 см^{-1} , соответствующей колебаниям молекулы CO_2 . Схожий эффект наблюдался в [48] при отжиге в интервале температур $T = 400\text{...}600\text{ }^{\circ}\text{C}$. Авторы предположили, что в этом температурном интервале происходит частичное термическое разложение встроенных радикалов щавелевой кислоты, причем образовавшиеся молекулы CO_2 оказываются инкапсулированы внутри покрытия.

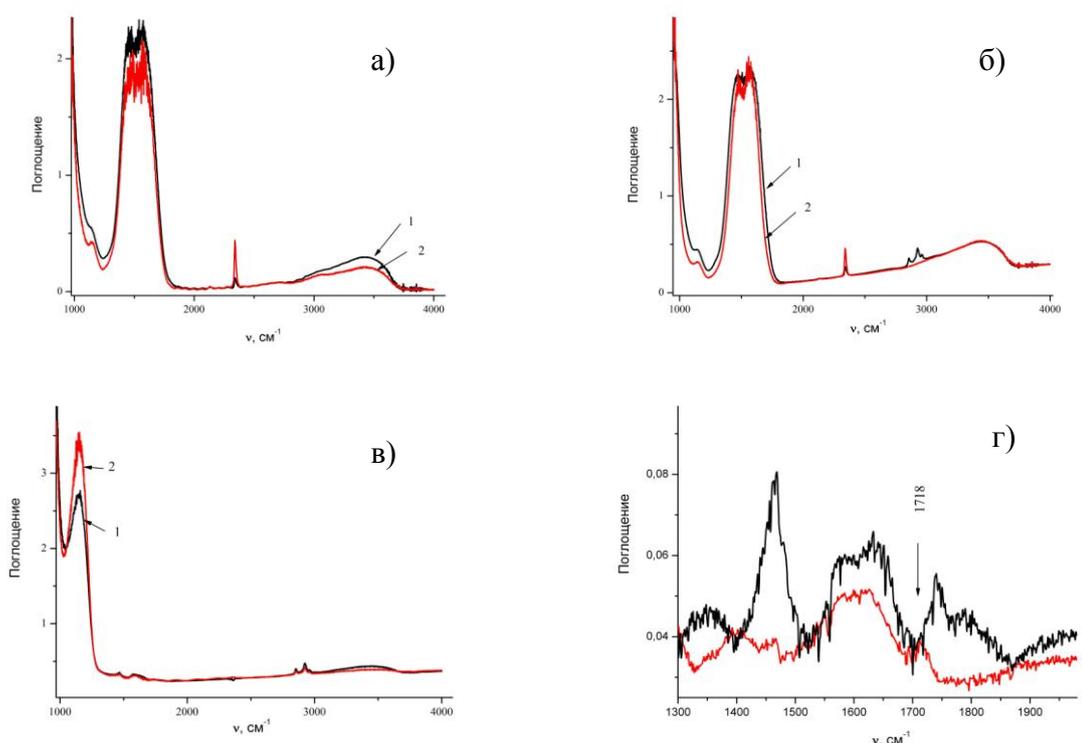


Рисунок 8 – Спектры ИК поглощения покрытий ПАОА, осажденных с использованием различных электролитов и подвергнутых постростовой термообработке

1– исходное покрытие; (2) – покрытие после термообработки;

(а) - щавелевая кислота без добавки УДА в электролит, отжиг на воздухе при $T = 430\text{ }^{\circ}\text{C}$;

(б) - щавелевая кислота с добавкой УДА №1, отжиг на воздухе при $T = 430\text{ }^{\circ}\text{C}$;

(в) и (г) – фосфорная кислота с добавкой УДА №3, отжиг в вакууме при $T = 500\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Для покрытий ПАОА, выращенных в электролите на основе фосфорной кислоты (рис. 8в и г), в результате постростовой термообработки на воздухе и в вакууме также наблюдается снижение интенсивности поглощения в полосе 3440 см^{-1} , связанной с адсорбированной водой. При этом во всех случаях наблюдается рост интенсивности поглощения в полосе 1145 см^{-1} , соответствующей фосфат-иону. Отсюда следует, что в порах покрытия содержатся остатки электролита. Для покрытия, легированного УДА №3, в результате вакуумного отжига наблюдается существенная трансформация спектра поглощения функциональных групп нанодiamondов в диапазоне $1300\text{...}1900\text{ см}^{-1}$ (рис. 8г). Видно, что практически полностью исчезают полосы поглощения карбоксильных групп. Вместо них появляется полоса с максимумом 1718 см^{-1} , что говорит о трансформации карбоксильных групп в форму циклических или

алифатических кетонов. Для данного образца в результате вакуумного отжига отмечалось существенное снижение коэффициента трения и рост износостойкости покрытия. Таким образом, подтверждается предположение о том, что трибологические характеристики модифицированных наноалмазами покрытий ПАОА в значительной степени определяются функциональным составом поверхности УДА. Удаление карбоксильных и ангидридных функциональных групп с поверхности УДА приводит к снижению коэффициента трения композиционных покрытий. Однако, данные ИК-спектроскопии не позволяют сделать определенное предположение о механизме упрочнения покрытий ПАОА и композиционных покрытий в результате постростовых термообработок. Этот вопрос требует дополнительного исследования.

Заключение

Разработана технология подготовки УДА для легирования покрытий ПАОА. Показано, что для легирования наилучшим образом подходят порошки ультрадисперсных алмазов подвергнутых дополнительной термообработке на воздухе при $T = 430$ °С. Модифицированные подобным образом частицы наноалмазов эффективно захватываются растущим пористым анодным оксидом алюминия и могут ковалентно связываться с радикалами на поверхности пор.

Используя комбинированный подход, основанный на легировании ПАОА в процессе синтеза модифицированными УДА и постростовом отжиге полученных покрытий в вакууме при $T = 500$ °С, нам удалось получить композиционный материал, обладающий в 2 раза более высокой твердостью и в 3 раза более высокой износостойкостью по сравнению с исходным покрытием. Эти характеристики превосходят имеющиеся аналоги [31,32] и достигнуты при существенно (в 40 раз) меньшем расходе УДА. Результаты исследований могут быть использованы при создании нового поколения радиационно-стойких теплоотводящих оснований, нано- и микромеханических устройств, элементов пассивной и активной электроники, высококачественных деталей для аэрокосмической техники.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Michaelis, A. *Electrochemical Surface Modification: Thin Films, Functionalization and Characterization* / Eds.: R.C. Alkire [et. al.]. - Willey-VCH: New York, NY, USA, 2008. - Chapter 1. - P. 1–106.
2. Md Jani, A.M. *Nanoporous anodic aluminium oxide: advances in surface engineering and emerging applications* / A.M. Md Jani, D. Losic, N.H. Voelcker // *Prog. Mater. Sci.* – 2013. – V.58. - P.636–704.
3. Елисеев, А.А. *Функциональные наноматериалы* / А.А. Елисеев, А.В. Лукашин, под ред. Ю.Д. Третьякова - М.: Физматлит, - М. 2010. – 452 с.
4. Гаврилов, С.А. *Электрохимические процессы в технологии микро- и наноэлектроники* / С.А. Гаврилов, А.Н. Белов – М.: Высшее образование, 2009. - 258 с.
5. *Наноструктуры в электронике и фотонике* / Под ред. Ф. Рахмана – М.: Техносфера, - Москва, 2010. – С. 344.
6. Domagalski, J.T. *Recent Advances in Nanoporous Anodic Alumina: Principles, Engineering, and Applications* / J.T. Domagalski, E. Xifre-Perez, L.F. Marsal // *Nanomaterials.* – 2021. – V.11. – P.430 (46p.).
7. Huang, X. *The toolbox of porous anodic aluminum oxide–based nanocomposites: from preparation to application* / X. Huang, H. Mutlu, P. Théato // *Colloid and Polymer Science.* – 2021. – V.299. – P.325–341.
8. Santos, A. *Nanoporous anodic alumina photonic crystals: Fundamentals, developments and perspectives* / A. Santos // *J. Mater. Chem. C.* - 2017. – V.5. – P. 5581–5599.
9. Kushnir, S.E. *High-quality-factor anodic alumina optical microcavities prepared by cyclic anodizing with voltage: Versus optical path length modulation* / S.E. Kushnir, T.Y. Komarova, K.S. Napolskii // *J. Mater. Chem. C.* – 2020. – V.8. – P.3991–3995.
10. Ferro, L.M.M. *Use of multivariate analysis on Fabry-Pérot interference spectra of nanoporous anodic alumina (NAA) for optical sensors purposes*/ L.M.M. Ferro, S.G. Lemos, M. Ferreira, F. Trivinho-Strixino// *Sens. Actuators B Chem.* – 2017. – V.248. – P.718–723.

11. Lim, S.Y. Integrating surface plasmon resonance and slow photon effects in nanoporous anodic alumina photonic crystals for photocatalysis/ S.Y. Lim, C.S. Law, L. Liu, M. Markovic, A.D. Abell, A. Santos// *Catal. Sci. Technol.* – 2019. – V.9. – P.3158–3176.
12. Law, C.S. Realization of high-quality optical nanoporous gradient-index filters by optimal combination of anodization conditions/C.S. Law, S.Y. Lim, L. Liu, M. Markovic, A.D. Abell, A. Santos//*Nanoscale.* – 2020. – V.12. – P.9404–9415.
13. Santos, A. Rational engineering of nanoporous anodic alumina optical bandpass filters/ A. Santos, T. Pereira, C.S. Law, D. Losic//*Nanoscale.* – 2016. – V.8. - P.14846–14857.
14. Mohajeri, M. Synthesis of highly ordered carbon nanotubes/nanoporous anodic alumina composite membrane and potential application in heavy metal ions removal from industrial wastewater/ M. Mohajeri, H. Akbarpour, V. Karimkhani // *Mater. Today Proc.* – 2017. – V.4. – P. 4906–4911.
15. Maghsodi, A. Optimization of effective parameters in the synthesis of nanopore anodic aluminum oxide membrane and arsenic removal by prepared magnetic iron oxide nanoparticles in anodic aluminum oxide membrane via ultrasonic-hydrothermal method/ A. Maghsodi, L. Adlnasab, M. Shabanian, M. Javanbakht // *Ultrason. Sonochem.* – 2018. – V.48. – P.441–452.
16. Hernández-Vélez, M. Nanowires and 1D arrays fabrication: An overview/ M. Hernández-Vélez // *Thin Solid Films.* – 2006. – V.495. - P.51–63.
17. Lim, S.Y. Tailor-engineered plasmonic single-lattices: Harnessing localized surface plasmon resonances for visible-NIR light-enhanced photocatalysis / S.Y. Lim, C.S. Law, F. Berto-Rosello, L. Liu, M. Markovic, J. Ferre-Borrull, A.D. Abell, N.H. Voelcker, L.F. Marsla, A. Santos // *Catal. Sci. Technol.* – 2020. – V.10. – P.3195–3211.
18. Chen, Q. Nanostructures confined self-assembled in biomimetic nanochannels for enhancing the sensitivity of biological molecules response/ Q. Chen, Y. Wang, M. Zheng, H. Fang, X. Meng//*J. Mater. Sci. Mater. Electron.* – 2018. – V.29. – P.19757–19767.
19. El Merhie, A. Neuronal-like response of N2a living cells to nanoporous patterns of thin supported anodic alumina/ A. El Merhie, M. Salerno, C. Toccafondi, S. Dante // *Colloids Surf. B.* – 2019. – V.178. – P. 32–37.
20. Vorobyova, A.I. Study of metal pillar nanostructure formation with thin porous alumina template / A.I. Vorobyova, E.A. Outkina, O.M. Komar // *Thin Solid Films.* - 2013. - V.548. – P.109-117.
21. Tishkevich, D.I. Template Assisted Ni Nanowires Fabrication / D.I. Tishkevich, A.I. Vorobjova, D.A. Vinnik // *Mater. Sci. Forum.* – 2019. – V.946. - P. 235-241.
22. Rajeev, G. Advances in Nanoporous Anodic Alumina-Based Biosensors to Detect Biomarkers of Clinical Significance: A Review/ G. Rajeev, B.P. Simon, L.F. Marsal, N.H. Voelcker // *Adv. Healthcare Mater.* – 2018. - V.7. – P. 1700904 (18p.).
23. Malinovskis, U. High-Density Plasmonic Nanoparticle Arrays Deposited on Nanoporous Anodic Alumina Templates for Optical Sensor Applications U. Malinovskis, R. Poplauskas, D. Erts, K. Ramser, S. Tamulevičius, A. Tamuleviciene, Y. Gu, J. Prikulis//*Nanomaterials.* – 2019. – V.9. – P.531 (10p.).
24. Sanguansap, Y. Tailor-made porous striped gold-silver nanowires for surface enhanced Raman scattering based trace detection of β -hydroxybutyric acid/ Y. Sanguansap, K. Karnorachai, R. Laocharoensuk// *Appl. Surf. Sci.* -2020. – V.500. – P.144049 (9p.).
25. Huang, Y. Fabrication of corrosion resistance micro-nanostructured superhydrophobic anodized aluminum in a one-step electrodeposition process/ Y. Huang, D. Sarkar, X-G. Chen // *Metals.* – 2016. – V.6. – P.47 (8p.).
26. Gonzalez-Rovira, L. Assessment of the corrosion resistance of self-ordered anodic aluminum oxide (AAO) obtained in tartaric-sulfuric acid (TSA)/ L. Gonzalez-Rovira, L. Gonzalez-Souto, P.J. Astola, C. Bravo-Benitez, F.J. Botana// *Surf. Coat. Technol.* – 2020. – P.399. – P.126131 (11p.).
27. Sarraf, M. Optimized nanoporous alumina coating on AA3003-H14 aluminum alloy with enhanced tribo-corrosion performance in palm oil/ M. Sarraf, B. Nasiri-Tabrizi, A. Dabbagh, W.J. Basirun, N.L. Sukiman// *Ceram. Int.* – 2020. – V.46. – P.7306–7323.

28. Wu, D. Durable lubricant-infused anodic aluminum oxide surfaces with high-aspect-ratio nanochannels/ D. Wu, D. Zhang, Y. Ye, L. Ma, B. Minhas, B. Liu, H.A.Terry, J.M. Mol, X. Li// Chem. Eng. J. – 2019. – V.368. – P.138–147.
29. Tishkevich, D.I. Formation and corrosion properties of Ni-based composite material in the anodic alumina porous matrix/ D.I. Tishkevich, A.I. Vorobjova, D.I. Shimanovich, D.A. Vinnik, T.I. Zubar, A.I. Kozlovskiy, M.V. Zdorovets, D.V. Yakimchuk, S.V. Trukhanov, A.V. Trukhanov// J. Alloys Compd. – 2019. – V.804. – P.139–146.
30. Л. Бернгард, Г.К. Буркат, В.Ю. Долматов. Способ получения электрохимического оксидноанодного алмазосодержащего покрытия алюминия и его сплавов. Патент RU2169800 27.06.2001. RU.
31. Г.К. Буркат, И.В. Сафронова, Г.С. Александрова, В.Ю. Долматов, Д.В. Руденко. Способ получения электрохимического оксидноанодного алмазосодержащего покрытия алюминия и его сплавов. Патент RU2631374 21.09.2017. RU
32. Burkat, G. K. / Oxidation of Aluminum in the Presence of Nanodiamond Additives G. K. Burkat, V. Yu. Dolmatov, I. V. SKafronova, A. A. Malygina, V. Myllymdkic, A. Vehanen, and Nguyen Thi Thanh Binh. // Journal of Superhard Materials, 2017, Vol. 39, No. 5, pp. 319–325.
33. <http://sinta.biz/nanoalmazy>.
34. Шаронов, Г.В. Контроль металлических поверхностей, обработанных алмазным наноточением, по работе выхода электрона / Г.В.Шаронов, А.Л.Жарин, Н.И.Мухуров, К.В.Пантелеев. // Приборы и методы измерений, 2015, №2(10), С. -196-203.
35. Шаронов, Г.В. Совершенствование технологии изготовления и контроля качества зеркал-отражателей из алюминиевого сплава / Г.В.Шаронов, Г.А.Гусаков, А.Л.Жарин, А.К.Тявловский, Н.И.Мухуров // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. фіз.-тэхн. навук. (Радиоэлектроника и приборостроение.) - 2018. - Т. 63, №3, - С. 351-357.
36. Алексенский, А.Е. Опти,ческие свойства гидрозолей детонационных наноалмазов / А.Е. Алексенский [и др.] // ФТТ. – 2012. – Т. 54, вып. 3. – С. 541-548.
37. Белько, Н.В. Влияние функционального состава поверхности на свойства водных суспензий ультрадисперсных алмазов / Н.В. Белько, М.П. Самцов, Г.А Гусаков, А.А. Таболич, А.А. Луговский, В.А. Пархоменко, Е.С. Воропай // Актуальные проблемы физики твердого тела: сб. докл. VIII Междунар. науч. конф., Минск, 24-28 сентября 2018 г. В 3 т. Т. 3. / ГНПО «ГНПЦ НАН Беларусі по материаловедению», редкол.: Н.М. Олехнович [и др.]. – Минск, 2018. – С. 15–17.
38. Таболич А.А. Седиментационная устойчивость водных суспензий ультрадисперсных алмазов / А. А. Таболич, Н. В. Белько, А. А. Луговский, В. А. Пархоменко, Г. А. Гусаков // Материалы и структуры современной электроники : материалы VIII Междунар. науч. конф., Минск, 10–12 окт. 2018 г. / редкол.: В. Б. Оджаев [и др.]. – Минск : БГУ, 2018. – С. 338–341.
39. Krueger, A. The structure and reactivity of nanoscale diamond / A. Krueger // J. Mater. Chem. – 2008. – Vol. 18, № 13. – P. 1485-1492.
40. Aleksenskiy, A. E. Deagglomeration of Detonation Nanodiamonds / A. E. Aleksenskiy, E. D. Eydelman, A. Ya Vul' // Nanoscience and Nanotechnology Letters. – 2011. – V. 3, N 1. - P. 68-74.
41. Гусаков, Г.А. Модификация поверхности ультрадисперсных алмазов при термообработке в вакууме / Г.А. Гусаков, А.А. Луговский, А.П. Луговский, М.П. Самцов, В.А. Пархоменко, И.И. Азарко // Журн. прикл. спектр. - 2020. - Т.87, № 1. - С.33-42.
42. Белами, Л. Инфракрасные спектры сложных молекул / Л. Белами. - М.: 1963. - 590 с.
43. Petit, T. FTIR spectroscopy of nanodiamonds: Methods and interpretation / T. Petit, L. Puskar // Diam. Rel. Mater. – 2018. – V. 89. – P. 52–66.
44. Mata-Zamora, M.E. Thermal evolution of porous anodic aluminas: a comparative study / M.E. Mata-Zamora, J.M. Saniger// Revista Mexicana de Fisica. – 2005. – V. 51. – P. 502–509.

45. Mardilovich, P.P. Paterson New and modified anodic alumina membranes Part I. Thermotreatment of anodic alumina membranes / P.P. Mardilovich, A.N. Govyadinov, N.I. Mukhurov, A.M.Rzhevskii, and R. // J. Membrane Sci. – 1995. – V.98 – P.131-137.

46. R. Ozao, R.M. DSC study of alumina materials — applicability of transient DSC (Tr-DSC) to anodic alumina (AA) and thermoanalytical study of AA / R.M. Ozao, M. Ochiai, N. Ichimura, H. Takahashi, and T. Inada //Thermochim. Acta. - 2000. –V.352/353. – P. 91-97.

47. Кощев, А. П. Термодесорбционная масс-спектрометрия в свете решения проблемы паспортизации и унификации поверхностных свойств детонационных наноалмазов/ А. П. Кощев // Рос. хим. ж. – 2008. - Т. LII, № 5. - С. 88-96.

48. Врублевский, И.А. Влияние термообработки на фотолюминесцентные свойства нанопористого анодного оксида алюминия/ И.А. Врублевский// Доклады БГУИР. – 2008. - № 5. – С. 86-90.

Глава 21 ИССЛЕДОВАНИЕ УСТАЛОСТНОЙ ПРОЧНОСТИ АМОРФНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СПЛАВОВ ПРИ МНОГОЦИКЛОВЫХ ИСПЫТАНИЯХ НА РАСТЯЖЕНИЕ И ИЗГИБ

Федоров В.А., Федотов Д.Ю., Плужникова Т.Н.

*Тамбовский государственный университет имени Г.Р. Державина,
г. Тамбов, Россия, fedorov-tsu.tmb@inbox.ru*

Введение

В отличие от кристаллических материалов, аморфные металлические сплавы (АМС) не обладают характеристиками дальнего порядка [1, 2]. Неупорядоченная структура и метастабильное состояние отвечают в АМС за необычные механизмы деформации [3, 4]. В настоящий момент имеется достаточно много данных о деформации кристаллических материалов. Данных о деформации аморфных тел значительно меньше [5–7], так как аморфное состояние твердого тела – наименее изученная область современного структурного материаловедения. Аморфные сплавы обладают набором уникальных свойств [8–10], одним из таких свойств является способность к пластическому течению [11, 12]. Эта способность связана с коллективизированным металлическим характером межатомной связи, при которой легче идут процессы коллективных перемещений [13]. Пластическая деформация в аморфных сплавах может протекать гомогенно или негомогенно [14]. При гомогенной пластической деформации однородно нагруженный образец испытывает однородную деформацию. При негомогенной пластической деформации пластическое течение локализовано в тонких дискретных полосах сдвига, а остальной объем твердого тела остается недеформированным [15]. Изучение смены механизмов течения представляет собой сложную экспериментальную задачу. Сведения об условиях изменения характера течения аморфных сплавов носят противоречивый характер. В работе [16] показано, что тип пластического течения, формирование его закономерностей определяется кинетикой необратимой структурной релаксации. В случае негомогенной деформации на поверхности продеформированных растяжением, сжатием, изгибом или прокаткой образцов формируются ступени сдвига. Эти ступени соответствуют выходу на поверхность полос сдвига. Таким образом, аморфные сплавы обладают существенной локальной пластичностью при негомогенной деформации.

Поскольку в аморфных сплавах отсутствуют кристаллические дефекты, механизмы их пластической деформации отличаются от обычных кристаллических сплавов. Установлено, что механизмы деформации АМС зависят от условий деформации (т.е. приложенных напряжений, скоростей деформации и температур). Точная природа локального атомного движения при деформации металлических стекол до сих пор активно изучается. В общем случае, когда металлические стекла деформируются, должна происходить локальная перегруппировка атомов, которые могут приспосабливаться к сдвиговым деформациям [17]. Одним из важнейших дефектов аморфного состояния является свободный объем, который составляет 1-2 % [18-20]. Свободный объем в АМС, согласно одному из подходов, принято делить на две составляющие: структурно-обусловленный и избыточный. Структурно-обусловленная часть свободного объема является неотъемлемой характеристикой аморфного состояния, она практически полностью исчезает только после завершения кристаллизации материала. Вторая составляющая – избыточный свободный объем (ИСО) является дефектом структуры, его удаление ведет к изменению симметрии и топологических характеристик аморфного состояния, и не приводит к кристаллизации АМС. Тем не менее, изменение параметров ИСО ответственно за структурные перестройки и изменение физико-механических свойств АМС в процессе структурной релаксации и предкристаллизации.

Еще одной теорией для объяснения структуры АМС является межузельная (гантельная) теория предложенная А. Гранато [21, 22]. Согласно этой теории,

образование аморфных атомных пар гантельной конфигурации происходит в результате плавления металлического кристалла. Эти межузельные гантели идентифицируются в жидком и стеклообразном состоянии в экспериментах по неупругому нейтронному рассеянию. В работах [23, 24], на основе гипотезы о сохранении атомных «гантелей» в структуре АМС при комнатных температурах, производится теоретическое и экспериментальное исследование свойств металлических стекол в точках стеклования и кристаллизации. С помощью межузельной теории устанавливается связь между температурой плавления и модулем сдвига [25, 26].

На проявление характеристик пластичности АМС могут влиять многие факторы, такие как состав материала, геометрия образца, химическая среда, температура, среднее напряжение, остаточное напряжение, состояние поверхности и т.д. Среди этих факторов стоит отметить геометрические параметры образцов, которые имеют большое влияние на усталостное поведение АМС [27, 28]. Большинство исследований усталостных свойств материалов проводят на объемных аморфных сплавах [29-31].

Основной механизм усталостного разрушения объемных АМС до сих пор остается неясным. В общем случае возникновение усталостных трещин объясняют дефектами отливки и пористостью образцов, возникающей при литье сплава [32]. Исследований механизмов усталостного разрушения ленточных аморфных сплавов несоизмеримо меньше.

Глава посвящена исследованию усталостной прочности ленточных аморфных металлических сплавов на основе Со и нанокристаллического сплава на основе Fe при многоцикловых испытаниях на растяжение и изгиб, и оценке влияния различных факторов (воздействия агрессивных сред, водорода, электроимпульсного воздействия, лазерного облучения) на усталостные свойства сплавов.

Исследование усталостного разрушения ленточных АМС на основе Со и нанокристаллического сплава на основе Fe при нагружении растяжением

Методика эксперимента

Материалом для проведения исследования были выбраны ленты аморфных металлических сплавов АМАГ-186 ($Co_{85,5}Fe_{2,27}Si_{5,15}Mn_{4,07}B_2Cr_1$), АМАГ-180 ($Co_{78,5}Ni_{4,73}Fe_4Si_{7,25}Mn_{1,88}B_2Cr_{1,5}$) и нанокристаллического сплава АМАГ-200 ($Fe_{80,22}Si_{8,25}Cu_{1,44}Nb_{10,09}$). Размер рабочей области образцов – $20 \times 3,5 \times 0,02$ мм.

Усталостные испытания образцов проводили на специально разработанной установке [33] растягивающей нагрузкой, изменяющейся от некоторого σ_{min} значения до σ_{max} во времени, в знакопостоянном цикле с частотой 2 Гц. Схема установки приведена на рис. 1 [34].

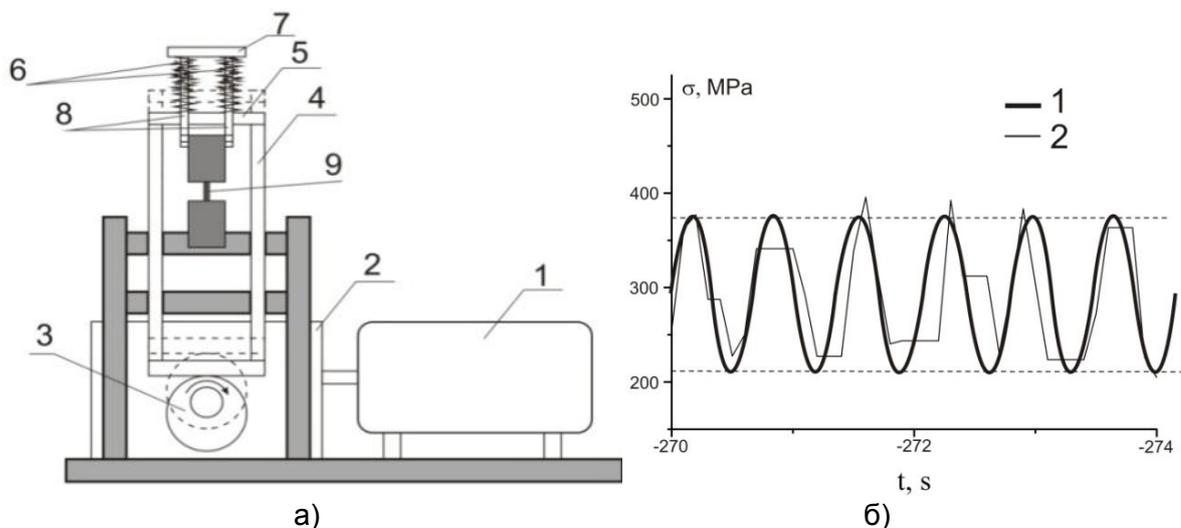


Рисунок 1 – а) Схема установки для проведения усталостных испытаний: (1) электродвигатель, (2) редуктор, (3) вал с эксцентриком, (4) подвижная рамка, (5) траверса, (6) упругие элементы, (7) упорная планка, (8) тяги, (9) исследуемый образец; б) Зависимость изменения напряжения от времени: 1 – усредненная циклическая нагрузка; 2 – нагрузка, фиксируемая датчиком.

В конструкции установки предусмотрено 5 комплектов упругих элементов с различными коэффициентами жесткости. Это обеспечивает создание переменных напряжений в интервалах: 1) 144–284 МПа; 2) 200–428 МПа; 3) 310–570 МПа; 4) 355–660 МПа; 5) 400–750 МПа. Для всех упругих элементов построены тарировочные графики, по которым через величину перемещения определяли напряжение в образце. Зависимость изменения напряжения в образце от времени имеет вид периодической функции (рис. 1 (б)).

Основные результаты

По результатам усталостных испытаний на растяжение были построены зависимости величины разрушающей нагрузки от логарифма числа циклов нагружения (кривые Веллера) (рис. 2). По оси ординат указано \max прикладываемое напряжение. Максимальное напряжение при котором образцы не разрушаются при числе циклов $\sim 6 \times 10^5$ и более, составляет 428 МПа.

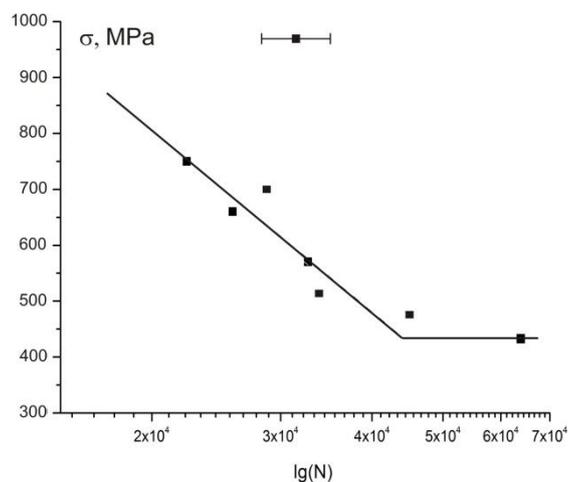


Рисунок 2 – Зависимость величины разрушающих напряжений от логарифма числа циклов при усталостных испытаниях на растяжение образцов сплав АМАГ-186.

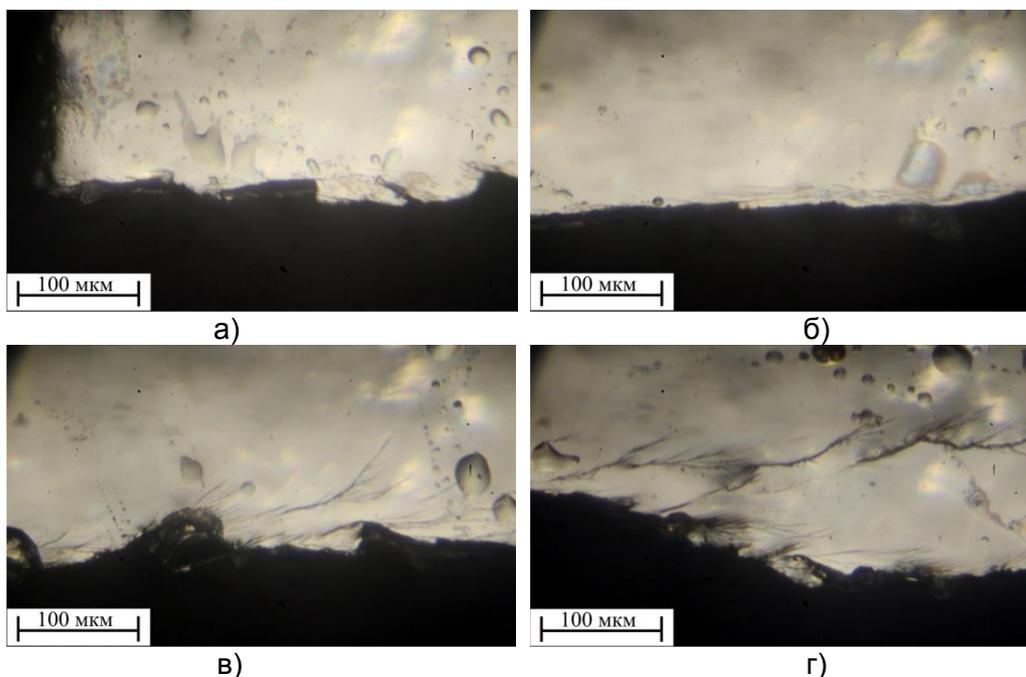


Рисунок 3 – Траектория роста усталостной трещины: а) зарождение усталостной трещины, б) рост усталостной трещины, в) переход в зону долома, г) зона долома.

При росте усталостных трещин выявлены области зарождения трещины (рис. 3(а)), её роста (рис. 3(б)), переходная зона (рис. 3(в)) и зона долома (рис. 3(г)) [34].

Отмечено, что в зоне долома рост трещины может развиваться в нескольких плоскостях (рис. 3(г)), количество ветвей возрастает по мере распространения трещины. В области роста усталостной трещины, по её берегам наблюдали ветвистые полосы сдвига (рис. 4). Отмечено, что при снижении величины нагрузки увеличивается зона роста усталостной трещины.

Проведены фрактографические исследования поверхности разрушения. В области зарождения трещины имеет место вязкое разрушение (рис. 5(а)) с образованием плотнорасположенных микроутяжек. Характерный размер таких утяжек ~ 0,5-1,5 мкм. При переходе к зоне усталостного роста на фоне вязкого разрушения появляются участки роста трещин, похожие на скол (рис. 5(б)). В переходной зоне наблюдаются также участки образования более крупных деформационных структур и ячеек (рис. 5(б)). Основная зона роста усталостной трещины развивается подобно сколу с образованием «венного узора» (рис. 5(в)). Образование «венного узора» наблюдали в работе [35] при разрушении объемного сплава на основе циркония. При этом трещина может переходить из одной плоскости роста в другую – параллельную (рис. 5(г)). На поверхностях роста усталостной трещины наблюдаются характерные для такого вида разрушения ступени, соответствующие одноразовому скачкообразному подрастанию трещины (рис. 5(д)). Характерная величина такого «скачка» 0,2-0,5 мкм. Переход к зоне долома сопровождается переходом к вязкому разрушению с образованием «чешуйчатых» сдвигов, развитием трещин в параллельных плоскостях. В зоне долома трещина продвигается вязко, скачками, с образованием локализованных зон пластичности в местах остановки. Величина скачков ~ 5-8 мкм (рис. 5(е)).

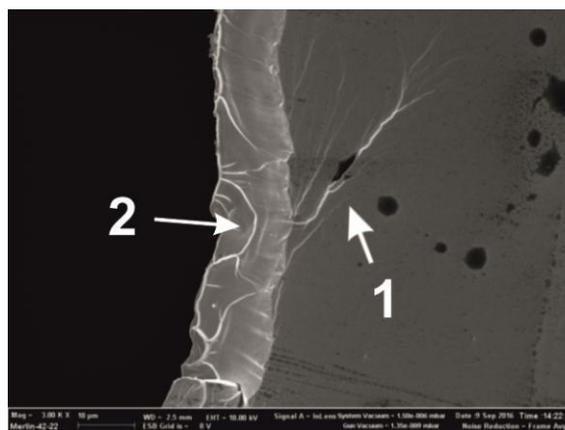
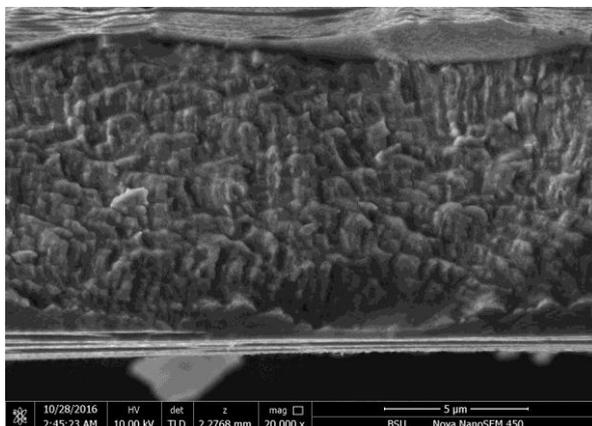
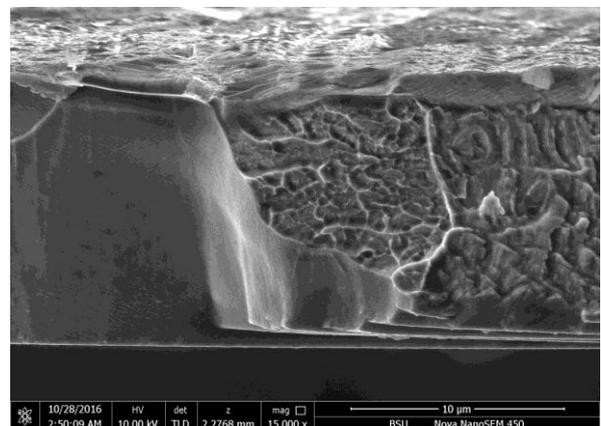


Рисунок 4 – Полосы сдвига по берегам трещины (отмечено стрелкой 1, стрелкой 2 отмечена поверхность разрушения).



а)



б)

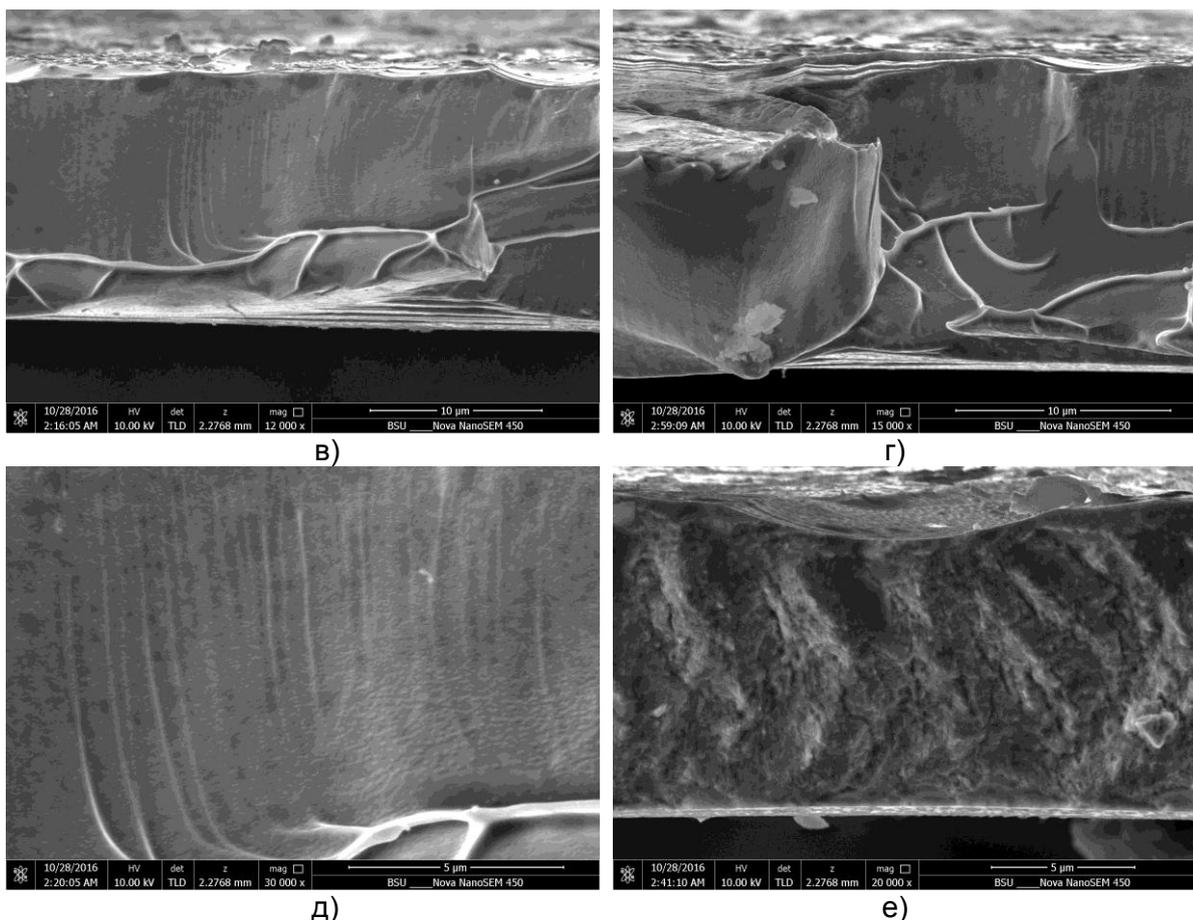


Рисунок 5 – Поверхность усталостного разрушения: а) зона зарождения трещины; б) переходная зона; в), г), д) поверхность роста трещины; е) поверхность разрушения в зоне долома.

Механизм роста усталостной трещины (рис. 6) представляется следующим. После зарождения с торцевой поверхности образца на концентраторах нагрузки трещина образует перед своей вершиной серию микропор, за счет направленного перераспределения свободного объема [36] в области растягивающих напряжений. После слияния пор и разрыва перемычек на поверхности разрушения формируется рельеф (рис. 5(д)). Такой рельеф формируется вплоть до зоны долома. Одновременно рост трещины сопровождается формированием венного узора за счет образования микроутяжек при переходе усталостной трещины из одной плоскости в другую.

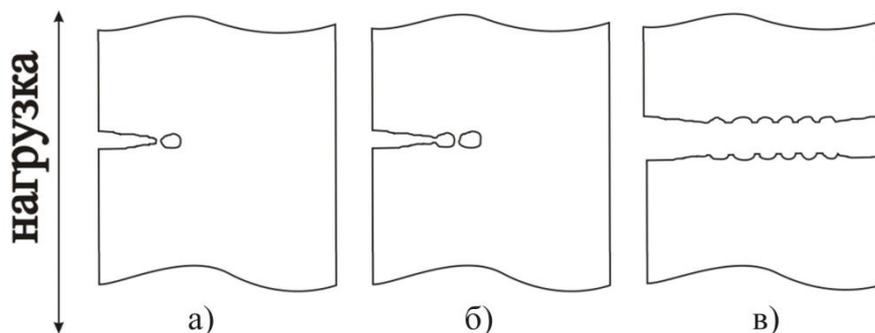


Рисунок 6 – Механизм развития усталостного разрушения с образованием микроутяжек в вершине трещины.

Влияние предварительного электроимпульсного нагружения на кривые усталости

Проведены исследования влияния воздействия импульсного электрического тока на усталостные характеристики аморфного металлического сплава на основе

кобальта. Перед испытаниями образцы подвергали воздействию 100 импульсов электрического тока напряжением 100 В. Длительность импульсов ~5 мс, плотность тока, протекающего через образцы $1 \cdot 10^8$ А/м². Изменение температуры образцов в момент пропускания импульса не превышало 20 градусов. Время релаксации нагрева составляло 2 с. На рис. 7 (зависимость 2) приведены Веллеровские зависимости для сплава АМАГ-186, подвергнутого электроимпульсной обработке.

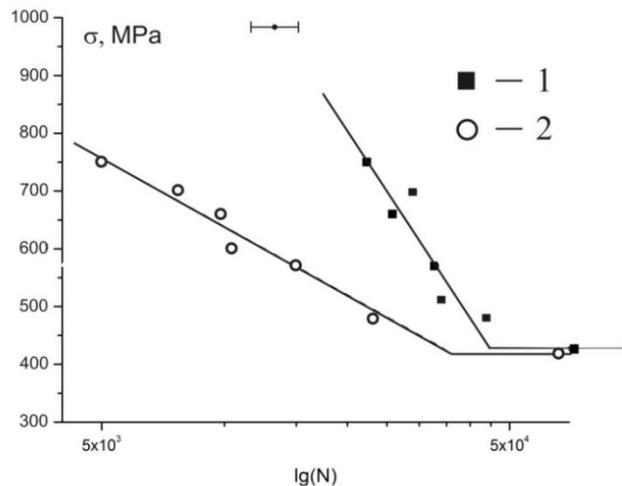


Рисунок 7 – Зависимость величины разрушающих напряжений от логарифма числа циклов при усталостных испытаниях на растяжение: 1) для образцов в исходном состоянии; 2) для образцов подвергнутых электроимпульсному воздействию.

Установлено, что образцы, подвергнутые воздействию импульсного тока, разрушаются при меньшем количестве циклов нагружения относительно исходных образцов. Максимальное количество циклов заданных в эксперименте (база испытаний) и, не вызвавших разрушения образца, $\sim 6 \times 10^5$. Исследование структурного состояния образцов после электроимпульсного воздействия показало, что материал остается рентгеноаморфным (рис. 8(а)). Это было подтверждено и нейтронографическими исследованиями (рис. 8(б)).

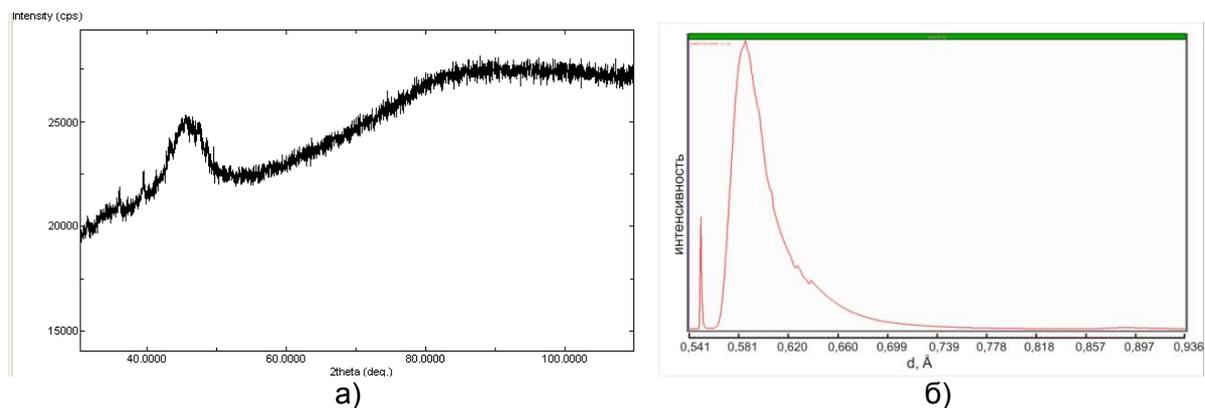


Рисунок 8 – а) Рентгенограмма сплава АМАГ-186 после пропускания 100 импульсов электрического тока; б) Нейтронограмма сплава АМАГ-186 после пропускания 100 импульсов электрического тока.

Снижение характеристик усталостной прочности можно объяснить начинающимися процессами структурной релаксации, переводящими аморфные сплавы в более равновесное состояние. Снятие закалочных напряжений понижает значение долговременной прочности. При этом структурное состояние остается еще рентгеноаморфным.

Влияние агрессивных сред на усталостную прочность аморфных сплавов на основе Со и нанокристаллического сплава на основе Fe

Для исследования влияния воздействия агрессивной среды на усталостные характеристики металлических стекол нанокристаллического сплава образцы сплавов АМАГ-180, АМАГ-186, АМАГ-200 выдерживались в 1%-м растворе азотной кислоты, после чего подвергались усталостному растяжению в интервале нагрузок 400–750 МПа. Время выдержки образцов в растворе составляло от 10 до 45 минут. На рис. 9 приведены зависимости числа циклов усталостного нагружения от времени воздействия кислотной среды на образцы, приводящего к разрушению образцов.

При воздействии кислотной среды на поверхности образцов идет процесс образования солей $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ на поверхности АМАГ-180, АМАГ-186 и $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ на поверхности АМАГ-200. При этом происходит изменение сечения образцов и действующее напряжение заметно превышает величину нагрузки, заданную в испытательной машине по тарировочному графику. Ее значения превышают усталостный предел прочности, что вызывает ускоренное разрушение образцов. Характерные особенности роста усталостных трещин в этом случае трудно проследить из-за образовавшейся пленки на поверхности образцов.

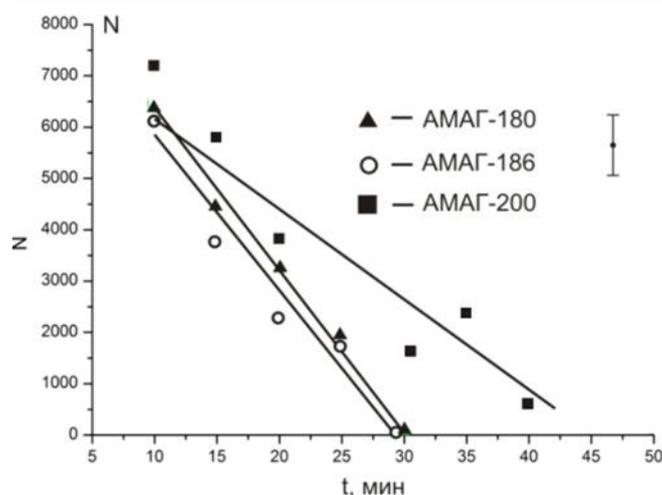


Рисунок 9 – Зависимость числа циклов нагружения, приводящих к разрушению, от времени воздействия на образцы 1%-го раствора HNO_3 .

Отмечено, что образцы на основе кобальта, с различным его содержанием, демонстрируют практически одинаковые характеристики усталостной прочности. При выдержке в кислоте в течении 30 минут и более образцы разрушаются уже при статической нагрузке 400 МПа, до начала усталостного нагружения. Нанокристаллический сплав демонстрирует большую усталостную прочность [37].

Поведение зон лазерного воздействия при усталостных нагружениях

Материалом для проведения исследования были выбраны ленты аморфного металлического сплава АМАГ-186. Размер рабочей области образцов $20 \times 3,5 \times 0,02$ мм. Перед проведением усталостных испытаний образцы были подвергнуты лазерному облучению. Воздействие лазерного облучения на поверхность аморфных металлических сплавов осуществляли на установке ЛТА-4-1, с длиной волны 1064 нм. Образцы облучали одиночным импульсом по центру рабочей области. Длительность импульса составляла 4 мс, энергия 0,17 Дж [38].

В результате лазерного воздействия на поверхности образца наблюдали локальную зону оплавления (рис. 10(а)), в которой можно выделить четыре характерные области: внутренняя область оплавления; область роста дендритов; область с незавершенным ростом дендритов. Область не подвергавшаяся воздействию излучения отделена четкой границей (на рис. 10(а) отмечена стрелкой).

Усталостное разрушение образца может проходить как по зоне воздействия, так и на некотором удалении от нее. При этом, если разрыв образца происходит на удалении от области лазерного воздействия, в момент разрушения, при сбросе нагрузки, происходит выкрашивание оплавленной области с образованием трещин (рис. 10(б)).

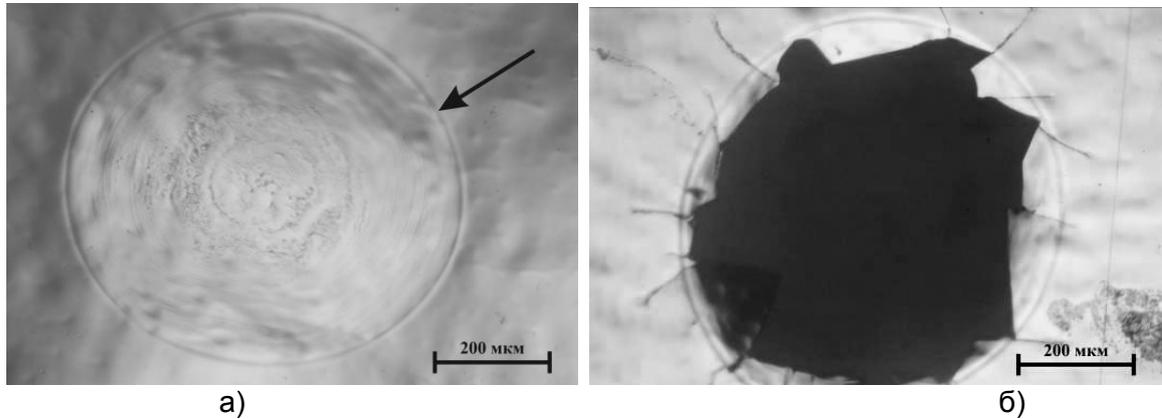


Рисунок 10 – Локальная зона оплавления: а) до усталостных испытаний, б) после усталостных испытаний в диапазоне нагрузок 400–750 МПа.

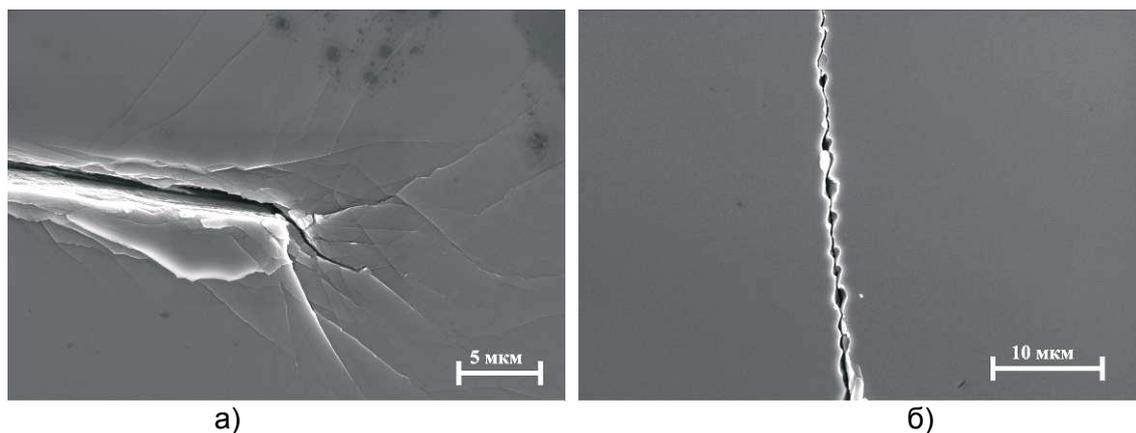


Рисунок 11 – а) Полосы сдвига в области остановки трещины; б) Ветвящаяся трещина в зоне оплавления.

Установлено, что лазерное воздействие с указанными параметрами не влияет на усталостные свойства, предел усталости образцов сохраняет свое значение и составляет 428 МПа.

Проведены фрактографические исследования разрушения в зоне лазерного воздействия. Выявлены характерные особенности разрушения.

Трещины могут развиваться прямолинейно, хрупко, в области остановки трещины наблюдаются полосы сдвига (рис. 11(а)).

Были обнаружены трещины, которые развиваются с ветвлением в зоне оплавления (рис. 11(б)), и после перехода через ее границу развиваются прямолинейно. Разрушение может происходить в плоскости параллельной плоскости образца, что приводит к сколам.

Таким образом, в образцах металлического стекла зоны воздействия лазерного излучения являются зонами локальной неоднородности структуры, что сопряжено с формированием локальных структурно-термических напряжений. Последние, суммируясь с напряжениями усталостного нагружения, вызывают образование радиальных и кольцевых трещин в зоне воздействия излучения, что приводит к выкрашиванию.

Исследование усталостного разрушения ленточных АМС при нагружении изгибом

Испытания на изгиб проводились на специально разработанном устройстве (рис. 12).

В результате вращения ротора электродвигателя (1) кулачковый механизм (2) циклически деформирует образец (3), один из концов которого жестко закреплен в зажиме (4). Устанавливая или удаляя шайбы (5), можно изменять расстояние от подвижного механизма до зажима, тем самым меняя радиус изгиба образца. Частота нагружения образца составляла 12 Гц. Величину напряжений (σ), возникающих в образце, оценивали по формуле (1).

$$\sigma = E \frac{y}{\rho}, \quad (1)$$

где y - толщина образца; ρ – радиус кривизны изгиба образца, E – модуль Юнга материала образца.

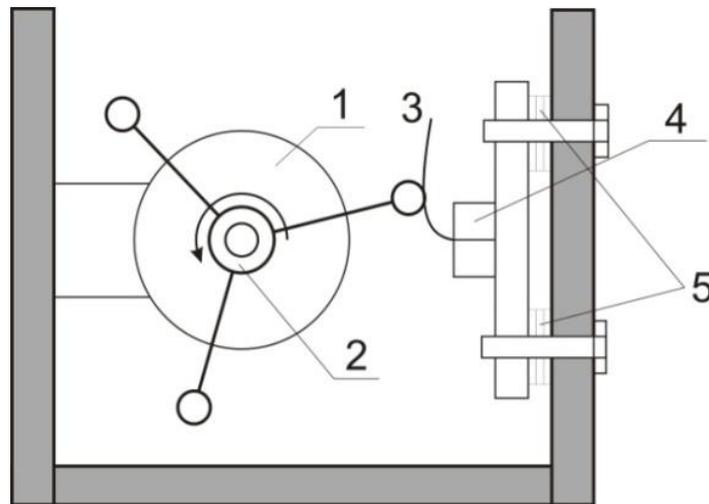


Рисунок 12 – Схема установки для проведения усталостных испытаний на изгиб.

При изгибных напряжениях 1,18 ГПа образцы выдерживают до 4×10^4 циклов, при напряжениях 1,37 ГПа до $5,5 \times 10^4$ циклов, при напряжениях 1,7 ГПа до $5,1 \times 10^4$ циклов. Максимальная нагрузка, при которой образцы не разрушаются при числе циклов 6×10^5 составляет 0,95 ГПа.

Зарождение трещин носит хрупкий характер. Вблизи краев образца трещина может переходить в параллельные плоскости, тогда как в центре образца ее рост происходит по одной плоскости (рис. 13).

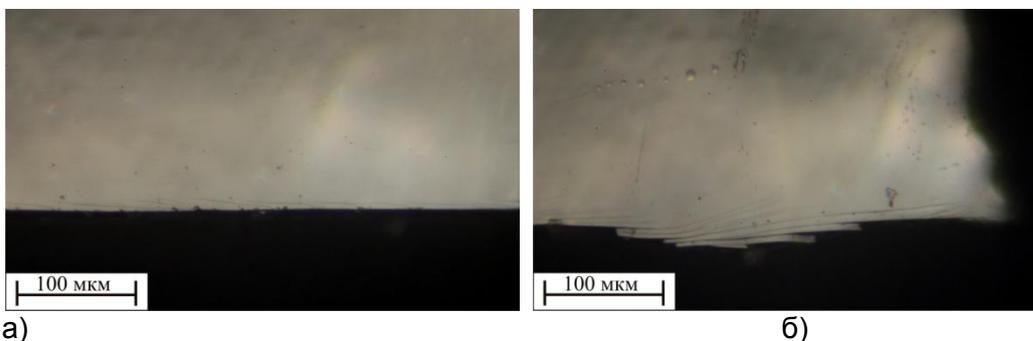


Рисунок 13 – Траектория роста усталостной трещины: а) в середине образца, б) вблизи края образца.

Проведены фрактографические исследования поверхности разрушения и берегов роста трещины. На поверхности разрушения выявлены три зоны: 1 – зона образования трещины. Поверхность разрушения гладкая, без видимых следов

пластичности; 2 – зона усталостного роста, связанная с образованием деформационного рельефа с характерным размером блоков структуры ~ 0,5-1 мкм; 3 – зона роста с развитием грубых пластических сдвигов (рис. 14). Трещина зарождается со стороны поверхности с растягивающими напряжениями в нескольких плоскостях. По характеру формирования деформационного рельефа и разрушения можно предположить зарождение интрузий и экструзий. Так на рисунке 15 (а) видно, что трещины распространяются в нескольких плоскостях. Зарождение трещины происходит на интрузии. На рисунке 15 (б) видно развитие вдоль траектории трещин сдвигов – экструзий. Ветвления трещин и сдвигов на берегах трещины при испытаниях на изгиб не наблюдали. «Венного узора» на берегах трещины также нет. Это подтверждает, что зарождение трещины происходит сколом.

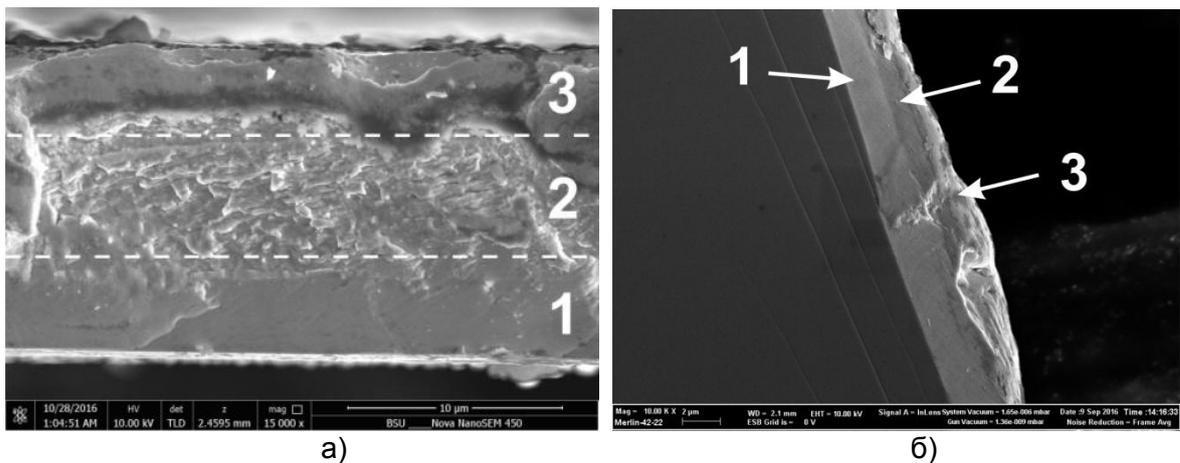


Рисунок 14 – а) Поверхность роста усталостной трещины при испытаниях на изгиб: 1 – зона зарождения трещины сколом; 2 – зона усталостного роста; 3 – зона долома. На вставке фрагмент зоны усталостного роста трещины; б) фрагмент поверхности разрушения.

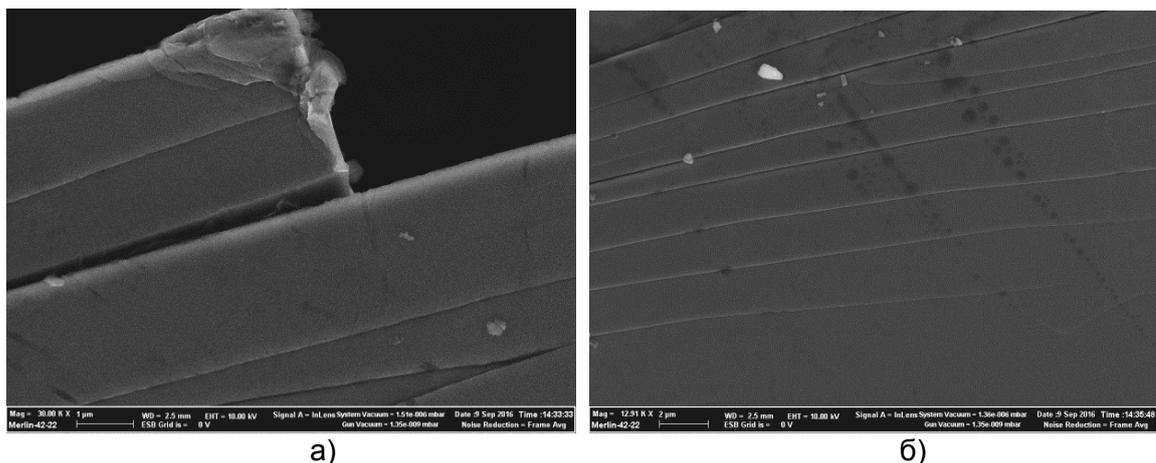


Рисунок 15 – а) Фрагмент усталостной трещины; б) Образование интрузий вдоль зоны зарождения трещины

На рисунке 16 приведена зависимость числа циклов нагружения приводящих к разрушению образца от величины нагрузки для усталостных испытаний методом на изгиб.

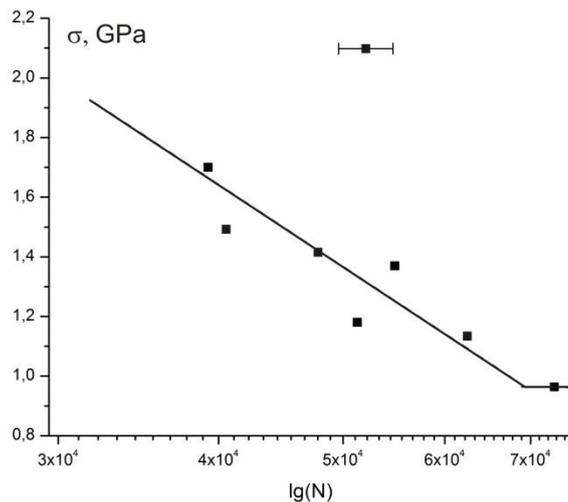


Рисунок 16 – Зависимость величины разрушающих напряжений от логарифма числа циклов для сплава АМАГ-186.

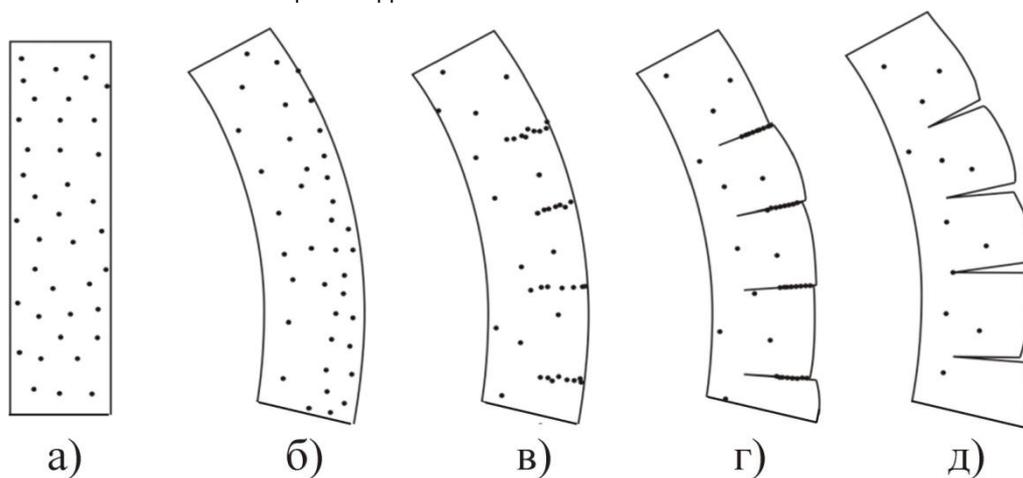


Рисунок 17 – Механизм зарождения трещин на поверхности образца при усталостных испытаниях на изгиб.

В ненагруженном образце свободный объем равномерно распределен (рис. 17(а)). При циклически повторяющихся изгибах происходит перераспределение свободного объема. Он мигрирует преимущественно в область растяжения (рис. 17(б)). За счет упругого взаимодействия образуются плоские скопления свободного объема в плоскостях нормальных к поверхности растяжения (рис. 17(в)) (наподобие образования полигональных стенок). В этих плоскостях зарождаются трещины, поверхности которых испытывают относительно друг друга касательный сдвиг (рис. 17(г)). Изгибные нагрузки способствуют раскрытию трещины (рис. 17(д)). Образование подобных трещин и сдвигов наблюдали экспериментально (рис. 13(б), рис. 15).

Влияние усталостного нагружения на магнитные характеристики сплавов на основе Со

Была осуществлена экспериментальная оценка магнитных свойств ленточных аморфных сплавов на основе кобальта с применением основных соотношений теории неупорядоченного магнитного состояния (Я.П. Бирюкова) [39].

Исследовали изменение ферромагнитного гистерезиса АМС на основе Со, до и после проведения усталостных экспериментов (измерение гистерезисов обработанных сплавов осуществлялось на кафедре магнетизма МГУ им. М.В. Ломоносова).

В усталостных испытаниях прикладывали переменную нагрузку в знакопостоянном режиме, в диапазоне 200–375 МПа, с частотой 2 Гц [34, 40].

Для дальнейшей интерпретации результатов магнитометрических исследований, проведенных на обработанных аморфных сплавах, необходимо обозначить и преобразовать некоторые выражения теории Бирюкова, в частности,

уравнение для намагниченности, которое, с учетом применения теоремы «о среднем значении», имеет следующий вид:

$$\langle \sigma \rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(-\frac{z^2}{2}\right) th\left(\frac{\langle L \rangle}{\theta} + z_0 \frac{\sqrt{\langle \delta L^2 \rangle}}{\theta}\right) dz = th\left(\frac{L_0 + \langle \sigma \rangle I}{\theta} + z_0 \frac{\sqrt{\langle \delta L^2 \rangle}}{\theta}\right) \Leftrightarrow z_0 \in (-\infty; +\infty), \quad (2).$$

где переменная z связана с распределением намагниченности в аморфном магнетике (фазовая переменная), z_0 – начальное значение фазовой переменной; $\sigma_i = \frac{\sigma_k}{\sigma_0}$

является безразмерной величиной, равной отношению намагниченности на атом – σ_k к величине магнитного момента того же атома σ_0 , а $\langle \sigma \rangle$ – ее среднее значение (спиновый параметр); θ – температура в энергетических единицах, L_0 – энергия внешнего магнитного поля, такая что: $L_0 = g\mu_B H$ и

$H = 160 \cdot 10^{-3}$ Тл, $g = 2-3$, μ_B – магнетон Бора; $\langle L \rangle$ – среднее значение и величина флуктуации δL параметра L_i – энергии магнитного поля аморфного магнетика; I – параметр, связанный со средней величиной энергии обменного взаимодействия $\langle J_{ij} \rangle$ (обменным параметром) между i и j электронами аморфной системы

соотношением:
$$I = \sum_{j=1}^N \langle J_{ij} \rangle.$$

Поскольку функция гиперболического тангенса асимптотически ограничена значениями ± 1 , а максимальные значения относительной намагниченности $\langle \sigma \rangle$ в гистерезисе лежат в промежутке $[-0,9; +0,9]$ при конечных значениях магнитной энергии «частиц» аморфной системы (электронов или магновов), то от уравнения (2) можно перейти к неравенству:

$$-0,9 \leq \frac{L_0 + \langle \sigma \rangle I}{\theta} + z_0 \frac{\sqrt{\langle \delta L^2 \rangle}}{\theta} \leq 0,9. \quad (3)$$

Величина квадратичных флуктуации энергии спиновых волн $\sqrt{\langle \delta L^2 \rangle}$, а также энергия внешнего магнитного поля L_0 , вместе с z_0 и θ , имеют фиксированное значение в ходе эксперимента. При этом основное условие теории Бирюкова – о независимости обменного и спинового параметров относительно друг друга: $\langle J_{ij} \sigma_j \rangle = \langle J_{ij} \rangle \langle \sigma \rangle$ (4), может также рассматриваться как условие отклика независимых электростатической I и магнитной $\langle \sigma \rangle$ составляющих аморфного сплава на внешнее магнитное поле, т.е. помимо условия (4), на практике целесообразно использовать неравенство (3) вместо соотношения (2). Анализ изменения соответствующих величин неравенства (3) позволяет на качественном уровне проследить динамику магнитного поля при различных магнитометрических исследованиях исходных и обработанных образцов.

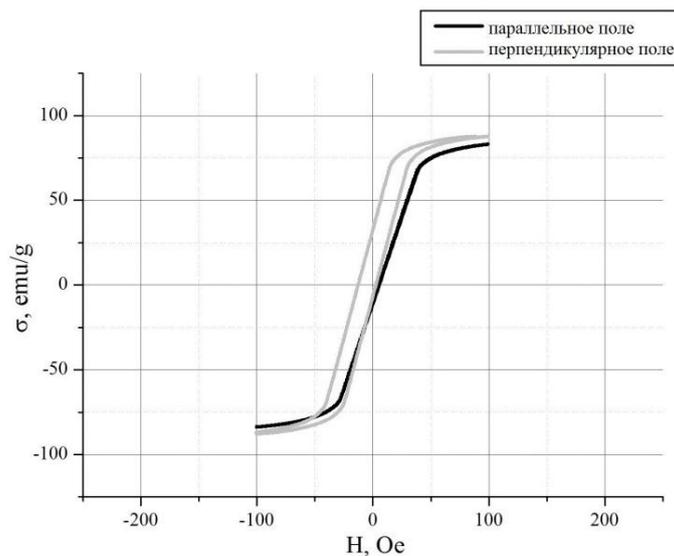


Рисунок 18 – Гистерезис сплава АМАГ-183, снятый после проведения усталостных испытаний

В условиях усталостных испытаний (циклическое растяжение и релаксация) в некоторых сплавах наблюдается анизотропия, которая может быть вызвана формированием дефектов при механической деформации (рис. 18).

Как видно из рисунка, воздействие только механической нагрузки на образец переводит его магнитную структуру в новое состояние, с сохранением обменного параметра постоянным (т.к. структура образца, при этом, остается аморфной – см. рис. 19).

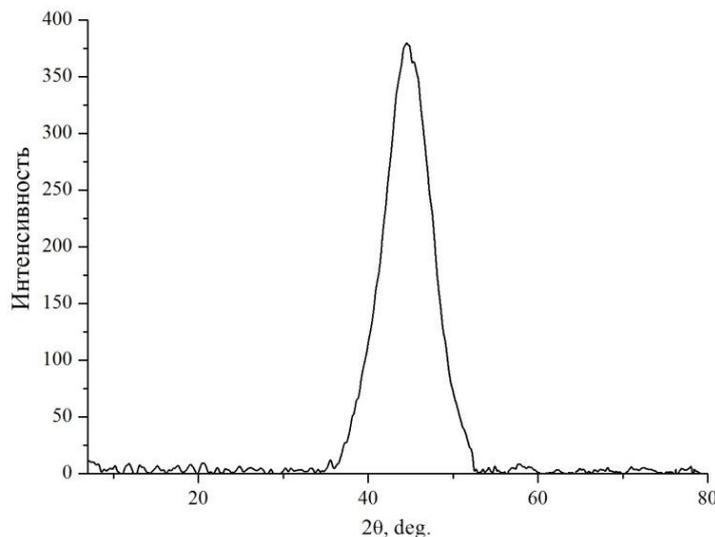


Рисунок 19 – Рентгенограмма сплава АМАГ-183, снятая после усталостных испытаний

Поскольку при усталостных испытаниях нагрев образца практически отсутствует, то вариация формы петли гистерезиса, вероятнее всего, связана только с образованием дефектов в структуре. Таким образом, параметр энергии обменного взаимодействия остается практически неизменным при изменяющейся магнитной переменной, следовательно, основное соотношение теории Бирюкова: $\langle J_{ij} \sigma_j \rangle = \langle J_{ij} \rangle \langle \sigma \rangle$, действительно, является применимым к интерпретации магнитометрии усталостных испытаний.

Таким образом, предложенная Я.П. Бирюковым теория неупорядоченной магнитной системы позволяет на качественном уровне моделировать процессы, протекающие в аморфных металлических сплавах. Гипотеза о слабой корреляции

спиновой и электростатической составляющих выполняется в спиновой системе аморфного магнетика, что позволяет обобщенно интерпретировать результаты магнитометрических экспериментов после усталостных испытаний.

Заключение

Механизм роста усталостной трещины в аморфных сплавах при испытаниях на растяжение, основан на направленном перераспределении свободного объема в области растягивающих напряжений. После зарождения с торцевой поверхности образца на концентраторах нагрузки трещина формирует перед своей вершиной серию микропор, за счет перераспределения свободного объема, которые после разрыва формируют на поверхности разрушения характерный рельеф. Одновременно рост трещины сопровождается формированием «венного узора» при переходе усталостной трещины из одной плоскости в другую.

При циклических испытаниях на изгиб, усталостное разрушение аморфных сплавов происходит за счет зарождения трещины со стороны растянутой поверхности. Предложен механизм зарождения трещины при испытаниях на изгиб, в основе которого процесс образования экструзий и интрузий, обусловленных перераспределением свободного объема в образце, которые приводит к образованию плоских скоплений – источников зарождения трещины при сдвиге одних слоев сплава относительно других, что подтверждается экспериментально. Трещина распространяется без «венного» узора вплоть до зоны долома.

Предварительная электроимпульсная обработка металлических аморфных сплавов снижает показатели усталостной прочности. Последнее обстоятельство связано с протеканием релаксационных процессов, в частности, снятием закалочных напряжений при электроимпульсной обработке. При этом в структурном отношении аморфный сплав остается рентгеноаморфным.

Исследования усталостной прочности аморфных сплавов после воздействия на них агрессивных сред показали, что снижение числа циклов от времени воздействия носит линейный характер и обусловлено образованием на поверхности образцов солей, приводящих к уменьшению нагружаемого сечения образца.

При лазерной обработке поверхности образцов единичным импульсом в зоне воздействия протекают структурные превращения, охрупчивающие сплав, что приводит к выкрашиванию материала при последующих усталостных испытаниях. Создание единичных зон на поверхности образцов не вызывает изменения их макромеханических свойств.

Установлено, что усталостные нагружения влияют на магнитные свойства сплавов, в частности, приводят к анизотропии магнитного гистерезиса, что может быть вызвано формированием дефектов при механической деформации. При этом параметр обменного взаимодействия остается практически неизменным, что позволяет использовать основные соотношения теории неупорядоченной магнитной системы для интерпретации магнитометрии усталостных испытаний.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Inoue, A. Recent development and application products of bulk glassy alloys / A. Inoue, A. Takeuchi // *Acta Mater.* – 2011. – Vol. 59. – P. 2243-2267.
2. Johnson, W.L. Bulk glass-forming metallic alloys: science and technology / W.L. Johnson // *MRS Bull.* – 1999. – Vol. 24. – P. 42-56.
3. Schuh, C.A. Mechanical behavior of amorphous alloys / C.A. Schuh, T.C. Hufnagel, U. Ramamurty // *Acta Mater.* – 2007. – Vol. 55. – P. 4067-4109.
4. Trexler, M.M. Mechanical properties of bulk metallic glasses / M.M. Trexler, N.N. Thadhani // *Prog Mater Sci.* – 2010. – Vol. 55. – P. 759-839.
5. Алехин В.П. Структура и физические закономерности деформации аморфных сплавов / В.П. Алехин, В.А. Хоник. – М.: Металлургия, 1992. 248 с.
6. Судзуки К. Аморфные металлы / К. Судзуки, Х. Фудзимори, К. Хасимото. – М.: Металлургия, 1987. 328 с.
7. Глезер А.М. Структура и механические свойства аморфных сплавов / А.М. Глезер, Б.В. Молотилев. – М.: Металлургия, 1992. 208 с.

8. Аморфные металлические сплавы / под ред. Ф.Е. Люборского. – М.: Металлургия, 1987. 584 с.
9. Манохин А.И. Аморфные сплавы / А.И. Манохин, Б.С. Митин, В.А. Васильев, А.В. Ревякин. – М.: Металлургия, 1984. 160 с.
10. Металлические стекла / под ред. Дж.Дж. Гилмана, Х.Дж. Лими. М.: Металлургия, 1984. 264 с.
11. Nair, B. Process, structure, property and applications of metallic glasses / B. Nair, G. Priyadarshini // *Materials Science*. – 2016. – Vol. 3. – P. 1022–1053.
12. Suryanarayana C. Bulk metallic glasses / C. Suryanarayana, A. Inoue USA: Taylor and Francis Group, 2011. 548 p.
13. Глезер А.М. Нанокристаллы, закаленные из расплава / А.М. Глезер, И.Е. Пермьякова. – М.: Физматлит, 2012. 360 с.
14. Немошкаленко В.В. Аморфные металлические сплавы / В.В. Немошкаленко, А.В. Романова, А.Г. Ильинский. – Киев: Наук. Думка, 1987. 248 с.
15. Глезер, А.М. Самоблокировка полос сдвига и делокализация пластического течения в аморфных сплавах при мегапластической деформации / А.М. Глезер, М.Р. Плотникова, Р.В. Сундеев, Н.А. Шурыгина // *Известия РАН. Серия физическая*. – 2013. – Т. 77. № 11. – С. 1687–1692.
16. Кобелев, Н.П. Нелинейные упругие характеристики объемных металлических стекол $Zr_{52.5}Ti_5Cu_{17.9}Ni_{14.6}Al_{10}$ и $Pd_{40}Cu_{30}Ni_{10}P_{20}$ / Н.П. Кобелев, Е.Л. Кольванов, В.А. Хоник // *Физика твердого тела*. – 2005. – Т. 47. № 3. – С. 395–399.
17. Schuh, C.A. Mechanical behavior of amorphous alloys / C.A. Schuh, T.C. Hufnagel, U. Ramamurty // *Acta Mater*. – 2007. – Vol. 55. – P. 4067-4109.
18. Бетехтин, В.И. Пористость и механические свойства аморфных сплавов / В.И. Бетехтин, А.Г. Кадомцев, О.В. Амосова // *Известия АН, Серия Физическая*. – 2003. – Т. 67. – Вып. 6. – С. 818-822.
19. Бетехтин, В.И. Врожденная субмикропористость и кристаллизация аморфных сплавов / В.И. Бетехтин, А.Г. Кадомцев, О.В. Толочко // *ФТТ*. – 2001. – Т. 43. – Вып. 10. – С. 1815-1820.
20. Бетехтин, В.И. Влияние термических и механических воздействий на механические свойства и структуру аморфных сплавов / В.И. Бетехтин, А.Г. Кадомцев, Д.Е. Юсупов, П.Н. Бутенко, О.В. Амосова // *Сборник «Материалы XLII конференции «Актуальные проблемы прочности», Калуга, 25-28 мая, 2004.* – С. 78.
21. Granato, A.V. Interstitialcy model for condensed matter states of face-centered-cubic metals / A.V. Granato // *Phys. Rev. Lett.*, – 1992. – vol. 68. – P. 974–977.
22. Granato, A.V. Self-interstitials as basic structural units of liquids and glasses / A.V. Granato // *J. Phys. Chem. Solids*, – 1994. vol. 55. – P. 931–939.
23. Кобелев, Н.П. Температурные зависимости низкочастотного внутреннего трения и модуля сдвига в объемном аморфном сплаве / Н.П. Кобелев, Е.Л. Кольванов, В.А. Хоник // *ФТТ*. – 2003. – Т. 45. – С. 2124-2130.
24. Кончаков, Р.А. Влияние вакансий и межузельных атомов в гантельной конфигурации на модуль сдвига и колебательную плотность состояний меди / Р.А. Кончаков, В.А. Хоник // *ФТТ*. – 2014. – Т. 56. – С. 1316-1321.
25. Granato, A.V. Melting, thermal expansion, and the Lindemann rule for elemental substances / A.V. Granato, D.M. Joncich, V.A. Khonik // *Applied Physics Letters*.- 2010. - Vol. 97. - P. 171911.
26. Mitrofanov, Yu. P. On the nature of enthalpy relaxation below and above the glass transition of metallic glasses / Yu.P. Mitrofanov, A.S. Makarov, V.A. Khonik, A.V. Granato, D.M. Joncich, S.V. Khonik // *Appl. Phys. Lett.*, – 2012. – Vol. 101. – P. 131903-1–131903-4.
27. Greer, J.R. Plasticity in small-sized metallic systems: Intrinsic versus extrinsic size effect / J.R. Greer, J.T.M. De Hosson // *Prog Mater Sci*. – 2011. – Vol. 56. – P. 654-724.
28. Jang, D. Effects of size on the strength and deformation mechanism in Zr-based metallic glasses / D. Jang, C.T. Gross, J.R. Greer // *Int J Plast*. – 2011, Vol. 27. – P. 858-867.

29. Li, D.-F., Yang Y.-L., Shen Y., Xu J. Bending fatigue behavior of thin Zr₆₁Ti₂Cu₂₅Al₁₂ bulk metallic glass beams for compliant mechanisms application / D.-F. Li, Y.-L. Yang, Y. Shen, J Xu // *Journal of Materials Science and Technology*. – 2021. – Vol. 89. – P. 1-15.
30. Wang, Z. Fatigue studies of CoCrFeMnNi high entropy alloy films using nanoindentation dynamic mechanical analyses / Z. Wang, C. Wang, Y.-L. Zhao, J.-J. Kai, C.-T. Liu, C.-H. Hsueh // *Surface and Coatings Technology*. – 2021. – Vol. 410. – 126927.
31. Sha, Z. Fatigue of Metallic Glasses / Z. Sha, W. Lin, L.H. Poh, G. Xing, Z. Liu, T. Wang // *Applied Mechanics Reviews*. – 2020. – Vol. 72. – 050801.
32. Xianqi, L. Fatigue endurance limit and crack front evolution in metallic glass / L. Xianqi, Y. Lichao, P. Liu, S. Chengqi, W. Bingchen, W. Yujie // *International Journal of Fatigue*. – 2021. – Vol. 143. – P. 106004.
33. Федотов, Д.Ю. Закономерности и механизмы деформации и разрушения ленточных аморфных сплавов при многоцикловом механическом и электроимпульсном воздействиях // Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук. – Тамбов. – 2020. – 136 с.
34. Федотов, Д.Ю. Усталостные испытания ленточных металлических стекол на растяжение и изгиб / Д.Ю. Федотов, В.А. Федоров, А.В. Яковлев, Т.Н. Плужникова, А.А. Шлыкова // *Вестник Тамбовского университета. Серия: Естественные и технические науки*. – 2017. – Т. 22. – Вып. 5. – С. 1109-1114.
35. Zhu, Y. Effect of laser shock peening without absorbent coating on the mechanical properties of Zr-based bulk metallic glass / Y. Zhu, J. Fu, C. Zheng, Z. Ji // *Optics and Laser Technology*. – 2015. – Vol. 75. – P. 157–163.
36. Spaepen, F. A microscopic mechanism for steady state inhomogeneous flow in metallic glasses / F. Spaepen // *Acta Metall.* – 1977. – Vol. 25. – P. 407-415.
37. Федотов, Д.Ю. Влияние агрессивных сред и электроимпульсного воздействия на усталостные характеристики металлического стекла / Д.Ю. Федотов, В.А. Федоров, А.В. Яковлев, Т.Н. Плужникова, А.Д. Березнер // *Вектор науки Тольяттинского государственного университета*. – 2018. – № 43 (1). – С. 77-82.
38. Федотов, Д.Ю. Особенности поведения зон лазерного воздействия при усталостных испытаниях аморфных металлических сплавов / Д.Ю. Федотов, В.А. Федоров, А.В. Яковлев, Т.Н. Плужникова, А.Д. Березнер, Луссала Нзила Лунду Мавамбу // *Вестник Тамбовского университета. Серия: Естественные и технические науки. (Приложение к журналу)*. – 2018. – Т. 23. – Вып. 123. – С. 548-551.
39. Biryukov, Ya.P. Possible magnetic phases in a two-species, disordered spin system / Ya.P. Biryukov, S.P. Dovgopol // *Physics of the Solid State*. – 1996. – Vol. 38. – P. 1006–1010.
40. Яковлев, А.В. Изменение магнитных свойств аморфных металлических сплавов, вызванное внешним воздействием / А.В. Яковлев, Т.Н. Плужникова, Д.Ю. Федотов, А.Д. Березнер, Ф.Д. Антониу // *Вестник Тамбовского государственного университета. Серия: Естественные и технические науки*, – 2016. – Т. 21. С. 1453-1455.

Глава 22 ФОРМИРОВАНИЕ УРОВНЯ УПРУГИХ ХАРАКТЕРИСТИК УГЛЕРОД-УГЛЕРОДНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ УГЛЕРОДНЫХ МАТРИЦ ПО ИЗОСТАТИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

¹Антанович А.А., ²Колесников С.А., ²Максимова Д.С.

¹ФГБУН институт физики высоких давлений РАН,
Москва, г. Троицк, Россия, antanov@hppi.troitsk.ru

²АО «НИИ конструкционных материалов на основе графита»,
г. Москва, Россия, skolesnikov02@mail.ru

Введение.

Современные углерод-углеродные композиционные материалы (УУКМ) характеризуются высокими удельной прочностью и модулем упругости, хорошей жаропрочностью и достаточно высокой жаростойкостью. Эти материалы всё чаще привлекаются для создания силовых конструкций. Как известно особенностью состава, структуры и технологии этих материалов является многократное повторение высокотемпературных технологических операций при формировании плотной углеродной матрицы. Проведение высокотемпературных операций с последующим охлаждением сопровождается развитием и релаксацией внутренних напряжений в структуре материала и в объёме заготовок.

При проектировании конструкций чаще принимают феноменологический подход, при котором используются исходные допущения: структурная однородность материала в зоне соединения конструктивных фрагментов; отсутствие скольжения в структуре при деформации детали; линейность деформации сопрягаемых слоёв и отсутствие в материале пор, влияющих на его деформационные характеристики [1].

В УУКМ эти условия полностью никогда не выполняются.

В предыдущих работах [2,3] проведено исследование особенностей деформирования и разрушения четырёх мерно армированного углерод-углеродного композиционного материала с углеродной матрицей на основе изостатического процесса карбонизации каменноугольных пеков. Показано, что фактический уровень прочностных свойств УУКМ связан со свойствами углеродного волокнистого наполнителя, прочностными свойствами стержня армирования, плотности углеродной матрицы углерод-углеродного композиционного материала. Когезионная прочность на границе «армирующий стержень - углеродная матрица», а так же в определяющей степени структура армирования в рабочей части испытываемого образца вносят определяющий вклад в качественные характеристики УУКМ.

Современное конструирование деталей из много армированных УУКМ переходит к созданию крупногабаритных изделий сложных интегральных форм. При этом существенной становится оценка прочностных и деформационных свойств частей конструкции, находящейся в неоднородном поле внешних нагрузок.

В зарубежной [4] и отечественной практике изложены основные технологические параметры изготовления УУКМ 4-х мерного армирования. Основу таких материалов составляет армирующие каркасы [5], которые выполнены в виде четырех направленной пространственной структуры с гексагональной трансверсально-изотропной укладкой армирующих элементов. В качестве армирующих элементов используют углеродные нити.

В каркасах расстояние между ближайшими армирующими элементами в каждом трансверсальном слое составляет величину, равную толщине нити, а расстояние между трансверсальными слоями одинакового направления составляет величину, равную 2δ , где δ - толщина нити. В исследуемом материале каркас представляет собой объемную четырехнаправленную структуру 4D-L, собранную из углепластиковых стержней на основе углеродной нити и поливинилового спирта в виде гексагональной трансверсально-изотропной укладки. В данном случае термин «изотропная» характеризует только осесимметричность структуры каркаса, в которой стержни

каждого из трех трансверсальных направлений расположены под одинаковым друг к другу углом $\alpha=120^\circ$.

Технологии формирования углеродной матрицы в каркасах и уровень свойств материалов описаны в работах [6, 7]. При получении углерод-углеродного материала последовательно проводят процессы пропитки заготовки расплавленными углеводородами; карбонизации в герметизированном контейнере в аппарате высокого давления, где в качестве передающей давление среды используют кварцевый песок; извлечения заготовки и графитации в вакууме. Эти процессы повторяют до получения материала с плотностью 1,96-2,01 г/см³, Углерод - углеродный материал, изготовленный по этому способу, получается более изотропным по физико-механическим характеристикам. Предварительное уплотнение каркаса проводят для исключения возможности искажения его пространственной структуры в процессе пропитки и карбонизации под давлением, а затем - пропитку и карбонизацию уплотненной заготовки под давлением 80 - 200 МПа. Давление создают с помощью гидравлического пресса. Оптимально карбонизацию проводят при максимальной температуре 750°C и максимальном давлении 100 МПа. Затем заготовку извлекают и графитируют в вакуумной печи при 2800°C. Процесс пропитки-карбонизации под давлением и графитации повторяют 5 раз и получают заготовки с плотностью 1,95 - 2,01 г/см³.

Расширенные исследования физико-механических свойств 4D-L армирования УУКМ на макро и микро уровнях и при действии высоких температур проведены в работе [8]. Материал получен на основе углеродного волокна среднего качества с модулем упругости ~230 ГПа и средней прочностью ~3700 МПа.

В результате проведенных испытаний найдено существенное различие прочности при растяжении в направлении армирования по Z -111,5 МПа в сравнении с результатом по X – 41 МПа. При сжатии так же найдено значительное различие - по Z ~ 158,5 МПа и по X – 67 МПа. Так же значительно изменялись уровни модулей упругости: при растяжении по Z - 52 ГПа против уровня в направлении X – 19,4 ГПа и при сжатии по Z - 50 ГПа против уровня X – 19,1 ГПа. Из этих результатов следует, что в отдельных направлениях реализуется до 23 % модуля упругости и до 30 % прочности наполнителя.

Для оценки механических свойств, как правило, используется асимптотическая гомогенизация структуры композиционного материала наряду с периодическими пограничными условиями. Полученные результаты сравниваются с практически определяемыми результатами, и с имеющимися в литературе [9].

УУКМ отличаются высокой степенью гетерогенности структуры, как в объеме композиционного материала в целом, так и в объеме его матрицы (высокая пористость и анизотропная система микротрещин), и в объеме армирующего волокна (гексагональная кристаллическая структура и субмикропористость). Из-за высокого уровня неоднородности в УУКМ, свойства материала повсеместно количественно меняются очень быстро в пределах очень небольших дистанций. Решение проблемы моделирования теплового потока, термических напряжений во всем теле с помощью методов конечного элемента становится невозможным, потому что дискретизация тела становится огромной для того, чтобы представлять детальную структуру микроскопической материальной ячейки и материала в целом.

В таких условиях показано, что достоверное рассмотрение вопросов формирования механических [10] и теплофизических [11,12] свойств на микроуровне становится необходимым и единственно возможным.

Микроскопический уровень описания – это уровень структурной неоднородности. Его масштаб равен характерному размеру частицы включения, диаметру волокна или толщине армирующего стержня (δ). Типичными задачами, возникающими на этом уровне, являются задачи о концентрации напряжений у границы двух компонентов, задачи локального разрушения. Только следующим уровнем рассмотрения может быть феноменологический подход, при котором становится возможным замена гетерогенного (неоднородного) материала эквивалентным ему в

некотором смысле гомогенным (однородным) участком объема материалом заготовки (D).

Из-за различных свойств термического расширения при высокотемпературных технологических операциях возникает высокий уровень термических напряжений в волокнах и матрице. Термические деформации в УУКМ начинают оказывать влияние на формирование структуры ещё с процесса карбонизации.

На этапах высокотемпературной обработки, которую разные авторы проводят до ~ 2000 , ~ 2500 и даже $\sim 2800^\circ\text{C}$, термические напряжения углеродной матрицы на границе с армирующими стержнями [13] составляет ~ 9 МПа, ~ 10 МПа и ~ 11 МПа, что превышает уровни прочности при растяжении матрицы УУКМ - конструкционного графита. После высокотемпературных технологических операций в материале 4D-L армирования находят структуру испещрённую микротрещинами и уровнями базовых свойств с величинами порядка $[\sigma_{\text{в}}]_{\text{z}} \sim 110$ МПа; $[\sigma_{\text{в}}]_{\text{X,Y,R}} \sim 34$ МПа; $E_{\text{z}} \sim 52$ ГПа; $E_{\text{X,Y,R}} \sim 20$ ГПа.

Благодаря высокой жаропрочности графитовой основы УУКМ применяются в при тепловых нагрузках от $0,57$ до 57 Вт/мм². Соответствующие температуры рабочего пространства составляют от 1500 до 5300°C , соответственно. При эксплуатации при температурах, превышающих технологическую, и микромеханической модели развивается дополнительное поле интенсивных внутренних напряжений [14].

Как видно в объёме УУКМ после осуществления специфических высокотемпературных операций формируется неоднородная структура с полем внутренних остаточных напряжений и с относительно низким уровнем реализации свойств исходных углеродных волокон.

Цель настоящей работы – исследование особенностей деформации и разрушения 3-х и 4-х мерно армированного УУКМ, полученного по изостатической технологии получения углеродной матрицы.

Особенности структуры армирования УУКМ.

Структура армирования УУКМ формируется при сборке каркаса из углеродных стержней. На этом этапе стержни представляют собой одномерно армированный углепластик на основе поливинилового спирта. Ламинат стержня содержит, как правило, до 15000 параллельных филаментов, каждый диаметром до 7 мкм. Сечение стержней имеет форму круга или эллипса.

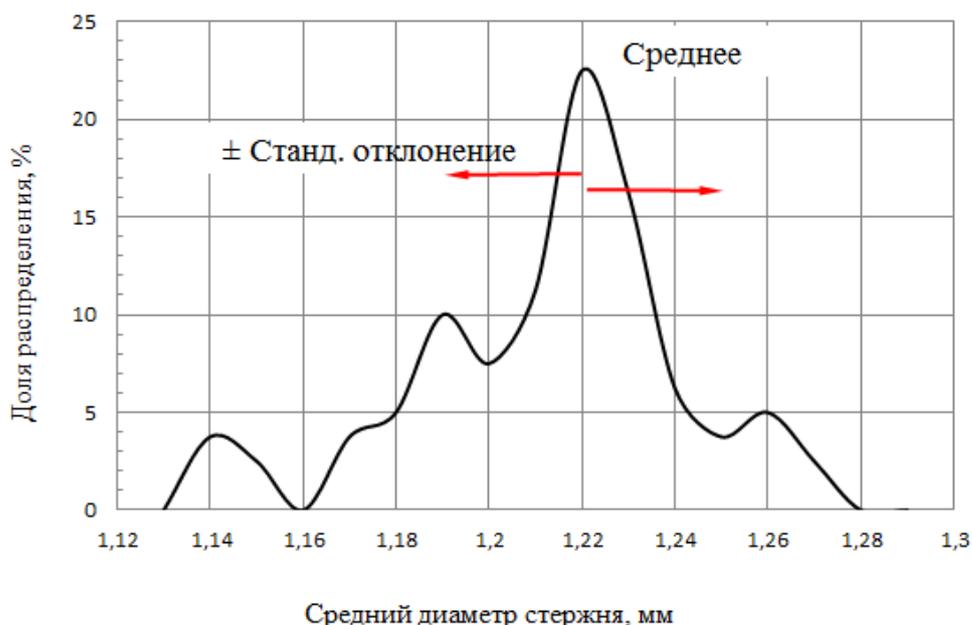


Рисунок 1 - Распределение размеров диаметра стержней армирования

Стержни армирования из углеродного волокна измеряли микрометром с погрешностью $0,02$ мкм. Распределение размеров диаметра стержней армирования из

углеродного волокна УКН-5000 показано на рисунке 1. Минимально необходимое число измерений установлено - не менее 60. Экспериментально найденный средний размер стержней армирования ~ 1,22 мм использовали в последующих расчётных оценках упругих параметров материала.

Для изготовления объемных заготовок УУКМ применяют многомерно армированные стержневые каркасы. На рисунке 1 представлены схемы трехмерно (3D) и четырехмерно (4D-L) армированных углеродных каркасов.

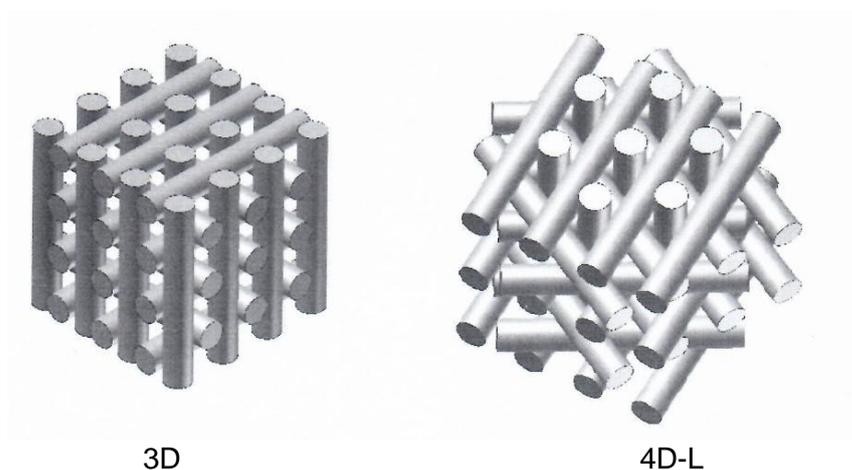


Рисунок 2 - Схемы многомерно армированных углеродных каркасов

Трехмерно армированный каркас получают послойной укладкой углеродных стержней по ортогональным осям X и Y, перпендикулярным стержням по оси Z, а в четырехмерно армированных каркасах перпендикулярно стержням по оси Z послойно уложены стержни по горизонтальным осям X, Y, R, разориентированным между собой на 120°.

В качестве углеводорода для формирования углеродной матрицы применяют среднетемпературный или высокотемпературный каменноугольные пеки.

Структура материала после проведения технологических операций формирования каркаса четырехмерного армирования и углеродной матрицы в его объёме представлена на рисунке 3 в двух сечениях: слева - поперек оси Z, справа – вдоль оси Z.

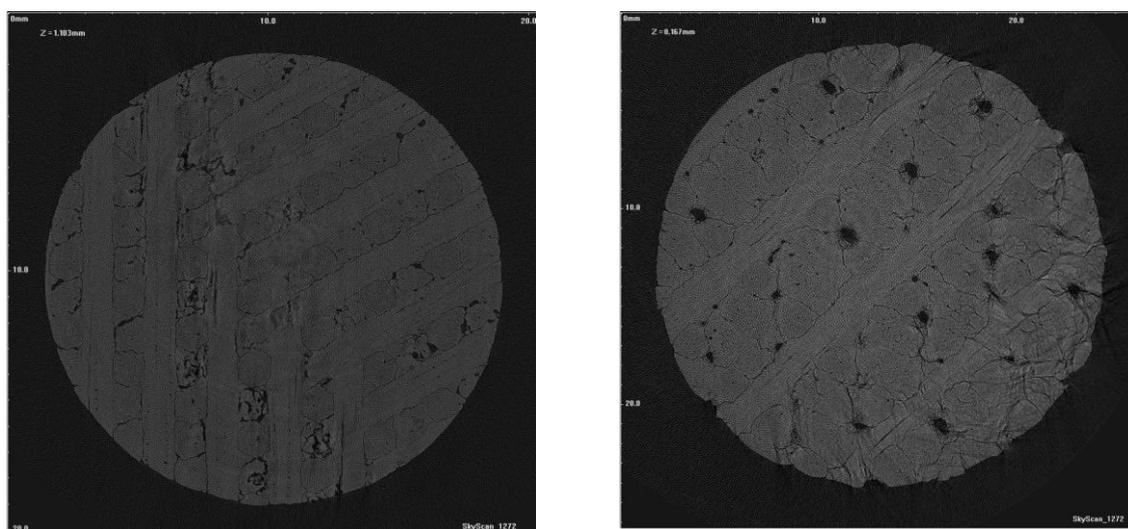


Рисунок 3 - Структура УУКМ четырёхмерного армирования с уровнем плотности ~ 1,93 г/см³

Как видно по границам стержней армирования и блоков углеродной матрицы сохраняются трещины в структуре. Поры в матрице чаще выявляются в участках пересечения стержней. Наличие этих пор и расслоений является основной причиной относительно высоких размеров $L_{\text{эффект}}$. Контакт структурных объектов между собой, очевидно, носит фрикционный характер. Известно, что величина коэффициента трения покоя ($\sim 0.4 \dots 0.75$) углеродных поверхностей на порядок превышает величину коэффициента трения скольжения (~ 0.12). Сила трения при отмеченных выше внутренних напряжениях в УУКМ после охлаждения при таком коэффициенте трения достаточно близка к уровню для прочности когезионного взаимодействия в углепластиках и обеспечивает конструкционную прочность таких композитов.

Для численного анализа реализации модуля упругости принята модель структуры УУКМ со схемой армирования 4D-L, представленную на рисунке 4. В нижней части рисунка показана схема сборки каркаса на мастер модели. В части рисунка «А» показано сечение ячейки перпендикулярно стержням Z. В части рисунка «Б» показано сечение ячейки продольно стержням Z. В этом сечении стержни Y и R являются пересекающимися. В этих участках пересечения и отмечаются участки углеродной матрицы, в которых отметили скопления пор.

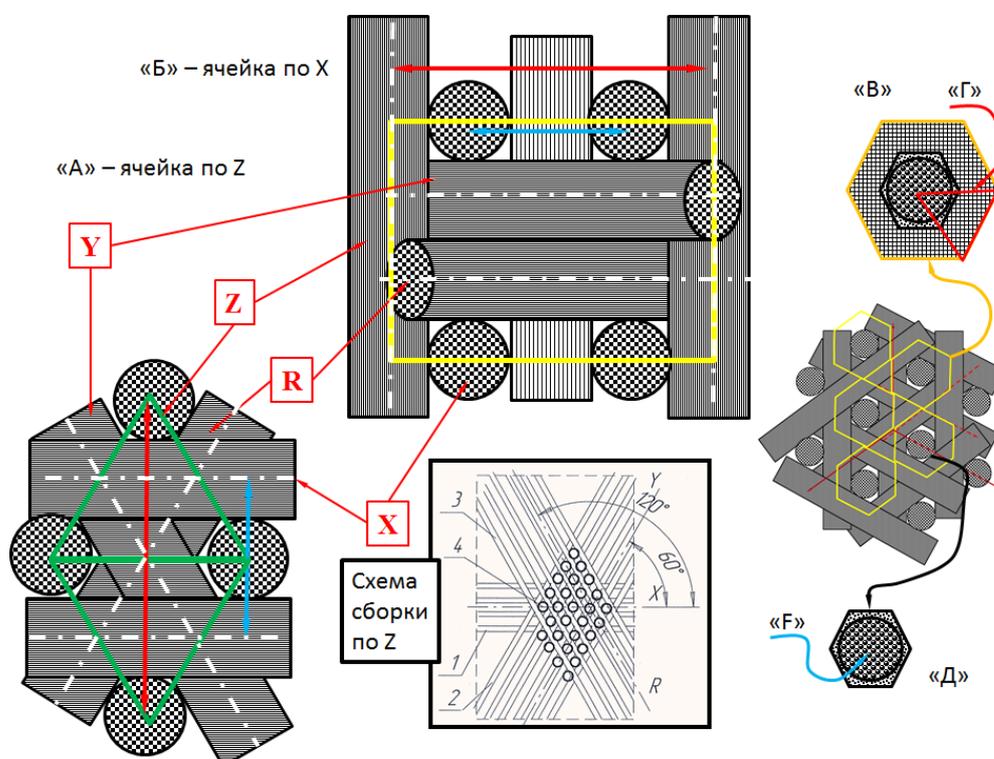


Рисунок 4 - Модель ячейки для оценок величины модуля упругости УУКМ с схемой армирования 4D-L.

Части рисунка «В», «Г» и «Д» детализованы для расчётной оценки модуля упругости перпендикулярно стержням Z. Сечение ячейки перпендикулярно стержням Z обозначено индексом «Е».

Численные оценки модуля упругости.

При оценке модуля упругости четырех мерно армированного УУКМ

$E_{X,Y,R}$ в плоскости X,Y,R, перпендикулярной стержням Z, элементарной ячейкой структуры в данном случае является площадь прямоугольника ($n = 4$) обозначенного как ячейка «Б». Из работы [15] приняты экспериментально определённые модуль упругости стержня в продольном направлении ~ 176 ГПа и его прочность при растяжении ~ 680 МПа. Из работы [16] принят модуль упругости углеродного волокна из ПАН в поперечном направлении ~ 20 ГПа.

Из пропорционального долевого вклада стержней по X и его модуля, долевого вклада стержней по Y и R с учётом их разориентации ($\pm \cos^4 60^\circ$), модуля упругости стержня в поперечном направлении (как долевого вклада углеродной матрицы и углеродного волокна) и собственно вклада в общую сумму модуля упругости углеродной матрицы (конструкционный графит) получена величина в целом

$$E_{X,Y,R} = 29,3 + 1,44 + 15,6 = \sim 46,3 \text{ ГПа.}$$

В этой сумме содержится ($\sim 8\%$) вклада от углеродной матрицы.

Для расчета модуля упругости E_z в направлении стержней Z в этом случае элементарной ячейкой структуры является площадь шестиугольника («В») в сумме с равносторонним треугольником («Г»). Из базовых размеров диаметра стержня, центрального угла (60°), радиуса вписанной окружности, общей площади многоугольника и других фрагментов и с учётом модулей компонент в целом получаем

$$E_z = 176 \times 0,225 + 14,3 + 0,02 \times 15 \sim 54,2 \text{ ГПа.}$$

В этой сумме содержится $\sim 8,3\%$ вклада от углеродной матрицы.

Модель ячейки для расчета модуля упругости $E_{X(Y,Z)}$ для трехмерно армированного УУКМ представлена на рисунке 5.

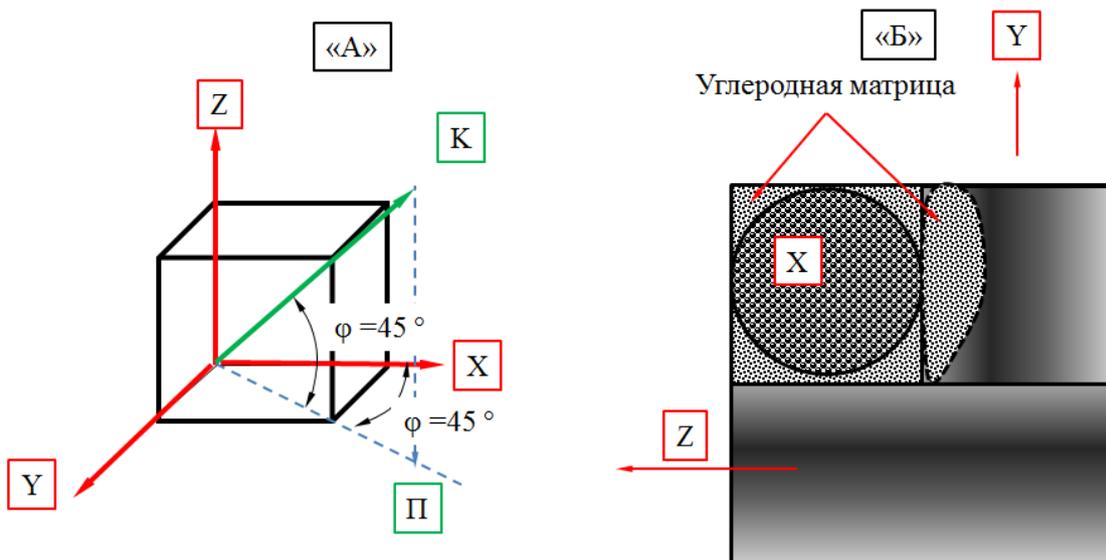


Рисунок 5 - Модель ячейки для численных оценок величины модуля упругости УУКМ с схемой армирования 3D. Диаметр стержня ~ 1.22 мм.

Элементарной ячейкой структуры в данном случае является площадь квадрата («Б») со стороной равной 2δ . Из базовых размеров диаметра стержня (δ), общей площади ячейки ($5,96 \text{ мм}^2$), доли площади сечения продольных ($0,196$) и трансверсальных стержней ($0,75$), доли площади, занимаемой углеродной матрицей ($0,054$), модуля упругости стержня и углеродной матрицы модуль упругости по $E_{X(Y,Z)} = 176 \times 0,196 + 17 \times 0,054 + 19 \times 0,75 = 50 \text{ ГПа}$. Долевой вклад матрицы в общую величину $\sim 5,4 \text{ ГПа}$. (11%).

Величину модуля упругости в направлении «К» (рис. 5) можно оценить из известного уравнения для направления с наибольшей разориентацией стержней армирования.

$$E = \left[\frac{\cos^4 \varphi}{E_1} + \frac{\sin^4 \varphi}{E_2} + \cos^2 \varphi \sin^2 \varphi \left(\frac{1}{G_{12}} - \frac{2\nu_{12}}{E_2} \right) \right]^{-1}$$

где модуль упругости углеродных стержней $E_1 = \sim 176$ ГПа;

E_2 - модуль упругости армирующего стержня в трансверсальном направлении ~ 19 ГПа; $\varphi = 45^\circ$ - угол разориентации; G_{12} - модуль сдвига из эксперимента $\sim 0,65$ ГПа; ν_{12} - коэффициент Пуассона из эксперимента $\sim 0,28$;

Итоговый расчётный результат $E \sim 2,5$ ГПа.

В этой величине содержатся вклады от углеродной матрицы в величины E_2 и G_{12} . Экспериментально определяемый модуль сдвига УУКМ имеет одинаковый порядок величины с модулем сдвига графита [17].

Из проведенных численных оценок следует, что углеродная матрица вносит, как относительный, так и в абсолютный, существенный вклад в величину модуля упругости УУКМ. Следствием этого является активное участие матрицы в формировании внутреннего объёмного напряжённого состояния материала в высокоплотном УУКМ, когда внутренние напряжения не теряются в поровой структуре.

Оценка внутренних напряжений в объёме УУКМ на высокотемпературном этапе изготовления до 2200 °С.

Высокотемпературные технологические операции при изготовлении УУКМ сопровождаются развитием внутренних напряжений ввиду различия линейных и объёмных коэффициентов термического расширения углеродных волокон и углеродной матрицы. Линейный коэффициент термического расширения волокон в 4-5 раз меньше линейных коэффициентов термического расширения углеродных матриц

Для расчетной оценки уровня внутренних напряжений в структурных элементах композита можно использовать линейную структурную модель [18], которая даёт максимальную величину этих напряжений, считая, что между углеродными стержнями каркаса и углеродной матрицей сохраняется идеальная связь.

Тогда внутренние термически инициируемые напряжения в стержне могут составить

$$\sigma_{в стержне} \sim \frac{E_{стержня, \parallel} (\alpha_{матрицы} - \alpha_{стержня, \parallel}) \Delta T}{1 + \frac{E_{стержня, \parallel}}{E_{стержня, \perp}} \left(\frac{V_{стержня}}{1 - V_{стержня}} \right)} \quad (1)$$

Здесь $E_{стержня, \parallel}$ - модуль упругости стержня армирования ~ 176 ГПа;

$E_{стержня, \perp}$ - сумма модуля упругости углеродной матрицы (модуль упругости графита) и трансверсальный модуль упругости углеродного волокна. При гексагональной упаковке углеродных волокон в стержне объёмная доля волокон составляет $\sim 0,7$ и объёмная доля углеродной матрицы - $\sim 0,3$. Учитывая, что модуль упругости графита составляет ~ 15 ГПа, а трансверсальный модуль упругости волокна ~ 20 ГПа получим $E_{стержня, \perp} \sim 19$ ГПа.

$\alpha_{матрицы}$ - коэффициент термического линейного расширения матрицы $\sim 6 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$

$\alpha_{стержня}$ - коэффициент термического линейного расширения стержня, принимаемый равным коэффициенту термического линейного расширения углеродного волокна $\sim 1,2 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$.

ΔT - разность температур.

$V_{стержня}$ - объёмное содержание стержней в структуре материала. Из геометрии каркаса можно рассчитать, что для трехмерно армированного УУКМ $V_{стержня} = 0,196$, а для четырехмерно армированного УУКМ $V_{стержня} = 0,129$.

Подстановка исходных данных для материала, например, 4D-L армирования даёт результат ~ 570 МПа. Этот уровень меньше, чем определяемая при 20 °С прочность стержня при растяжении ~ 680 МПа. Кроме того, как известно при температуре до 2200 °С прочность УУКМ повышается в 1,3...1,4 раза. В тоже время

этот уровень достаточно велик для оказания влияния на термическое деформационное состояние в объёме композита.

Внутренние термически инициируемые напряжения в матрице и, соответственно, между структурными объектами могут составить

$$\sigma_{в матрице} \sim \frac{\left(\frac{V_{стержней}}{1-V_{стержней}}\right) E_{матрицы} E_{стержня,II} (\alpha_{матрицы} - \alpha_{стержня,II}) \Delta T}{E_{матрицы} + E_{стержня,II} \left(\frac{V_{стержня}}{1-V_{стержня}}\right)} \quad (2)$$

Подстановка исходных данных даёт результат ~ 150 МПа. Найденный уровень напряжений превышает уровни прочности углеродных матриц и уровни их адгезионного взаимодействия с структурными фрагментами. Поэтому томографическая картина исследования структуры в объёме материала, представленная на рисунке 3, показывают достаточно высокую интенсивность расслоений и разрывов.

При термической обработке материала, когда из-за повышения плотности ($\rho_{кажущаяся}$), в объёме заготовки объёмное расширение углеродной массы вещества превысит уровень пористости, оставшейся на текущий этап завершения технологических операций возникает объёмное термическое расширение θ_V

$$\theta_V = \alpha_{объёмный} \Delta T - \left(1 - \frac{\rho_{кажущаяся}}{\rho_{истинная}}\right) \quad (3)$$

и сразу возникает внутреннее давление

$$P_o = \theta_V E_{г} \text{ или} \quad (4)$$

$$P_o = \left[\alpha_{объёмный} \Delta T - \left(1 - \frac{\rho_{кажущаяся}}{\rho_{истинная}}\right) \right] E_{г}. \quad (5)$$

где $\alpha_{объёмный}$ – средний объёмный коэффициент термического расширения матрицы и углеродного волокна в трансверсальном направлении;

$\rho_{истинная}$ – плотность углеродного вещества без учёта его пористости (для УУКМ на основе углеродной матрицы из каменноугольного пека (см. таблицу 1);

$E_{г}$ – средний модуль упругости углеродной матрицы и углеродного волокна в трансверсальном направлении.

При истинной плотности УУКМ после указанной промежуточной высокотемпературной обработки 2,03...2,04 г/см³ [19] эта граница наступает при уровне кажущейся плотности более 1,94...1,96 г/см³.

Как известно среднее увеличение радиуса сферического тела (радиусом r) при действии внутреннего давления [20] при одновременном увеличении давления приводит к увеличению внутренней энергии в объекте.

Полная энергия этого состояния может быть найдена как

$$E_o = P_o \times V_{заготовки} = \theta_V \times V_{заготовки} \times E_{г}. \quad (6)$$

Объём заготовки определяется её геометрическими параметрами. Стержни армирования, имеющие низкое удлинение в продольном направлении, уравнивают формоизменение (термическое расширение) материала заготовки. При этом в объёме матрицы развиваются дополнительные напряжения сжатия, а по длине стержня – дополнительные напряжения растяжения.

В структурах 3D и 4D-L каждый слой X,Y,R, перпендикулярный стержням Z, получается послойной укладкой. Поэтому каждый слой стержней армирования «воспринимает» свою долю полной энергии термической деформирования объёма, включающего углеродную матрицу и стержней по Z в трансверсальном направлении. После ряда вычислений можно получить величину энергии деформирования, которой оказывает сопротивление один стержень в слое

$$e_o = \left[\alpha_{объёмный} \Delta T - \left(1 - \frac{\rho_{кажущаяся}}{\rho_{истинная}}\right) \right] \pi D_{заготовки} \delta^2 E_{г} \quad (7)$$

Как видно, величина e_o связана с абсолютными размерами заготовки (D), теплофизическими свойствами (α_V), размерами микроструктурных элементов

армирования (δ), упругими свойствами компонент (E_r), эффективностью технологического процесса ($\frac{\rho_{\text{кажущаяся}}}{\rho_{\text{истинная}}}$) и внешними условиями эксплуатации (ΔT).

Энергия деформирования стержня связана с напряжениями в его объёме $e_o = \sigma \Delta V = \sigma S_o \Delta d$, где Δd – удлинение стержня в продольном направлении. Можно полагать, что на удлинение стержня армирования в продольном направлении приходится подавляющая доля энергии деформирования.

Отсюда напряжение, возникающее в стержне, из-за объёмного термического расширения материала и сопротивления ему жёсткого стержня армирования $\sigma = \frac{e_o}{\Delta L S_o}$, где L его средняя длина в сечении «X-Y-R»

Внутренние термически напряжения инициирующие удлинение стержня, в свою очередь, могут быть оценены из выражения

$$\varepsilon_o = \frac{\Delta L}{L_{\text{ср.длины стержня в слое}}} = \frac{\sigma_{\text{в стержне}}}{E_{\text{стержня,||}}} \sim \frac{(\alpha_{\text{матрицы}} - \alpha_{\text{стержня,||}}) \Delta T}{1 + \frac{E_{\text{стержня,||}}}{E_{\text{стержня,\perp}}} \left(\frac{V_{\text{стержня}}}{1 - V_{\text{стержня}}} \right)} \quad (8)$$

Средняя длина в сечении цилиндрической заготовки может быть принята как $L_{\text{ср.длины стержня в слое}} = \frac{D}{\sqrt{2}}$.

Итоговое приближённое выражение для напряжения в стержне в продольном направлении

$$\sigma = \frac{4\sqrt{2} \left[\alpha_{\text{объёмный}} \Delta T - \left(1 - \frac{\rho_{\text{кажущаяся}}}{\rho_{\text{истинная}}} \right) \right] E_r}{\left(\frac{(\alpha_{\text{матрицы}} - \alpha_{\text{стержня,||}}) \Delta T}{1 + \frac{E_{\text{стержня,||}}}{E_{\text{стержня,\perp}}} \left(\frac{V_{\text{стержня}}}{1 - V_{\text{стержня}}} \right)} \right)} \quad (9)$$

Полученное выражение относится к ситуации заключительных этапов формирования углеродной матрицы, когда объёмное термическое расширение материала заготовки может превзойти величину оставшейся к этому этапу пористости. Как видно, в выражении (9) термические напряжения в стержне армирования определяются теплофизическими свойствами компонент и величинами модуля упругости в структурной ячейке материала в разных её направлениях.

По результатам выше представленных расчётных оценок модуля упругости структуры приняли:

- для УУКМ 3DV_{стержня} = 0,19625 (с учётом двух слоёв в плоскости и круга в квадрате); 1-V_{стержня} = 0,80375.

- для УУКМ 4D - L E_{X,R,Y} = 29,3+1,44+15,6 = ~ 46,3 ГПа. V_{стержня} = 0,1295 (с учётом трёх слоёв в плоскости и круга в квадрате); 1-V_{стержня} = 0,8705.

- для УУКМ 3DE_X = ~ 50 ГПа.

- для УУКМ 4D - L E_{X,R,Y} = 29,3+1,44+15,6 = ~ 46,3 ГПа.

Расчётные оценки в соответствии с выражением (9) показывают резкое возрастание напряжений в стержне для $\Delta T \sim 2200$ °С для УУКМ 3Д армирования от 0 до ~ 900 МПа и более, когда объёмное термическое расширение ($\alpha_v \Delta T$) начинает превосходить объём пористости ($1 - \frac{\rho_{\text{кажущаяся}}}{\rho_{\text{истинная}}}$). При этом темп возрастания внутренних напряжений в стержне для УУКМ 4D-Л армирования оказывается более высоким от 0 до ~ 1100 МПа из-за меньшей величины V_{стержня}. Это связано с тем, что каждый слой армирования в этой структуре, например X, перемежается через два слоя, а именно Y и R. В схеме 3Д армирования каждый слой армирования перемежается через один слой.

При достаточном уровне прочности углеродных волокон и, соответственно, стержня армирования настоящие уровни напряжений в стержне при температуре ~ 2200 ° тоже не могут стать критическими из-за повышения к этой температуре прочности УУКМ в 1,4...1,6 раз по сравнению с величиной, измеренной при комнатной температуре, как отмечено в ряде работ [21,22].

Рекомендации из выражения (9) прекращают своё применение в области температур ~ 2500 °С. Как известно при температурах испытания ~ 2500 °С механика деформирования и разрушения углеродных материалов композиционного 4х-мерного [23] окончательно переходит от хрупкого к упругому и упруго-пластическому механизмам. В результате на порядки величин возрастает предельная деформация, снижается модуль упругости (E_T). Предельное напряжение разрушения углеродного вещества при этом остаётся практически на уровне, измеренном при комнатных температурах. Поэтому в целом резко возрастает работа разрушения материала деталей. В этой области рабочих температур увеличение ($a_v \Delta T$) практически нивелируется падением (E_T) и уровень $\rho_{\text{каж.крит.}}$ не снижается менее $1900 \dots 1930$ кг/м³. Этот уровень кажущейся плотности является оптимальным для обеспечения высокой эрозионной и окислительной стойкости рабочих поверхностей из УУКМ [24].

Выводы и заключения.

1. Для микроструктурных моделей при схемах армирования 3Ди 4D-Л для УУКМ численно нашли величины модуля упругости в направлениях структурной ячейки X, Y, R, Z, а также в направлении наибольшей разориентации, обозначенного «К».

2. Провели численный анализ развития напряжений в стержнях армирования на этапе высокотемпературной обработки УУКМ как следствие объёмного термического расширения углеродной среды композита в зависимости от достигнутого уровня пористости материала в технологическом процессе. Показано, что найденные величины нагрузок соизмеримы с уровнем прочности стержней армирования.

3. Провели численный анализ развития напряжений в стержнях армирования при эксплуатации УУКМ при температурах превышающих предельную технологическую температуру. Предложены численные границы уровней плотности и пористости материала, при которых упругое объёмное расширение углеродного вещества не превышает объёма внутренней пористости и развивающиеся напряжения в стержнях армирования безопасны.

ЛИТЕРАТУРА.

1. В.С.Боголюбов, Г.Р.Борох, А.Г.Братухин и др. Технология производства изделий и интегральных конструкций из композиционных материалов в машиностроении / М.: Готика, 2003. – 516 с.

2. А. А. Антанович, С. А. Колесников. Расчетные оценки уровня прочности и показателей термопрочности углерод-углеродных композиционных материалов при изостатической технологии получения углеродных матриц // Известия РАН. Серия физическая, 2019, том 83, № 10, с. 1331–1335.

3. С.А. Колесников. Д.С.Максимова. Формирование физико-механических характеристик углерод-углеродных композиционных материалов при изостатической технологии получения углеродной матрицы // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2018. Т. 61. Вып. 11. С. 50 – 61.

4. L. M. Manocha, Ashish Warriar, S. Manocha, S. Banerji and D. Sathiyamoorthy Mechanical Properties of Carbon/Carbon Composites Densified by HIP Technique // Carbon Science. -Vol. 6, No. 1 March 2005 pp. 6-14.

5. В.Д.Клеймёнов, В.Н.Савельев, Г.А.Кречка Армирующий каркас углерод-углеродного композиционного материала. Патент РФ № 2498962 от 20.11.2013 г.

6. О.А.Воронов, В.И.Костиков, С.А.Лисовский, Е.Н.Яковлев, В.С.Тверской. Способ получения углеродного материала: Патент РФ № 1826468.

7. А.А.Антанович, О.А.Воронов, В.А.Давыдов, Л.С. Кашеварова, С.А.Лисовский, В.С.Тверской, Е.И.Холодилова. . Способ получения углеродного материала. Патент RU 2119469. от 27.09.1998.

8. А.Л. Медведский, Ю.В. Корнев, А.С. Курбатов. Исследование физико-механических свойств 4D углерод-углеродного композиционного материала на макро и микро уровнях при действии высоких температур // Аэрокосмическое двигателестроение. 2010. Вып. 41. Электронный журнал «Труды МАИ». – выпуск 41.

9. Isaac M. Daniel, Orilshai. Engineering mechanics of composite materials // oxford university press . – 2006. – 463 p.

10. Rajneesh Sharma, Puneet Mahajan¹, and Ramesh Kumar Mittal. Image Based Finite Element Analysis of 3D-Orthogonal Carbon-Carbon (C/C) Composite // Proceedings of the World Congress on Engineering 2010 Vol II WCE 2010, June 30 - July 2, 2010, London, U.K.
11. Rajneesh Sharma; Atul Ramesh Bhagat; Puneet Mahajan / Finite element analysis for mechanical characterization of 4D in plane carbon/carbon composite with imperfect microstructure. // Lat. Am. j. solids struct. vol.11 no.2 Rio de Janeiro Mar. 2014.
12. S. A. Kolesnikov, L. V. Kim, V. R. Dudin. Experimental and numerical study of the formation of thermophysical characteristics of carbon composite materials. Part 2. Numerical analysis of the performance of a refractory carbon composite material. // *Novye ognepory (new refractories)*. 2019;(8):13-22.
13. SHI Hong-bin¹, TANG Min, GAO Bo, SU Jun-ming / Effect of graphitization parameters on the residual stress in 4D carbon fiber / carbon composites // *New carbon materials*. - Aug. 2011. - Vol. 26. No. 4 p.p. 288 – 292.
14. R. Palaninathan. Behavior of Carbon-Carbon Composite under Intense Heating // *International Journal of Aerospace Engineering*. – 29 apr. 2010.
15. A. A. Antanovich, and S. A. Kolesnikov, Calculated Estimates of the Level of Strength and Parameters of Thermal Stability for Carbon–Carbon Composites Obtained with the Isostatic Technology of Carbon Matrix Production // *ISSN 1062-8738, Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics*, 2019, Vol. 83, No. 10, pp. 1214–1218.
16. Углеродные волокна (под редакцией С. Симамуры). М.: «Мир», 1987, 304 с.
17. Свойства конструкционных материалов на основе углерода / *Справочник*/ Под ред. В.П. Соседова. – М.: «Металлургия». – 1975 г. 336 с.: илл.
18. Г.М. Гуняев Структура и свойства полимерных волокнистых композитов. – М.: Химия, 1981. – 232 стр.
19. А.А. Антанович, С.А. Колесников Плотность и прочность углеро-углеродных конструкционных материалов при изостатической технологии получения углеродных матриц. Материалы конференции. 60-я Международная научная конференция «Актуальные проблемы прочности». 2018 г. С. 42 – 45.
20. С.П. Тимошенко, С.Войновский-Кригер/ Пластинки и оболочки. М.: «Наука». – 1966. – 635 с.
21. Г.Е. Мостовой, Н.Н. Дергунов, Ю.Н. Работнов, Ю.П. Ануфриев Исследование физико-механических свойств углеродных волокон при повышенных температурах. // *Механика полимеров*. - 1977, № 4. – с. 626 – 630.
22. Г.Е. Мостовой, А.П. Карпов, А.К. Проценко, И.В. Шишков. Экспериментальная оценка сопротивляемости образцов 3d-материала постоянно действующей сжимающей нагрузке при высоких температурах // *Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Серия «Машиностроение»*. – 2018. - №5.
23. С.А. Колесников, В.И. Резанов Одномерно армированные углерод-углеродные композиты. // *Все материалы. Энциклопедический справочник*. – 2011, №3.- с. 18 – 25.
24. А. П. Карпов, Г. Е. Мостовой. Высокотемпературные механические свойства углеродных и композиционных углерод-углеродных материалов // *Перспективные материалы*. №3 – 2015 г., с.13 – 21.
25. С.А. Колесников. Оптимизация структуры углерод-углеродных композиционных материалов с целью повышения окислительной стойкости для эксплуатации в высокотемпературных конструкциях. // *Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология*. – 2016. – т.59, вып.9. – с. 106 -115.

Глава 23 НЕОДНОРОДНОСТЬ СТРУКТУРЫ И СКЛОННОСТЬ К ЗАМЕДЛЕННОМУ ХРУПКОМУ РАЗРУШЕНИЮ ВЫСОКОУГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ

Ливанова Н.О.¹, Тюфтяев А.С.², Филиппов Г.А.¹

1 - ФГУП «ЦНИИчермет им. И.П. Бардина», г. Москва, iqs12@yandex.ru

2 - ОИВТ РАН, г. Москва, astpl@mail.ru

Одним из наиболее эффективных способов повышения уровня служебных свойств и срока эксплуатации высокоуглеродистых сталей является воздействие на металл низкотемпературной плазмой.

Особенно актуально внедрение поверхностного плазменного упрочнения для пар трения в узлах, работающих при значительных нагрузках и скоростях (упрочнение цилиндрических наружных поверхностей из закаливаемых сталей, например, роликов роляганга, валков, осей, колес) [1].

В частности в настоящее время широко применяется технология упрочнения поверхности гребня и бандажей железнодорожных колес низкотемпературной азотистой плазмой, т.к. данный вид упрочнения обеспечивает значительное повышение эксплуатационного ресурса и межремонтных сроков за счет формирования на поверхности слоя со структурой отпущенного мартенсита глубиной более 1 мм. Важно отметить, что в случае плазменного упрочнения сердцевина изделия сохраняет высокий уровень вязкости и пластичности, а сам упрочненный слой за счет достижения плавного градиента переходных структур характеризуется отличным сцеплением с основой и не отслаивается в процессе эксплуатации.

Технология упрочнения с использованием азота в качестве плазмообразующего газа имеет ряд преимуществ [2]:

- температура $\sim 4000^{\circ}\text{C}$ и агрегатное состояние азота в процессе нагрева позволяют модифицировать обрабатываемую поверхность и формировать слой высокопрочного коррозионностойкого азотистого мартенсита;
- отсутствие строгих требований к специальной подготовке поверхности;
- компактное и сравнительно недорогое оборудование;
- отсутствие дорогостоящих расходных материалов;
- экологичность процесса (закалка и самоотпуск происходит без применения охлаждающих сред за счет отвода тепла вглубь массивного изделия);
- обеспечение минимальных поворотов и возможность использования в качестве финишной обработки.

Однако при длительной эксплуатации в полученном на поверхности мартенситном слое возникает опасность развития процесса замедленного хрупкого разрушения (ЗХР). Этот тип разрушения протекает во времени под действием напряжения ниже предела текучести, характеризуется продолжительным инкубационным периодом при невысоком уровне нагрузок, часто превышающем время роста стабильной трещины. Условия зарождения трещины при ЗХР в значительной степени определяются структурным и напряженным состоянием в зоне локального разрушения. Распространение трещины характеризуется малой скоростью и протекает преимущественно по границам зерен. Разрушение является результатом достижения локальных напряжений критического уровня, приводящего к зарождению микротрещин. Основными факторами, обуславливающими образование трещин ЗХР, являются: структурное состояние металла, в особенности, наличие сдвиговых структур, повышенная концентрация диффузионноподвижного водорода и уровень растягивающих напряжений. Решающим фактором в развитии хрупкого разрушения является наличие в структуре стали неоднородных локальных силовых полей и химических неоднородностей, снижающих эффективную поверхностную энергию разрушения и увеличивающих вероятность кинетических процессов при зарождении и распространении хрупкой трещины [3-5].

Проблема развития процессов замедленного хрупкого разрушения потребовала научного обоснования выбора режима воздействия на материалы, который обеспечивал бы высокий ресурс изделий в сложных условиях эксплуатации.

Материалы и методы испытаний.

На примере высокоуглеродистой стали марки «2» по ГОСТ 10791 было проведено исследование влияния структурного состояния плазменноупрочненной высокоуглеродистой стали на основные эксплуатационные характеристики, такие как твердость и износостойкость при учете склонности к ЗХР.

Плазменное модифицирование поверхности проводили с использованием специально модернизированного плазмотрона с расширяющимся каналом выходного электрода и преобразователем потока, обеспечивающим формирование цилиндрической струи плазмы, вытекающей из анода плазмотрона, в плоскую струю на некотором расстоянии от поверхности изделия [2].

Для обеспечения легирования поверхностного слоя при обработке детали в качестве плазмообразующего газа использовали азот.

Для плазменной обработки поверхности были предложены режимы обработки с варьированием мощности дуги и скорости обработки:

- режим 1: $N=25$ кВт, $V=200$ мм/мин, $F=1,6$ г/с;
- режим 2: $N=28$ кВт, $V=300$ мм/мин, $F=1,6$ г/с;
- режим 3: $N=32$ кВт, $V=400$ мм/мин, $F=1,6$ г/с;
- режим 4: $N=35$ кВт, $V=500$ мм/мин, $F=1,6$ г/с,

где N - мощность дуги, V - скорость перемещения плазмотрона; F - расход плазмообразующего газа (азота).

Исследования распределения микроструктуры по глубине плазменноупрочненного слоя осуществляли методом оптической микроскопии на микроскопе Nikon MA200 при увеличениях до 500 крат. Травление проводили в 3% спиртовом растворе азотной кислоты. Микротвердость определяли по ГОСТ 9450 на ПМТ-3 при нагрузке 100 г.

Износостойкость в условиях сухого трения определяли на трибологическом комплексе ТК-1 [4]. В качестве измерительных средств использовали многооборотный индикатор типа 1 МИГ ГОСТ 9696 и инфракрасный датчик перемещений. Контртелом служил диск из сплава ВК-8 диаметром 22 мм и толщиной 2 мм, закрепленный на оси синхронного электродвигателя. Скорость вращения диска - 600 с^{-1} , нагрузка на ось диска - 25 Н.

Износостойкость в условиях абразивного износа определяли на лабораторной установке, схема которой представляет собой видоизмененную классическую схему Бринелля, в отличие от которой обеспечивается относительное постоянство условий изнашивания из-за отсутствия дробления абразивных частиц металлическим роликом.

Для количественной оценки износостойкости использовали интенсивность I_m изнашивания (мг/м), которая определяется по формуле:

$$I_m = \Delta m/L,$$

где L - путь трения ролика при фиксированных давлении на образец и подаче абразива,

Δm - потеря массы (m) образцов в процессе испытаний.

Для моделирования процессов ЗХР плазменноупрочненных поверхностей предварительно определяли параметры сопротивления разрушению стали в соответствии с ГОСТ 14019 при испытании на сосредоточенный изгиб на универсальной испытательной машине «ИНСТРОН» со скоростью движения траверсы 0,2 см/мин. Надрез глубиной 1 мм наносили со стороны, перпендикулярной

поверхности плазменного упрочнения. Определяли разрушающее напряжение σ_p , напряжение общей текучести $\sigma_{от}$, стрелу пластического прогиба $f_{пл}$ и составляющие работы разрушения A_{Σ} – работу зарождения A_z и распространения A_p трещины.

Испытания на замедленное разрушение проводились при изгибе образцов без надреза в 0,1 N растворе серной кислоты. Напряжение составляло 0,8-0,6 σ_p . Насыщение водородом осуществляли катодной поляризацией при плотности тока 1 мА/см². При испытании фиксировали время до зарождения трещины – инкубационный период Δt_i и среднюю скорость распространения стабильной трещины V_p . По результатам испытаний были построены кривые замедленного разрушения при пороговом времени до разрушения 1800 мин.

Фрактографические исследования проводили на электронном сканирующем микроскопе JEOL JSM-6610 LV при увеличениях до 2000 крат.

Результаты экспериментов и их обсуждение.

При металлографических исследованиях упрочненного слоя образцов, обработанных по исследованным режимам, выявлены общие тенденции изменения микроструктуры по глубине слоя (рисунок 1): для всех исследованных режимов в поверхностных слоях присутствует низкоотпущенный мартенсит (600 HV_{0,981}) (рисунок 2), который плавно переходит в промежуточный слой с неоднородной микроструктурой, включающий участки троостомартенсита (430 HV_{0,981}) (рисунок 3), еще ниже наблюдаются промежуточная микроструктура троостосорбита (330 HV_{0,981}) (рисунок 4), а структура основного металла представляет собой сорбит отпуска с расположенными по границам зерен участками феррита (305 HV_{0,981}) (рисунок 5). Однако режимы упрочнения оказали влияние на глубину слоев с различным структурным состоянием. Максимальная глубина упрочненного слоя (1670 мкм) получена после упрочнения по режиму №1. При режиме №2 была достигнута примерно равная глубина слоя отпущенного мартенсита, но общая глубина зоны упрочнения составила 1140 мкм.

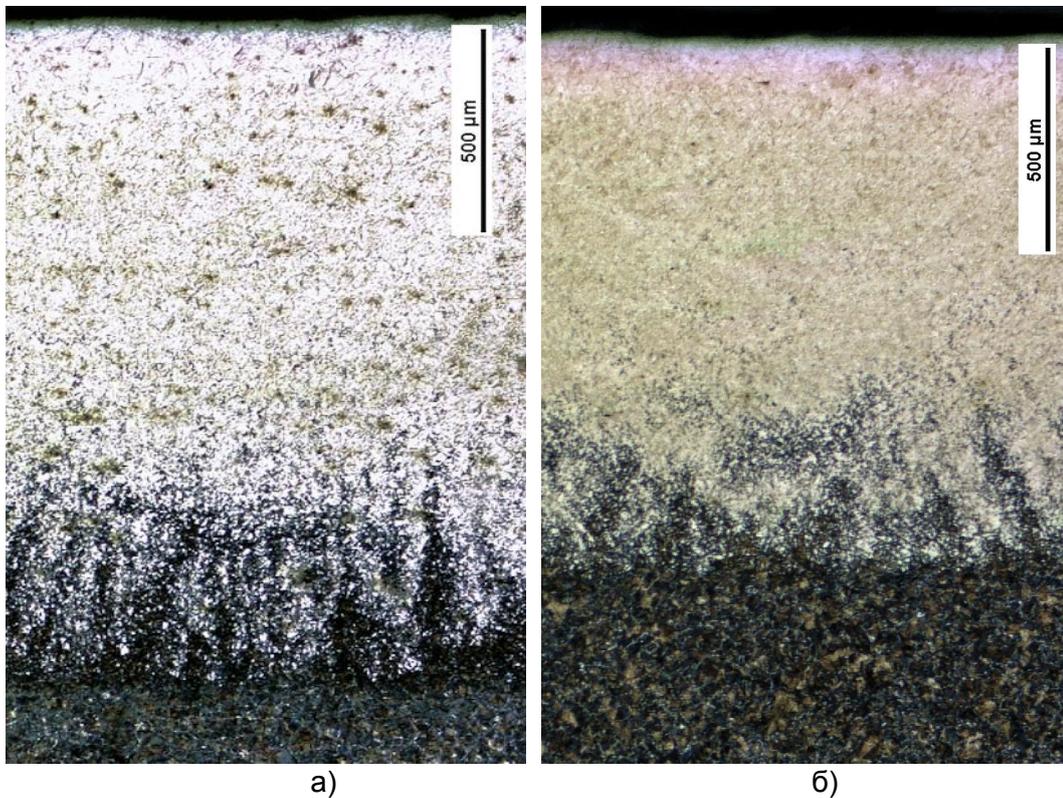


Рисунок 1 – Панорама микроструктуры упрочненного слоя: а – режим №1, б – режим №3, ×50

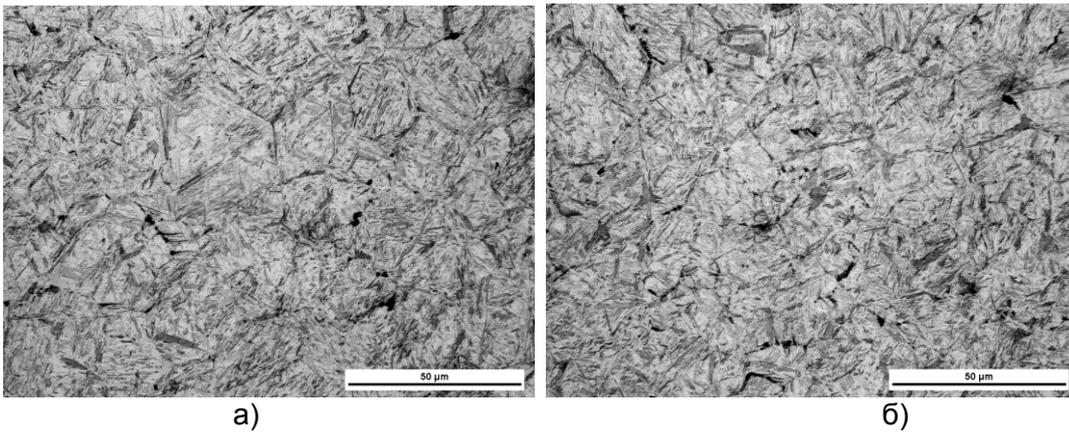


Рисунок 2 – Структура отпущенного мартенсита на глубине ~200 мкм: а – режим №1; б – режим №3, ×500.

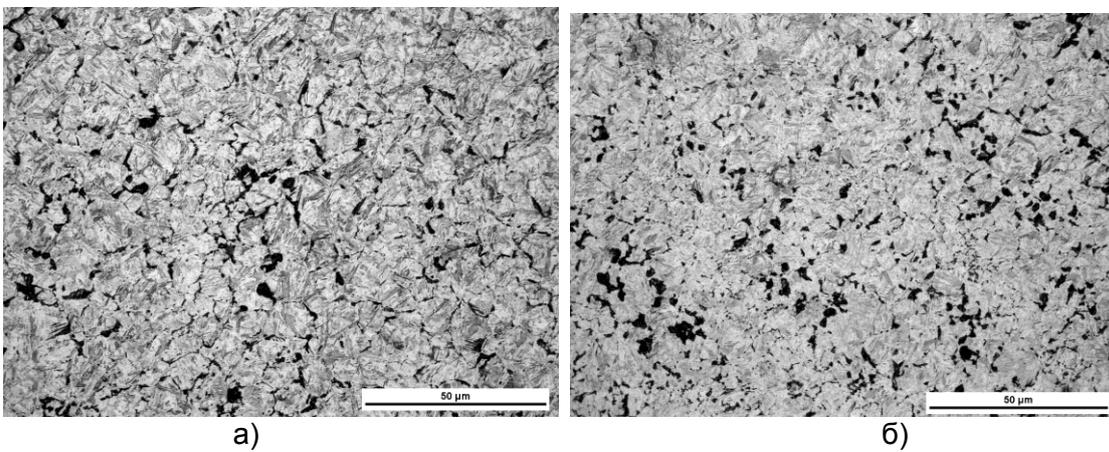


Рисунок 3 – Структура промежуточного слоя с участками троостомартенсита на глубине ~700 мкм: а – режим №1; б – режим №2, ×500.

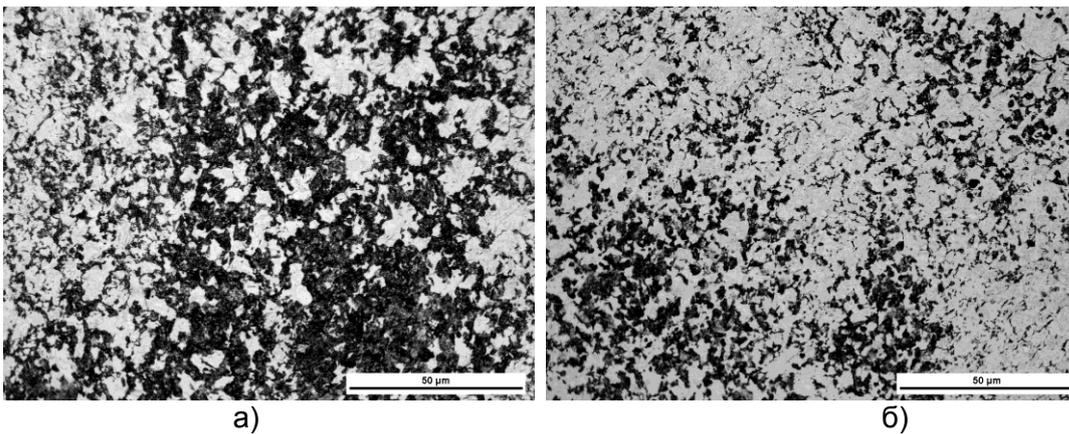


Рисунок 4 – Вид промежуточной структуры троостосорбита: а – на глубине ~1400 мкм, режим №1; б – на глубине ~1050 мкм, режим №2, ×500.

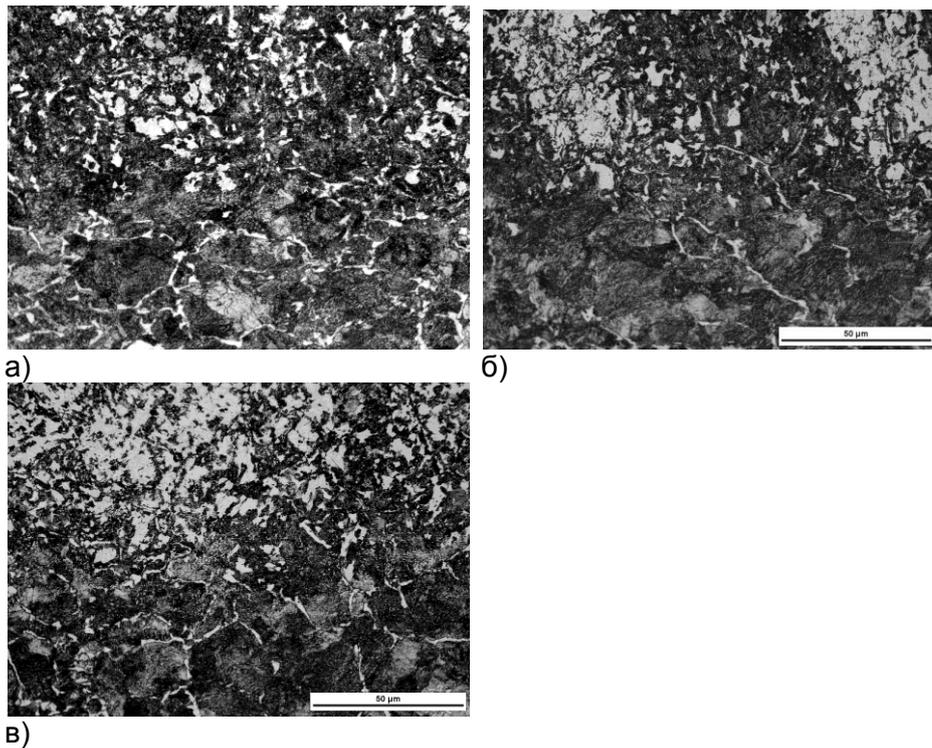
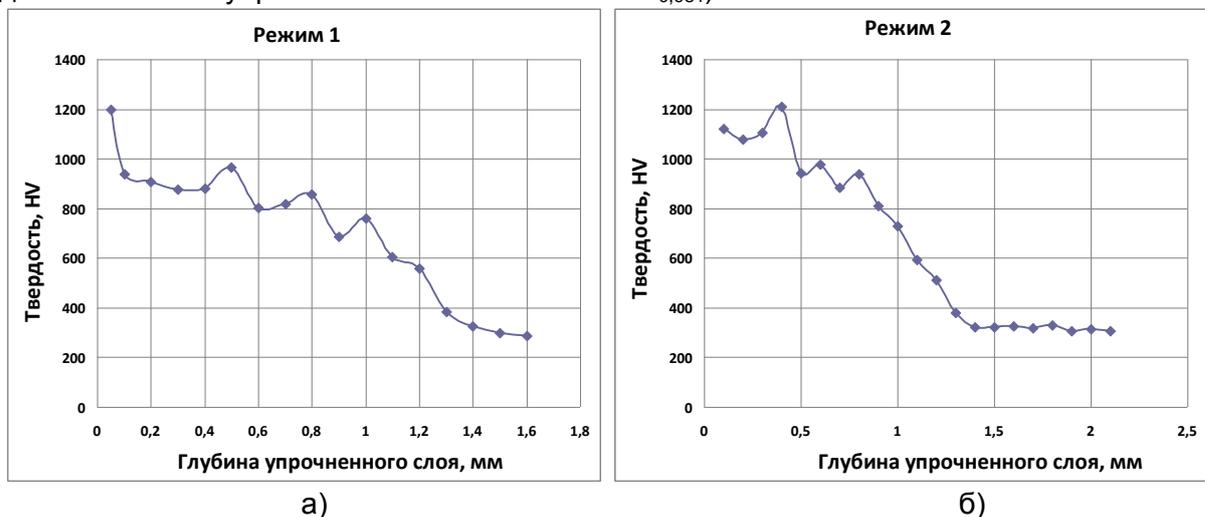


Рисунок 5 – Переход к структуре основного металла: а – на глубине ~1670мкм, режим №1; б – на глубине ~1140 мкм, режим №2; в – на глубине ~1250 мкм, режим №3, ×500.

Для подтверждения наличия градиента микроструктур (рисунок 1) для всех образцов, обработанных по предложенным режимам были проведены измерения микротвердости (рисунок 6).

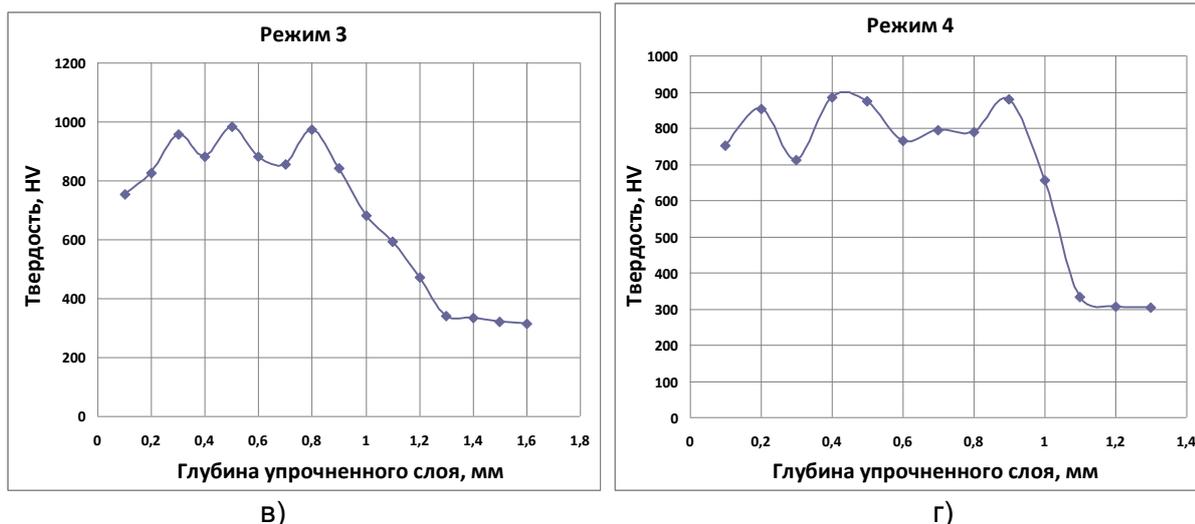
Максимальная микротвердость на глубине 0,05 мм - 1200 HV_{0,981} была получена после упрочнения по режиму №1, этот же режим характеризуется максимальной глубиной упрочненного слоя. Снижение твердости происходит равномерно. Режим №2 практически не уступает ему по уровню микротвердости 1100 HV_{0,981}. Также отмечено снижение твердости уже на глубине 0,4 мм. После плазменного упрочнения по режимам №3 и 4 микротвердость на глубине 0,05 мм существенно ниже и составляет 760 HV_{0,981} и 750 HV_{0,981} соответственно. Однако для этих режимов не наблюдается падения твердости до глубины 0,8-0,9 мм от поверхности.

Показательно, что любой из исследованных режимов обеспечивает повышение твердости более чем в 2 раза при глубине упрочненного слоя от 1 до 1,6 мм (твердость до плазменного упрочнения составляла 305 HV_{0,981}).



а)

б)



в)

г)

Рисунок 6 – Зависимость изменения микротвердости по глубине упрочненного слоя от исследуемых режимов обработки: а - режим 1: N=25 кВт, V=200 мм/мин; б - режим 2: N=28 кВт, V=300 мм/мин; в - режим 3: N=32 кВт, V=400 мм/мин; г - режим 4: N=35 кВт, V=500 мм/мин.

Было проведено исследование изменения износостойкости в условиях сухого трения по глубине упрочненных слоев. Результаты измерения микротвердости коррелируют с результатами испытаний на износостойкость.

Максимальная износостойкость по всей глубине слоя отмечена для режима 1, а минимальная - для режима 4 (рисунок 7).

Таким образом, с точки зрения однородности структуры, высокой твердости и износостойкости в условиях сухого трения наилучшие показатели достигнуты при режиме 1, в котором сочетаются пониженные мощность дуги и скорость обработки. При увеличении скорости и мощности плазменного нагрева износостойкость в условиях сухого трения снижается приближаясь к уровню основы при N=35 кВт и V=500 мм/мин. По сравнению с основным металлом в условиях сухого трения при истирании упрочненного слоя на глубину 500 мкм для режима №1 установлено повышение износостойкости на 40%.

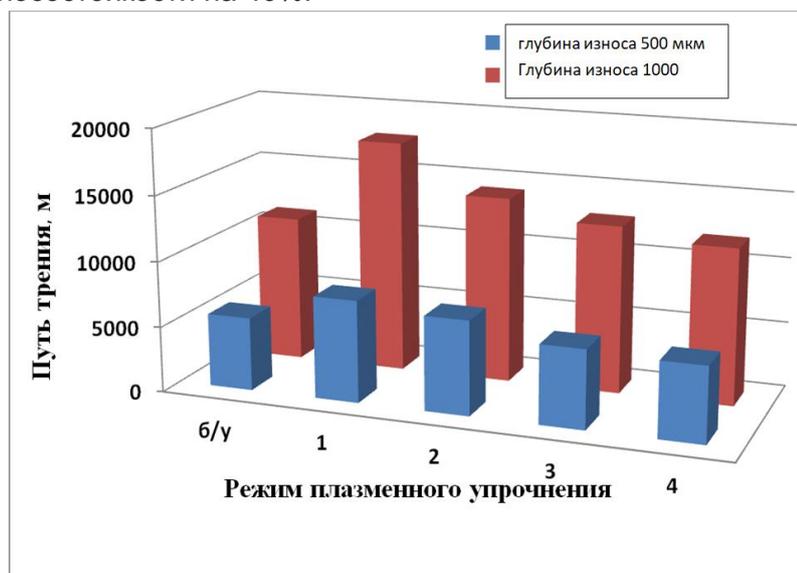


Рисунок 7 – Износостойкость на глубине 500 и 1000 мкм высокоуглеродистой стали без упрочнения азотистой плазмой и с упрочнением про исследуемым режимам.

Абразивный износ является одним из наиболее опасных и интенсивно протекающих видов износа. Интенсивность износа поверхности основного металла на пути трения 95 м составляет $3,15 \times 10^{-4}$ г/м (рисунок 8). Плазменное модифицирование

позволило снизить интенсивность абразивного износа в 1,8-4,5 раза. Так для образцов, обработанных по режимам № 1 и 2 она составляет $1,7-1,4 \times 10^{-4}$ г/м соответственно. Наилучшую износостойкость показали образцы, обработанные по режимам №3 и 4 ($0,7 \times 10^{-4}$ г/м).

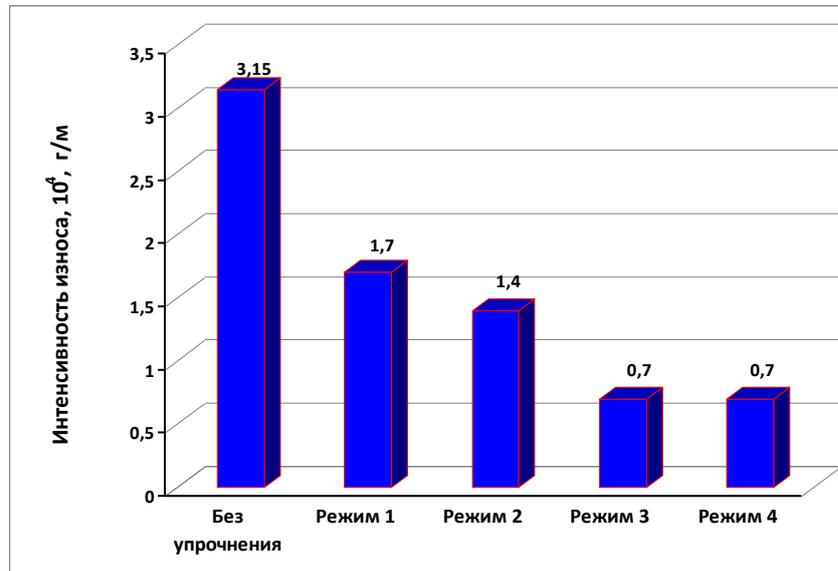


Рисунок 8 – Интенсивность износа высокоуглеродистой стали без упрочнения и при плазменном поддицировании поверхности.

Склонность стали к замедленному хрупкому разрушению (ЗХР) является одной из наиболее чувствительных к изменениям структурного состояния характеристикой. Испытания на склонность к ЗХР при одновременном воздействии напряжений, коррозионной среды и водорода могут имитировать процесс разрушения в реальных условиях эксплуатации.

При испытаниях выделяют три стадии замедленного разрушения. Инкубационный период, время от начала нагружения до появления перегиба на диаграмме разрушения, который соответствует зарождению трещины замедленного разрушения. Стадия стабильного роста трещины до ее критического размера. Увеличение масштаба записи изменения нагрузки на кривой разрушения позволяет проанализировать характер стабильного распространения трещины при замедленном разрушении. Падение нагрузки протекает неравномерно. Резкие спады нагрузки чередуются с ее медленным падением. При этом если в начале стабильного роста трещины интервалы между скачками нагрузки значительны, а сами скачки невелики, то по мере роста трещины величина скачков нагрузки становится больше, а интервалы между ними сокращаются. Наблюдаемый характер кривой разрушения свидетельствует о неравномерном распространении стабильной трещины. Скачки нагрузки обусловлены быстрым продвижением трещины до какого-либо барьера, либо образованием перед основной трещиной трещины меньшего размера. На поверхности разрушения, соответствующей стабильному росту трещины, встречаются микроучастки с сильно развитой пластической деформацией (вязкие участки). Средний размер вязких участков уменьшается по мере продвижения стабильной трещины. Задержки роста трещины могут быть обусловлены либо протеканием локальной пластической деформации в вершине трещины, либо вязким разрушением «перемычек» между основной трещиной и трещиной малого размера, возникающей перед ней. По достижении стабильной трещиной критической длины начинается быстрое ее распространение, «долом». Продолжительность первых двух стадий значительно превосходит продолжительность «долома».

Распространение стабильной трещины при замедленном разрушении происходит скачкообразно. Быстрое продвижение трещины по межзеренному механизму чередуется с ее задержками на микровязких участках.

По мере роста стабильной трещины происходит перераспределение упругой энергии в ее вершине, что приводит к уменьшению тормозящего действия вязких участков.

Величиной, которая характеризует склонность стали к замедленному разрушению, прежде всего, является пороговое напряжение, нагружение ниже которого не вызывает разрушения образца в течение длительного периода времени. Однако определение порогового напряжения длительный и трудоемкий процесс. Поэтому обычно оценивают инкубационный период и среднюю скорость роста стабильной трещины. Средняя скорость роста трещины замедленного разрушения определяется как отношение длины стабильной трещины к длительности второй стадии замедленного разрушения.

В разработанной для плазменноупрочненной высокоуглеродистой стали методике испытания на замедленное разрушение проводили в среде с одновременным насыщением водородом методом катодной поляризации при статическом изгибе при различных напряжениях в долях от предела текучести на машине «Инстрон» на образцах без надреза размером 4×5×55 мм. Скорость нагружения составляла 2 мм/мин. Образцы погружали в ванну с испытательным раствором (0,01 нормальный водный раствор серной кислоты с добавкой стимулятора наводороживания тиомочевины) и подвергали нагружению до разных уровней напряжения ($0,5\sigma_p$ - $0,9\sigma_p$). Насыщение водородом осуществляли катодной поляризацией при плотности тока 1 мА/см².

По результатам испытаний строили кривые замедленного разрушения (рисунок 9) в координатах: приложенное напряжение (или начальный коэффициент интенсивности напряжений) – время до разрушения и определяли следующие характеристики: длительность инкубационного периода образования стабильной трещины Δt_i , критическую длину стабильной трещины l_k скорость ее роста V_p . Оценку склонности стали к ЗХР проводили при равном уровне приложенного напряжения.

Для определения начального уровня нагрузки при испытаниях на ЗХР предварительно определили разрушающее напряжение при испытании на изгиб (таблица 1).

Таблица 1 - Результаты испытаний на склонность к замедленному разрушению.

Режимы упрочнения	σ_p , Н/мм ²	0,8 σ_p , Н/мм ²			0,7 σ_p , Н/мм ²			0,6 σ_p , Н/мм ²		
		σ , Н/мм ²	t , ми н	V_p ,* мм/ми н	σ , Н/мм ²	t , ми н	V_p , мм/ми н	σ , Н/мм ²	t , мин	V_p , мм/ми н
Без упрочнения	2025	1620	70	0,03	1418	900	0,003	1215	Боле е 1800	-
Режим 1	1387	1110	0		971	10		832	60	0,03
Режим 2	1148	918	0		804	130		689	1620	0,001
Режим 3	1092	873	510		764	510	0,004	655	Боле е 1800	
Режим 4	1440	1154	0		1008	15		864	180	0,007

* V_p - средняя скорость роста стабильной трещины ЗХР

Из данных, приведенных в таблице видно, что плазменное упрочнение привело к снижению в 1,5-2 раза прочностных характеристик. Минимальное разрушающее напряжение и работа зарождения трещины получено для образцов, обработанных по режиму №3. Следует отметить, что плазменное упрочнение для всех режимов снижает суммарную работу разрушения до ~4,6-6 Дж/см², тогда как для неупрочненного металла она составляет ~70 Дж/см² (таблица 2).

Таблица 2 - Параметры сопротивления разрушению в исходном состоянии и после упрочнения

Режим плазменного упрочнения поверхности	A _з	A _р	A _Σ ,
	Дж/см ²		
Без упрочнения	50,5	19,3	69,8
Режим №1: V=200 мм/мин, N=25 кВт	0,51	4,07	4,58
Режим №2: V=300 мм/мин, N=28 кВт	0	5,30	5,30
Режим №3: V=400 мм/мин, N=32 кВт	0	5,87	5,87
Режим №4: V=500 мм/мин, N=35 кВт	1,21	4,97	6,18

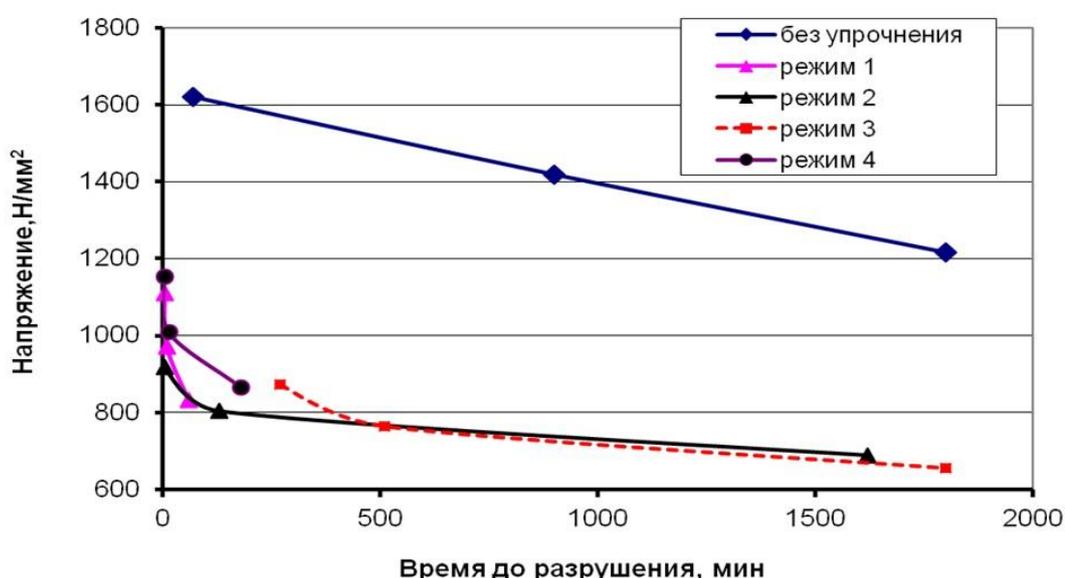


Рисунок 9 - Кривые замедленного разрушения высокоуглеродистой стали, плазменноупрочненной по исследуемым режимам (режим 1: N=25 кВт, V=200 мм/мин; режим 2: N=28 кВт, V=300 мм/мин; режим 3: N=32 кВт, V=400 мм/мин; режим 4: N=35 кВт, V=500 мм/мин)

Из анализа кривых замедленного разрушения видно, что плазменное упрочнение, в результате которого на поверхности формируется слой низкоотпущенного мартенсита, значительно снижает сопротивление ЗХР по сравнению с неупрочненными образцами с перлитной структурой. Так при приложенном напряжении $0,7\sigma_p$ время до разрушения образцов без упрочнения составило 900 мин., а плазменноупрочненных - 10-510 мин. Наилучшее сопротивление замедленному разрушению показали образцы, обработанные по режимам №2 (при $0,6\sigma_p$ время до разрушения 1620 мин) и №3 (время до разрушения превысило пороговый уровень 1800 мин). При этом следует учитывать, что абсолютный уровень напряжения для образца, обработанного по режиму №2, существенно выше, также образец, обработанный по этому режиму, характеризуется минимальной скоростью роста стабильной трещины ЗХР. Наименьшая стойкость к ЗХР была получена при режиме №1, с максимальной твердостью и глубиной упрочнения. Образец, обработанный по режиму №4, с низкой прочностью, твердостью и износостойкостью также показал неудовлетворительное сопротивление ЗХР.

Для выявления причин различной склонности к ЗХР образцов, упрочненных по выбранным режимам, было проведено сравнительное фрактографическое исследование.

В условиях статического изгиба образцов без упрочнения с перлитно-ферритной структурой в области зарождения трещины (рисунок 10, а) на глубине до 1,3 мм разрушение происходит по вязкому механизму с четкой границей перехода к зоне распространения трещины с хрупким транскристаллическим характером разрушения (рисунок 10, б). В процессе испытаний на ЗХР при воздействии напряжения ($0,7\sigma_p$), коррозионной среды и водорода произошло принципиальное изменение характера разрушения. В области зарождения трещины, в непосредственной близости к поверхности на глубине 200-300 мкм, характер разрушения смешанный с преобладанием хрупкого транскристаллического излома и незначительной долей вязкого. Предположительно, именно на эту глубину во время инкубационного периода проник водород и оказал охрупчивающее действие. Средний размер хрупких фасеток в этой области составляет примерно 80 мкм.

На глубине до 400-450 мкм от поверхности расположен промежуточный участок излома с преобладанием вязкого характера разрушения - переход от области зарождения трещины к области распространения стабильной трещины ЗХР. Зона стабильного роста трещины ЗХР распространяется на глубину примерно 2,1 мм. В этой области разрушение происходит преимущественно по хрупкому транскристаллическому механизму. В изломе вскрылись блистеры размером в среднем 100-150 мкм – пузыри, образованные избыточным давлением водорода при его молязации на дефектах кристаллического строения (неметаллических включениях). Кроме блистеров присутствуют многочисленные вторичные трещины, характерные для водородного охрупчивания. Размер хрупких фасеток значительно мельче, чем в зоне зарождения трещины, и составляет примерно 30-40 мкм. Также в изломе отмечены микроучастки вязкого разрушения.

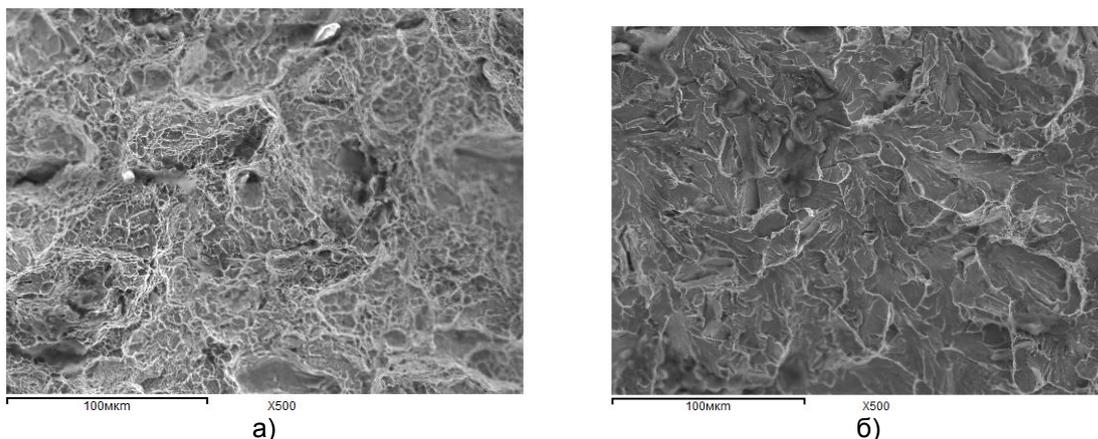


Рисунок 10 – Вид микрорельефа поверхности разрушения высокоуглеродистой стали без модифицирования низкотемпературной плазмой: а - область зарождения трещины; б – область распространения трещины.

В случае образцов, упрочненных по исследуемым режимам, обнаружено изменение механизма разрушения.

Можно отметить более грубое строение мартенсита в образце упрочненном по режиму №1 по сравнению с режимом №2 (рисунок 11). Для режима №2 при статическом изгибе в области зарождения трещины разрушение происходило по межзеренному механизму. В изломе присутствовали множественные включения неметаллической фазы сферической формы размером 5-10 мкм. Глубина зоны роста стабильной трещины ЗХР при напряжении ($0,6\sigma_p$) составляет 1,73 мм и выходит за пределы области плазменного упрочнения. Также как и для режима №1 разрушение в области стабильной трещины ЗХР для режима №2 происходит по межзеренному механизму. Особенностью разрушения данного образца является микрорельеф на границах зерен (рисунок 12). Разрушение в области с дисперсной структурой сорбита отпуска на глубине примерно 1,6 мм от поверхности также происходит по межзеренному механизму с размером зерен порядка 5 мкм. Для столь дисперсной структуры межзеренное разрушение не характерно.

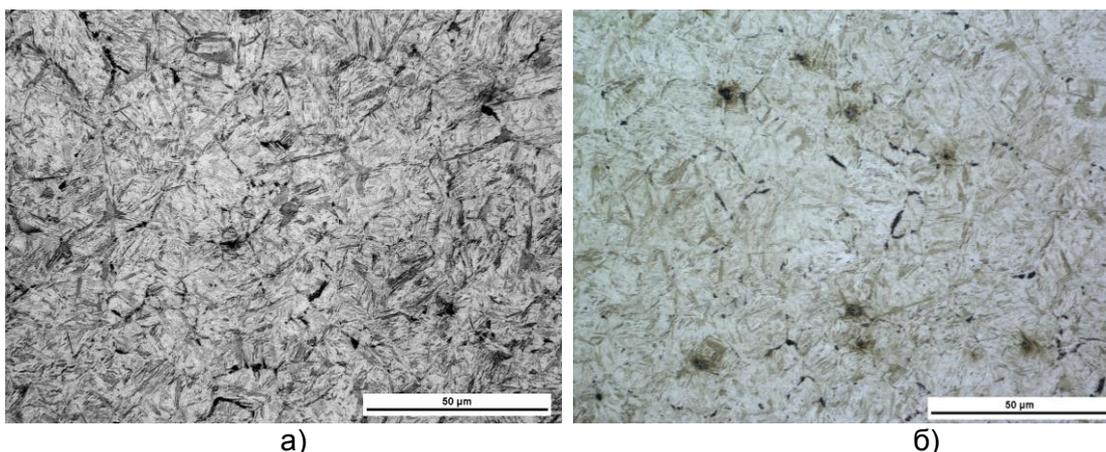


Рисунок 11 – Строение мартенсита в плазменноупрочненном слое: а – для режима №1 (N=25 кВт, V=200 мм/мин); б – для режима №2 (N=28 кВт, V=300 мм/мин).

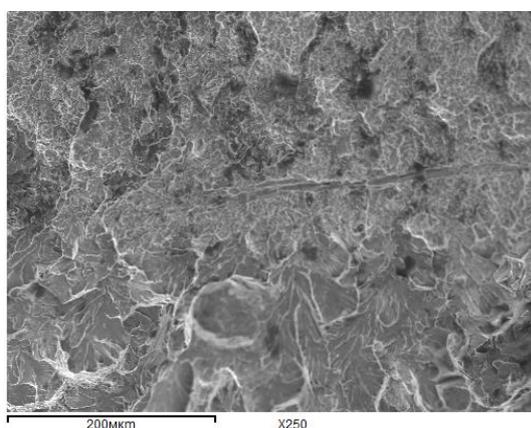


Рисунок 12 – Микрорельеф на границах зерен для режима упрочнения №2.

Образец, обработанный по режиму №3 характеризуется не только более грубым строением мартенсита, чем образец №2, но и большим размером бывшего аустенитного зерна (примерно 45 мкм). При статическом изгибе в зоне зарождения трещин разрушение происходило по межзеренному механизму (рисунок 13). Глубина зоны роста стабильной трещины ЗХР при напряжении ($0,7\sigma_p$) составляет 1,43 мм. На глубине примерно до 1 мм характер разрушения при испытании на ЗХР не поменялся по сравнению с испытаниями на статический изгиб – разрушение по межзеренному механизму. Однако разрушение на глубине 1-1,4 мм в области слоя с переходной структурой происходило по смешанному механизму – в изломе преобладает хрупкий скол с фрагментами межзеренного разрушения. Долом в области перлитной структур происходит по хрупкому транскристаллическому механизму.

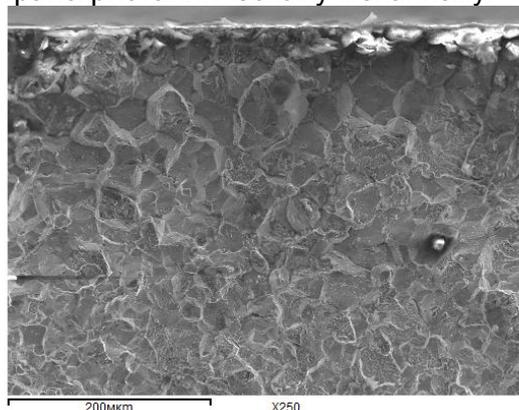


Рисунок 13 – Фрактографические исследования излома в области плазменного упрочнения по режиму №3.

При статическом изгибе образца, обработанного по режиму №4, разрушение в зоне зарождения трещины происходило по хрупкому механизму, примерно для половины излома характерно межзеренное разрушение (рисунок 14). Можно отметить выраженную разнотернистость - при достаточно мелком зерне ~15 мкм встречаются зерна размером более 60 мкм. Границы зерен вблизи поверхности имеют следы оплавления. Глубина зоны роста стабильной трещины ЗХР при напряжении ($0,6\sigma_p$) составляет 1,57 мм. Разрушение по всей глубине стабильной трещины ЗХР происходит по межзеренному механизму с микрорельефом по границам зерен.

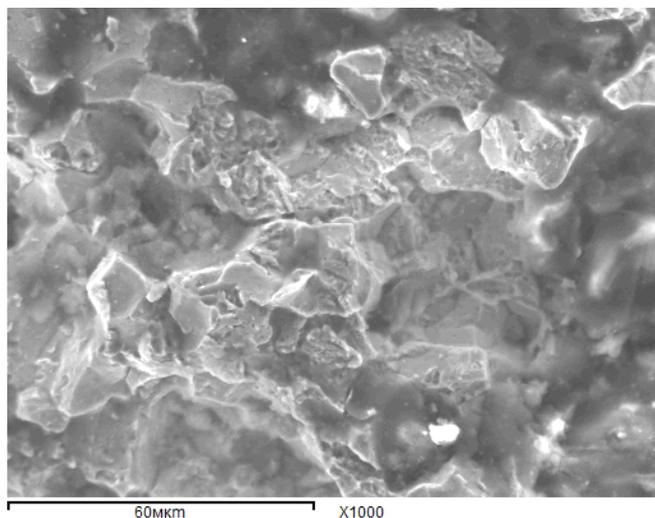


Рисунок 14 – Фрактографические исследования излома в области плазменного упрочнения по режиму №4.

На основании проведенных исследований можно сделать вывод, что низкий уровень сопротивления ЗХР образцов, обработанных по режиму №1, обусловлен грубым строением мартенсита и низкой температурой его самоотпуска, о чем свидетельствует максимальный уровень твердости. Режим №2 с более дисперсным строением мартенсита и более низкой твердостью показал удовлетворительную стойкость к ЗХР. Структуру образцов, упрочненных по режиму №3, отличает крупный размер бывшего аустенитного зерна и грубое строение мартенсита. Этот режим показал наименьшую склонность к ЗХР, однако это обусловлено изначальным низким уровнем трещиностойкости и разрушающего напряжения. Наиболее вероятной причиной пониженной стойкости к ЗХР образцов, упрочненных по режиму №4, является частичное оплавление границ зерен и разнотернистости.

В большинстве случаев распространение стабильной трещины при замедленном разрушении происходит скачкообразно. Быстрое продвижение трещины по межзеренному механизму чередуется с ее задержками на микровязких участках. Однако проведенными исследованиями установлены особенности замедленного разрушения в плазменноупрочненных слоях высокоуглеродистой стали.

Так поверхностный слой низкоотпущенного мартенсита разрушается исключительно по межзеренному механизму, даже если в условиях статического изгиба разрушение происходило преимущественно по хрупкому транскристаллическому механизму.

Переходный слой со структурой отпущенного мартенсита, троостомартенсита и сорбита в условиях статического изгиба разрушается по механизму хрупкого скола. В процессе ЗХР в присутствии водорода разрушение преимущественно происходит по межзеренному механизму несмотря на очень мелкое зерно ~5 мкм.

Неупрочненный металл с перлитно-ферритной структурой в условиях статического изгиба в области зарождения трещины разрушается по вязкому чашечному механизму, а в области распространения трещины – по хрупкому транскристаллическому механизму. В процессе ЗХР в присутствии водорода в области зарождения трещины разрушение происходит по хрупкому транскристаллическому

механизму, но появляются фрагменты межзеренного разрушения. Также присутствуют блистиры и множественные вторичные трещины, характерные для водородного охрупчивания.

В таблице 3 приведено изменение эксплуатационных свойств высокоуглеродистой стали после плазменного упрочнения по различным режимам по отношению к исходному состоянию.

Таблица 3 – Изменение свойств после плазменного упрочнения по отношению к исходному состоянию.

Режим	Изменение свойств, %			
	снижение стойкости к ЗХР $\sigma=0,7\sigma_p$	повышение HV	повышение износостойкости в условиях абразивного трения	повышение износостойкости в условиях сухого трения
Режим №1: V=200 мм/мин, N=25 кВт	99	293	85	41
Режим №2: V=300 мм/мин, N=28 кВт	86	261	125	27
Режим №3: V=400 мм/мин, N=32 кВт	43	149	350	13
Режим №4: V=500 мм/мин, N=35 кВт	98	146	350	6

Режим №1 с минимальной мощностью и скоростью перемещения плазмотрона обеспечивает максимальное повышение твердости, износостойкости в условиях сухого трения, но показал минимальную стойкость к ЗХР. Режим №4 с максимальной мощностью и скоростью перемещения плазмотрона также не обеспечивает повышение износостойкости в условиях сухого трения, при достаточно низком уровне упрочнения показал очень низкую стойкость к ЗХР.

Наилучшее сочетание свойств обеспечивает упрочнение по режимам №2 и №3 со средним уровнем мощности и скорости обработки. Но режим №2 обеспечивает более высокий уровень упрочнения и износостойкости в условиях сухого трения.

Заключение.

В результате проведенных исследований установлены закономерности изменения механизма разрушения различных структур плазменноупрочненного слоя высокоуглеродистой стали при ЗХР в присутствии водорода:

- поверхностный слой со структурой низкоотпущенного мартенсита разрушается исключительно по межзеренному механизму, даже если в условиях статического изгиба разрушение происходило преимущественно по хрупкому транскристаллическому механизму;

- переходный слой со структурой отпущенного мартенсита, троостомартенсита и сорбита в условиях статического изгиба разрушается по механизму хрупкого скола, а при ЗХР разрушение преимущественно происходит по межзеренному механизму несмотря на очень мелкое зерно ~5 мкм;

- неупрочненный металл с перлитно-ферритной структурой в условиях статического изгиба в области зарождения трещины разрушается по вязкому чашечному механизму, в области распространения трещины – по хрупкому транскристаллическому механизму. В процессе ЗХР разрушение происходит по хрупкому транскристаллическому механизму с фрагментами межзеренного. В изломе присутствуют блистиры и множественные вторичные трещины, характерные для водородного охрупчивания.

Определены технологические параметры плазменного упрочнения высокоуглеродистой стали (V=300 мм/мин, N=28 кВт, F=1,6 г/с), позволяющие получить оптимальное сочетание сопротивления ЗХР, высокой микротвердости на глубине 0,05 мм - 1100 HV, повышенной относительно исходного состояния в 1,8 раза абразивной

износостойкости и на 27% износостойкости в условиях сухого трения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Исакаев Э.Х., Ильичев М.В., Тюфтяев А.С., Филиппов Г.А. Особенности структурообразования и формирования свойств при плазменной обработке углеродистой стали.- Материаловедение, 2003, № 2, С. 52-55.
2. Тюфтяев А.С. Технология плазменного упрочнения колесных пар.- Проблемы черной металлургии и материаловедения. 2013. №1. -с.70-78.
3. Саррак В. И., Филиппов Г.А. О природе явления задержанного разрушения закаленной стали. - Металловедение и термическая обработка металлов. 1976, №12, С. 36-41.
4. А.С.Тюфтяев, В.Б. Мордынский, Е.А. Желобцов. Оценка износостойкости высокоуглеродистых сталей условиях сухого трения и абразивного изнашивания - Сталь, 2015, №10, С.55-60.
5. Мишин В.М., Филиппов Г.А.Физика замедленного разрушения сталей: Монография. – Минеральные Воды, «Минераловодская типография», 2013. – 455 с.

Глава 24 МЕССБАУЭРОВСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ В ИССЛЕДОВАНИЯХ МЕХАНОСИНТЕЗИРОВАННЫХ ФЕРРИТОВ И СОДЕРЖАЩИХ ИХ КОМПОЗИТОВ

Киселева Т.Ю.¹, Григорьева Т.Ф.², Уянга Е.³

¹Московский государственный Университет им. М.В.Ломоносова,
Физический факультет, г. Москва, Россия,

²Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, г. Новосибирск, Россия

³Институт физики и технологии Монгольской АН, г. Улаан-Баатор, Монголия

Введение

Ферриты, как самостоятельный материал, так и в качестве компонентов композиционных материалов, являются одними из самых привлекательных и интересных смешанных оксидов железа в связи с их многочисленными функциональными свойствами и большим спектром областей использования, в том числе в новейших технологиях [1-4]. Такие материалы находят применение в металлургической, химической, электронной, авиационной промышленности, в последние годы возросла их актуальность в сферах биотехнологий, экологии и медицины, системах жизнеобеспечения.

Основные методы синтеза ферритов к настоящему времени хорошо разработаны. Однако их совершенствование продолжается, как и поиск новых факторов, влияющих на однородность фазового состава, совершенство структуры, гранулометрическую однородность, воспроизводимость характеристик, снижение экономических затрат. Активно ведется поиск новых составов, выявление влияния эффектов замещения на характер обменного взаимодействия, эффекты ковалентности, магнитную спиновую структуру, магнитоэлектрические и магнетокалорические эффекты, а также другие структурно-морфологические и физические параметры, которые обуславливают необходимый набор функциональных характеристик.

Одним из эффективных способов модифицирования структуры частиц и получения ферритовых композитов как в качестве прекурсоров для последующего компактирования или нанесения покрытий, так и в качестве самостоятельного материала, является механохимический синтез, реализуемый при обработке материалов в режимах интенсивного механического воздействия в высокоэнергетических планетарных шаровых мельницах [5-11], который дает возможность получать порошковые составы в промышленном масштабе. Механообработка в высокоэнергетических планетарных шаровых мельницах позволяет сформировать композиты с большой контактной поверхностью между компонентами, высокой концентрацией дефектов на межфазных границах и в приграничных областях, а формирование композитных частиц нанометрических размеров существенно ускоряет диффузионные процессы при последующем отжиге, позволяя снизить его температуру и длительность, проводить его в одну стадию [12, 13].

Существующие модельные представления о механизмах механохимического сплавления в металлических системах (диффузионные [14-16], кинетическая [10, 17, 18], деформационного перемешивания [19-21], интерфейсная [22-24], зернограничная модель [25], модель спонтанного сплавообразования [26-28], модели контактного плавления с закалочными режимами [29] и механохимически активированных высокоэкзотермических реакций по типу самораспространяющихся [30-32] в целом описывают формирование локально-неоднородных механохимически синтезированных систем, в которых велика роль промежуточных и метастабильных состояний, формирующихся в зонах локального контакта взаимодействующих частиц, на межзеренных границах и в интерфейсных разнородных областях [10].

Синтез методами механохимии сложных оксидов, к которым относят и ферриты, имеет свои особенности [33]. Как правило он осуществляется либо в смесях оксидов разных металлов, либо в смесях оксидов с металлами, либо в многокомпонентных

оксидных смесях. Механизмы механического сплавления в оксидных системах принципиально отличаются от таковых, характерных для металлических систем, и являются недиффузионными механизмами основного массопереноса при сверхбыстром течении механосинтеза. Механохимические процессы в оксидных смесях происходят через *динамические* состояния, представляющие собой атомарную смесь реагентов и пустот на контакте частиц оксидов разных металлов, которые могут обладать разной твердостью. При взаимодействии частиц оксидов с их поверхности идет механоэмиссия электронов и атомов, что может приводить к *восстановлению оксидов*. После прекращения активации происходит релаксация динамического состояния в условиях закалки и снятия напряжений, при этом возможно образование метастабильных фазовых состояний. Их состав, как правило, дефицитен по более твердому реагенту и может содержать высокую концентрацию дефектов. Продолжение активации с участием уже продуктов механосинтеза постепенно подводит составпродукта к составу смеси. Вторичные процессы, которые происходят на этом этапе, описывают уже с представлениями о деформационном перемешивании с диффузией. В этих процессах диффузионный массоперенос возможен при релаксации динамического состояния благодаря малым расстояниям и сверхвысокой концентрации дефектов. Ко вторичным актам относят также процессы коалесценции, которые похожи на кристаллизацию.

Несмотря на специфические особенности метода, связанные с формированием дефектных метастабильных состояний, механохимический способ получения ферритов имеет ряд преимуществ. *Во-первых*, он удешевляет процесс получения и уменьшает времена, необходимые для получения гомогенного продукта при последующем отжиге. Традиционно сложные оксиды получают твердофазными реакциями между оксидами, карбонатами, нитратами при высоких температурах (выше 1000 °С), проводя отжиг в течение длительного времени, иногда в несколько стадий, для получения однофазного продукта, что приводит к удорожанию продукта. *Во-вторых*, многие применения требуют метастабильных состояний, малых размеров частиц, высоких концентраций дефектов, нестехиометрических составов, что может быть достигнуто только механохимически, в то время как традиционный высокотемпературный синтез приводит к большому количеству зерен и равновесных фаз. Механосинтез дает возможность получить довольно стабильную дефектную структуру, которую невозможно получить другими способами. Вакансии, межузельные атомы, дислокации, являющиеся центрами развития фазовых превращений, возникновение разорванных связей, инициирующих различные реакции, в том числе цепные процессы, создание химически активных свежесформированных поверхностей – это наиболее известные примеры, иллюстрирующие роль структурных дефектов в механической активации твердых реагентов. *В-третьих*, баланс между коалесценцией и фрагментацией, достигнутый во время механоактивации, приводит к достаточно стабильному среднему размеру частиц. В результате синтеза путем механического измельчения возможно получить зерна с размерами в диапазоне ~ 5–30 нм, обладающие при этом сильно дефектной структурой граничной области.

С кинетической точки зрения, степень превращения твердофазных реакций, индуцированных механохимически, может изменяться двумя путями: либо, постепенно увеличиваясь в процессе активации, достигать максимума с последующим уменьшением по мере достижения равновесного состояния, либо мгновенно взрывоподобно возрасти в результате механически активируемых экзотермических реакций, называемых самораспространяющимися.

Механохимический синтез ферритов со структурой шпинели интересен ввиду сильной корреляции между магнитными и диэлектрическими свойствами, структурным порядком и его нарушением в результате формирования различных видов дефектов. Идеальная структура шпинели образована кубической плотноупакованной решеткой кислородных атомов, в которой $1/8$ тетраэдрических и половина октаэдрических пустот заняты катионами металлов. Физические свойства шпинелей определяются химическим составом, катионным распределением по подрешеткам, дефектностью и, конечно, размерными эффектами. Ферриты-шпинели кристаллизуются, образуя

структуру со свободными параметрами [34]. Известные типы шпинельных структур подразделяются на нормальный тип, в котором тетраэдрические и октаэдрические положения заняты двухвалентными и трехвалентными катионами соответственно, и инверсный тип, когда двухвалентные ионы и половина трехвалентных занимают октаэдрические положения, в то время как другая половина трехвалентных катионов располагается в тетраэдрических положениях. В основном инверсные шпинели обладают наиболее важными с практической точки зрения магнитными свойствами. В последнее время промежуточный тип распределения катионов в шпинельных структурах, так называемый смешанный тип, интересен в связи с возникшим рядом новых перспективных применений, в которых варьирование типа и распределения катионов по подрешеткам позволяет влиять на обменные взаимодействия и, вследствие этого, на свойства феррита. На распределение ионов по подрешеткам влияют разные факторы, среди которых размер катиона, минимальная электростатическая энергия решетки, определяемая кулоновской энергией притяжения и отталкивания анионов и катионов, определенная симметрия химических связей, приводящая к энергетически выгодному распределению заряда ионов во внутрикристаллическом поле. Механохимический способ получения ферритов позволяет формировать дефектные структуры, в которых образование катионных или анионных дефектов создает условия появления носителей зарядов и возможность варьировать магнитные и диэлектрические свойства [35].

Одним из наиболее распространенных способов получения ферритовых составов является интенсивная механоактивация смесей оксида железа гематита $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и оксидов металлов разной валентности MeO ($\text{Me}=\text{Ni}, \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Cu}$). В работах [9, 36-40] было показано, что процесс взаимодействия в таких смесях начинается активацией и измельчением реагентов, при этом, в зависимости от используемой атмосферы, взаимной концентрации в смесях, валентности металлов в оксидах, формируется дефектная структура оксидов $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Fe_3O_4 , $\text{Fe}_{1-x}\text{O}_\Delta$, MeO_Δ . Затем происходит механический контакт на дефектных поверхностях частиц, с ускорением диффузии атомов, разрывом связей при измельчении, потерей кислорода или наоборот его захватом из окружающей атмосферы. В зависимости от стехиометрии смеси, типа активатора и энергетики измельчения, возможно достигнуть образования феррита с размерами зерен вплоть до нанометрических. При этом, как правило, частицы имеют неправильную форму и могут иметь структуру «ядро-оболочка». Такая структурная морфология позволяет формировать магнитные частицы, в которых в зависимости от состава и размера оболочки возможно изменение магнитных характеристик частиц в результате спинового разупорядочения на поверхности и эффектов наведенного ферромагнетизма. Так для составов медного и магниевого феррита были получены эффекты уменьшения и увеличения намагниченности насыщения по сравнению с объемным состоянием в результате такого взаимодействия.

Не все оксидные системы при механоактивации полностью взаимодействуют с образованием структуры феррита. Так в смесях $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и CaO , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и CuO не достигают более 23% превращения в фазу феррита [13]. Результатом взаимодействия является композитная смесь сложных оксидов. При синтезе оксидов ZnFe_2O_4 , MnFe_2O_4 наблюдали частичное восстановление $\text{Fe}(3+)$ до $\text{Fe}(2+)$ с образованием фазы типа вюститита $(\text{Fe}, \text{Zn})\text{O}$ на глубину прохождения реакции синтеза. Восстановление $\text{Cu}(2+)$ до $\text{Cu}(+)$ являлось причиной, почему попытки механохимически получить CuFe_2O_4 оказались неудачными.

Недостатком механохимического метода считают невозможность получения однородного по фазовому составу материала с узким распределением частиц по размерам, который можно синтезировать методами коллоидной химии. Образование метастабильных и дефектных состояний, промежуточных и смешанных фаз может служить как задачей синтеза, так и промежуточным звеном. Формирование однородного фазового состава и наиболее гомогенного распределения по размерам обеспечивается чередованием стадий активации и температурной обработки. Отжиг механосинтезированных частиц при невысоких температурах ~ 400 °C приводит к

релаксации активированной структуры материала до равновесной и доводит магнитные характеристики до типичных для объемного состояния феррита, сохраняя при этом малый размер частиц. Температурная обработка при более высоких температурах >1000 °С приводит к увеличению размеров зерна фазы феррита и достижению стехиометрического распределения катионов по подрешеткам [4].

Мессбаэровская спектроскопия в исследованиях механосинтезированных оксидных систем

Существующие к настоящему времени экспериментальные и расчетные методы, которые позволяют исследовать структуру и свойства материалов на атомно-молекулярном уровне, испытывают определенные затруднения при изучении наноразмерных систем, особенно при наличии многокомпонентности, полидисперсности и других эффектов, характерных для композитных материалов. Исследование структурных превращений, происходящих, как в процессе диспергирования металлов (и/или их смесей), так и при дальнейшем синтезе из них нанокомпозитных функциональных материалов и структур, классическими методами зачастую малоэффективно в результате того, что их разрешающая способность становится сравнимой с размерами частиц, локальных и интерфейсных областей исследуемых материалов. На эффекты ослабления интенсивности, размытия и уширения линий, например, в рентгеновской дифракции накладывается многофазность, наличие промежуточных состояний, нестехиометрических фаз, дефектность и другие эффекты, обусловленные особенностями синтеза. Однако, общепризнанным является то, что физико-химические свойства материала обуславливаются определенностью не только в химическом составе, но и в структуре материала, к которой добавляются эффекты размерности.

В связи с этим, в структурных исследованиях особую роль приобретают методы, позволяющие получать информацию о топологическом и композиционном ближних порядках, которые во многом определяются магнитными и электронными свойствами получаемых наноструктурных систем. С развитием современных мощных центров исследования вещества с использованием синхротронных источников решается ряд задач на простых системах. Однако, многофазность, многокомпонентность и низкоразмерность композитных структур в большинстве случаев становится сложной и трудноразрешимой многофакторной задачей, для которой еще только развиваются методы аналитической математической обработки. При исследовании таких систем возникает необходимость в локальных высокоразрешающих методах. В этой связи экспериментальные возможности по изучению локальной структуры и локальных состояний кристаллических, аморфных и нанокристаллических материалов, содержащих железо, методом мессбаэровской гамма-резонансной спектроскопии, представляются весьма эффективными [41-43]. Чувствительность метода к малейшим изменениям в ближайшем окружении резонансного изотопа (Fe^{57}), с высоким разрешением относительных измерений энергии (для изотопа Fe^{57} она составляет $\sim 10^{-13}$), позволяет обнаруживать изменения энергии γ -квантов, вызванные взаимодействием ядра с электрическими и магнитными полями, создаваемыми в кристаллах электронами и окружающими ионами. Эти взаимодействия приводят к сверхтонким расщеплениям энергетических уровней ядра, которые проявляются в параметрах мессбаэровских спектров. Локальный характер получаемой из мессбаэровских спектров информации при эффективном сочетании ее с данными о кооперативных явлениях позволяют в совокупности проводить исследования, которые невозможно провести другими методами в отдельности.

Мессбаэровская спектроскопия на ядрах ^{57}Fe основана на анализе сверхтонких взаимодействий, возникающих в результате резонансного поглощения γ -квантов ядрами железа в структуре исследуемого образца. Она позволяет обнаруживать изменения энергии γ -квантов, вызванные взаимодействиями с электрическими и магнитными полями, создаваемыми окружающими резонансные атомы электронами и окружающими ионами

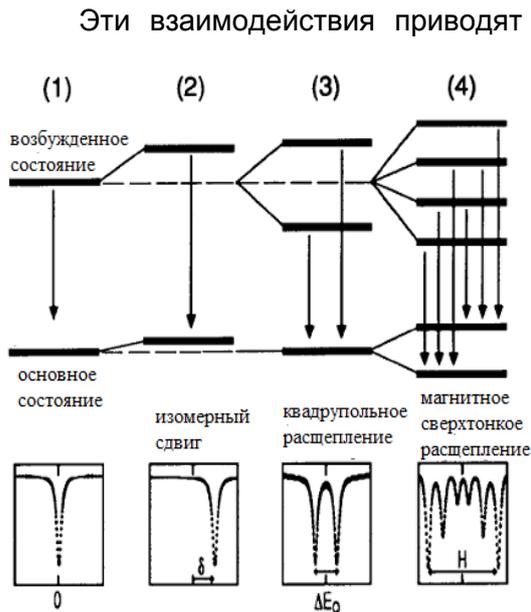


Рисунок 1 – Сверхтонкие взаимодействия на ядрах ⁵⁷Fe: расщепления ядерных уровней, соответствующий мессбауэровский спектр и параметр спектра

Эти взаимодействия приводят к сверхтонким расщеплениям уровней ядра, которые проявляются в регистрируемых мессбауэровских спектрах. Основные параметры мессбауэровского спектра (рис. 1) описывают тип сверхтонких взаимодействий в исследуемом материале (электрическое монопольное, магнитное дипольное и электрическое квадрупольное взаимодействия, их комбинация). При этом, возможно как коррелированное их изменение, обусловленное определенными физическими причинами, так и не коррелированное при разных физических причинах.

Сдвиг мессбауэровской линии (δ)(изомерный или химический) линейно связан с зарядовой плотностью электронов в области расположения ядра. При этом электронная плотность на ядре непосредственно связана с электронной конфигурацией атома и электронной структурой системы, в том числе с характером химической связи атомов. Сдвиг линии определяется, в основном, ближайшим атомным окружением. Этот

параметр чувствителен, в первую очередь, к топологической и композиционной локальной неоднородностям, позволяет идентифицировать валентное состояние атомов и определять число неэквивалентных позиций мессбауэровских ядер в решетке, определять особенности электронной конфигурации атомов, изучать взаимосвязь «эффектов ковалентности» с особенностями кристаллической и магнитной структуры, получать информацию о фазовом составе исследуемого вещества и извлекать сведения о динамике решетки (при низких температурах).

Квадрупольное расщепление (ΔE_Q)компонент сверхтонкой структуры спектра возникает при нахождении ядра в неоднородном электрическом поле, снимающем частично вырождение ядерного уровня по магнитному квантовому числу. В общем случае градиент электрического поля в области расположения ядра создается локализованными зарядами ионных остовов окружающих атомов, поляризованными электронами проводимости и валентными электронами мессбауэровского атома. Этот параметр дает полезную информацию как о симметрии ближайшего окружения мессбауэровских ядер (атомов), так и об электронной конфигурации и валентности атомов, отражая особенности как электронной, так и кристаллической структуры вещества.

В магнитоупорядоченных системах самым чувствительным к структуре параметром мессбауэровского спектра является *сверхтонкое эффективное магнитное поле* $H_{эфф}$. Его возникновение определяется как самим атомом, так и его окружением. Величина $H_{эфф}$ формируется полями, обусловленными контактным взаимодействием Ферми локализованных на атоме s-электронов с ядром, полями, создаваемыми орбитальным моментом и спином электронной оболочки данного атома, вкладом от диполь-дипольного взаимодействия ядра с окружающими атомами, вкладом от контактного взаимодействия электронов проводимости с ядром, а также макроскопическими лоренцевским и размагничивающим полями. Таким образом этот параметр особенно чувствителен к композиционной и физической (магнитной) структуре. В исследованиях однофазных ферритовых систем данные о величине и направлении поля $H_{эфф}$ используются для изучения механизма обменных взаимодействий, исследования магнитных и структурных превращений, анализа отдельных вкладов в эффективное магнитное поле, изучения характера химических

связей, магнитной структуры, определения количества магнитных подрешеток, эффектов угловых спиновых конфигураций и переориентации, релаксационных размерных явлений, изучения текстуры, оценки влияния легирующих элементов в многокомпонентных составах.

К важным параметрам спектра относятся вероятность эффекта f и площадь спектра S . Вероятность эффекта и площадь спектра, связаны с количеством квантов, соответствующих мессбауэровскому переходу в регистрируемом потоке излучения, с колебательным спектром решетки и характеристическими его параметрами, и используется для получения информации по количественному и качественному фазовому анализу, динамике решетки, распределению катионов по неэквивалентным позициям и пр.

Ширина компонент спектра отражает особенности кристаллической и магнитной структуры. Отличие ширины линии от лоренцевской формы профиля может содержать в себе информацию о таких факторах, как неоднородность состава и отклонения от стехиометрии, нарушение структурного и магнитного упорядочения, роль различных этапов технологии приготовления

Вследствие высокой чувствительности к магнитным флуктуациям мессбауэровская спектроскопия эффективна для выявления размерных эффектов малых частиц, связанных с проявлением ими суперпарамагнитного поведения. Размерные эффекты малых частиц приводят к усложнению анализа спектра вследствие его релаксационного характера [44], обусловленного тепловыми колебаниями магнитного момента, приводящего к коллапсу магнитного сверхтонкого взаимодействия и уширению линий поглощения при температурах вплоть до очень низких <80 К. В этом случае применяют измерения мессбауэровских спектров при низких температурах вплоть до 4 К. Разделение парциальных спектров подрешеток в случае смешанных структур ферритов при наличии распределения неэквивалентных положений, разных окислительных состояний железа и усложнения обменных взаимодействий приводит к необходимости съемки спектров во внешних магнитных полях. В этом случае, если измерения проводить также при низких температурах, направление внешнего магнитного поля вследствие его векторной суммы с направлениями магнитных полей на ядрах в подрешетках дает возможность разделить эти вклады и размерные эффекты.

Мессбауэровский спектр нанокристаллического консолидированного состояния имеет свои особенности. В спектре даже однофазного нанокристаллического вещества появляются дополнительные компоненты, уширение линий. С первых работ [45, 46], исследования нанокристаллического железа, полученного методом конденсации в инертном газе и компактированием, обнаружение анизотропии ширины линии магнитного сверхтонкого расщепления, вызванное появлением дополнительной компоненты и объясненное авторами изменением расстояния между атомами на поверхности частиц, а увеличение изомерного сдвига - уменьшением электронной плотности в этой области, получило свое развитие в ряде фундаментальных работ, в частности по исследованию нанокристаллических частиц железа, полученных интенсивной механической активацией. Методами электронной микроскопии высокого разрешения с подтверждением данными магнитных исследований было показано существование отличного от зерна частицы окружения атомов железа. Эти работы привели к признанию концепции интерпретации мессбауэровских спектров наноструктурных материалов, в которой в спектре материалов с размером зерен (частиц) меньше 15 нм выделяют компоненты зерна и «зернограничной» области. Появляющиеся в мессбауэровском спектре дополнительные парциальные спектры (зернограничной области) соответствуют позициям атомов железа на поверхности частицы.

Наши исследования различных механосинтезированных систем и композитов на их основе при разработке технологий синтеза функциональных и конструкционных материалов с применением мессбауэровской спектроскопии при использовании соединений железа в качестве составляющих структурных единиц [4, 47-55] показали, что использование ядер атомов железа в качестве локальных зондов для выявления

информации о структуре, магнитном состоянии, химической связи в модельных системах, позволяет распространить полученные результаты на составы, не содержащие железо, в технологических цепочках синтеза материалов.

Особенности кристаллической и магнитной структуры ферритов как объектов мессбауэровского эксперимента обобщены в работах [34, 56]. В кристаллическом состоянии магнитные свойства ферритов обусловлены количеством и свойствами магнитных подрешеток. Магнитные свойства подрешеток определяются эффективными моментами ионов, составляющих подрешетку, которые связаны с величиной локального поля на ядрах ионов железа в подрешетке. Ионы железа с разным ближайшим катионным окружением магнитно-неэквивалентны и характеризуются различными значениями локального магнитного поля. Количество таких неэквивалентных положений ионов железа зависит от распределения катионов, входящих в состав феррита по узлам решетки. Поэтому сверхтонкая структура спектров, отражающая как структурные, так и магнитные характеристики, оказывается весьма чувствительной к небольшим изменениям состава, и особенно к катионному распределению. А изучение сверхтонкой структуры спектров дает возможность получить сведения о магнитной микроструктуре феррита, влиянии числа и силы обменных связей на значение локального магнитного поля на ядрах ионов железа, о магнитных превращениях в системе при изменении концентрации диамагнитных ионов [57-58].

К настоящему времени установлено, что для большинства феррошпинелей значения локальных магнитных полей и изомерных сдвигов для ионов, расположенных в тетраэдрическом кислородном окружении, оказываются меньшими по сравнению с соответствующими параметрами для ионов, занимающих октаэдрические узлы. Эти различия в значительной мере обусловлены различием характера химической связи в кристаллографически неэквивалентных узлах решетки. В ферритах большое значение имеют эффекты ковалентности - искажение электронных оболочек и перенос электронного заряда с перераспределением зарядовой и спиновой плотности в комплексе ион металла - окружающие его анионы. А возможности мессбауэровской спектроскопии для исследования этих эффектов обусловлены использованием совокупности параметров спектра: количества парциальных компонент, их интенсивности, величин локальных полей $H_{эфф}$ в местах различного типа, изомерного сдвига и квадрупольных расщеплений компонент, ширины линий. Важными в исследовании технологических цепочек синтеза являются зависимости этих параметров от условий синтеза, температур измерений, внешних полей. Все это хорошо работает в однофазных крупнокристаллических материалах.

При получении ферритовых составов методом механохимии, помимо обозначенных характерных структурных и магнитных особенностей добавляются структурные особенности, привносимые методом получения. Механосинтезированные порошковые материалы относятся к локально неоднородным системам. Как правило, это композитные частицы, для которых неэквивалентные позиций мессбауэровских ядер могут быть обусловлены не только самой сформированной фазой феррита, но и набором локальных дефектных состояний, неравновесных и промежуточных состояний на межфазных и межзеренных границах, поверхностях частиц, присутствием локально сформированных примесных фаз, также содержащих ионы железа. Все это приводит в мессбауэровских спектрах к дополнительному массиву сверхтонких параметров,

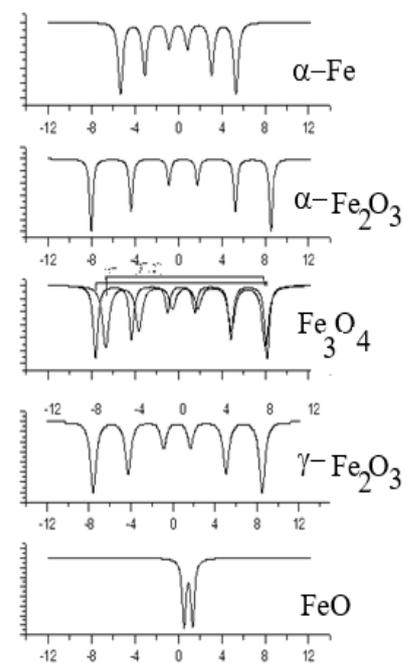


Рисунок 2 - Мессбауэровские спектры основных оксидов железа

отражающемуся в наличии парциальных спектров. распределения эффективных магнитных полей на ядрах ^{57}Fe , изомерных сдвигов, квадрупольных смещений, ширины линии. Обработка такого массива данных стала возможной в результате развития современных мощных программных комплексов анализа, обработки и интерпретации экспериментальных мессбауэровских данных. Тем не менее, расшифровка сверхтонкой структуры таких спектров проводится обязательно в рамках физической модели механохимических взаимодействий между участвующими в процессе синтеза реагентами при использовании априорной первичной информации о составе и структуре образца. Систематический анализ результатов мессбауэровских исследований железосодержащих композитов возможен исключительно в рамках комплексного подхода, с согласованным использованием возможностей различных дополняющих методов (таких как рентгеновская дифракция, электронная микроскопия, оптическая и молекулярная спектроскопия, магнитные методы). Разработанные современные инструментальные возможности для использования принципов классической мессбауэровской спектроскопии, реализованной в различных геометриях, от традиционного варианта резонансного поглощения и рассеяния, до измерений вторичных процессов, а также температурные измерения *insitu*, позволяют с высокой достоверностью устанавливать корреляции между составом, структурой, размером и свойствами функциональных составляющих материала, повысить эффективность проведения синтеза, скорректировать методологию и направление прохождения реакций, может служить основой прогнозирования.

Для многокомпонентных железосодержащих наноструктурных композитных материалов сосуществование в образце фаз оксидов железа, разного размера и упорядоченности, интерфейсных областей и промежуточных состояний приводит к довольно сложному виду мессбауэровского спектра с набором парциальных компонент. Модельная расшифровка такого спектра может быть выполнена с учетом известных параметров спектров оксидов железа, которые довольно хорошо изучены методом гамма-резонансной спектроскопии [59]. Сверхтонкие параметры спектров известных модификаций оксидов железа определены с хорошей точностью, а влияние размерных эффектов, эффектов замещения, дефектности, аморфизации, отражающихся на профиле мессбауэровского спектра, может быть выявлено температурными и полевыми зависимостями по изменению сверхтонких параметров и анализу корреляций между ними.

В исследованиях технологических аспектов механохимических реакций мессбауэровская спектроскопия в основном применяется для количественного и качественного фазового анализа, выявления окислительного и спинового состояния железа, количества дефектов и их влияния на магнитную структуру, выявления размерных эффектов и межфазных и межзеренных состояний.

Применение мессбауэровской спектроскопии в исследовании механохимической активации оксида железа $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ с металлами и оксидами

i. Система $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Fe}$

В наших работах с использованием мессбауэровской спектроскопии исследованы механохимические реакции в смесях $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ с металлами и интерметаллическими соединениями [50,52], в которых было необходимо осуществить не только измельчение и активацию оксида для последующего взаимодействия, но и проведение механически активируемых химических реакций и регулирование их скоростей для формирования порошкового прекурсора с целью последующей термической обработки прессованием и спеканием.

Важно отметить, что все реакции осуществлялись в одном и том же активаторе АГО-2 и одинаковых режимах, что позволяло сравнивать особенности структурных превращений. В зависимости от длительности механического воздействия активация гематита происходит через ряд последовательных состояний $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow$ неупорядоченная граница $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3|\text{Fe}_3\text{O}_{4.5} \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_{4.5} \rightarrow \text{Fe}_{1.5}\text{O}$. На рис.3 приведен пример спектра гематита до и после его кратковременной механоактивации. Результатом механоактивации является уменьшение размера зерна основной

кристаллической фазы гематита в 4 раза, что видно на СЭМ изображениях частиц, с формированием неупорядоченных состояний по типу дефектной фазы $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Это сопровождается появлением на спектрах парциальных компонент с параметрами $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Разбавление $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ порошком Fe позволяет при том же времени активации ускорить измельчение частиц гематита и скорость его разупорядочения.

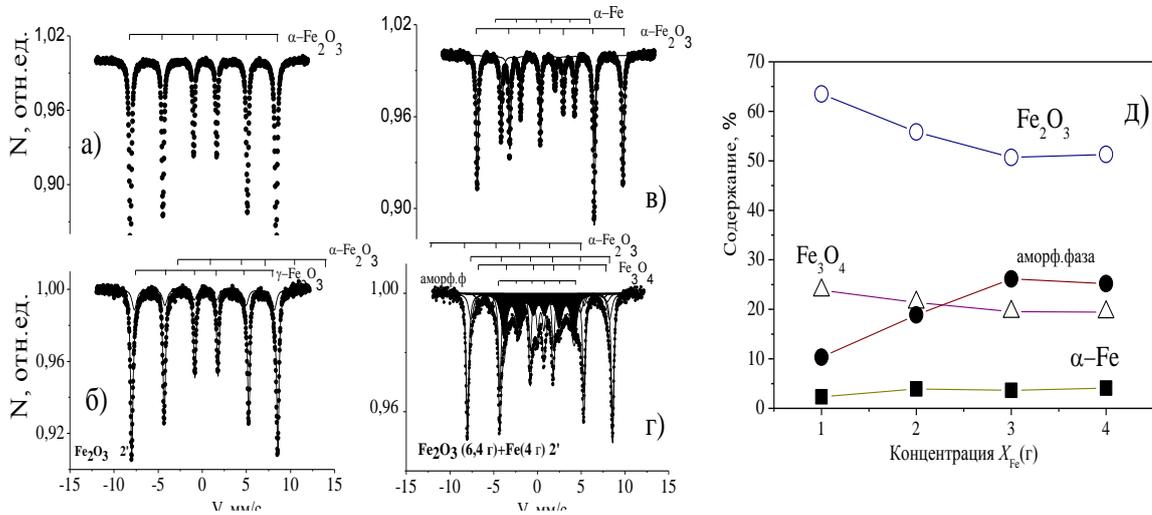


Рисунок 3—Мессбауэровские спектры частиц $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ до (а) и после измельчения в течение 2 минут (б), смеси $\text{Fe}_2\text{O}_3+4\text{Fe}$ до (в) и после совместного измельчения в течение 2 минут (г), фазовый состав смесей после измельчения для разных концентраций железа (д).

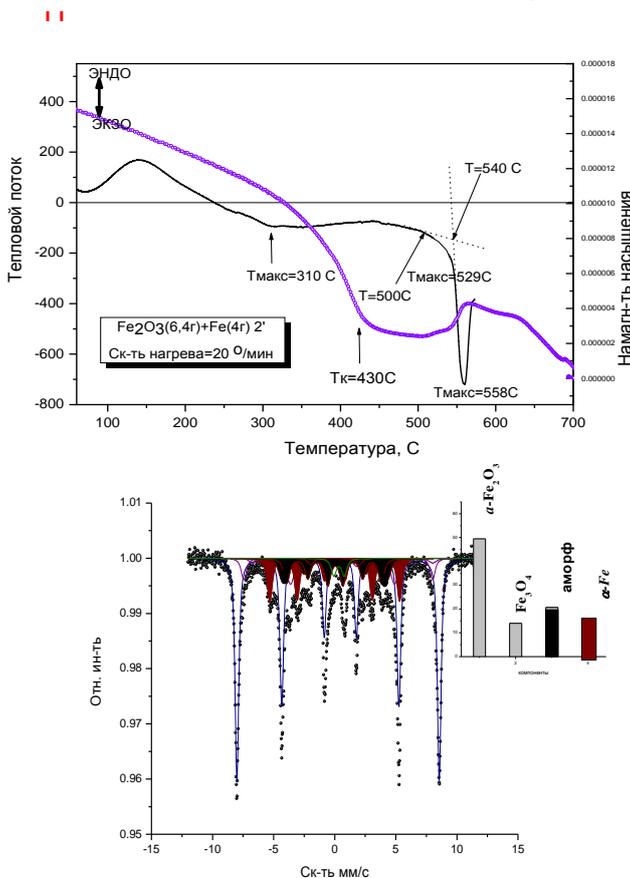


Рисунок 4 – Кривые дифференциальной сканирующей калориметрии (1), термомангнитного анализа (2) (а) процесса и Мессбауэровский спектр МА смеси $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3+4\text{Fe}$ после отжига до 500 С (б)

При сравнении мессбауэровского спектра исходной смеси гематита и железа (Рис.3, в) до механоактивации с характерными парциальными секстетамии гематита и железа в количественном содержании согласно заложенной массовой доли в смеси и спектра-результата механоактивации смеси (рис.3, г) видно, что в спектре помимо уменьшения интенсивности компоненты гематита, возрастания компоненты маггемита/магнетита, и чистого железа, появляется компонента (окрашена черным цветом), параметры которой соответствуют характерным параметрам неупорядоченной (аморфной) фазы на основе железа (по типу $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3|\text{Fe}_3\text{O}_4$). Этот парциальный спектр имеет магнитнорасщепленный профиль с наличием распределения сверхтонких полей на ядрах ^{57}Fe ,

коррелирующего с соответствующим изменением изомерного сдвига. Такой спектр имеют, например,

быстрозакаленные расплавы (металлические стекла) на основе железа. Такой вид спектра имеют также неупорядоченные области межфазных границ-интерфейсов в консолидированных ферромагнитных нанокристаллических материалах на основе железа. В данном случае такое метастабильное неупорядоченное состояние возникает на поверхности частиц железа, а также в зернограничных областях - местах контакта частиц железа и гематита, и представляет собой неупорядоченный раствор кислорода в железе – то динамическое метастабильное состояние, которое на следующем этапе будет трансформироваться в следующую фазу.

Такое состояние наблюдалось на поверхности частиц железа при механоактивации в сложных многокомпонентных смесях оксида железа в присутствии порошка железа в качестве компоненты (Рис. 5)[53]. На спектрах на фоне компонент, соответствующих парциальным спектрам фазового состава после взаимодействия, парциальный спектр эффекта аморфизации поверхности железа выделен черным цветом

Приведенный на рис.4 (д) график зависимости содержания образовавшихся фаз от концентрации железа в смеси ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3+\text{Fe}$) показывает, что процент аморфизации (или концентрации неупорядоченного динамического состояния) коррелирует с уменьшением содержания чистого гематита и железа. При нагреве такого композита происходит кристаллизация этого аморфного состояния, согласно температурной кривой ДСК (рис.4, а) и увеличение намагненности (экзотермический пик при 540°C и максимум в намагненности в этой же области температур), и возрастание количества фазы чистого железа (рис.3,д). На Мессбауэровском спектре количество парциальной компоненты аморфного состояния уменьшается (рис.4, б).

Подробный анализ методом мессбауэровской спектроскопии структурных состояний, формирующихся в системах $x\text{Fe}-\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ при разном содержании (x) Fe и при различных режимах механической активации, позволил выявить эффекты аморфизации поверхности частиц железа с образованием локальных областей по типу неупорядоченных твердых растворов кислорода в железе. Механоактивация железа и $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, приводящая к разрушению структуры оксида и выходу из него кислорода, сопровождалась формированием неупорядоченных состояний на поверхности как частиц оксида, так и частиц железа. В многокомпонентных составах этот фактор оказался решающим для возможности регулирования скоростями механохимического взаимодействия, например в высококалорийных реакциях

ii. Феррит-содержащие композитные системы при механоактивации составов $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Zr}$, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}$, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Mg}$

Механоактивация

высокоэнергетических составов ($x\text{Fe}_2\text{O}_3+y\text{Me}\rightarrow y\text{Me}_2\text{O}_3+x\text{Fe}(\text{Me})+\Delta H^\ddagger$) представляет отдельное направление в области формирования композитных материалов. Эти составы являются как самостоятельными композитными смесями, так и прекурсорами

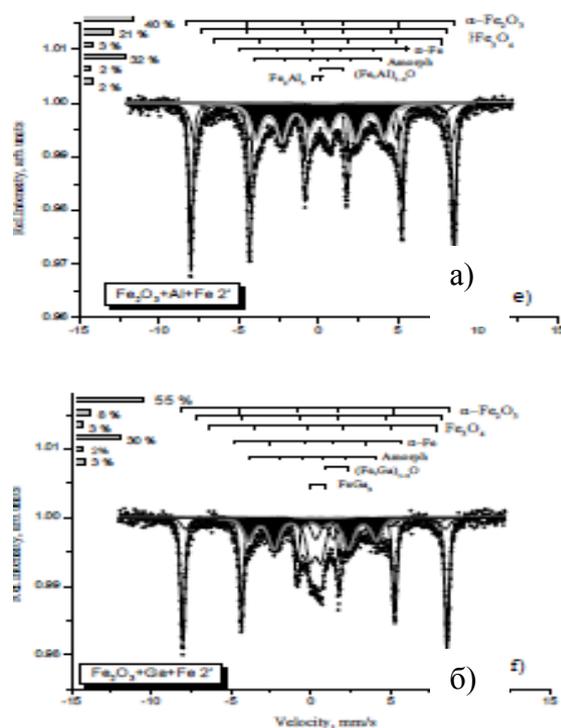


Рисунок 5 – Мессбауэровские спектры и их модельная расшифровка для композитов, полученных в результате механоактивации многокомпонентных смесей $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Al-Fe}$ (а) и $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Ga+Fe}$ (б)

для формирования материалов функционального назначения. Целью механической активации в данных системах является либо получение мелкозернистых (нанокристаллических) продуктов, либо получение сверхактивного состава. В зависимости от активности металла-восстановителя в смеси, реакции механохимического взаимодействия в таких высокоэнергетичных системах происходят с разной скоростью вплоть до взрывного механизма. Активирование гематита в смесях с металлами – известный метод реализации термитных реакций восстановления.

Железо в ряду металлов-восстановителей относится к наименее активному для восстановления гематита металлу. Самыми активными в этом процессе являются алюминий, цирконий, магний, позволяющие проводить реакцию взаимодействия фактически во взрывном режиме с большим выделением тепла. Регулирование скоростями таких механически активируемых химических реакций, возможно как изменением состава реакционной смеси – взаимной концентрацией реагентов, так и разбавлением смесей менее активными металлами, например железом. Кроме того, длительность активации определяет степень прохождения реакции и гомогенность конечного продукта. Различные энергии смешения компонентов реагирующей смеси, энергетические параметры образования фаз, механические свойства компонент, подвергаемых механической активации приводят к формированию слоистых многофазных композитов с большим количеством интерфейсных областей смешанного состава и разной толщины. Накопление дефектов в этих областях приводят к ускорению диффузионных процессов и прохождению химических реакций.

Методом мессбауэровской спектроскопии, чувствительной к локальному окружению атомов железа и любым изменением структурного и магнитного порядка, размерным эффектам, возможно проследить эволюцию фазовых превращений на локальном уровне и оценить их вклад в механизмы формирования структуры в результате механически индуцируемого взаимодействия в смесях, используя входящие в их состав ядра ^{57}Fe . В ряде многокомпонентных систем нами установлено, что аморфизация частиц железа при использовании его в качестве разбавителя высокоэнергетичных реакций взаимодействия в смеси гематита с металлами на ранних стадиях механоактивации, является фактором, влияющим на скорость диспергирования и взаимодействия.

Наибольший тепловой эффект наблюдается при совместной механоактивации оксида железа и алюминием, в ходе которой образуются как моно алюминид железа, так и оксид алюминия: $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{Al} \rightarrow 2\text{Fe} + \text{Al}_2\text{O}_3$ ($\Delta_r H^\circ \sim -850 \text{ кДж/моль}$). Механохимический синтез в этой системе [4] возможен через ряд промежуточных состояний и фаз, содержащих железо. Механоактивация является неравновесным процессом, а взаимодействие и фазообразование происходит локально в контактных областях. Возможные реакции и соединения, которые следует ожидать в смеси на разных периодах взаимодействия определяются следующими формулами: $3\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow 2\text{Fe}_3\text{O}_4 + (1/2)\text{O}_2$; $\text{Fe}_3\text{O}_4 + (2/3)\text{Al} \rightarrow 3\text{FeO} + (1/3)\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{FeO} + \text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{FeAl}_2\text{O}_4$; $\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{Al} \rightarrow \text{Fe} + (1/2)\text{FeAl}_2\text{O}_4$, $2\text{FeO} + \text{Al} \rightarrow (3/2)\text{Fe} + (1/2)\text{FeAl}_2\text{O}_4$, $(1/2)\text{FeAl}_2\text{O}_4 + (1/3)\text{Al} \rightarrow (1/2)\text{Fe} + (2/3)\text{Al}_2\text{O}_3$; $3\text{Fe}_2\text{O}_3 + 8\text{Al} \rightarrow 2\text{Fe}_3\text{Al} + 3\text{Al}_2\text{O}_3$. В каждой из этих реакций образуются соединения, содержащие железо, что дает провести идентификацию и количественную оценку образующихся структурных состояний и выявить их особенности по парциальной компоненте в мессбауэровском спектре.

Феррит алюминия со структурой шпинели FeAl_2O_4 (херцинит) образующийся при реакции восстановленного оксида алюминия и вюстита является промежуточным продуктом реакции. Отмечается, что в реакциях механосинтеза он далек от стехиометрии $\text{Fe}_{1+x}\text{Al}_{2-x}\text{O}_4$, а продолжение активации может приводить к разным конечным состояниям: формированию алюминидов железа и модификаций оксида алюминия. Для формирования хорошо закристаллизованной структуры херцинита необходим высокотемпературный отжиг при 1200°C [63]. Механохимическое взаимодействие компонентов в стехиометрической смеси $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{Al}$, рассчитанной на полное восстановление оксида железа, а также в смесях с двух- и трехкратным превышением содержания алюминия над стехиометрическим приведено

на рис.6 на мессбауэровских спектрах, на которых хорошо видна зависимость фазового состава и от концентрации смеси и от периода механоактивации.

Мессбауэровские спектры после 40 с МА фиксируют восстановленное железо (α -Fe) и небольшой остаток исходного оксида железа α -Fe₂O₃(гематит), появляется подспектр с параметрами магнетита Fe₃O₄, дублетные подспектры от незначительного количества интерметаллидов системы Fe–Al (Fe₂Al₅, FeAl₂) и подспектр железоалюминиевой шпинели, герцинита Fe_xAl₂ – xO₄(значительное количество, сопоставимое со свободным α -Fe) (рис. 6а). Увеличение времени МА до 120с ведет к практически полному расходу исходного оксида железа с формированием фазы твердого раствора алюминия в железе α -Fe(Al) и небольшому снижению содержания шпинели (рис. 6б). По данным мессбауэровской спектроскопии, при увеличении в исходной смеси содержания металла-восстановителя (алюминия) в 2 раза по сравнению со стехиометрическим α -Fe₂O₃ почти весь расходует уже за 40 с МА, как и в стехиометрической смеси (рис. 6,в). Большая часть восстановленного железа взаимодействует с избыточным алюминием с формированием основной интерметаллической фазы FeAl и небольших количеств Fe₂Al₅ и FeAl₂. Часть α -Fe остается в виде свободного металла. Увеличение времени МА до 120 с приводит к накоплению фазы FeAl и появлению, кроме Fe₂Al₅ и FeAl₂, фазы твердого раствора алюминия в железе α -Fe(Al) (рис. 6,г).

При трехкратном избытке алюминия в исходной смеси заметно уменьшается скорость механохимического восстановления. По данным мессбауэровской спектроскопии (рис. 6д), в процессе МА такой смеси в течение 40с на восстановление расходует менее 30% α -Fe₂O₃, появляются Fe₃O₄ и небольшой процент интерметаллидов Fe₂Al₅, FeAl₂ и FeAl. После 120с МА продукт представляет собой смесь интерметаллидов Fe₂Al₅ и FeAl₂ и содержит небольшой процент α -оксида железа. Смешанный феррит алюминия Fe_{1+x}Al_{2-x}O₄ образуется в большом количестве в стехиометрической смеси на малых временах активации и сопутствует формированию восстановленной фазы α -Fe.

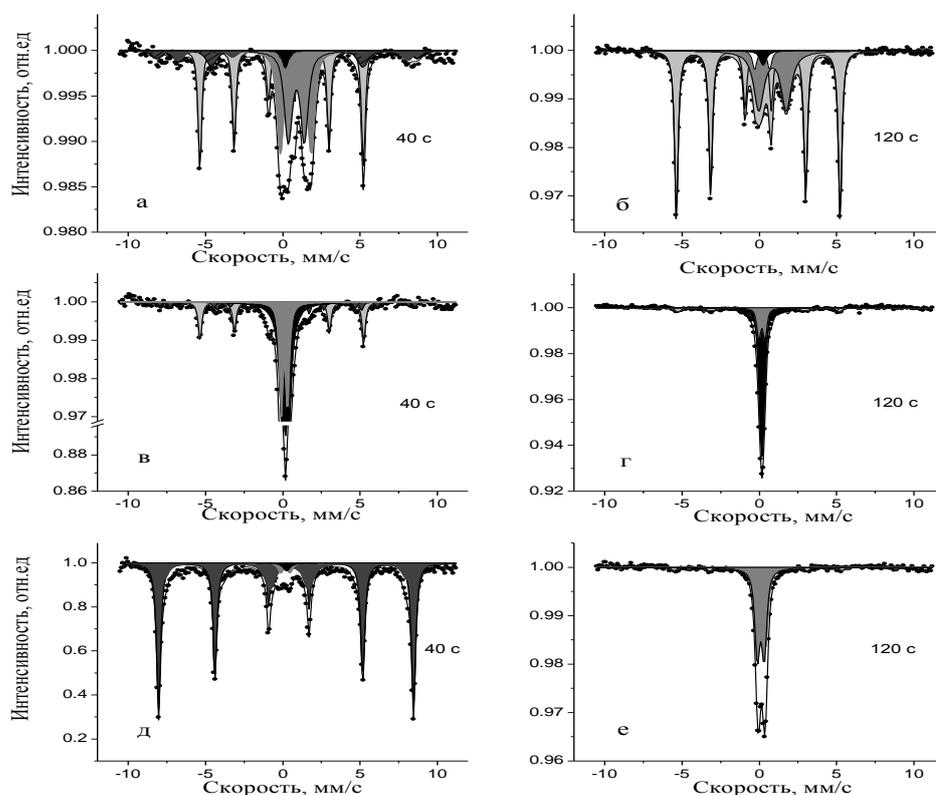


Рисунок 6 -Мёсбауэровские спектры смесей Fe₂O₃+2Al (а,б), Fe₂O₃+4Al (в,г) и Fe₂O₃+6Al (д,е) после МА в течение 40 с (а,в,д) и 120 с (б,г,е)

Регулирование скоростями механохимической реакции возможно изменением взаимной концентрации смеси, разбавлением смеси менее активным ко взаимодействию с оксидом железа металлом, интенсивностью механообработки. Так в наших работах показано, что использование вместо чистого Al в смеси механоактивированных частиц композита $Fe_{1-x}Al_x$ позволяет сдерживать взрывной характер реакции и последовательно формировать композит в котором формируются композитные частицы, содержащие помимо Al_2O_3 частицы $\alpha-Fe(Al)/FeAl/FeAl_2O_4$.

На рис.7(а-в)приведены примеры мессбауэровских спектров механохимического взаимодействия в смеси $\alpha-Fe_2O_3/Zr$. Высокотеплотворная реакция $2Fe_2O_3 + 3Zr = 3ZrO_2 + 4Fe$ ($\Delta_r H^\circ = -1600$ КДж/моль) происходит фактически в режиме теплового взрыва, с результатом образования - частиц железа и смешанных оксидов циркония и железа. Наличие в спектре (рис.9, а) компоненты с параметрами $\alpha-Fe$ и отсутствие компонент оксидов железа, демонстрирует полное прохождение реакции, причем на меньшем времени активации. В результате быстропротекающей реакции образуются частицы железа и происходит синтез оксида циркония, который по мессбауэровским данным допирован ионами двух и трехвалентного железа [54]. Разбавление реагирующей смеси железом, предварительно механоактивированным с цирконием, позволяет разделить активный цирконий в неактивной матрице железа (рис. 7б,г), что при активации такой смеси с гематитом приводит к снижению скорости взаимодействия за счет уменьшения контактных областей между реактивными частицами восстановителя и гематита в спектре продукта такого взаимодействия на том же времени механоактивации, что и в спектре (рис.7, а) остаются парциальные компоненты, соответствующие непрореагировавшей фазе $\alpha-Fe_2O_3$.

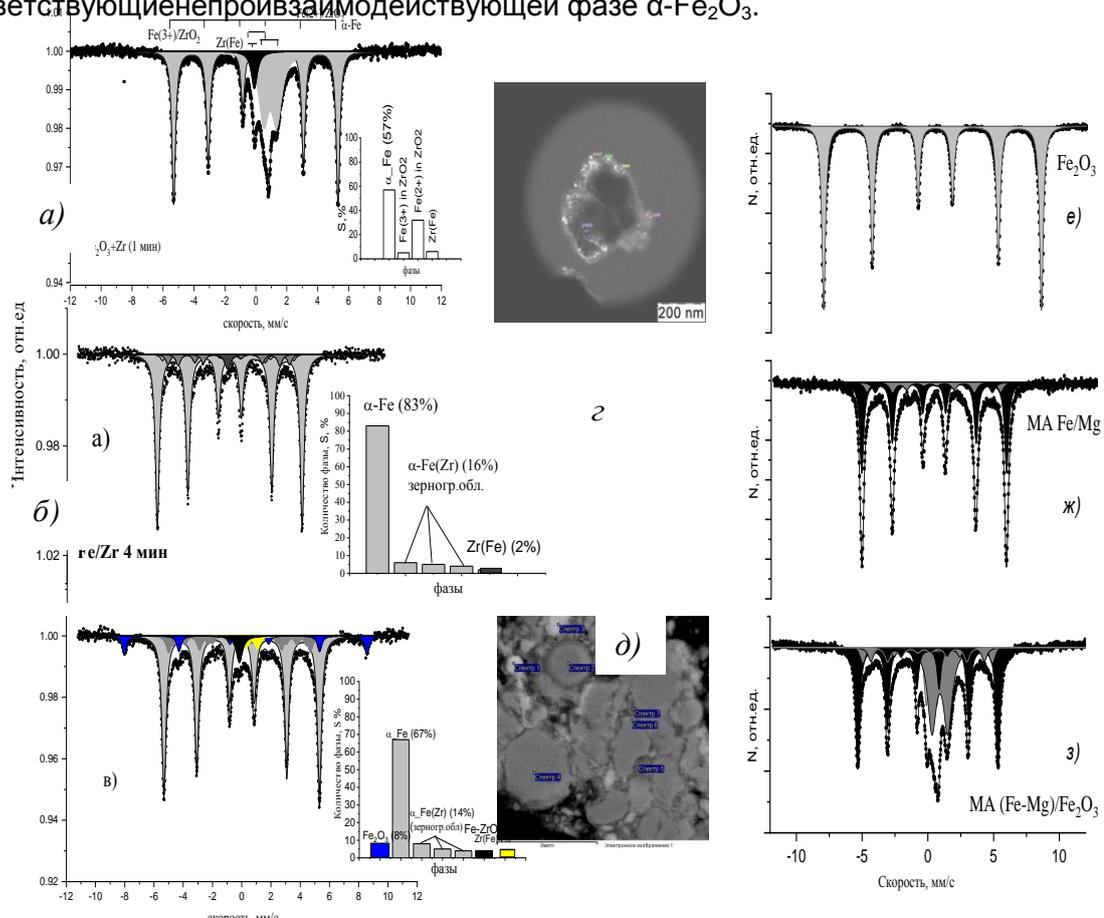


Рисунок 7- Мессбауэровские спектры механохимического взаимодействия в смесях Fe_2O_3+Zr (а), Fe/Zr и ПЭМ изображение агломерата частиц (б,г) и Fe_2O_3+Fe/Zr и СЭМ изображение морфологии композитной смеси (в,д); мессбауэровские спектры гематита (е), механохимического взаимодействия Fe/Mg (ж) и механохимического взаимодействия в смеси $(Fe-Mg)/\alpha-Fe_2O_3$ (з)

К высокореактивной смеси относится и смесь Fe_2O_3 с Mg . Реакция взаимодействия может быть записана как $2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 6\text{Mg} = 6\text{MgO} + 4\text{Fe}$ ($\Delta_r H^\circ = -982$ Дж/моль). Для уменьшения скорости реакции магний также разбавляют железом с помощью предварительной механоактивации. Однако, система Fe-Mg является несмешиваемой с положительной энтальпией взаимодействия [64]. Fe и Mg плохо реагируют между собой. На спектре механоактивированной смеси Fe-Mg (рис.7, е-з) присутствует основной парциальный спектр с характерными параметрами фазы $\alpha\text{-Fe}$ и слабоинтенсивные сексты с уменьшенными значениями сверхтонкого магнитного поля на ядрах ^{57}Fe , характерные для неупорядоченной зернограницной области частиц железа, в контактных областях которых располагаются атомы Mg . При взаимодействии такой композитной смеси с гематитом (рис.7, з) при контакте с Mg происходит образование наноразмерного феррита в котором атомы железа находятся в двух и трехвалентном состоянии. В спектре также остается компонента избыточного непрореагировавшего компонента смеси – фазы $\alpha\text{-Fe}(\text{Mg})$.

iii. *Механохимический синтез феррита магния MgFe_2O_4*

Феррит магния является одним из востребованных с технологической точки зрения ферритовых составов. Он относится к смешанному типу ферритов и имеет общую формулу $(\text{Mg}_{1-\delta}\text{Fe}_\delta)[\text{Mg}_\delta\text{Fe}_{2-\delta}]\text{O}_4$. В кристаллическом состоянии распределение катионов металлов в подрешетках разного кислородного окружения, определяет его магнитную структуру: его относят к коллинеарным ферримагнетикам. Общий магнитный момент феррита складывается из магнитных моментов подрешеток. В известных работах, в которых изучались механизмы формирования структуры магниевого феррита в процессах механосинтеза из оксидов показано, что отклонение от стехиометрии, дефекты структуры, формирование дефектных поверхностей на частицах с неколлинеарными магнитным беспорядком, сопровождаются локально сформированными примесными фазами, и все это влияет на магнитное поведение феррита.

На рис.8 приведены мессбауэровские спектры влияния механической активации на разрушение структуры крупнокристаллического феррита магния и формирования наноразмерных частиц [65]. Мессбауэровский спектр крупнокристаллического феррита магния (а) и результата его механоактивации в течение нескольких часов [63] (Рис.8, б). Если в характерном спектре MgFe_2O_4 разделяются компоненты (два секстета), связанные с неэквивалентными положениями ионов Fe^{3+} в октаэдрическом и тетраэдрическом анионном окружении, по интенсивности которых возможно определить степень инверсности структуры, то в результате механоактивации спектр трансформируется в более сложный многокомпонентный спектр.

Этот спектр содержит парциальные компоненты, связанные с неэквивалентными положениями Fe^{3+} в подрешетках частиц крупных размеров с магнитным взаимодействием, а также центральную парциальную немагнитную компоненту с набором дублетов. Эти дублеты имеют параметры, характерные для состояния ионов Fe^{3+} и Fe^{2+} в тетраэдрическом и октаэдрическом окружениях и связаны с разрушением структуры феррита и частичным его восстановлением. Восстановление может быть обусловлено взаимодействием с материалами шаров барабана и подкрепляется наличием компоненты с параметрами, характерными для металлического железа.

На рис. 8 (г,д) приведены мессбауэровский спектр получения феррита магния путем механоактивации смеси оксидов железа и магния и последующего отжига/ Активация смеси $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 + \text{MgO}$ в течение 80 минут, согласно данным рентгеновской дифракции и электронной микроскопии приводит к формированию частиц MgFe_2O_4 в сильно неупорядоченном состоянии, их размер составляет $\sim(60 \text{ нм} - 3 \text{ мкм})$. Спектр таких частиц разложен на нескольких парциальных компонент, обусловленных неэквивалентными положениями Fe^{3+} в тетраэдрическом и октаэдрическом окружении кислорода, а также дублетной суперпарамагнитной компоненты меньшей интенсивности по сравнению со спектром наноразмерных частиц рис.8(б). Характерным для механосинтезированного феррита является большая ширина линий

магнитного сверхтонкого расщепления, обусловленная распределением сверхтонких полей из-за формирования дефектной структуры, распределения по размерам частиц и локально-магнитно неоднородной структуры поверхности и межзеренных границ.

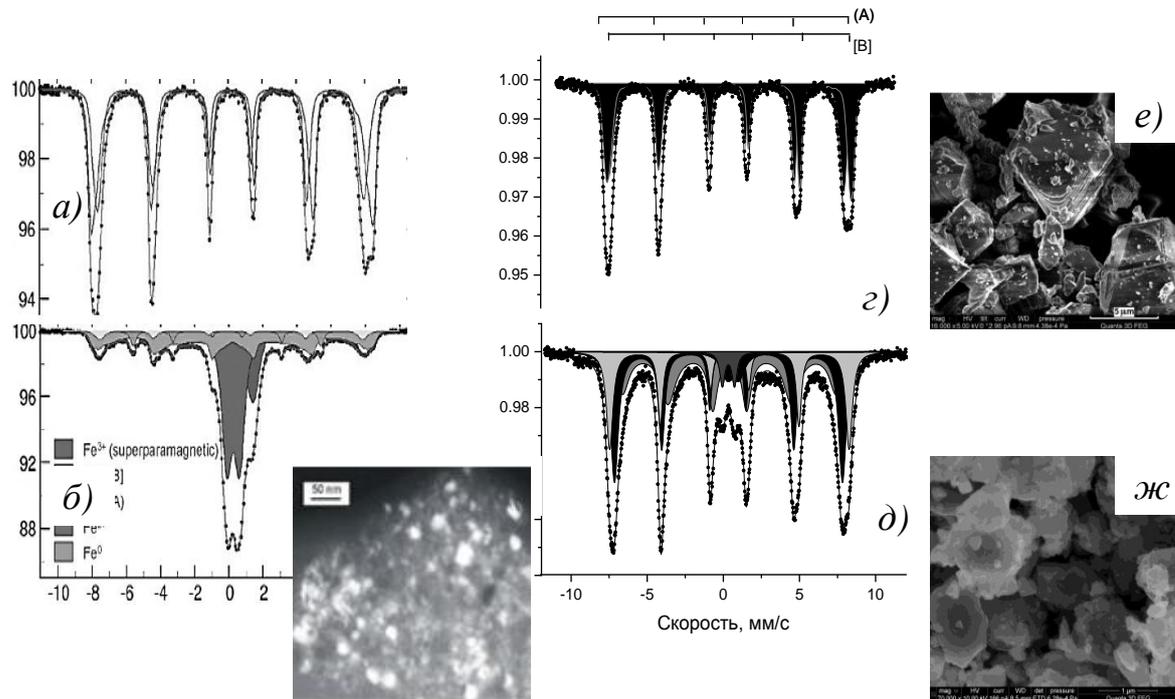


Рисунок 8- Мессбауэровские спектры $MgFe_2O_4$ крупнокристаллического (а) и механоактивированного (б) [63], полученного из смеси $\alpha-Fe_2O_3+MgO$ (г) и отожженного (д) и СЭМ изображения (в, е, ж)

Известно, что величина сверхтонкого поля на ядре зависит от размера (объема) частицы. При уменьшении размеров частиц феррита наблюдается и уменьшение средних значений сверхтонких полей, а при наличии распределения – уширение линий вследствие появления распределения этих значений. Для малых частиц наблюдается эффект суперпарамагнитного поведения, отражающиеся в исчезновении магнитного сверхтонкого расщепления при температурах выше температур блокировки магнитного момента мелких суперпарамагнитных частиц. Съёмка спектров наноразмерных частиц феррита при низких температурах, например, при 6 К приводит в блокировке колебания магнитного момента и появлению магнитного взаимодействия, а для лучшего разделения компонент с целью выявления параметра инверсии необходима съёмка во внешнем магнитном поле рис.9.

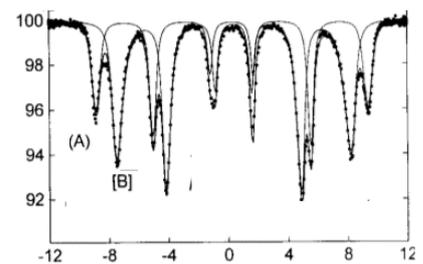


Рисунок 9- Мессбауэровские спектры наноразмерного механосинтезированного $MgFe_2O_4$ при $T=6.4$ К и во внешнем магнитном поле 5.5 Т

В этом случае величина эффективного магнитного поля в подрешетках, будет являться векторной суммой величины поля на ядрах ^{57}Fe и приложенного внешнего магнитного поля. Так как направления магнитных моментов и соответственно сверхтонких полей в подрешетках противоположно направлены, то это приводит к разделению подспектров по шкале скоростей.

Заключение

В работе рассмотрено применение гамма-резонансной спектроскопии в исследовании механосинтезированных частиц ферритов и содержащих их композиционных металл-оксидных композитов, являющихся основой для

формирования алгоритмов целенаправленного синтеза нанокристаллических функциональных материалов. В этих исследованиях спектроскопия показала прежде всего эффективность в изучении структурных превращений посредством фазового анализа в синтезируемых в условиях интенсивных механических воздействий локально-неоднородных системах, в которых присутствуют размерные эффекты, дефектные и метастабильные состояния.

Авторы благодарят академика Ляхова Н.З. (ИФТТМХ СО РАН) и профессора Новакову А.А. (МГУ) за обсуждение результатов на разных этапах, Баринову А.П., Девяткину Е.Т., Восмерику С.В. за синтез образцов, Левина Э.Е. за СЭМ и ПЭМ исследования, а также Программу развития экспериментальной приборной базы Московского и Новосибирского университетов, финансовую поддержку экспериментальных исследований российско-монгольский проект РФФИ 19-52-44003/20.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kefeni K.K., Msagati T.M., et al Ferrite nanoparticles: Synthesis, characterization and applications in electronic device. *Materials Science and engineering B*, 215 (2017), 37-55.
2. Смит Я. Вейн Х. Ферриты. Физические свойства и практические применения Под ред. Ю.П. Ирхина, И.Е. Старцевой. — М.: Изд-во иностранной литературы, 1962. 504 с.
3. Pant P., Bhuvanewari S., et al. Chemical Methodologies for Preparation of Micron and Nanometer Scale Ferrites - A Mini Review of Patents *Recent Patents on Nanotechnology* 2008, 2, 8-18.
4. Третьяков Ю.Д., Олейников Н.Н., Граник В.А. Физико-химические основы термической обработки ферритов М.: МГУ, 1973. - 200 с.
5. Sepelak, V. Mechanochemistry: from Mechanical Degradation to Novel Materials Properties *Journal of the Korean Ceramic Society*.- 2012.- Vol. 49.- No. 1.- P.19-28
6. Авакумов Е.Г. Механические методы активации химических процессов. Новосибирск: Наука, 1986.- 305.
7. Бутягин, П.Ю. Повстугар И.В. О реакционной способности твердых тел в процессе механохимического синтеза Доклады АН.- 2004.- Т.398.- №5.- С.635-638.
8. Болдырев В.В. Реакционная способность твердых веществ.- Новосибирск: Изд-во СОРАН, 1997. 303с.
9. Ермаков, А.Е. Твердофазные реакции, неравновесные структуры и магнетизм 3d-соединений с различным типом химической связи ФММ. -1991.- Т. 11. -С. 5- 44.
10. Ляхов, Н.З. Кинетика механохимических реакций Изв. СО АН СССР. Сер. Хим. Наук. -1982.- №12.- вып 5.-С.3-9.
11. Suryanarayana C Mechanical alloying and milling. - *Progress in Mater. Sci.*, 2001, V. 46, P. 1-184.
12. Григорьева Т.Ф, Баринова А.П., Ляхов Н.З. Механохимический синтез в металлических системах. Новосибирск: Параллель, 2008. 311 с.
13. Механокомпозиты – прекурсоры для создания материалов с новыми свойствами А.И.Анчаров и др. Новосибирск: Изд-во СО РАН. 2010. 424 с.
14. Koch C.C., Jang J.S.C., Lee P.Y. Amorphization of intermediate phases by mechanical alloying. *Milling. Proc. DGM Conf. on New Materials by Mechanical Alloying Techniques*, October 1988, pp. 101-109.
15. Schwartz R.V. Microscopic model for mechanical alloying. *Mater. Sci. Forum*, 1998, v. 269-272, p. 665-674.
16. Friedman S., Brett J. The diffusion of nickel during nickel-induced recrystallization of doped tungsten. *Trans. Met. Soc., AIME*, 1968, v. 242, No 9, p. 2121-2125.
17. Болдырев В.В. О кинетических факторах, определяющих специфику механохимических процессов в неорганических системах. *Кинетика и катализ*, 1972, т. 13, вып. 6, с. 1414-1421.

18. Lyakhov N. A correct kinetic description of of solid-state reaction. *Reactivity of Solids*. 1990. V. 8, Nos. 3-4. P. 313-322.
19. Бутягин П.Ю. Проблемы и перспективы развития механохимии. *Успехи химии*, 1994, т. 63, № 12, с. 1031-1043.
20. Бутягин П.Ю. Роль межфазных границ в реакциях низкотемпературного механохимического синтеза. *Коллоид. журн.*, 1997, т. 59, № 4, с. 460-467.
21. Бутягин П.Ю. Диффузионная и деформационная модели механохимического синтеза. *Коллоид. журн.*, 2003, т. 65, № 5, с. 706-709.
22. Елсуков Е.П., Дорофеев Г.А. Механическое сплавление бинарных систем Fe-M (M = C, Si, Ge, Sn). *Кинетика, термодинамика и механизм атомного перемешивания. Химия в интересах устойчивого развития*, 2002, т. 10, № 1-2, с. 59-68.
23. Yelsukov E.P., Dorofeev G.A., Barinov V.A., Grigor'eva T.F., Boldyrev V.V. Solid state reactions in the Fe-Sn system under mechanical alloying and grinding. - *Mater. Sci. Forum*, 1998, V. 269-272, P. 151-156.
24. Dorofeev G.A., Konygin G.N., Yelsukov E.P., Povstugar I.V., Streletskii A.N., Butyagin P.Yu., Ulyanov A.L., Voronina E.V. Structural evolution in mechanically alloyed Fe-Sn. - M. Miglierini and D. Petridis (eds.). - *Mossbauer Spectroscopy in Materials Science*, - 1999, P. 151-160.
25. Калошкин С.Д. Термодинамика и кинетика превращений неравновесных металлических материалов с аморфной и нанокристаллической структурой. Автореферат дисс. ... д.ф.-м.н., Москва, 1998, 39 с.
26. Yasuda H., Mori H. Spontaneous alloying of zinc atoms into gold clusters and formation of compound clusters. *Phys. Rev. Lett.*, 1992, v. 69, No 26, p. 3747-3750.
27. Yasuda H., Mori H. Formation of compound semiconductor clusters by spontaneous alloying. *Mater. Sci. Eng.*, 1996, v. A 217/218, p. 249-252.
28. Mori H., Yasuda H. Spontaneous alloying in nanometer-sized ultra fine particles. *Mater. Sci. Forum*, 1998, v. 269-272, p. 327-332.
29. Болдырев В.В., Аввакумов Е.Г. Механохимия твердых неорганических веществ. *Успехи химии*, 1971, т. 40, с. 1835-1856.
30. Schaffer G.B., McCormick P.G. Combustion synthesis by mechanical alloying. *Scripta Met.*, 1989, v. 23, τ 6, p. 835-838.
31. Munir Z., Anselmi-Tamburini V. Self-Propagating Exothermic Reactions: The Synthesis of High-Temperature Materials by Combustion. *Mater. Sci. Rep.*, 1989, v. 3, p. 277-365.
32. Takacs L., Carg V.K. In *Mossbauer spectroscopy in material science*. Ed. by Miglierini M., Petridis D. Kluwer Academic Publishers, 1999. P. 143
33. Зырянов В.В. Механохимический синтез сложных оксидов. *Успехи химии*. 77 (2) 2008. 107-136
34. Николаев В.И., Русаков В.С. Мессбауэровская спектроскопия ферритов. М.: МГУ. 1976.
35. Trottier R.M., Zachary J. L. et al. Predicting Spinel Disorder and Its Effect on Oxygen Transport Kinetics in Hercynite. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2020, 12, 23831-23843.
36. Sepelak, V. Mossbauer Studies in Mechanochemistry. *J of Metastable and nanocrystalline materials*.- 2003.- V.15-16.-p.537-544
37. Козлов К.А., Шабашов В.А., Литвинов А.В., Сагарадзе В.В.. Фазовые превращения в системе гематит-металл при механоактивации. *ФММ*, 2009, том 107, № 4, с. 411-421.
38. Восмериков С.В., Ворсина И.А., Девяткина Е.Т., Григорьева Т.Ф., Ляхов Н.З. Механохимическое взаимодействие оксид\оксидообразующий металл. *Академический журнал западной сибиряи*. 2015 Т.11. 4(59) с.54-57.
39. Gaffet, E. Some recent developments in mechanical activation and mechanosynthesis *J.Mater.Chem.*- 1999.-V.9.-P.305-314.
40. Fuentes A. F., Takacs L. Preparation of multicomponent oxides by mechanochemical methods *J Mater Sci* (2013) 48:598-611.

41. Mossbauer spectroscopy. Applications in chemistry, biology, and nanotechnology / ed. Sharma V.K., Klingelhofer G., Nishida T.,- Willey&Sons, Hodoken, New Jersey, 2013.- 657 p.
42. Campbell, S.J., Mossbauer effect studies of materials prepared by Mechanochemical methods in Mossbauer Spectroscopy applied to magnetism and materials science V.2.(ed. G.J.Long, F.Grandjean) Springer Science+business Media, LLC,- 1996.- P.273-322.
43. Русаков, В.С. Мессбауэровская спектроскопия локально неоднородных систем /В.С.Русаков. - Изд-во Алматы, 2000.-431 с.
44. Суздаев, И.П. Динамические эффекты в гамма-резонансной спектроскопии Москва: Атомиздат.- 1979.- с.38.
45. Herr, U. et al. Investigation of nanocrystalline iron materials by Mössbauer spectroscopy // Appl. Phys. Lett.-1987.-50.-P. 472-47.
46. Del Bianco, L., et al. Grain-boundary structure and magnetic behavior in nanocrystalline ball-milled iron Phys.Rev.B. 1997.- 56.- P.8894 -8901.
47. Киселева, Т.Ю., Новакова, А.А. Мессбауэровская спектроскопия в технологии нанокompозитных функциональных материалов // Известия РАН. Серия физическая. — 2015. Т. 79, № 8. С. 1132–1138.
48. Киселева, Т. Ю., Новакова, А. А., Григорьева, Т. Ф., Барина, А. П., and Ворсина, И. А. Механосинтез нанокompозитов корундовая керамика/интерметаллид //Перспективные материалы. 2008.№ 6.С. 11–20.
49. Григорьева, Т.Ф., Талако, Т.Л., Новакова, и др. МА и МА СВС получение нанокompозитов металл/оксид и интерметаллид/оксид //Фундаментальные проблемы современного материаловедения.- 2007.- №3.- С.26-31.
50. Kiseleva, T.Yu., Novakova, A.A., Grigorieva, T.F Iron-Based Amorphous Magnetic Phase Formation In The Course Of Fe And Fe₂O₃ Mechanical Activation // *Solid State Phenomena*.-2009.- Vol. 152-153.-P.25-28.
51. Киселева, Т., Новакова, А., Фалкова, А., Талако, Т., and Григорьева, Т. Получение нанокompозита Fe_{0.70-x}Cr_xAl_{0.3}Al₂O₃ методом СВС из механоактивированных смесей Cr₂O₃+Fe+Al //Неорганические материалы.-2009.-Т. 45.-№ 7.-С. 827–831.
52. Kiseleva, T, Novakova, A, Zimina, M., et al T. Mechanochemically induced formation of amorphous phase at oxide nanocomposite interfaces // Journal of Physics: Conf.Series.- 2010.- V.217-P. 012106-4.
53. Kiseleva, T., Novakova, A., Gendler, T. Amorphous shell formation on the Iron particles during mechanosynthesis in Fe₂O₃/Fe/(Ga,Al) mixtures // *Solid State Phenomena*.- 2011.- V.170.-P.139-143.
54. Киселева, Т., Лецко, А., Талако, Т., Ковалева, С., Григорьева, Т., и др Влияние локальной структуры механохимически полученных порошковых прекурсоров на микроструктуру СВС-композитов Fe₂O₃/Fe/Zr/ZrO₂ //Российские нанотехнологии.- 2015. –V. 3-4.- С.44–50.
55. Башкиров Ш.Ш., Либерман А.В., Синявский В.И.. Магнитная микроструктура ферритов. Казань: Казанский университет, 1978.
56. Khishigdemberel I., Uyanga E., Hirazawa H., et al Structural, infrared and magnetic properties of MgAl_xFe_{2-x}O₄ compounds: Effect of the preparation methods and Al substitution *Solid State Sciences* 109 (2020) 106400.
57. Kiseleva T., Kabanov V., Ilyushin A. et al Structural and Magnetic Properties of Copper Substituted Mg-Ferrites EPJ Web of Conferences 185, 04010 (2018)
58. Русаков В.С., Покатилов В.С., Сигов А.С.. Пространственная спин-модулированная структура и сверхтонкие взаимодействия ядер ⁵⁷Fe в мультиферроиках BiFe_{1-x}Ti_xO₃. Физика твердого тела, 2016, том 58, с.102-107.
59. Zboril R., Mashala M., Petridis D. Iron(III) Oxides from Thermal Processes – Synthesis, Structural and Magnetic Properties, Mössbauer Spectroscopy Characterization, and Applications /*Chem. Mater.*- 2002.- 14(3). P. 969–982.
60. Morup, S., Tronc E. Superparamagnetic relaxation of weakly interacting particles // *Phys. Rev. Lett.*.-1994.-V.72.-P..3278-3281.

-
61. Herr, U. et al. Investigation of nanocrystalline iron materials by Mössbauer spectroscopy // Appl. Phys. Lett.-1987.-50.-P. 472-47.
 62. Del Bianco, L., et al. Grain-boundary structure and magnetic behavior in nanocrystalline ball-milled iron Phys.Rev.B. 1997.- 56.- P.8894 -8901.
 63. Botta P. M., Aglietti E.F. et al Mechanochemical synthesis of hercynite Materials Chemistry and Physics 76 (2002) 104–109.
 64. Yelsukov E.P., et al. Mechanism and kinetics of mechanical alloying in an immiscible Fe-Mg system Czechoslovak Journal of Physics.-2005.-V.55.- Issue 7.- P.913-921.
 65. Sepelak V., Grigoreva T. A non-thermal route to oxide nanocomposites by mechanochemical redox reactions Int. J. Materials and Product Technology, Vol. 49, Nos. 2/3, 2014.

Глава 25 МЕХАНОХИМИЧЕСКОЕ МОДИФИЦИРОВАНИЕ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ

Григорьева Т.Ф.¹, Ковалева С.А.², Девяткина Е.Т.¹

¹Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,
г. Новосибирск, Россия, grig@solid.nsc.ru

²Объединенный институт машиностроения НАНБ,
г. Минск, Республика Беларусь, svetakov2021@gmail.com

Введение

Актуальной проблемой современного машиностроения является увеличение прочности, надежности и долговечности деталей механизмов и узлов трения, подвергающихся при эксплуатации повышенному воздействию тепловых и механических нагрузок. Перспективным технологическим решением является получение на поверхности металлических изделий металломатричных материалов и покрытий, которые обладают сочетанием таких свойств, как относительно высокая твердость, прочность, теплопроводность и пластичность, что обеспечивается за счет пластичной металлической матрицы и наполнителя в виде неметаллических тугоплавких частиц.

В настоящее время вызывает значительный интерес использование в узлах трения различных машин и механизмов материалов и покрытий на основе алюминия и его сплавы, привлекательность которых обусловлена как их антифрикционными свойствами, так и низкой плотностью, высокой износостойкостью и коррозионной стойкостью, и перспективами для замены бронз, латуней, баббитов [1]. Однако их низкая твердостью и прочностью приводит к необходимости разработки модифицирующих и упрочняющих добавок.

В качестве добавок широко используются алюмосиликаты [2-5], оксиды [6-15], карбиды, алмаз, графит [16-27], нитриды [28-32], бориды [33-40].

В работах [41, 42] показано, что введение в расплав шихты малого количества, от 1 до 2%, наноразмерных наполнителей оказывает модифицирующее воздействие и способствует повышению твердости, микротвердости, износостойкости композиционных материалов, за счет увеличения количества центров кристаллизации и формирования мелкозернистой структуры, а также механизма дисперсного упрочнения

Увеличение количества наполнителя оказывает влияние на структуру и свойства металломатричных композитов, что определяется распределением армирующего наполнителя, уровнем межфазной связи, наличием продуктов взаимодействия и пр., и зависит от смачивания наполнителя матричным расплавом, условий замешивания и последующей обработки. Смачивание определяет прочность адгезионных связей, и в случае отсутствия смачивания частиц упрочняющей фазы расплавленной матрицей на границе раздела присутствуют поры, что является причиной снижения прочностных характеристик материала и его пластичности.

В последние годы для повышения прочностных характеристик металлических материалов, кроме керамических добавок, характеризующихся низкой смачиваемостью металлами, применяются металлические аморфные сплавы, которые обладают высокой прочностью, высоким пределом упругости, высокой твердостью и связанной с этим износостойкостью, а также высокой коррозионной стойкостью [43-45], с получением так называемых металлических композиционных материалов. В работах [46-48] различные металлические аморфные сплавы были применены для упрочнения алюминия. В работах [49-51] рассматривалась технология механического легирования алюминия металлическими аморфными сплавами. Механохимическое легирование оказалось перспективным и для модифицирования или упрочнения оловянных бронз твердым раствором олова в меди [52, 53], алюминия интерметаллидами [54, 55]. При этом механохимический синтез (МХС) является также одним из эффективных способов

получения интерметаллических соединений (ИМС) [54-60]. Механохимический синтез в высокоэнергетической планетарной шаровой мельнице может обеспечить необходимую дисперсность интерметаллических соединений.

Целью работы является создание высокодисперсных интерметаллических соединений в системе Cu – Al и механохимическое модифицирование ими алюминия с последующей консолидацией методом электроискрового спекания.

Методики синтеза

Механохимический синтез (МХС) интерметаллида Cu_9Al_4 и композитов $\text{Al}/\text{Cu}_9\text{Al}_4$ (10 и 20 мас.% Cu_9Al_4) проводили в высокоэнергетической планетарной шаровой мельнице АГО с водяным охлаждением [61], в атмосфере аргона. Объем барабана 250 см^3 , диаметр шаров 5 мм, загрузка шаров 200 г, навеска обрабатываемого образца 10 г; для МХС интерметаллида скорость вращения барабанов вокруг общей оси ~1000 об/мин, время обработки от 8 до 20 мин; для МХС композитов $\text{Al}/\text{Cu}_9\text{Al}_4$ скорость вращения барабанов вокруг общей оси ~600 об/мин, время обработки от 40 с до 4 мин.

Электроискровое спекание (ЭИС) композиционных порошков $\text{Al}/\text{Cu}_9\text{Al}_4$ (10 и 20 мас.% Cu_9Al_4) осуществляли на установке SPS Labox 1575 (SINTER LAND Inc.), с использованием графитовой пресс-формы (внутренний диаметр 10 мм) и вольфрамовых пуансонов. Порошки, полученные в результате механической обработки в мельнице, засыпали в пресс-форму установки ЭИС и прикладывали одноосное давление 40 МПа к пуансонам. Далее через оснастку пропускали электрический ток для нагрева и проведения спекания при температуре 450 °С, время выдержки при данной температуре - 1 мин, скорость нагрева до максимальной температуры – 70 °/мин. Спекание проводили в условиях динамического вакуума.

Методы исследований

Рентгеноструктурные исследования интерметаллида Cu_9Al_4 и механокомпозитов $\text{Al}/\text{Cu}_9\text{Al}_4$ (10 и 20 мас.% Cu_9Al_4) проводили на дифрактометре Empyrean Panalytical (CuK_α -излучение, позиционно-чувствительный детектор PIXcel3D, шаг $\Delta 2\theta = 0.026^\circ$, время в точке 100 с). Фазовый состав и кристаллическая структура образца определены с использованием программного пакета DIFFRAC^{plus}: EVA и базы данных Международного центра дифракционных данных (ICDD) PDF4. Параметры элементарных ячеек фаз уточняли методом наименьших квадратов с использованием программы Celref. Количественный фазовый анализ проводили по результатам полнопрофильного анализа по методу Ритвельда с использованием программного пакета DIFFRAC^{plus}: TOPAS. Микроструктурные характеристики (размер областей когерентного рассеяния, или кристаллитов, L и микронапряжения ϵ) оценивали с использованием “дубль-Фойгт” (double Voigt) методологии. Для разделения вкладов в уширение пиков от L использовали функцию Лоренца, от микронапряжений ϵ – функцию Гаусса.

Морфологию механохимически синтезированных композитов и микроструктуру спеченных материалов исследовали с помощью растровой электронной микроскопии (РЭМ) на приборе Hitachi-Tabletop TM-1000. Для съемки изображений использовали детектор обратно рассеянных электронов. Металлографические образцы готовили по стандартным методикам (запрессовка в полимерную смолу, шлифовка, полировка). На стадии полировки происходило травление поверхности образца вследствие кислотного характера полирующей суспензии (коллоидный раствор SiO_2). Контроль отсутствия загрязнений поверхности шлифа абразивными частицами осуществляли с помощью оптической микроскопии, растровой электронной микроскопии и микрорентгеноспектрального анализа (анализа элементного состава частиц, внедренных в матрицу). Пористость спеченных материалов определяли посредством анализа оптических изображений в программе OLYMPUS Image Analysis Software Stream Essentials 1.9.1. Оптические изображения поверхности образцов получены с использованием микроскопа OLYMPUS GX-51.

Твердость спеченных материалов по Виккерсу измеряли на приборе DuraScan 50 (EMCO-TEST) с приложенной нагрузкой 0.5 кг. Направление приложения нагрузки при индентировании совпадало с направлением приложения давления при ЭИС.

Результаты экспериментов и их обсуждение

Механохимический синтез интерметаллида Cu_9Al_4

Согласно равновесной диаграмме состояния системы Cu–Al, в области от 16 до 19.9 мас. % Al существует гомогенная фаза твердого раствора на основе Cu_9Al_4 . Эта фаза имеет кристаллическую структуру γ -латуни с параметром a кубической решетки от 0.870 до 0.873 нм [62].

Изучение продуктов механохимического синтеза интерметаллида Cu_9Al_4 [63] показало, что при механохимическом синтезе в системе Cu–Al наблюдается изменение фазового состава с увеличением времени активации (рис. 1). Формирование интерметаллического соединения Cu_9Al_4 идет через образование CuAl_2 . Уже после 40 с механической активации в смеси остается только около 55 мас.% меди (таблица 1), и образуется твердый раствор Cu(Al), в количестве ~20 мас.%, с высоким уровнем микронапряжений. Кроме того, наблюдается начало формирования конечного продукта – интерметаллида Cu_9Al_4 .

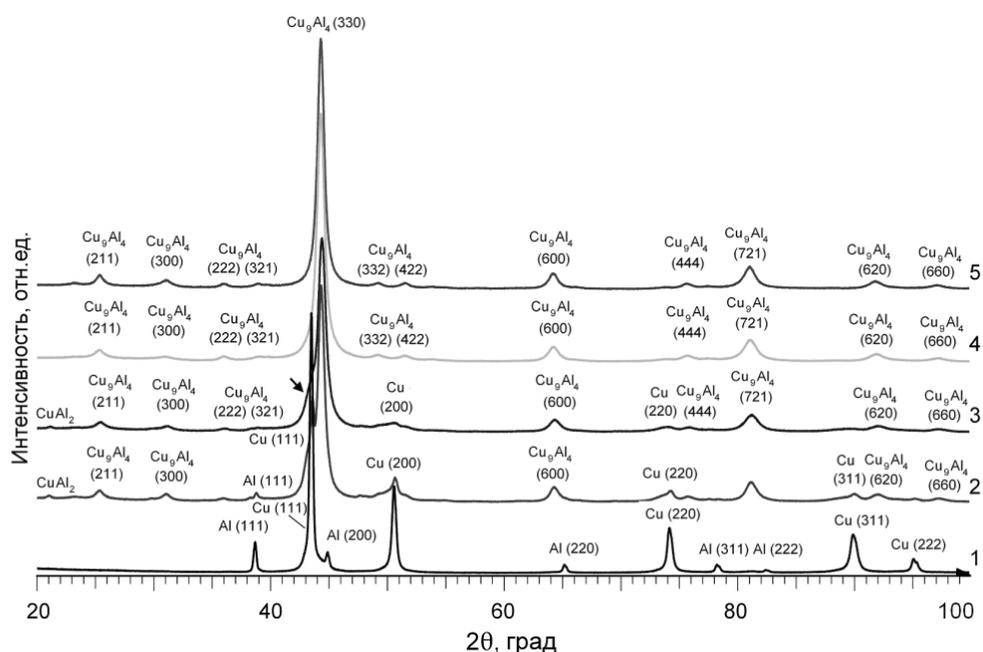


Рисунок 1 – Дифрактограммы смесей Cu-20% Al после механической активации в течение: 1 – 40 с, 2 – 2 мин; 3 – 4 мин, 4 – 8 мин, 5 – 20 мин. Стрелкой обозначен твердый раствор типа Cu(Al).

Таблица 1 - Фазовый состав и параметры микроструктуры продуктов МХС в системе Cu–20 мас.% Al, длительность механической активации 40 с

Фаза	Пространственная группа	a , нм	Концентрация, мас.%	L , нм	ε , %
Cu	$Fm-3m$	0.3615	55.2	~30	0.24
Al	$Fm-3m$	0.4049	15.6	~45	0.2
Cu_9Al_4	$P-43m$	0.8690	9.1	-	-
Cu(Al)	$Fm-3m$	0.3628	20.1	>500	2.0

Увеличение времени механической активации до 2 мин приводит к значительному уменьшению количества меди и росту микронапряжений в ней, появлению фазы CuAl_2 , снижению содержания в смеси твердого раствора и резкому росту количества Cu_9Al_4 (рис. 1, таблица 2).

Таблица 2 - Фазовый состав и параметры микроструктуры продуктов МХС в системе Cu-20 мас.% Al, длительность механической активации 2 мин

Фаза	Пространственная группа	Параметры решетки, нм		Концентрация, мас.%	L, нм	ε, %
		a	c			
Cu	<i>Fm-3m</i>	0.3617		6.6	~30	0.55
Al	<i>Fm-3m</i>	0.4050		2.5	-	-
Cu ₉ Al ₄	<i>P-43m</i>	0.8713		70.8	~10	0.46
Cu(Al)	<i>Fm-3m</i>	0.3644		18.5	~70	1.68
CuAl ₂	<i>I4/mcm</i>	0.6069	0.4874	1.7	-	-

При увеличении времени механической активации до 4 мин продолжает увеличиваться содержание интерметаллида Cu₉Al₄, при этом размер его зерен и уровень микронапряжений практически не меняются (таблица 3). Существенно снижается количество твердого раствора, а также размер его кристаллитов и уровень микронапряжений. После 8 мин МХС формируется однофазный твердый раствор на основе Cu₉Al₄ (γ-латунь) (рис. 1, кривая 4) с параметром кубической решетки 0.872 нм и размером кристаллитов около 8 нм. Увеличение времени активации до 20 мин уменьшает размеры образующихся кристаллитов до 3 нм и снижает уровень микронапряжений до 0.03%. Величина параметра решетки γ-латуни увеличивается и достигает максимального размера 0.8735 нм, что свидетельствует об увеличении концентрации алюминия в твердом растворе.

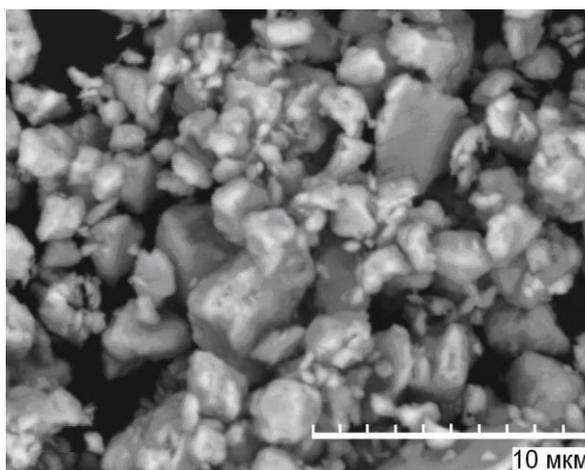


Рисунок 2 – РЭМ изображение продукта МХС в системе Cu-20 мас.% Al, длительность механической активации 20 мин.

Исследования методом РЭМ механохимически синтезированного в течение 20 мин интерметаллида Cu₉Al₄ показали наличие мелкозернистой структуры с бимодальным распределением частиц с размерами 0.2–0.4 и 2–4 мкм (рис. 2). Высокая дисперсность наноструктурированного интерметаллида (рис. 2, таблица 4) делает его перспективным в качестве дисперсно-упрочняющей добавки для пластичных металлов и сплавов.

Таблица 3 - Фазовый состав и параметры микроструктуры продуктов МХС в системе Cu-20 мас.% Al, длительность механической активации 4 мин

Фаза	Пространственная группа	Параметры решетки, нм		Концентрация, мас.%	L, нм	ε, %
		a	c			
Cu	<i>Fm-3m</i>	0.3610		2.3	~15	0.43
Cu ₉ Al ₄	<i>P-43m</i>	0.8714		84.7	10	0.52
Cu(Al)	<i>Fm-3m</i>	0.3650		11.4	~10	0.43
CuAl ₂	<i>I4/mcm</i>	0.6060	0.479	1.6	-	-

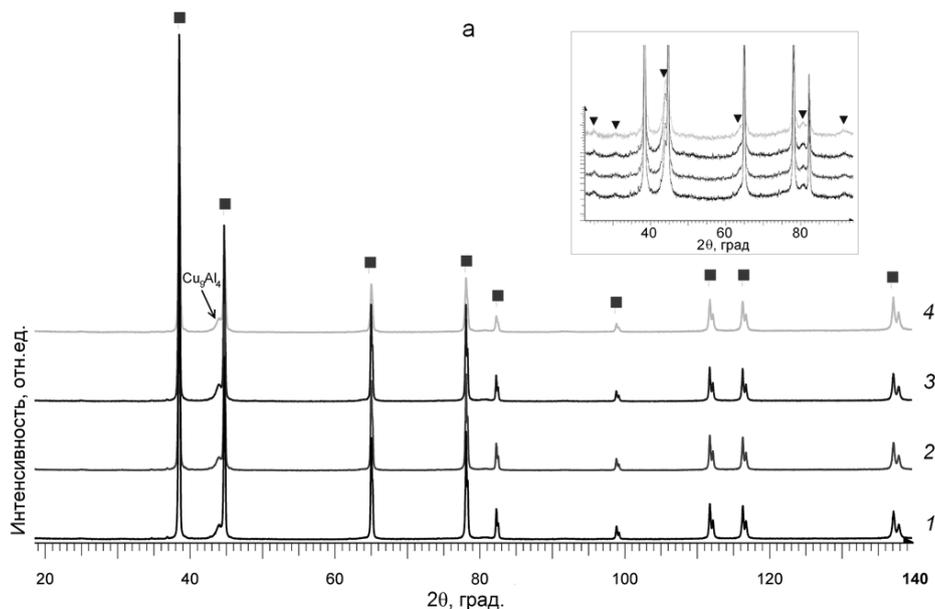
Таблица 4 - Фазовый состав и параметры микроструктуры продукта МХС в системе Cu-20 мас.% Al, длительность механической активации 20 мин

Фаза	Пространственная группа	a , нм	Концентрация, мас.%	L , нм	ε , %
Cu_9Al_4	$P-43m$	0.8735	100	~ 3	0.03

Модифицирование алюминия частцами интерметаллида Cu_9Al_4

Модифицирование алюминия частцами интерметаллида Cu_9Al_4 было проведено в работе [64]. Высокодисперсные частицы интерметаллида Cu_9Al_4 были использованы в качестве модифицирующих добавок для алюминия. Были исследованы структура и свойства композиционных материалов с алюминиевой матрицей, консолидированных методом электроискрового спекания (ЭИС) из механохимически синтезированных порошковых прекурсоров Al/ Cu_9Al_4 . По данным рентгенографического исследования высокоэнергетическая механическая обработка порошковой смеси Al+ Cu_9Al_4 в течение 40 с – 4 мин не приводит к изменениям в фазовом составе по данным рентгеноструктурных исследований (рис. 3). В механоактивированных смесях Al+10 мас.% Cu_9Al_4 и Al+20 мас.% Cu_9Al_4 за эти времена активации структура интерметаллида сохраняется (рис. 3, а, б), но при этом параметр решетки a составляет 0.8733 и 0.8734 нм соответственно, то есть увеличивается по сравнению с равновесным значением $a = 0.8705$ нм. Увеличение параметра решетки интерметаллида может свидетельствовать о его механохимическом взаимодействии с алюминием с образованием твердого раствора на основе Cu_9Al_4 [62].

Рост размеров кристаллитов интерметаллида с увеличением длительности МА может быть обусловлен особенностями дальнейшей деформации, при которой происходит поворот нанозерен путем проскальзывания по границам по механизму сверхпластичности. С размером зерна и сменой механизма деформации на ротационный ряд авторов связывают, например, эффект аномального роста зерна, приводящего к бимодальному распределению зерен по размеру [65]. При 4 мин МА с ростом размеров кристаллитов интерметаллида повышается уровень микронапряжений, а параметр решетки при этом несколько снижается до 0.8730–0.8731 нм. Можно предположить, что происходит выделение избыточного алюминия у границ кристаллитов с образованием зернограничных сегрегаций, что и вызывает рост микронапряжений.



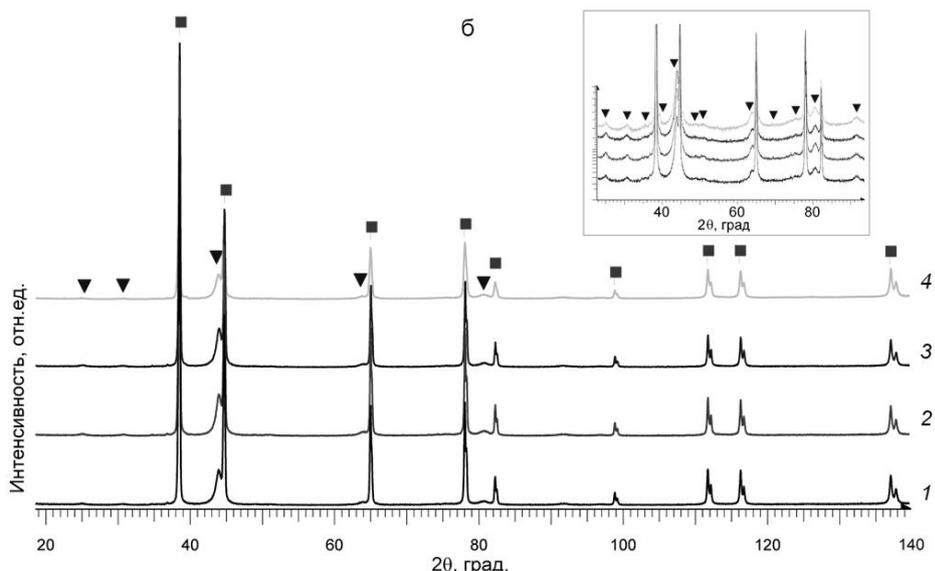


Рисунок 3 – Дифрактограммы смесей (а) Al+10 мас.% Cu₉Al₄ и (б) Al+20 мас.% Cu₉Al₄ после МА в течение: 1 – 40 с, 2 – 1 мин; 3– 2 мин, 4 – 4 мин. □ – Al, ▼ - Cu₉Al₄.

С увеличением длительности МА регистрируется рост массовой доли интерметаллида в порошковом продукте (таблицы 5 и 6), что связано с плакированием поверхности шаров пластичным алюминием. Для того чтобы свести к минимуму потери алюминия, время МА для получения композита Al/Cu₉Al₄ ограничили 1 минутой. Размер кристаллитов алюминия при МА снижается незначительно от ~80 до 60 нм, что связано с его пластическим течением, микронапряжения практически не изменяются.

Таблица 5 - Фазовый состав и параметры микроструктуры продуктов МХС в системе Al–10 мас.% Cu₉Al₄ в зависимости от длительности МА

Длительность МА	1 мин		2 мин		4 мин	
	Al	Cu ₉ Al ₄	Al	Cu ₉ Al ₄	Al	Cu ₉ Al ₄
Пространственная группа	<i>Fm-3m</i>	<i>P-43m</i>	<i>Fm-3m</i>	<i>P-43m</i>	<i>Fm-3m</i>	<i>P-43m</i>
Параметр решетки <i>a</i> , нм	0.4050	0.8733	0.4050	0.8733	0.4050	0.8730
Объем ячейки <i>V</i> , нм ³	0.0664	0.6661	0.0664	0.6661	0.0664	0.6653
Концентрация, мас.%	92.6	7.4	90.6	9.4	87.4	12.6
Размер ОКР <i>L</i> , нм	80	7	90	8	60	7
Микронапряжения ϵ , %	0.03	0.4	0.03	0.6	-	0.5

Таблица 6 - Фазовый состав и параметры микроструктуры продуктов МХС в системе Al–20 мас.% Cu₉Al₄ в зависимости от длительности МА

Длительность МА	1 мин		2 мин		4 мин	
	Al	Cu ₉ Al ₄	Al	Cu ₉ Al ₄	Al	Cu ₉ Al ₄
Пространственная группа	<i>Fm-3m</i>	<i>P-43m</i>	<i>Fm-3m</i>	<i>P-43m</i>	<i>Fm-3m</i>	<i>P-43m</i>
Параметр решетки <i>a</i> , нм	0.4050	0.8731	0.4050	0.8734	0.4050	0.8731
Объем ячейки <i>V</i> , нм ³	0.0664	0.6656	0.0664	0.6662	0.0664	0.6656
Концентрация, мас.%	82.0	18.0	80.2	19.8	77.9	22.1
Размер ОКР <i>L</i> , нм	90	10	85	8	60	7
Микронапряжения ϵ , %	0.04	1.1	0.02	0.9	-	1.0

После 1 мин МА в обеих системах формируются композиционные частицы, содержащие, по данным рентгеноструктурного анализа, около 70–80 масс.% интерметаллической фазы от ее исходного количества в смесях. По данным РЭМ-исследования дисперсные частицы интерметаллида Cu₉Al₄ (с размером от 0.2 до 4 мкм) равномерно распределяются алюминиевой матрице (рис. 4).

Эти композиты были выбраны для дальнейшей консолидации методом электроискрового спекания. В композитах Al/Cu₉Al₄ после ЭИС сохраняется равномерное распределение упрочняющих частиц при их концентрации до 20 мас.% (рис. 5). Спеченные композиты Al/Cu₉Al₄ имеют малую остаточную пористость (таблица 7).

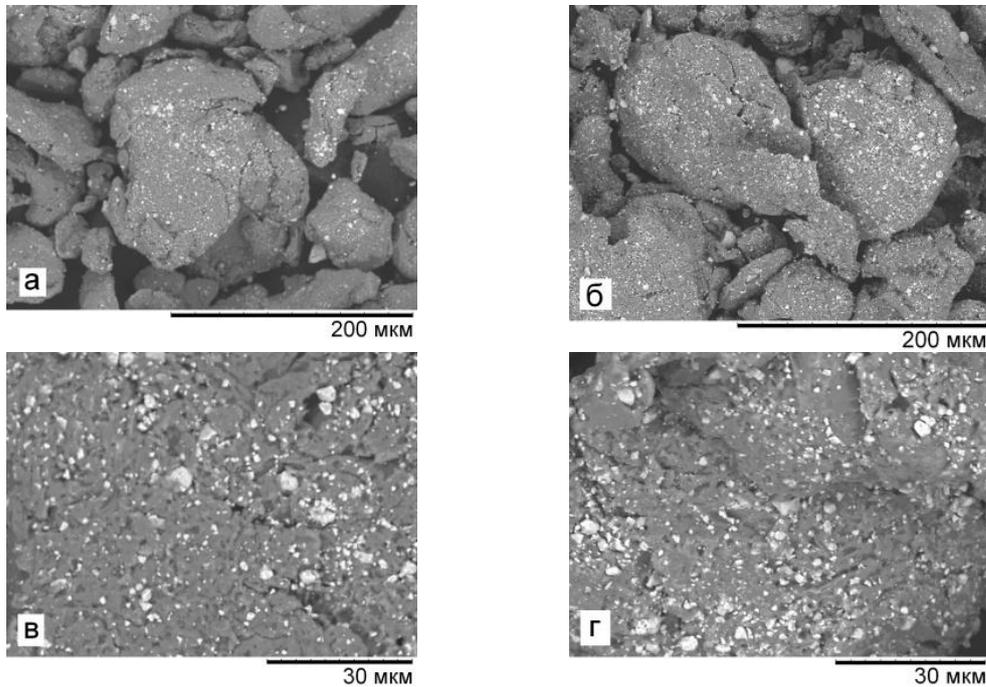


Рисунок 4 – РЭМ-изображения поверхностного слоя частиц механохимически синтезированных композитов Al/10 мас.% Cu₉Al₄ (а, в) и Al/20 мас.% Cu₉Al₄ (б, г) после 1 мин механической активации

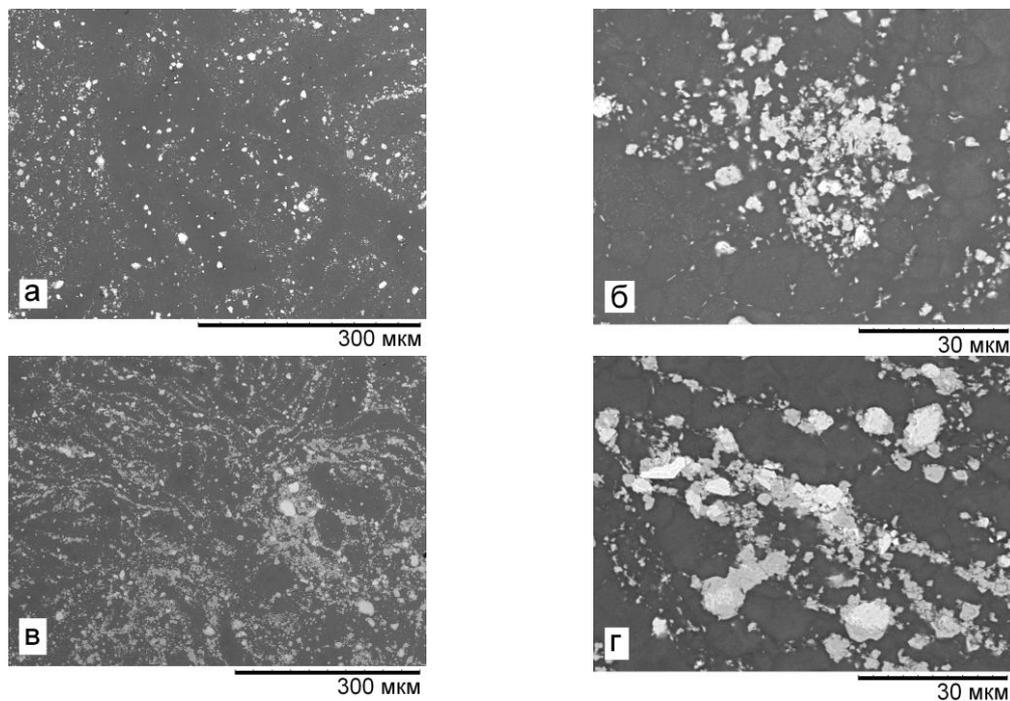


Рисунок 5 – РЭМ-изображения модифицированных интерметаллидом Cu₉Al₄ композитов на основе алюминия, полученных методом ЭИС: Al/10 мас.% Cu₉Al₄ – (а, б), Al/20 мас.% Cu₉Al₄ – (в, г).

В таблице 7 приведены значения твердости для полученных металлических композиционных материалов Al/10 мас.% Cu₉Al₄ и Al/20 мас.% Cu₉Al₄. Для сравнения приведены литературные данные для алюмоматричных композитов других составов. Значения твердости, полученные в данной работе, согласуются с данными других авторов для композитов с близкими концентрациями упрочняющих фаз. Твердость полученных материалов в ~2 раза больше твердости алюминия, не содержащего добавок упрочняющих фаз. Быстрое спекание механически активированных порошков методом ЭИС позволяет сохранить мелкокристаллическую структуру частиц включений и матрицы [66].

Таблица 7 - Твердость композитов с алюминиевой матрицей, упрочненных частицами интерметаллида Cu₉Al₄, чистого алюминия и композитов с алюминиевой матрицей, упрочненных частицами других составов

Состав	Способ получения	Пористость, %	Твердость, HV	Источник
Al+10 мас.% Cu ₉ Al ₄ (Al+5 об.% Cu ₉ Al ₄)	ЭИС	<0.5	60±2 (HV _{0.5})	[64]
Al+20 мас.% Cu ₉ Al ₄ (Al+9 об.% Cu ₉ Al ₄)	ЭИС	<0.5	77±7 (HV _{0.5})	[64]
Al	микроволновое спекание, экструзия	-	36±2 (HV _{0.1})	[67]
Al+5 об.% Al-Li-Cu	микроволновое спекание, экструзия	-	49±4 (HV _{0.1})	[67]
Al+10 об.% Al-Li-Cu	микроволновое спекание, экструзия	-	72±3 (HV _{0.1})	[67]
Al+20 об.% Fe ₆₆ Cr ₁₀ Nb ₅ B ₁₉	ЭИС	3	75±14 (HV _{0.3})	[68]

Представляет интерес детальное изучение вкладов различных механизмов упрочнения в прочностные характеристики полученных композитов, что будет реализовано в развитии данной работы.

Заключение

Механохимически синтезирован монофазный интерметаллид Cu₉Al₄ с размерами кристаллитов ~3 нм и низким уровнем микронапряжений (~0.03%), частицы которого имеют бимодальное распределение по размерам в диапазонах 0.2–0.4 и 2–4 мкм.

Механохимическое введение полученного интерметаллида Cu₉Al₄ в алюминиевую матрицу в количестве 10–20 мас.% позволяет получить материалы с равномерным распределением упрочняющих частиц в матрице уже через 1 мин МА. Механическая активация системы Al–Cu₉Al₄ в течение от 1 до 4 мин проходит без изменения фазового состава смеси. В ходе механической активации алюминия с интерметаллидом Cu₉Al₄ наблюдается образование твердого раствора на основе интерметаллида и рост размеров кристаллитов интерметаллида с 3 до 7–9 нм.

Методом ЭИС композиционных порошков Al/Cu₉Al₄ получены материалы с низкой остаточной пористостью (<0.5%) и твердостью, в ~2 раза превышающей твердость алюминия, не содержащего добавок упрочняющих фаз (60–77 HV).

Работа выполнена при финансовой поддержке проектов РФФИ № 20-53-00037 и БРФФИ № T20P-037.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Марукович, Е.И. Исследование триботехнических свойств литейного силумина АК15МЗ / Е.И. Марукович, В.А. Кукареко, В.Ю. Стеценко, В. Чекулаев, П.Г. Сухоцкий // *Литье и металлургия*. – 2018. – №1 (90). – С. 7–11.
2. Сосновский, И.А. Индукционная центробежная наплавка шихты на основе порошков оловянистой бронзы с добавкой тонкодисперстного бемита / И.А. Сосновский, М.А. Белоцерковский, А.А. Курилёнок, О.О. Кузнечик, Е.Г. Григорьев // *Сварочное производство*. – 2015. – № 9 (970). – С. 31–35.
3. Sosnovskiy, I.A. Induction centrifugal surfacing of the charge based on tin bronze powders with the addition of finely dispersed boehmite / I.A. Sosnovskiy, A.A. Kurilenok, M.A. Belotserkovskiy, O.O. Kuznechik, E.G. Grigorev // *Welding international*. – 2016. – Vol. 30, № 9. – P. 736–739.
4. Шапкин, Н.П. Органосиликатные антифрикционные композиты на основе вермикулита для формирования покрытий на поверхностях трения стальных деталей / Н.П. Шапкин, Л.Б. Леонтьев, В.Н. Макаров, И.Г. Хальченко, В.В. Короченцев, А.Л. Шкуратов // *Журнал прикладной химии*. – 2014. – Т.87, №12. – С. 1727-1718.
5. Попова, А.А. Детонационно-газовые покрытия различного функционального назначения на основе порошков из слоистых механокомпозитов / А.А. Попова, А.В. Собачкин, В.И. Яковлев, М.Н. Сейдуров // *Ползуновский альманах*. – 2015. – №4. – С.56-61.
6. Kang Y.-Ch. Tensile properties of nanometric Al_2O_3 particulate – reinforced aluminum matrix composites / Y.-Ch. Kang, S. Chan // *Mater. Chem. Phys.* – 2004. – V. 85. – P. 438–443.
7. Hesabi, Z.R. Structural evolution during mechanical milling of nanometric and micrometric Al_2O_3 reinforced Al matrix composites / Z.R. Hesabi // *Mater. Sci. Eng. A*. – 2006. – V. 428. – P. 159–168.
8. Ozdemir, I. Nanocrystalline Al– Al_2O_3 p and SiCp composites produced by high-energy ball milling / I. Ozdemir, S. Ahrens, S. Mücklich, B. Wielage // *J. Mater. Process. Technol.* – 2008. – V. 5. – P. 111–118.
9. Poirier, D. Fabrication and properties of mechanically milled alumina/aluminium nanocomposites / D. Poirier, R.A.L. Drew, M.L. Trudeau, R. Gauvin // *Mater. Sci. Eng. A*. – 2010. – V. 527. – P. 7605–7614.
10. Khorshid, M.T. Mechanical properties of tri-modal Al matrix composites reinforced by nano- and submicron-sized Al_2O_3 particulates developed by wet attrition milling and hot extrusion / M.T. Khorshid, S.A.J. Jahromi, M.M. Moshksar // *Mater. Design*. – 2010. – V. 31, No. 8. – P. 3880–3884.
11. Razavi-Tousi, S.S. Effect of volume fraction and particle size of alumina reinforcement on compaction and densification behavior of Al– Al_2O_3 nanocomposites / S.S. Razavi-Tousi, R. Yazdani-Rad, S.A. Manafi // *Mater. Sci. Eng. A*. – 2011. – V. 528. – P. 1105–1110.
12. Mazahery, A. Development of high-performance A356/nano- Al_2O_3 composites / A. Mazahery, H. Abdizaden, H.R. Baharvandi // *Mater. Sci. Eng. A*. – 2009. – V. 518. – P. 61–64.
13. Mazahery, A. Investigation on mechanical properties of nano- Al_2O_3 –renforced aluminium matrix composites / A. Mazahery, M. Ostadshabani // *J. Comp. Mater.* – 2011. – V. 45, No. 24. – P. 2579–2586.
14. Mula, S. On structure and mechanical properties of ultrasonically cast Al–2 % Al_2O_3 nanocomposite / S. Mula, P. Padhi, S.C. Panigrahi, S.K. Pabi, S. Ghosh // *Mater. Res. Bull.*. – 2009. – V. 44. – P. 1154–1160.
15. Sajjadi, S.A. Comparison of microstructure and mechanical propertties of A356 aluminum alloy/ Al_2O_3 composites fabricated by stir and compo-casting processes / S.A. Sajjadi, H.R. Ezatpour, M.T. Parizi // *Mater. Design*. – 2012. – V. 34. – P. 106–111.
16. Попова, Э.А. Карбидообразование в алюминиевых расплавах при воздействии на них упругими колебаниями низких частот / Э.А. Попова, А.В. Долматов,

- А.В. Киселев, Л.Е. Бодрова, С.А. Петрова, Э.А. Пастухов, Н.А. Ватолин // *Металлы*. – 2006. – № 6. – С. 3–7.
17. Гзовский, К.Ю. Микролегирование алюминиевых сплавов Al-Ti-C лигатурой / К.Ю. Гзовский, О.М. Бялик, Л.В. Голуб, А.А. Кулинич // *Литейное производство*. – 2001. – № 4. – С. 15–20.
18. Li P. Preparation of Al-TiC composites by self-propagating high-temperature synthesis / P. Li, E.G. Kandalova, Z. Yanfei, V.I. Nikitin, A.G. Makarenko, A.R. Luts // *Scripta Mat.* – 2003. – V. 49. – P. 699–703.
19. Михаленков, К.В. Модифицирование алюминия титаном, цирконием и лигатурами AlTiB, AlTiC / К.В. Михаленков, Д.Ф. Чернега // *Литейное производство*. – 2001. – № 4. – С. 17–20.
20. Yang, B. Microstructural characterization of in situ TiC/Al and TiC/Al-20Si-5Fe-3Cu-1Mg composites prepared by spray deposition / B. Yang, F. Wang, J.S. Zhang // – *Acta Material.* – 2003. – V. 51. – P. 4977–4989.
21. Zhang, Z. Microstructures and refinement performance of rapidly solidified Al-Ti-C master alloys / Z. Zhang, X. Bian, Z. Wang, X. Liu, Y. Wang // *J. Alloys Compd.* – 2002. – V. 339. – P. 180–188.
22. Долматов, А.В. Лигатуры Al-Ti и Al-Ti-C с повышенной модифицирующей способностью / А.В. Долматов, А.В. Киселев, Э.А. Попова, Л.Е. Бодрова, Э.А. Пастухов // *Расплавы*. – 2007. – № 3. – С. 3–8.
23. Витязь, П.А. Триботехнические свойства подшипникового сплава, модифицированного ультрадисперсными алмазами / П.А. Витязь, В.И. Жорник, Н.Н. Прокопович // *Ремонт, восстановление, модернизация*. – 2004. – № 1. – С. 6–8.
24. Витязь, П.А. Применение наноразмерных алмазографитовых присадок для повышения триботехнических свойств элементов пар трения / П.А. Витязь, В.И. Жорник, В.А. Кукареко, А.С. Калиниченко // *Тяжелое машиностроение*. – 2005. – № 10. – С. 19–22.
25. Витязь, П.А. Формирование износостойких поверхностных структур и механизм фрикционного разрушения при трении в среде смазочного материала, модифицированного ультрадисперсными алмазографитовыми добавками. Ч. 1. Триботехнические свойства / П.А. Витязь, В.И. Жорник, В.А. Кукареко, А.И. Камко // *Трение и износ*. – 2006. – Т. 27, № 1. – С. 61–68.
26. Витязь, П.А. Повышение свойств триботехнических материалов их модифицированием твердыми наноразмерными компонентами / П.А. Витязь, В.И. Жорник, В.А. Кукареко, А.В. Ивахник // *Изв. НАН Беларуси. Сер. физ.-техн. наук*. – 2008. – № 4. – С. 45–49.
27. Витязь, П.А. Исследования структурно-фазового состояния и свойств спеченных сплавов, модифицированных наноразмерными алмазосодержащими добавками / П.А. Витязь, В.И. Жорник, В.А. Кукареко // *Изв. НАН Беларуси. Сер. физ.-техн. наук*. – 2011. – № 3. – С. 5–17.
28. Витязь, П.А. Получение алюмоматричного композиционного материала, модифицированного наноструктурным кубическим нитридом бора / П.А. Витязь, В.Т. Сенюць, М.Л. Хейфец, А.Г. Колмаков // *Весці Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі. Сер. фіз.-тэхн. навук*. – 2018. – Т. 63, № 3. – С. 271–279.
29. Чернышова, Т.А. О модифицировании литых алюмоматричных композиционных материалов тугоплавкими наноразмерными частицами / Т.А. Чернышова, Л.И. Кобелева, И.Е. Калашников, Л.К. Болотова // *Металлы*. – 2009. – № 1. – С. 79–87.
30. Голубев, А.С. Нитрид бора. Структура, свойства, получение / А.С. Голубев, А.В. Курдюмов, А.Н. Пилянкевич – Киев: Наукова думка, 1987. – 200 с.
31. Сенюць, В.Т. Исследование структурных особенностей нитрида бора после механоактивации в атриторе и планетарной мельнице с последующим спеканием в условиях высоких давлений и температур / В.Т. Сенюць, С.А. Ковалева, Т.В. Гамзелева, Т.Ф. Григорьева // *Химия в интересах устойчивого развития*. – 2016. – Т. 24, № 2. – С. 169–175.

32. Витязь, П.А. Наноструктурные композиционные материалы инструментального назначения на основе кубического нитрида бора / П.А. Витязь, В.Т. Сенють, В.И. Жорник // Перспективные материалы и технологии: в 2 т. / А.В. Алифанов [и др.]; под ред. В. В. Клубовича. – Витебск: Беларусь, 2017. – Т. 2. – Гл. 14. – С. 254–277.
33. Kwon, Y.-S. Solid-state synthesis of titanium diboride in copper matrix / Y.-S. Kwon, H.-S. Kim, D.V. Dudina, M.A. Korchagin, O.I. Lomovsky // *J. Metastable and Nanocrystalline Materials*. – 2003. – V. 15–16. – P. 253–258.
34. Дудина, Д.В. Реакции в металлической матрице: синтез и свойства нанокompозитов TiB₂-Cu / Д.В. Дудина, О.И. Ломовский, М.А. Корчагин, Мали В.И. // *Химия в интересах устойчивого развития*. – 2004. – Т. 12. – С. 319–325.
35. Kim, J.-S. Nanocomposites TiB₂-Cu: consolidation and erosion behavior / J.-S. Kim, Y.-S. Kwon, D.V. Dudina, O.I. Lomovsky, M.A. Korchagin, V.I. Mali. // *J. Mater. Sci.* – 2005. – V. 40. – P. 3491–3495.
36. Корчагин, М.А. Синтез нанокompозитов TiB₂-металлическая матрица методом СВС в механически активированных смесях / М.А. Корчагин, Д.В. Дудина, О.И. Ломовский // *Нанотехнология и физика функциональных нанокристаллических материалов*. – Екатеринбург: УрО РАН, 2005. – № 1. – С. 49–59.
37. Панин, В.Е. Разработка научных основ и технологий нанесения износостойких и защитных покрытий из порошковых нанокompозитов на конструкционные материалы металлургического оборудования / В.Е. Панин, Н.З. Ляхов, И.В. Степанова, С.В. Панин, М.А. Корчагин, Ю.И. Почивалов, В.Г. Дураков, Д.В. Дудина // *Нанотехнология и физика функциональных нанокристаллических материалов*. – Екатеринбург: УрО РАН, 2005. – Ч. 2. – С. 371–382.
38. Ломовский, О.И. Синтез и электроэрозионные свойства нанокompозитов TiB₂-Cu / О.И. Ломовский, В.И. Мали, Д.В. Дудина, М.А. Корчагин, А.Г. Анисимов, Г.А. Швецов, В.В. Болдырев, J.S. Kim, Y.S. Kwon // *Неорганические материалы*. – 2006. – Т. 42, № 7. – С. 817–822.
39. Dudina, D.V. Cold and detonation spraying of TiB₂-Cu nanocomposites / O.I. Lomovsky, D.V. Dudina, M.A. Korchagin, V.Yu. Ulianitsky, S.B. Zlobin, V.F. Kosarev, S.V. Klinkov, D.-H. Kwon, J.-S. Kim, Y.-S. Kwon // *Materials Science Forum*. – 2007. – V. 534–536. – P. 1373–1376.
40. Lomovsky, O.I. Shock-wave synthesis of titanium diborid in copper matrix and compaction of TiB₂-Cu nanocomposites / O.I. Lomovsky, D.V. Dudina, M.A. Korchagin, V.I. Mali, D.-H. Kwon, J.-S. Kim, Y.-S. Kwon // *Materials Science Forum*. – 2007. – V. 534–536. – P. 921–924.
41. Иванова В.С. Введение в междисциплинарное наноматериаловедение. М.: САЙНС-ПРЕСС, 2005. 206 с.
42. Пенкин Н.С., Пенкин А.Н., Сербин В.М. Основы трибологии и триботехники. М.: Машиностроение, 2008. 206 с.
43. Inoue, A. Mechanical properties of Fe-based bulk glassy alloys in Fe–B–Si–Nb and Fe–Ga–P–C–B–Si systems / A. Inoue, B.L. Shen, A.R. Yavari, and A.L. Greer. *J. Mater. Res.* – 2003. – V. 18. – P. 1487–1492.
44. Shena, B. (Fe,Co,Ni)–B–Si–Nb bulk glassy alloy with super-high strength and some ductility / B. Shena, A. Inoue // *J. Mater. Res.* – 2005. – V. 20, No. 1. – P. 1–5.
45. Gu, X.J. Mechanical properties of iron-based bulk metallic glasses / X.J. Gu, S.J. Poon, G.J. Shiflet. // *J. Mater. Res.* – 2007. – V. 22, No. 2. – P. 344–351.
46. Scudino, S. Production and mechanical properties of metallic glass-reinforced Al-based metal matrix composites / S. Scudino, K. B. Surreddi, S. Sager, M. Sakaliyska, J. S. Kim, W. Löser, J. Eckert // *J. Mater. Sci.* – 2008 – V. 43. – P. 4518–4526.
47. Guan, H.D. Aluminum matrix composites reinforced with metallic glass particles with core-shell structure / H.D. Guan, C.J. Li, P. Gao, K.G. Prashanth, J. Tan, J. Eckert, J. Tao, J.H. Yi // *Materials Science & Engineering A*. – 2020. – V. 771. – No. 138630.
48. Wang, Z. Al-based matrix composites reinforced with short Fe-based metallic glassy fiber / Wang Z., Scudino S., Stoica M., Zhang W., Eckert J. // *J. Alloys Compd.* – 2015. – V. 651. – P. 170–175.

49. Алымов, М.И. Порошковая металлургия нанокристаллических материалов / М.И. Алымов – М.: Наука. 2007. – 169 с.
50. Князева, А.Г. Металломатричные композиты с тугоплавкой дисперсной фазой: синтез, структура, применение / А.Г. Князева, Е.Н. Коростелева, М.Г. Криницын, О.Н. Крюкова, А.Г. Прибытков, Ю.А. Чумаков – Томск: Изд-во «Иван Федоров», 2019. – 262 с.
51. Wensley, C.A. Processing of amorphous Ni-W reinforced Ni matrix composites / C.A. Wensley, A.O. Aning, J. Schulz, S. Kampe // *Adv. Mater. Proc.* – 2005. – V. 163. – P. 48.
52. Григорьева, Т.Ф. Медно-оловянные материалы триботехнического назначения / Т.Ф. Григорьева, С.А. Ковалева, В.И. Жорник, С.В. Восмерилов, П.А. Витязь, Н.З. Ляхов // *ФХОМ.* – 2019. – № 6. – С. 79–86.
53. Ковалева, С.А. Механохимический подход к увеличению микротвердости металлических триботехнических материалов / С.А. Ковалева, П.А. Витязь, Т.Ф. Григорьева // Глава в моногр. Актуальные проблемы прочности, под ред. чл.-корр. НАНБ В.В. Рубаника. – Молодечно: Типопр. «Победа», 2020. – Гл. 16. – С. 178–189.
54. Schwarz, R.B. Synthesis of metastable aluminum-based intermetallics by mechanical alloying / R.B. Schwarz, S. Srinivasan, P.B. Desch // *Mater. Sci. Forum.* – 1992. – V. 88–90. – P. 595–602.
55. Воронина, Е.В. Структурно-фазовые превращения в процессе приготовления упорядоченных тройных сплавов систем Fe–Al–M (M = Ga, V, Mn) с использованием механосплавления / Е.В. Воронина, А.К. Аль Саеди, А.Г. Иванова, А.К. Аржников, Е.Н. Дулов // *ФММ.* – 2019. – Т. 120, № 12. – С. 1314–1321.
56. Li, Feng. The Formation of Metastable Phases by Mechanical Alloying in the Aluminum and Copper System / Feng Li, K.N. Ishihara, P.H. Shingu // *Metallurg. Transactions A.* – 1991. – V. 22A. – Article number 2849.
57. Mohammed, Kahtan S. Study of the feasibility of producing Al–Ni intermetallic compounds by mechanical alloying / Kahtan S. Mohammed, Haider T. Naeem, Siti Nadira Iskak // *ФММ.* – 2016. – № 8. – С. 823–832.
58. D'Angelo, L. Comparative study for the formation of the NiAl, TiAl, FeAl intermetallic compounds by mechanical alloying / L. D'Angelo, J. Ochoa, G. González // *J. Metastable and Nanocryst. Mater.* – 2004. – V. 20–21. – P. 231–236.
59. Бродова, И.Г. Эволюция структуры и свойств тройных Al/Cu/Mg композитов при деформационно-термической обработке / И.Г. Бродова, А.Ю. Волков, И.Г. Ширинкина, А.А. Калонов, Т.И. Яблонских, В.В. Астафьев, Л.В. Елохина // *ФММ.* – 2018. – Т. 119, № 12. – С. 1271–1277.
60. Елсуков, Е.П. Особенности механического сплавления высококонцентрированных сплавов Fe–Cr / Е.П. Елсуков, А.Л. Ульянов, В.Е. Порсев, Д.А. Колодкин, А.В. Загайнов, О.М. Немцова // *ФММ.* – 2018. – Т. 119, № 2. – С. 165–170.
61. Аввакумов, Е.Г. Механические методы активации химических процессов / Е.Г. Аввакумов – Новосибирск: Наука, Сиб. отд., 1986. – 302 с.
- 62=62. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник: В 3 т.: Т. 1 / Под общ. ред. Н.П. Лякишева. – М.: Машиностроение, 1996. – 992 с.
63. Григорьева, Т.Ф. Механохимический синтез порошков сплавов системы Cu–Al и их консолидация методом электроискрового спекания / Т.Ф. Григорьева, С.А. Петрова, С.А. Ковалева, Д.В. Дудина, И.С. Батраев, Т.Ю. Киселева, С.И. Жолудев, С.В. Восмерилов, Е.Т. Девяткина, Т.А. Удалова, С.Н. Поляков, Н.З. Ляхов // *ФММ.* – 2021. – Т. 122, № 7. – С. 729–736.
64. Григорьева, Т.Ф. Композиты с алюминиевой матрицей, упрочненные частицами Cu_9Al_4 : механохимический синтез и консолидация методом электроискрового спекания / Т.Ф. Григорьева, Д.В. Дудина, С.А. Петрова, С.А. Ковалева, И.С. Батраев, С.В. Восмерилов, Е.Т. Девяткина, Н.З. Ляхов // *ФММ.* – 2021. – Т. 122, № 8. – С. 1–7. Принята к печати.

65. Ovid'ko, I.A. Theories of grain growth and methods of its suppression in nanocrystalline and polycrystalline materials / I.A. Ovid'ko // *Materials Physics and Mechanics*. – 2009. – V. 8, № 2. – P. 174–198.

66. Wang, Z. Microstructure and mechanical behavior of metallic glass fiber-reinforced Al alloy matrix composites / Z. Wang, K. Georgarakis, K. Nakayama, Y. Li, A. Tsarkov, G. Xie, D. Dudina, D.V. Louzguine-Luzgin, A.R. Yavari // *Sci. Rep.* – 2016. – V. 6. – P. 24384.

67. Reddy, M.P. Structural, mechanical and thermal characteristics of Al–Cu–Li particle reinforced Al-matrix composites synthesized by microwave sintering and hot extrusion / M.P. Reddy, V. Manakari, G. Parande, R.A. Shakoor, A.M.A. Mohamed, M. Gupta // *Composites B: Eng.* – 2019. – V. 164. – P. 485–492.

68. Dudina, D.V. Interaction between $\text{Fe}_{66}\text{Cr}_{10}\text{Nb}_5\text{B}_{19}$ metallic glass and aluminum during spark plasma sintering / D.V. Dudina, B.B. Bokhonov, I.S. Batraev, Y.N. Amirastanov, A.V. Ukhina, I.D. Kuchumova, M.A. Legan, A.N. Novoselov, K.B. Gerasimov, I.A. Bataev, K. Georgarakis, G.Y. Koga, Y. Guo, W.J. Botta, A.M. Jorge Jr. // *Mater. Sci. Eng. A*. – 2021. – V. 799. – Article number 140165.

Глава 26 БЕЗУГЛЕРОДНОЕ ПОЛУЧЕНИЕ ПОРОШКОВОГО КРЕМНИЯ

Ляхов Н.З.¹, Талако Т.Л.², Удалова Т.А.¹

¹Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,
г. Новосибирск, Россия, lyakhov@solid.nsc.ru

²Отделение Физико-Технических наук НАНБ,
г. Минск, Беларусь, talako@presidium.bas-net.by

Введение

В технологии высокочистого кремния для микроэлектроники одним из самых сложных этапов является перевод металлургического кремния в газообразное состояние в виде хлоридов. Для осуществления реакции хлорирования кремний необходимо измельчать – процесс затратный и опасный, так как кремниевая пыль на воздухе склонна взрываться. Кроме того, процесс измельчения неизбежно приносит нежелательные дополнительные примеси в получаемый порошок кремния, усложняя тем самым процесс очистки в газовой фазе до требуемой чистоты, приемлемой в микроэлектронике. Поэтому разработка альтернативных время- и энергосберегающих технологий, обеспечивающих также снижение стоимости конечного продукта, является чрезвычайно актуальной задачей.

Алюминотермический метод восстановления SiO_2 представляется перспективным для получения композитов $\text{Si}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [1]. Однако выделение кремния из них представляет большую проблему из-за высокой химической стойкости $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Более предпочтительным методом получения кремния является магнитермическое восстановление SiO_2 [2–4]. Известно, что реакция восстановления диоксида кремния магнием является высоко-экзотермической [5], что позволяет предположить возможность её проведения как в режиме самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), так и прямым механохимическим методом. Поскольку процесс СВС малоэнергозатратен и прост в оборудовании, а также способен обеспечить чистоту продукта, то представляется весьма актуальным изучение возможности применения МА СВС метода без углеродного получения кремния.

Цель настоящей работы – изучение возможности получения порошкового кремния восстановлением SiO_2 магнием путем комбинирования методов механической активации (МА) и СВС, а также альтернативным методом прямого механохимического восстановления.

Методы испытаний

В работе использовали следующие реагенты: аэросил (наноразмерный SiO_2 с размером частиц <10 нм); магниевый порошок (ГОСТ 6001-79, МПФ-2); соляная кислота осч. (ГОСТ 14261-77); уксусная кислота осч. (ГОСТ 18270-72); фтористоводородная кислота 27-5 (ГОСТ 10484-78).

Смеси оксида кремния и металлического магния различных стехиометрических составов обрабатывали в высокоэнергетической шаровой планетарной мельнице АГО-2 (объём барабана 250 см^3 , диаметр шаров 5 мм, загрузка шаров 200 г, навеска образца 10 г, скорость вращения барабанов вокруг общей оси ~ 1000 об/мин, что соответствует нагрузке 60г.).

При кислотной обработке образцов МА СВС для перемешивания использована верхнеприводная мешалка RZR 1 немецкой фирмы Heidolph (скорость вращения 1000 об/мин). Отделение кремния от примесей как из продуктов МА СВС, так и прямого механохимического восстановления проводилось трех стадийной кислотной обработкой [6]. Навеска образца последовательно обрабатывалась раствором 2М HCl; смесью 2М HCl и 20-25% CH_3COOH ; смесью 5% HF и 20-25% CH_3COOH . Условия обработки кислотами: время обработки = 1 час, $T = 50\text{--}70$ °С. После каждой кислотной обработки взвесь центрифугировали, осадок промывали дистиллированной водой и отделяли от водной фазы декантацией.

ИК-спектры регистрировали на спектрометре Tenzor-27 в диапазоне 4000–400 см⁻¹. Образцы для съёмки прессовали с прокалённым бромистым калием, к съёмке готовили по стандартной методике [7].

Рентгенографические исследования проводили на дифрактометре D8 Advance (фирмы Bruker AXS GmbH) (CuK_α-излучение, λ=1.5418 Å).

Исследования морфологии полученных образцов выполнены с использованием сканирующих электронных микроскопов (СЭМ): высокого разрешения MIRA\TESCAN с приставкой для микрорентгеноспектрального анализа (MPCA); OXFORD INSTRUMENT, (АНГЛИЯ) и Hitachi TM 1000 (ускоряющее напряжение 15 кВ, увеличение от 20 до 10 000). Микроскоп укомплектован детектором TM1000 EDS, предназначенным для определения химического состава образца.

Содержание примесных элементов в полученных порошках кремния исследовали с помощью атомно-эмиссионного спектрометра с индуктивно связанной плазмой АКТИВА М (элементы от F до U, предел обнаружения от 0.1 ppb).

Результаты экспериментов и их обсуждение

Перспективность получения кремния при взаимодействии оксида кремния с магнием определяется в первую очередь термодинамической доступностью реакции, как показано в работах [8-10].

Основные реакции, которые могут происходить в системе Mg – SiO₂, представлены в таблице 1:

Таблица 1.

№	Основные реакции	T = 25 °C		T = 627 °C	
		Δ _r H°, кДж/моль	Δ _r G°, кДж/моль	Δ _r H°, кДж/моль	Δ _r G°, кДж/моль
1	2Mg + SiO ₂ → Si + 2MgO	-292,8	-279	-292,6	-259
2	2Mg + 3SiO ₂ → 2MgSiO ₃ + Si	-367,3	-370	-372,2	-346
3	4Mg + SiO ₂ → Mg ₂ Si + 2MgO	-372,2	-355	-372,2	-330
4	2Mg + Si → Mg ₂ Si	-79,5	-77	-80,2	-71
5	MgO + SiO ₂ → MgSiO ₃	-37,3	-45	-39,6	-43
6	2MgO + SiO ₂ → Mg ₂ SiO ₄	-63	-72	-63,6	-69

Исходя из термодинамических данных, следует ожидать, что предпочтительными являются реакции 1–3 с наибольшими теплотами образования, продуктами реакций 1–3, помимо Si, являются MgO, Mg₂Si, силикаты магния, следовательно, существует задача отделения кремния от ряда побочных продуктов.

Согласно данным ИК-спектроскопии, при обработке в высокоэнергетической шаровой мельнице с максимальной нагрузкой 60g уже через 40 с. продукт представляет собой, в основном, силикат магния – Mg₂SiO₄ (рис. 1, кривая 2). Вместо характеристических полос SiO₂ ν₃, ν₁, ν₄, соответственно max: 1095; 805 и 480 см⁻¹, появляются полосы в области 1200-800 см⁻¹, 600 см⁻¹ и в области 550-400 см⁻¹, которые следует отнести, согласно [11], к колебаниям соответственно ν₃, ν₁ и (ν₄+ν₂) SiO₄⁻ тетраэдра силиката магния. Увеличение числа максимумов у полос ν₃, ν₄ и появление полосы колебания ν₂ связано с низкой симметрией SiO₄⁻ тетраэдра в структуре силиката магния [11]. Если нагрузку в мельнице уменьшить до 20g, то при небольших временах механоактивации Mg₂SiO₄ не образуется, т.к. в спектре сохраняются полосы SiO₂ (рис. 1, кривая 3), химическое же взаимодействие с образованием силикатов начинается значительно позже (время активации 4 мин, рис. 1, кривая 4).

ИЗУЧЕНИЕ МА СВС ВОССТАНОВЛЕНИЯ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ МАГНИЕМ

Результаты исследований процесса горения в системе $\text{SiO}_2\text{-Mg}$ показали, что в неактивированной реакционной смеси с молярным соотношением реагентов $\text{Mg}:\text{SiO}_2 = 2:1$ горение при комнатной температуре осуществить не удастся. Температура предварительного подогрева для реализации СВС-процесса составляет порядка 400–550 °С.

Однако предварительная, даже кратковременная, МА в высокоэнергетической шаровой планетарной мельнице АГО-2 (в течение 20 с – 1 мин) позволяет инициировать процесс горения в порошковых смесях без предварительного подогрева.

Магний является активным восстановителем, поэтому на первом этапе было проведено изучение продуктов механохимического восстановления хорошо просушенного SiO_2 магнием в среде аргона. Согласно данным ИКС, при обработке смеси стехиометрического состава в высокоэнергетической шаровой мельнице со скоростью вращения 1000 об/мин уже через 40 с продукт представляет собой, в основном, силикат магния, Mg_2SiO_4 (рис. 1, кривая 4).

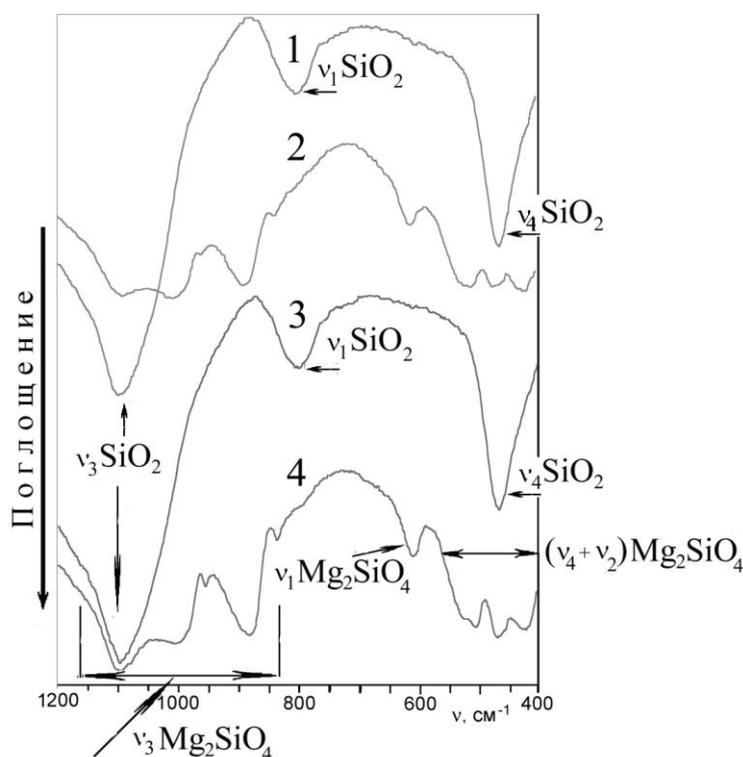


Рисунок 1 – ИК-спектры смесей $\text{Mg}:\text{SiO}_2$ стехиометрического состава (2:1) после механической активации: 1 – исходная смесь; 2 – нагрузка 60g, время МА 1 мин; 3 – 20g, время МА 40 с; 4 – 20g, время МА 4 мин.

При уменьшении скорости вращения барабанов до 600 об/мин (нагрузка 20g) и при временах активации до 2 мин Mg_2SiO_4 не образуется, в спектре сохраняются полосы SiO_2 . В таких условиях химическое взаимодействие с образованием силикатов начинается после 4 мин активации.

Режим механоактивации (40 с при нагрузке 20g) был отработан на стехиометрическом составе $\text{SiO}_2 / \text{Mg} = 1:2$ и применен при наработке партий прекурсоров Mg/SiO_2 различного состава, для СВС процессов:

1. молярное соотношение Mg и SiO_2 – 1.5:1
2. молярное соотношение Mg и SiO_2 – 2:1, стехиометрия
3. молярное соотношение Mg и SiO_2 – 2.5:1
4. молярное соотношение Mg и SiO_2 – 3:1
5. молярное соотношение Mg и SiO_2 – 4:1

Данные РФА партий (1 - 5) прекурсоров Mg / SiO_2 различных соотношений (рис. 2) согласуются с данными ИК-спектроскопии.

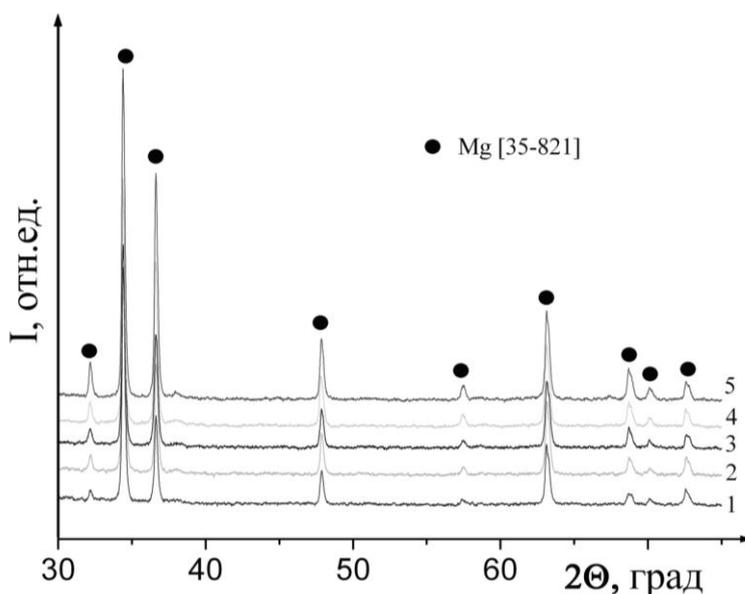


Рисунок 2 – Дифрактограммы - продуктов МА смесей различных молярных соотношений Mg/SiO₂, кривые: 1,5:1 (1); 2:1 (2); 2,5:1 (3); 3:1 (4); 4:1 (5); в режиме МА 40с при нагрузке 20g (600 об/мин).

РФА механохимически полученных прекурсоров показал, что никаких фазовых превращений в ходе механоактивации за это время не происходит, изменяется только интенсивность дифракционных отражений магния (рис. 2), а примененный в этой работе SiO₂ является рентгеноаморфным.

Избыточное содержание магния, вводилось для того, чтобы ускорить теплоотвод в ходе СВС процесса и, таким образом, снизить температуру горения.

Изучение процесса СВС, где в качестве прекурсоров использовались механохимически полученные композиты SiO₂/Mg, показало, что даже кратковременная МА (20–60g) позволяет инициировать процесс горения в порошковых смесях без предварительного подогрева. Для всех исследованных составов наблюдается очень быстрый разогрев за счет протекания магнетермической реакции во фронте горения и относительно быстрое охлаждение за фронтом горения (рис. 3).

Как видно из рисунка, увеличение продолжительности МА приводит к снижению времени задержки зажигания t_3 . Так, после 20 с МА (1000 об/мин) t_3 составляет ≈ 80 с, в то время как при МА в течение 60 с (600 об/мин) инициирование реакции наблюдается уже после ≈ 40 с. Максимальная температура горения ($T_r \sim 1283\text{--}1288$ °C) наблюдается для стехиометрического состава (образец № 2) и слабо зависит от режима МА (рис. 3).

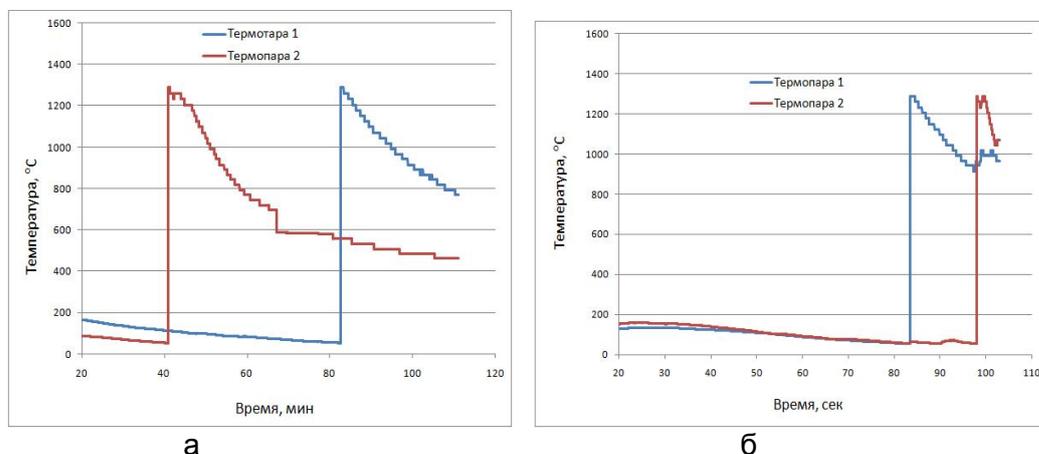


Рисунок 3 – Термограммы горения в механокомпозитах SiO₂/Mg = 1: 2 в зависимости от энергонапряженности и длительности активации: а – 600 об/мин, 60 с; б – 1000 об/мин, 20 с

Как видно из рисунка 3, увеличение продолжительности МА приводит к снижению времени задержки зажигания t_3 даже при снижении энергонапряженности МА. Так, после 20с МА с нагрузкой 60g t_3 составляет ≈ 80 с, в то время как при МА в течение 1 мин при нагрузке 20g инициирование реакции наблюдается уже после ≈ 40 с. При этом, однако, скорость распространения волны горения для более длительного, но менее энергонапряженного режима МА значительно ниже (0,35 мм/с по сравнению с 1,03 мм/с для нагрузки 60g и 20 с МА).

В образце с недостатком магния (образец № 1) T_r несколько ниже – ~ 1100 С. Температура горения в образцах с избыточным содержанием магния составляет около 1020–1050 °С.

Учитывая тот факт, что T_r во всех исследованных случаях выше температуры плавления магния (650 °С), но ниже температуры плавления диоксида кремния (1713°С) и продуктов горения (температура плавления кремния составляет 1410°С, а оксида магния 2825°С), очевидно, что в СВС процессе с применением сформированных механокомпозитов реализуется так называемое «горение с промежуточным расплавленным слоем» [12].

Исследование фазового состава продуктов горения в рассматриваемых системах показало, что при молярном соотношении Mg : SiO₂ от 1.5 до 4 продукты МАСВС, помимо Si и MgO, содержат небольшое количество Mg₂Si и Mg₂SiO₄ (рис. 4).

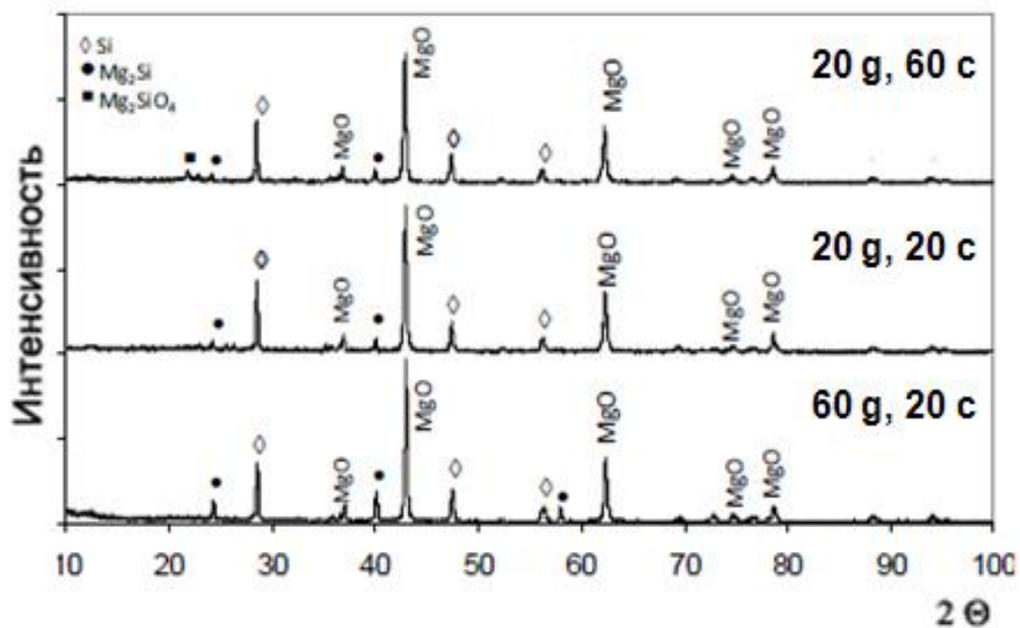


Рисунок 4 – Дифрактограммы продуктов МАСВС в реакционной смеси стехиометрического состава (Mg/SiO₂=2:1) в зависимости от режима МА

При этом продолжительность МА оказывает большее влияние на относительное содержание силиката магния, чем фактор энергонапряженности в исследованном диапазоне значений (20-60g), а фазовый состав продуктов синтеза в основном определяется соотношением компонентов реакционной смеси (рис. 5).

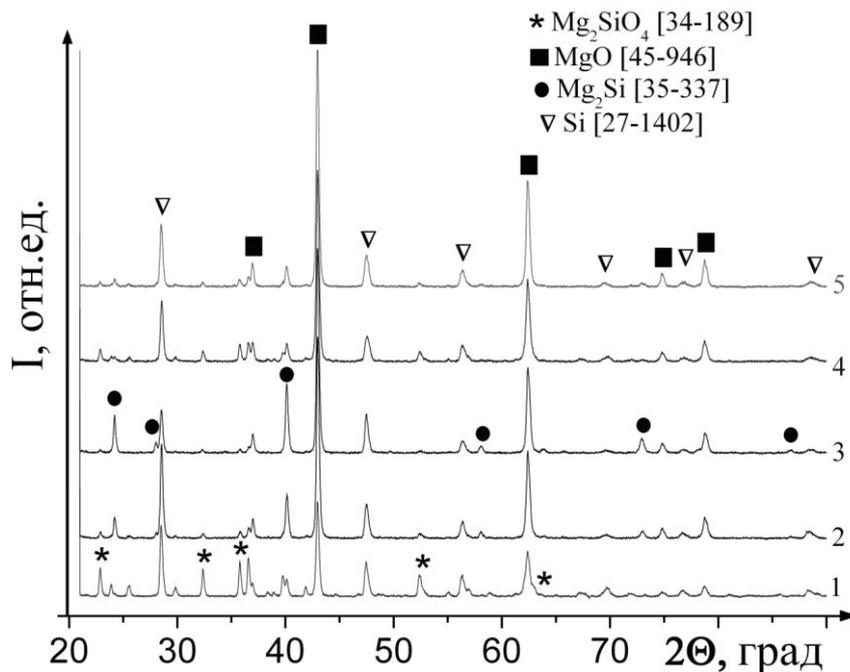
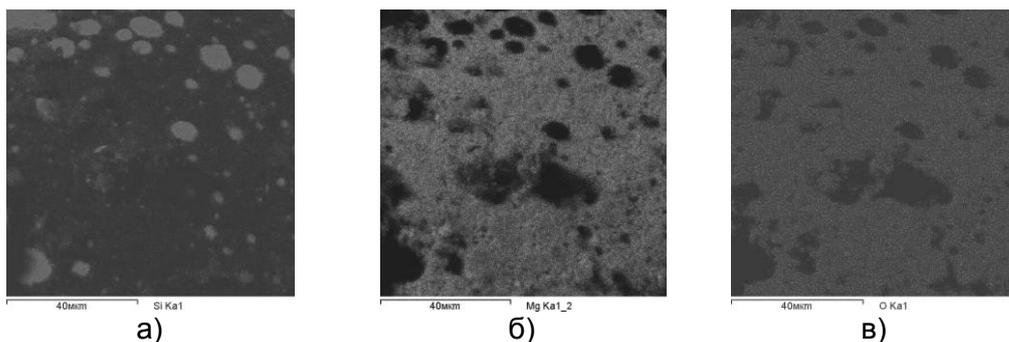
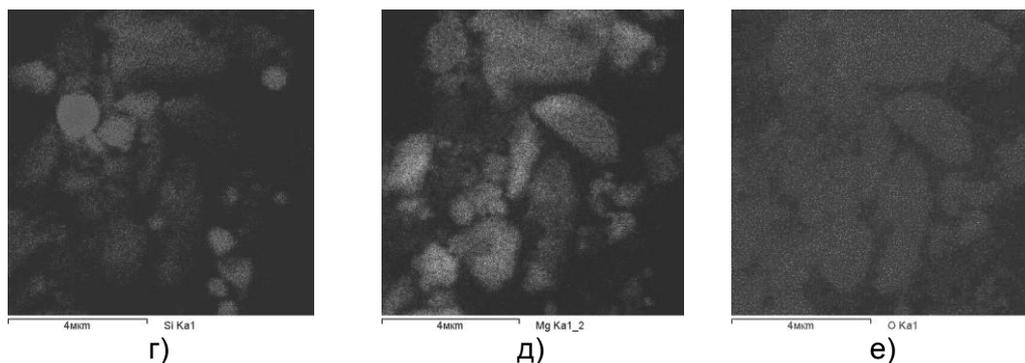


Рисунок 5 – Диффрактограммы продуктов МАСВС в реакционной смеси стехиометрических составов Mg/SiO_2 , кривые: 1.5:1(1); 2:1(2); 2.5:1(3); 3:1(4); 4:1(5). Режим МА перед СВС: 40с при нагрузке 20g (600об/мин).

Согласно данным РФА, основными продуктами СВС являются кремний, оксид магния, подтверждается также образование некоторых количеств силиката и силицида магния. Количество Mg_2Si существенно увеличивается с увеличением избытка магния, интенсивность его рефлексов наибольшая при $Mg/SiO_2 = 2.5:1$ (рис. 5, кривая 3). По-видимому, восстановленный кремний при высоких температурах сразу же взаимодействует с магнием с образованием Mg_2Si . Содержание силиката магния при таком соотношении компонентов наименьшее, регистрируется наиболее низкая интенсивность рефлексов Mg_2SiO_4 в сравнении интенсивностью его рефлексов на диффрактограммах продуктов МАСВС при других соотношениях Mg/SiO_2 (рис. 5 кривая 3). Следует отметить, что химически отделить кремний от силицида легче, чем от силиката магния.

На рисунке 6 представлена микроструктура продукта МАСВС в стехиометрической реакционной смеси после МА в режиме (60g, 20 с) в характеристических излучениях кремния (рис. 6а), магния (рис. 6б) и кислорода (рис. 6в). Частицы кремния округлой формы размером от 1 до 15 мкм четко выделяются в матрице из оксида магния. На картах распределения элементов продукта МАСВС, полученного после МА в режиме (20g, 60с), выявляются относительно крупные области, содержащие все элементы композиции (очевидно, Mg_2SiO_4), а границы отдельных частиц Si и MgO более размыты (рис. 6г, д, е).





а), б), в) 60 г, 20 с; г), д), е) –20 г, 60с;
а), г) Si; б), д) Mg; в), е) O.

Рисунок 6 – Изображение поверхности шлифа продукта МАСВС реакционной смеси стехиометрического состава ($Mg/SiO_2=2:1$) в характеристических излучениях кремния, магния и кислорода в зависимости от режима МА

ИК-спектры продуктов МАСВС свидетельствуют об образовании в больших или меньших количествах силикатов магния во всех исследованных смесях.

На основании результатов РФА определено, что в продуктах после выщелачивания соляной кислотой присутствует некоторое количество силикатов и силицида магния. Для более полного удаления соединений магния была проведена вторая стадия обработки образцов смесью уксусной и соляной кислот. Добавление уксусной кислоты позволяет снизить адсорбцию катионов металлов на порошке кремния.

Для окончательной очистки кремния была введена обработка смесью плавиковой и уксусной кислот. Согласно данным рентгенофазового анализа порошков кремния всех составов после трехстадийной очистки, на дифрактограммах образцов (рис. 7) рефлекссы MgO , Mg_2Si , Mg_2SiO_4 не наблюдаются.

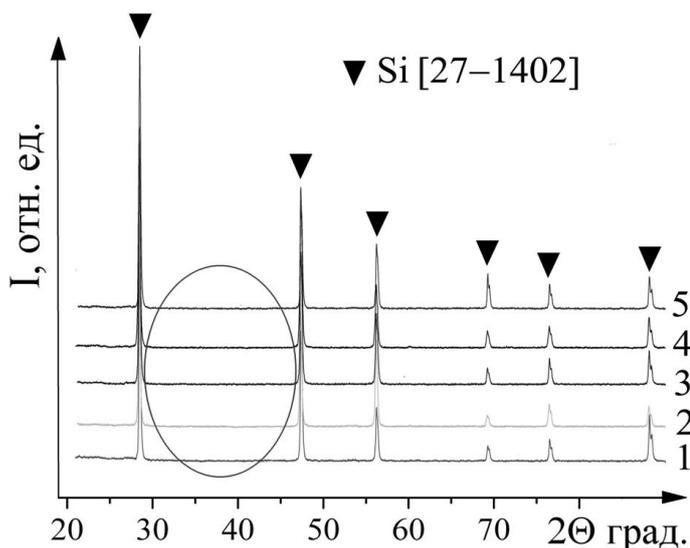


Рисунок 7– Дифрактограммы образцов после трехстадийной кислотной обработки продуктов МАСВС смесей составов Mg/SiO_2 , кривые: 1.5:1(1); 2:1(2); 2.5:1(3); 3:1(4); 4:1(5). Длительность МА перед СВС 40с, (при 20 г).

Микрорентгеноспектральный анализ всех исследованных порошков очищенного кремния с учетом погрешности полуколичественных расчетов не выявил заметного присутствия примесных элементов.

Дальнейшие исследования содержания примесей в образцах порошка кремния проводили на аттестованном атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно-связанной плазмой «АСТІВА М» (Франция). Погрешность метода составляла 3–5 относительных процентов.

Полученные результаты по содержанию примесных элементов (%) в образцах порошка кремния после трехстадийной кислотной обработки, представлены в таблице 2.

Таблица 2.

Примесь	Состав № 2 (2:1)	Состав № 3 (2.5:1)
Al	0.02	0.02
Ca	0.08	0.07
Cd	0.03	0.01
Cr	0.02	0.02
Fe	0.05	0.03
K	0.2	0.14
Mg	1.1	0.08
Mn	менее 0.01	менее 0.01
Ni	0.03	0.04
Zn	менее 0.01	менее 0.01

Сравнение термодинамических расчетов магниетермических реакций (таблица 1) показывают, что в системе $Mg : SiO_2 = 2.5 : 1$ преимущественно должны протекать реакции:



Результаты РФА продуктов МА СВС и результаты по выходу основного продукта – очищенного кремния не противоречат термодинамическим данным.

Результаты предварительных исследований образцов очищенного кремния № 1 – 5 методом СЭМ, показали, что средний размер агломератов частиц составляет порядка 1–10 мкм. Как видно из электронных микрофотографий, агломераты состоят из более мелких частиц с малым разбросом по размерам и формой, близкой к сферической (рис. 8).

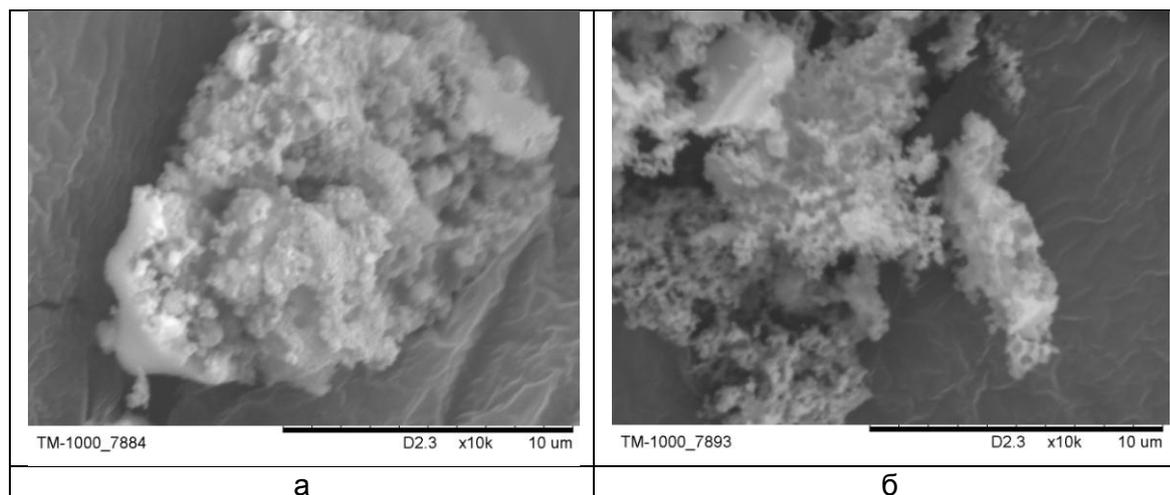


Рисунок 8 - Очищенные порошки кремния исходных составов $Mg : SiO_2 = 2:1$ (а); $2.5:1$ (б); Увеличение – 10000.

Агломераты образцов № 2 и № 3 состоят из нанодисперсных частиц с малым разбросом по размерам (средний размер частиц составляет 50-80 нм) и почти сферической формы (рис. 9).

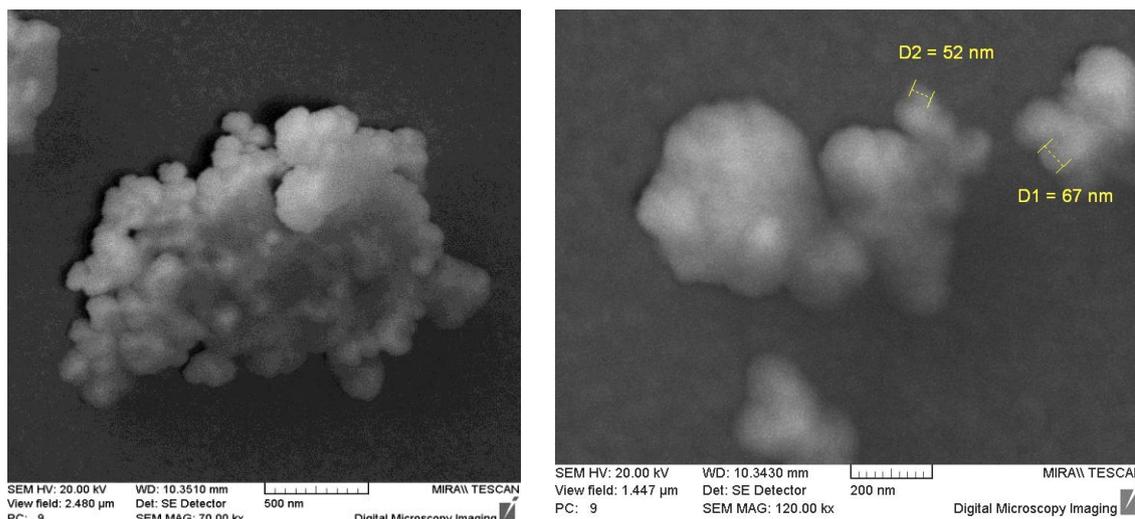


Рисунок 9 – Очищенный порошок кремния стехиометрического состава $Mg : SiO_2 = 2 : 1$.

Кислотная обработка продуктов МА СВС восстановления диоксида кремния магнием, проводимая в три стадии, обеспечивает получение монофазного наноразмерного кремния с размером частиц ~ 50-80 нм.

Теплоты реакций восстановления диоксида кремния магнием позволяют предположить, что возможны микро очаговые СВС в реакторе в ходе МА в планетарных шаровых мельницах [13, 14].

ИЗУЧЕНИЕ АЛЬТЕРНАТИВНОГО МЕТОДА ПРЯМОГО МЕХАНОХИМИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ МАГНИЕМ

Проведены исследования влияния времени механической активации (от 1 до 8 мин) при величине нагрузки 60g и стехиометрических соотношений компонентов в системах $SiO_2 - Mg$ на восстановление оксида кремния магнием методом РФА.

Изучение влияния времени активации при нагрузке 60g, показало, что при механической активации в течение 1 мин при стехиометрии $SiO_2:Mg=1:2$ на дифрактограммах регистрируются рефлексы фаз исходного магния, а также оксида магния, кремния, силицида и ортосиликата магния (рис. 10а, кривая 1). Увеличение времени активации до 2-4 мин (рис. 10а, кривые 2, 3) приводит к снижению интенсивности и уширению рефлексов всех указанных фаз. При увеличении времени активации до 8 мин на дифрактограммах регистрируются уширенные рефлексы кремния и оксида магния, а также рефлексы силицида магния небольшой интенсивности (рис. 10а, кривая 4).

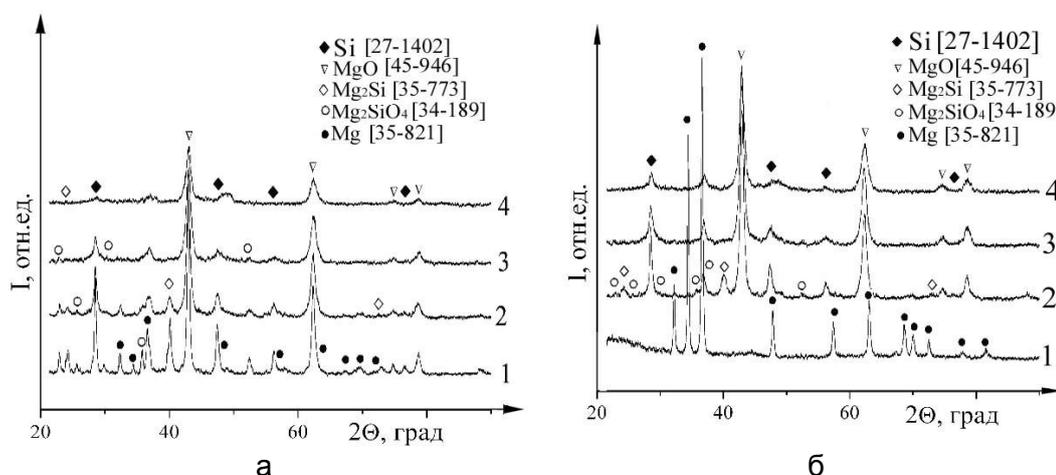


Рисунок 10 – Дифрактограммы механокомпозитов SiO_2+Mg (кривые 1 - 4), стехиометрия $SiO_2:Mg=1:2$ (а), $SiO_2:Mg=1:2,5$ (б); нагрузка 60g. Время активации: 1 мин (кривая 1); 2 мин (кривая 2); 4 мин (кривая 3); 8 мин (кривая 4).

Исследование влияния времени активации при нагрузке 60g и стехиометрии $\text{SiO}_2:\text{Mg}=1:2.5$ (рис. 10б), показало, что за время активации в течение 1 минуты на дифрактограммах регистрируются преимущественно рефлексы магния (рис. 10б, кривая 1). За время активации 2 минуты (рис. 10б, кривая 2) на дифрактограммах регистрируются четкие интенсивные рефлексы фаз кремния и оксида магния, также появляются рефлексы фаз силицида и ортосиликата магния небольшой интенсивности, интенсивность рефлексов магния резко снижается. Дальнейшее увеличение времени активации от 4 до 8 мин (рис. 10б, кривые 3, 4) приводит к уширению и снижению интенсивности рефлексов кремния, оксида магния и магния.

Из результатов исследований механохимического восстановления диоксида кремния магнием следует, что для формирования механохимического композита Si/MgO достаточно 4 мин активации при нагрузке 60g и соотношении SiO_2/Mg в исходной смеси от 2 до 2.5.

Для отделения кремния от MgO и других побочных продуктов, присутствующих в составе механокомпозитов, были проведены исследования обработки образцов растворами кислот. Как и в случае МАСВС, проводили трехстадийную кислотную обработку продуктов механохимического восстановления оксида кремния магнием.

Данные рентгенофазового анализа свидетельствуют о том, что после кислотной обработки, проведенной в три стадии, кремний очищен от основных примесей, таких как MgO , Mg_2Si , Mg_2SiO_4 (рис.11). Микрорентгеноспектральный анализ всех исследованных порошков очищенного кремния не выявил заметного присутствия Mg .

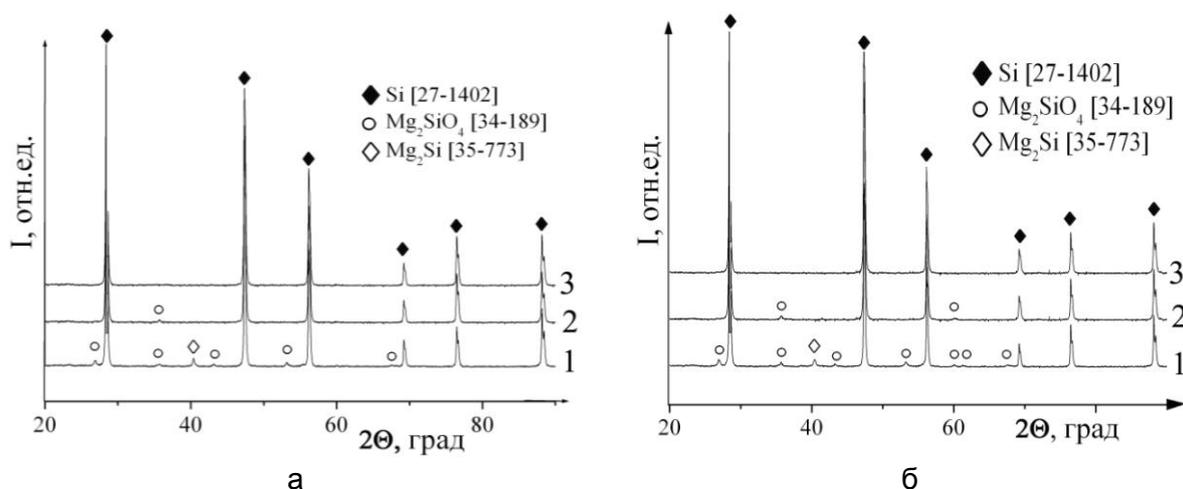


Рисунок 11 – Дифрактограммы образцов механохимического восстановления диоксида кремния магнием: кривая 1 – после первой стадии кислотной обработки (1M HCl); кривая 2 – после второй стадии кислотной обработки (20% H_3CCOOH , 1M HCl); кривая 3 – после третьей стадии кислотной обработки (20% H_3CCOOH , 5% HF); стехиометрические составы: $\text{SiO}_2+\text{Mg} = 1:2$ (а), $\text{SiO}_2+\text{Mg} = 1:2,5$ (б).

Результаты электронно-микроскопических исследований показали (рис. 15), что после отделения от побочных продуктов, порошки кремния состоят из первичных частиц, почти сферической формы размером $\sim 30\text{-}50\text{nm}$, которые входят в состав вторичных частиц-агрегатов с размерами от 1 до 10 мкм.

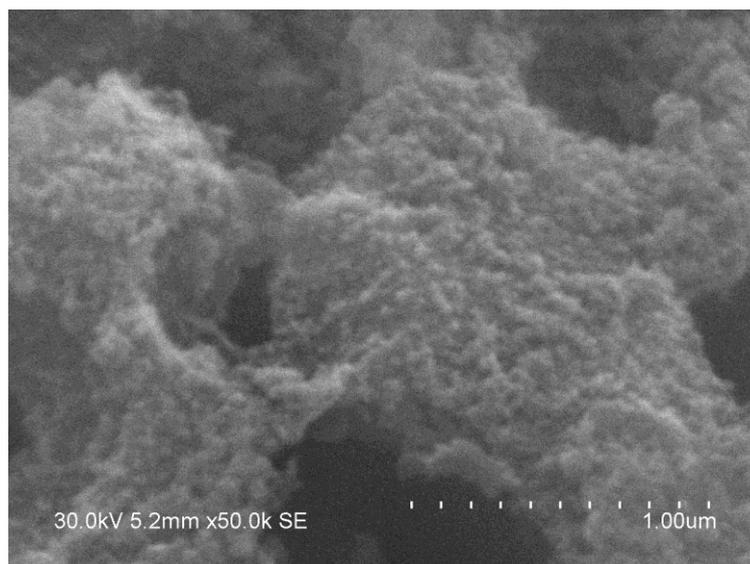


Рисунок 12 – Электронная микрофотография очищенного высокодисперсного кремния, отделенного от примесей из композита Si/MgO механохимического восстановления диоксида кремния магнием. Увеличение:– 100000.

Заключение

Исследование условий прямого механохимического и МАСВС восстановления SiO_2 магнием в среде аргона методами рентгенофазового анализа (РФА), ИК-спектроскопии, электронной сканирующей микроскопии (СЭМ) и микрорентгеноспектрального анализа (МРСА), свидетельствует о формировании композитов Si/MgO с небольшим количеством примесей ортосиликата и силицида магния.

Трех стадийная кислотная обработка продуктов как прямого механохимического, так и МА СВС восстановления диоксида кремния магнием обеспечивает получение монофазного наноразмерного кремния.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХТТМ СО РАН (Рег. номер 121032500062-4).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Григорьева, Т.Ф. Ультрадисперсные композиты $\text{Si}/\text{Al}_2\text{O}_3$, полученные комбинированием методов механоактивации и самораспространяющегося высокотемпературного синтеза / Т.Ф. Григорьева, Т.Л. Талако, М.Р. Шарафутдинов, Ю.Д. Каминский, И.А. Ворсина, С.В. Цыбуля, А.П. Барина, Н.З. Ляхов – Физика горения и взрыва. 2010. 46 (1). 43-47 с.
2. Lee, J. Macrokinetic Laws of Silicon Powder Synthesis by Metallothermic SHS / J.H. Lee, H.H. Nersisyan, C.W. Won, D. Belov, I. P. Borovinskaya, A. G. Merzhanov – Int. J. SHS, 2002. 11. – P. 245–255.
3. Saida, Haouli Combustion synthesis of silicon by magnesiothermic reduction / Haouli Saida, Boudebane Said, J. Ian Slipper, Lemboub Samia, Piotr Gębara & Mezrag Samiha – Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements (2018), Volume 193, Issue 5. – P. 280-287.
4. Zulumyan, N.H. The influence of mechanical activation on the process of thermal reduction of silica by magnesium powder / N.H. Zulumyan, A.R. Isahakyan, Z.H. Hovhannisyanyan and A.R. Torosyan – Magnesium Technology (2006); Eds: A.A. Luo A.A., N.R. Neelameggham N.R., and R.S. Beals R.S., The Minerals, Metals & Materials Society (TMS) (2006) – P. 351-354.
5. Подергин, В.А. Металлотермические системы / В.А. Подергин – М.: Металлургия, 1992. – 272с.

6. Raschman, P. Study of inhibiting effect of acid concentration on the dissolution rate of magnesium oxide during the leaching of dead-burned magnesite / P. Raschman, A. Fedoročková – Hydrometallurgy, 2004. – Volume 71. – P. 403-412.
7. Смит, А. Прикладная ИК-спектроскопия. /А. Смит. Перевод с англ. Канд. хим. наук Б.Н. Тарасевича, под ред. д-ра хим. наук А.А. Мальцева. М.: Мир, 1982 – 327с.
8. Лидин, Р.А. Химические свойства неорганических веществ: Учеб. Пособие для вузов. 4-е изд. стер. / Р.А. Лидин, В.А. Молочко, Л.Л. Андреева. Под ред. Р.А. Лидина. – М.: Колос, 2003. – 480 с.
9. Верятин, У.Д. Термодинамические свойства неорганических веществ / У.Д. Верятин, В.П. Маширев, Н.Г.Рябцев, В.И.Тарасов. – М.: Атомиздат, 1965. – 461 с.
10. Справочник химика 2-издание под ред. П.Б. Никольского – М.-Л.: Химия, 1966. Т.1. – С.802-803.
11. Плюснина, И.И. Инфракрасные спектры минералов / И.И. Плюснина – М.: изд. МГУ, 1977. – 175 с.
12. Корчагин, М.А. Экспериментальное исследование механизма взаимодействия реагентов самораспространяющегося высокотемпературного синтеза и разработка научных основ получения нанокomпозиционных материалов с керамически упрочненной фазой: автореф. дис. ... докт. техн. наук: 05.02.01. / М.А. Корчагин; Алтайский гос. ун-т им. Ползунова И.И.— Барнаул, 2007. — 32 с.
13. Deidda, C. A Direct View of Self Combustion Behaviour of the TiC System under Milling / C. Deidda, S. Doppiu, M. Monagheddu, G. Cocco. – J. Metast. Nanocryst. Mater., 2003. V. 15-16. P. 215-220.
14. Monagheddu, M. The self-combustion of structurally co-deformed powder mixtures: a direct view of the process / M. Monagheddu, S. Doppiu, C. Deidda and G. Cocco – J. Phys. D: Appl. Phys, 2003. V. 36. – P. 1917–1922.

Глава 27 ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ТИПОВ СТРУКТУРНЫХ ДЕФЕКТОВ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ В УСЛОВИЯХ ВЫСОКОСКОРОСТНОЙ ДЕФОРМАЦИИ

Варюхин В.Н., Малашенко В.В., Малашенко Т.И.
Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина
Донецкий национальный технический университет
Донецкий национальный университет
Донецк, malashenko@donfti.ru

В рамках теории динамического взаимодействия структурных дефектов решен ряд задач динамики дислокаций в условиях высокоэнергетических внешних воздействий. Движение дислокаций в условиях высокоскоростной деформации весьма существенно отличается от дислокационного движения при квазистатическом деформировании. При высокоскоростной деформации дислокации совершают надбарьерное скольжение, преодолевая различные структурные дефекты без помощи тепловых флуктуаций. Исследуемый механизм диссипации заключается в необратимом переходе кинетической энергии дислокации в энергию ее поперечных колебаний. Такой механизм оказывается весьма чувствительным к условиям возникновения дислокационных колебаний. Его эффективность зависит от симметрии упругих полей структурных дефектов и вида спектра дислокационных колебаний, прежде всего от наличия в нём щели. Наличие такой щели означает, что дислокация совершает колебания в параболической потенциальной яме, перемещающейся по кристаллу вместе с дислокацией. Такая спектральная щель может возникать в результате коллективного взаимодействия точечных дефектов или других дислокаций ансамбля с движущейся дислокацией, взаимодействия с поверхностью или магнитоупругого взаимодействия с магнитной системой кристалла. В рамках теории динамического взаимодействия структурных дефектов получены аналитические выражения для динамического предела текучести состаренных бинарных сплавов в условиях высокоскоростной деформации, объяснены различные типы концентрационной зависимости предела текучести, наблюдающиеся экспериментально, предсказано нарушение соотношения Тейлора в состаренных сплавах с высокой плотностью дислокаций и появление двух максимумов на скоростной зависимости предела текучести таких сплавов.

Ключевые слова: дислокации, дефекты, высокоскоростная деформация, динамическое торможение, предел текучести, пластичность, зоны Гинье-Престона, магнитоупругость.

Введение

Интерес к исследованию высокоэнергетического воздействия на функциональные материалы в последние годы значительно возрос, поскольку бурное развитие науки и техники привело к значительному росту числа процессов, связанных с интенсивным воздействием на такие материалы как в ходе обработки, так и последующей эксплуатации [1-3]. При этом дислокации совершают надбарьерное скольжение, преодолевая препятствия на своем пути динамическим образом [4-5]. К таким процессам относятся пробивание оболочек, высокоскоростная обработка и резка материалов, динамическое канально-угловое прессование, ударно-волновое воздействие, в частности, создаваемое коротковолновым лазерным излучением огромной мощности и высокоэнергетическими корпускулярными потоками, использование взрыва для обработки и сварки металлов [6-15].

Надбарьерное скольжение дислокаций в металлах и сплавах

Анализ высокоскоростной деформации состаренных бинарных сплавов будет выполнен в рамках развитой нами теории динамического взаимодействия структурных дефектов [16-23]. Рассмотрим равномерное скольжение ансамбля бесконечных краевых дислокаций под действием постоянного внешнего напряжения σ_0 в поле

структурных дефектов, хаотически распределенных в объеме кристалла (рисунок 1). Линии дислокаций параллельны оси OZ, векторы Бюргера параллельны оси OX, в положительном направлении которой дислокации скользят с постоянной скоростью v . Плоскость скольжения k -й дислокации совпадает с плоскостью XOZ, а ее положение определяется функцией

$$X_k(y=0, z, t) = vt + w_k(y=0, z, t) \quad (1)$$

где функция $w(y=0, z, t)$ является случайной величиной, описывающей колебания элементов краевой дислокации в плоскости скольжения относительно невозмущенной дислокационной линии.

Уравнение движения исследуемой дислокации имеет вид

$$m \left\{ \frac{\partial^2 X_k}{\partial t^2} - c^2 \frac{\partial^2 X_k}{\partial z^2} \right\} = b \left[\sigma_0 + \sigma_{xy}^p + \sigma_{xy}^{dis} + \sigma_{xy}^G \right] - B \frac{\partial X_k}{\partial t} \quad (2)$$

Здесь m – масса единицы длины дислокации, которая, согласно [4], определяется выражением

$$m = \frac{\rho_c b^2}{4\pi(1-\gamma)} \ln \frac{L_d}{r_0}, \quad (3)$$

где ρ_c – плотность кристалла, L_d – величина порядка длины дислокации, r_0 – величина порядка атомных расстояний, γ – коэффициент Пуассона, B – константа демпфирования, обусловленная фононными, магннными, электронными либо иными механизмами диссипации, характеризующимися линейной зависимостью силы торможения дислокации от скорости ее скольжения, c – скорость распространения поперечных звуковых волн в кристалле, σ_{xy}^p , σ_{xy}^{dis} , σ_{xy}^G – компоненты тензора напряжений, создаваемых на линии k -й дислокации соответственно точечными дефектами (атомы второго компонента), другими дислокациями и зонами Гинье-Престона.

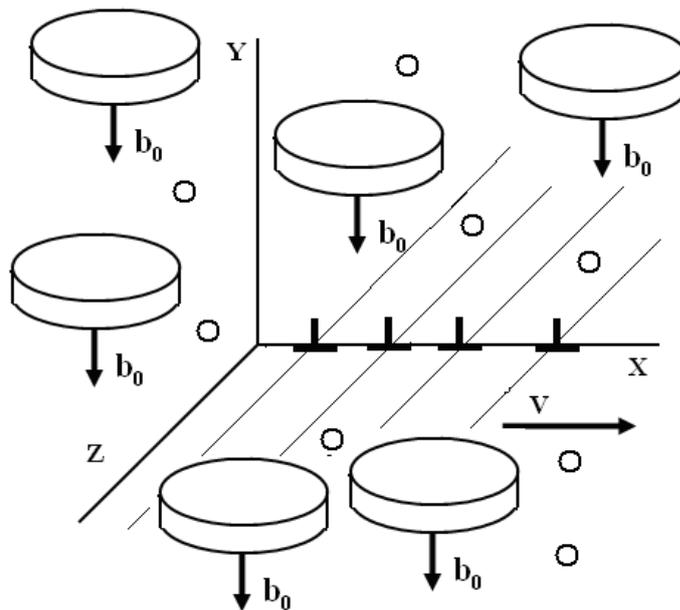


Рисунок 1 - Скольжение ансамбля краевых дислокаций в состаренном бинарном сплаве, содержащем зоны Гинье-Престона.

Торможение дислокаций в этой области в значительной степени определяется перекачкой энергии от дислокации к различным элементарным возбуждениям в кристалле, однако при высокой концентрации примесей и других дефектов решетки динамическое взаимодействие дислокации с этими дефектами становится весьма существенным и оказывает значительное влияние на ее подвижность, а также свойства кристаллов, обусловленные дислокационным движением.

В рамках теории динамического взаимодействия структурных дефектов мы можем записать выражение для вклада различных структурных дефектов в динамический предел текучести в следующем виде

$$\tau = \beta n \int d^3 p |p_x| \cdot |\sigma_{xy}(\vec{p})|^2 \delta(p_x^2 v^2 - \omega^2(p_z)) \quad (4)$$

где $\omega(q_z)$ – спектр дислокационных колебаний, n – объемная концентрация структурных дефектов, $\sigma_{xy}(\vec{p})$ – Фурье-образ соответствующей компоненты тензора напряжений, создаваемых дефектом, β – константа, зависящая от упругих модулей кристалла.

Поскольку исследуемый механизм диссипации реализуется благодаря возбуждению колебаний дислокации, он оказывается весьма чувствительным к виду дислокационного колебательного спектра, в частности, его эффективность зависит от наличия щели в этом спектре. Наличие спектральной щели означает, что дислокация совершает колебания, находясь в параболической потенциальной яме. Задачи о колебаниях дислокации в потенциальной яме рассматривались и другими авторами, в частности, задача о дислокационных колебаниях в рельефе Пайерлса. Однако в рамках развитой нами теории решаются задачи о движении дислокации, совершающей колебания в потенциальной яме, перемещающейся по кристаллу вместе с ней. Такая яма может быть создана в результате коллективного взаимодействия точечных дефектов с движущейся дислокацией, коллективного взаимодействия дислокаций движущегося ансамбля с каждой отдельной дислокацией, магнитоупругого взаимодействия дислокации с магнитной подсистемой кристалла, действия сил изображения на дислокацию, скользящую в приповерхностном слое. В перечисленных выше случаях спектр дислокационных колебаний имеет вид

$$\omega^2(q_z) = c^2 q_z^2 + \Delta^2, \quad (5)$$

где Δ – спектральная щель, которая по порядку величины равна $\Delta = c/L$, где L – характерный масштаб взаимодействия, вносящего главный вклад в формирование щели. Именно величина этой щели определяет глубину параболической потенциальной ямы, в которой колеблется скользящая дислокация. На глубину этой ямы большое влияние может оказывать высокое гидростатическое давление, обработка которым является одним из перспективных методов улучшения свойств функциональных материалов [24, 25].

При высокой концентрации атомов второго компонента в бинарном сплаве она формируется благодаря коллективному взаимодействию этих атомов с дислокацией, а ее явный вид находится из уравнения

$$\Delta_d^2 = \frac{nb^2}{8\pi^3 m^2} \iiint d^3 p \frac{p_x^2 |\sigma_{xy}(\mathbf{p})|^2}{\Delta_d^2 + c^2 p_z^2 - p_x^2 v^2} \quad (6)$$

Здесь n – объемная концентрация точечных дефектов (атомов второго компонента). Спектральная щель, обусловленная коллективным взаимодействием этих дефектов, имеет вид

$$\Delta = \Delta_d = \frac{c}{b} (n_d \chi^2)^{1/4} \quad (7)$$

Здесь χ – параметр несоответствия точечных дефектов, n_d – их безразмерная концентрация, $n_d = nb^3$.

При высокоскоростной деформации плотность дислокаций значительно возрастает. Когда она достигает значений $10^{15} - 10^{16} \text{ м}^{-2}$, именно междислокационное взаимодействие вносит главный вклад в формирование спектральной щели, которая в этом случае описывается выражением

$$\Delta = \Delta_{dis} = b \sqrt{\frac{\rho M}{m}} = c \sqrt{\frac{2\rho}{\ln(D/l_{dis})}} \approx c \sqrt{\rho}; \quad M = \frac{\mu}{2\pi(1-\gamma)}, \quad (8)$$

где ρ – плотность дислокаций, μ – модуль сдвига, γ – коэффициент Пуассона, c – скорость распространения поперечных звуковых волн в кристалле, l_{dis} – средняя длина дислокации, D – величина порядка размеров кристалла.

Щель в спектре дислокационных колебаний может возникать также благодаря действию сил изображения при скольжении дислокации параллельно свободной поверхности. Движение краевой дислокации параллельно поверхности кристалла эквивалентно движению пары дислокаций – реальной дислокации и ее изображения. Возникающая в этом случае спектральная щель определяется выражением

$$\Delta = \Delta_s = \frac{b}{l_s} \sqrt{\frac{M}{2m}} \approx \frac{c}{l_s}. \quad (9)$$

Здесь l_s – расстояние от свободной поверхности кристалла до плоскости скольжения дислокации.

В кристаллах, обладающих гигантской магнитострикцией [26], главный вклад в формирование щели вносит магнитоупругое взаимодействие магнитной системы кристалла с движущейся дислокацией. В этом случае щель в спектре дислокационных колебаний имеет вид

$$\Delta_M = \frac{B_M b}{4c_s} \sqrt{\frac{\omega_M \ln \frac{\theta_c}{\varepsilon_0}}{\pi m}}. \quad (10)$$

Здесь $B_M = \lambda M_0$, M_0 – намагниченность насыщения, λ – константа магнитоупругого взаимодействия, $\omega_M = g M_0$, g – гиромангнитное отношение, θ_c – температура Кюри. Параметры ε_0 и c_s определяют спектр магнонов в ферромагнетике с анизотропией типа легкая ось, когда магнитное поле направлено вдоль оси анизотропии: $\varepsilon_k = \varepsilon_0 + c_s^2 k^2$ (k – волновой вектор). Поскольку в кристаллах с гигантской магнитострикцией вклад магнитоупругого взаимодействия в формирование спектральной щели оказывается самым существенным, т.е. $\Delta = \Delta_M$, на формирование механических свойств таких материалов существенное влияние оказывают их магнитные характеристики.

Как следует из теории динамического взаимодействия структурных дефектов, сила динамического торможения дислокаций максимальна при скорости движения дислокаций $v_{max} = R_{ef} \Delta$, где R_{ef} – эффективный радиус дефекта. Соответственно, зависимость динамического предела текучести от скорости пластической деформации тоже будет немонотонной: она будет иметь максимум. Если же кристалл содержит два типа структурных дефектов, размеры которых существенно отличаются, то при определённых условиях на скоростной зависимости могут возникнуть два максимума. Такая ситуация реализуется в состаренных бинарных сплавах, содержащих точечные дефекты и зоны Гинье-Престона. Динамический предел текучести сплава найдем как сумму вкладов силы динамического торможения дислокаций зонами Гинье-Престона

τ_G , атомами второго компонента τ_d , фононного торможения τ_f и дислокационного торможения, определяемого соотношением Тейлора

$$\tau_T = \alpha \mu b \sqrt{\rho} = T, \quad (11)$$

где μ – модуль сдвига, ρ – плотность дислокаций, α – безразмерный коэффициент порядка единицы.

Для вычисления вклада зон Гинье-Престона воспользуемся результатами теории динамического взаимодействия структурных дефектов

$$\tau_G = \frac{n_G b^2}{4\pi^2 m c v} \int_{-\infty}^{\infty} dq_y \cdot \int_{\frac{\Delta}{v}}^{\infty} dq_x q_x \frac{|\sigma_{xy}^G(q_x, q_y, 0)|^2}{\sqrt{q_x^2 - \frac{\Delta^2}{v^2}}} \quad (12)$$

Здесь n_G – объемная концентрация зон Гинье-Престона, σ_{xy}^G – Фурье-образ компоненты тензора упругих напряжений, создаваемых этими зонами, m – масса единицы длины дислокации, Δ – щель в спектре дислокационных колебаний.

Для решения поставленной задачи нам необходимо получить выражение для поля смещений зоны Гинье-Престона, которое мы можем представить в виде интеграла по поверхности, опирающейся на контур зоны

$$u_i(\mathbf{r}) = -c_{jklm} b_m \int_{S_0} n_l \frac{\partial}{\partial x_k} G_{ij}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') dS', \quad (13)$$

где $G_{ij}(\mathbf{r})$ – тензор Грина уравнений равновесия данной упругой среды. Наиболее простую и наглядную форму это выражение принимает в изотропном случае

$$G_{ij}(\mathbf{r}) = \frac{1}{8\pi\mu} \left(\frac{2\delta_{ij}}{r} - \frac{\lambda + \mu}{\lambda + 2\mu} \frac{\partial^2 r}{\partial x_i \partial x_j} \right), \quad (14)$$

$$c_{jklm} = \lambda \delta_{jk} \delta_{lm} + \mu (\delta_{jl} \delta_{km} + \delta_{jm} \delta_{kl}), \quad (15)$$

где λ и μ коэффициенты Ляме.

После выполнения вычислений получим Фурье-образ необходимой нам компоненты в следующем виде

$$\sigma_{xy}(q_x, q_z, y) = -i\pi\mu b_0 a |y| J_1(qa) \frac{\lambda + \mu}{\lambda + 2\mu} q_x \exp(-q|y|) \quad (16)$$

где $J_1(qa)$ – функция Бесселя первого рода, $q = \sqrt{q_x^2 + q_z^2}$.

Спектральная щель может быть создана коллективным взаимодействием с дислокацией атомов примеси или других дислокаций ансамбля и описывается выражением

$$\Delta = \frac{c}{b} \sqrt{\rho b^2 + \sqrt{n_d \chi^2}} \quad (17)$$

Нетрудно убедиться, что при высокой концентрации атомов второго компонента ($n_d \chi^2 \gg \rho b^2$) из данной формулы мы получим выражение (7), а в случае высокой плотности дислокаций получается выражение (8). Вклад зон Гинье-Престона и атомов второго компонента ранее вычислялся в работе [22], однако выражение для них было получено только в области скоростей деформации

$$\dot{\epsilon} < \rho b c \sqrt{\rho b^2 + \sqrt{n_d \chi^2}} = \rho b^2 \Delta \quad (18)$$

При таких скоростях динамическое торможение дислокации зонами Гинье-Престона имеет характер сухого трения, т.е. не зависит от скорости, а торможение точечными дефектами характеризуется коллективным взаимодействием. В рассматриваемом нами случае необходимо получить выражение для τ_G и τ_d во всей динамической области скоростей. Выполняя необходимые вычисления, получим

$$\tau_d = \beta \frac{\dot{\varepsilon}}{1 + (\dot{\varepsilon}/\dot{\varepsilon}_d)^2}; \quad \beta = \frac{B_d}{\rho b^2}; \quad B_d = \frac{\pi \mu^2 b n_d \chi^2}{3 m c \Delta^2} \quad (19)$$

Здесь B_d – константа динамического торможения дислокации атомами второго компонента.

Выражение для вклада зон Гинье-Престона, справедливое для всей области высокоскоростной деформации, имеет вид

$$\tau_G = \frac{\eta}{1 + \frac{\dot{\varepsilon}}{\dot{\varepsilon}_G}}; \quad \eta = \mu n_G b_0^2 R \frac{c}{v_d}; \quad (20)$$

$$v_d = b \Delta; \quad \dot{\varepsilon}_G = \rho R b \Delta. \quad (21)$$

Вклад фононного торможения τ_f описывается выражением

$$\tau_f = f \dot{\varepsilon}; \quad f = \frac{B}{\rho b c} \quad (22)$$

Здесь B – константа демпфирования, обусловленная фононными, магннными или электронными механизмами диссипации.

Таким образом, зависимость динамического предела текучести от скорости пластической деформации примет следующий вид

$$\tau = \beta \frac{\dot{\varepsilon}}{1 + (\dot{\varepsilon}/\dot{\varepsilon}_d)^2} + \frac{\eta}{1 + \dot{\varepsilon}/\dot{\varepsilon}_G} + f \dot{\varepsilon} + T \quad (23)$$

Анализ полученного выражения показывает, что график этой зависимости может иметь два минимума и два максимума при выполнении условий

$$1 > \frac{B}{B_d} > \left(\frac{b}{R} \right)^2. \quad (24)$$

Первый максимум полученной зависимости соответствует максимальному значению силы торможения дислокации атомами второго компонента. Он имеет место при скорости дислокации $v_d = b \Delta$. Именно в этой точке происходит переход от коллективного взаимодействия точечных дефектов с дислокацией ($v < v_d$) к независимым столкновениям с ней ($v > v_d$). При такой скорости движения дислокаций скорость пластической деформации равна

$$\dot{\varepsilon}_d = \rho b v_d = \rho b^2 \Delta \quad (25)$$

Второй максимум имеет место при дислокационной скорости $v_G = R \Delta$. В этой точке сила торможения дислокации зонами Гинье-Престона максимальна и вносит главный вклад в дислокационное торможение. Характер торможения дислокации этими зонами меняется при $v = v_G$. При $v < v_G$ это торможение имеет характер сухого трения, т.е. не зависит от скорости. При $v > v_G$ сила торможения начинает убывать с ростом скорости. Соответствующая скорость пластической деформации равна

$$\dot{\varepsilon}_G = \rho b v_G = \rho R b \Delta \quad (26)$$

Нетрудно убедиться, что положения максимумов связаны между собой следующими соотношениями

$$v_G = \frac{R}{b} v_d; \quad \dot{\varepsilon}_G = \frac{R}{b} \dot{\varepsilon}_d \quad (27)$$

Первый минимум скоростной зависимости находится в точке $v_1 = v_d \sqrt{B_d/B}$. В этой точке происходит переход от доминирования торможения дислокации точечными дефектами ($v < v_1$) к доминированию торможения фононами и зонами Гинье-Престона ($v > v_1$).

Положение второго минимума определяется скоростью v_2

$$v_2 = \sqrt{\frac{\lambda_G + B_d v_d^2}{B}}; \quad \lambda_G = \mu \frac{n_G b_0^2 R^2 c}{(1-\gamma)^2}, \quad (28)$$

где γ – коэффициент Пуассона.

Эта скорость определяет переход от доминирования торможения зонами Гинье-Престона ($v < v_2$) к преобладанию фононного торможения ($v > v_2$). Скорости пластической деформации, соответствующие найденным минимумам, равны $\dot{\varepsilon}_1 = \rho b v_1$, $\dot{\varepsilon}_2 = \rho b v_2$.

Выполним численные оценки. Для значений $R = 4 \cdot 10^{-9}$ м, $b = 3 \cdot 10^{-10}$ м, $\chi = 3 \cdot 10^{-2}$, $c = 3 \cdot 10^3$ м/с, $\mu = 5 \cdot 10^{10}$ Па, $m = 10^{-16}$ кг/м, $\rho = 10^{12}$ м⁻², $n_d = 10^{-4}$ получим $\Delta = 10^{11}$ с⁻¹, $B_d = 10^{-4}$ Па·с. Условие (24) будет выполняться для значения константы фононного торможения $B = 10^{-5}$ Па·с. Значения дислокационных скоростей, определяющих положение экстремумов исследуемой функции, равны: $v_d = 30$ м/с, $v_1 = 90$ м/с, $v_G = 300$ м/с, $v_2 = 500$ м/с. Оценим соответствующие им скорости пластической деформации:

$$\dot{\varepsilon}_d = 9 \cdot 10^3 \text{ с}^{-1}, \quad \dot{\varepsilon}_1 = 3 \cdot 10^4 \text{ с}^{-1}, \quad \dot{\varepsilon}_G = 9 \cdot 10^4 \text{ с}^{-1}, \quad \dot{\varepsilon}_2 = 2 \cdot 10^5 \text{ с}^{-1}. \quad (29)$$

Полученная нами функция при $\dot{\varepsilon} < \dot{\varepsilon}_d$ характеризуется линейной скоростной зависимостью. Линейная зависимость предела текучести наблюдалась в экспериментальных работах [27, 28]. Авторы экспериментальной работы [29] наблюдали немонотонную скоростную зависимость, имеющую максимум. Для наблюдения двух максимумов необходим целенаправленный эксперимент с обязательным выполнением условия (24).

Таким образом, наличие структурных дефектов, существенно отличающихся своими размерами, приводит к возникновению немонотонной скоростной зависимости предела текучести, имеющей несколько экстремумов.

Весьма важным как с точки зрения фундаментальной науки, так и практических приложений является вопрос о зависимости прочности сплава от плотности дислокаций. Зависимость механических свойств бинарных сплавов от плотности дислокаций при квазистатической деформации изучена достаточно детально и удовлетворительно описывается соотношением Тейлора, согласно которому, в частности, предел текучести металлов и сплавов пропорционален квадратному корню из плотности дислокаций [4]. Это соотношение является довольно универсальным. Авторы [30] наблюдали его выполнение при высокоскоростной деформации меди и стали. Однако в случае высокоскоростной деформации состаренных бинарных сплавов, содержащих зоны Гинье-Престона, ситуация является более сложной, и при определенных условиях соотношение Тейлора может нарушаться.

Выполняя необходимые преобразования, представим динамический предел текучести состаренного двухкомпонентного сплава в следующем виде

$$\tau = \mu \left(\frac{n_G b^2 R}{\sqrt{\rho b^2 + \sqrt{n_d \chi^2}}} + \frac{n_d \chi^2}{\rho b^2 (\rho b^2 + \sqrt{n_d \chi^2})} \left(\frac{\dot{\varepsilon} b}{c} \right) + \alpha b \sqrt{\rho} \right) \quad (30)$$

При этом вклад зон Гинье-Престона определяется выражением

$$\tau_G = \mu \frac{n_G b^2 R}{\sqrt{\rho b^2 + \sqrt{n_d \chi^2}}}; \quad (31)$$

Нас интересует случай, когда главный вклад в формирование спектральной щели вносит коллективное взаимодействие дислокаций, а главный вклад в динамическое торможение дислокаций вносит их взаимодействие с зонами Гинье-Престона. Такая ситуация реализуется в случае больших значений плотности дислокаций и концентраций зон Гинье-Престона: $\rho = 10^{15} - 10^{16} \text{ м}^{-2}$, $n_G = 10^{23} - 10^{24} \text{ м}^{-3}$.

Оценим величину критической скорости пластической деформации. Для значений $\rho = 5 \cdot 10^{15} \text{ м}^{-2}$, $b = 4 \cdot 10^{-10} \text{ м}$, $n_d = 10^{-4}$, $\chi = 10^{-1}$, $c = 3 \cdot 10^3 \text{ м/с}$ получим $\dot{\varepsilon}_{cr} = 10^8 \text{ с}^{-1}$.

Выполним численную оценку вклада зон Гинье-Престона в динамический предел текучести сплавов. Для значений $\rho = 5 \cdot 10^{15} \text{ м}^{-2}$, $b = 4 \cdot 10^{-10} \text{ м}$, $R = 4 \cdot 10^{-9} \text{ м}$, $n_d = 10^{-4}$, $\chi = 10^{-1}$, $c = 3 \cdot 10^3 \text{ м/с}$, $n_G = 10^{23} \text{ м}^{-3}$, $B = 10^{-4} \text{ Па} \cdot \text{с}$, $\dot{\varepsilon} = 10^6 \text{ с}^{-1}$ получим $\tau_G = 10^8 \text{ Па}$.

При таких значениях параметров основной вклад в торможение ансамбля движущихся дислокаций вносят торможение зонами Гинье-Престона и торможение дислокациями, определяемое соотношением Тейлора. Зависимость динамического предела текучести бинарного сплава от плотности дислокаций в этом случае становится немонотонной: корневой рост сменяется спадом. Максимум соответствует значению плотности, при которой дислокации начинают вносить главный вклад в формирование дислокационного спектра.

Учет конкурирующих взаимодействий структурных дефектов различного типа позволяет объяснить различные типы экспериментально наблюдающихся зависимостей предела текучести от концентрации примеси.

Рассмотрим случай, когда концентрация зон Гинье-Престона невысока либо они вообще отсутствуют, а главный вклад и в формирование спектральной щели, и в полную силу торможения вносит коллективное взаимодействие легирующих примесей с дислокацией. Он реализуется при условии

$$n_d > n_1 = \left(\frac{\rho b^2}{\chi} \right)^2 \quad (32)$$

Спектральная щель в этом случае описывается выражением (7). Тогда динамический предел текучести пропорционален квадратному корню из концентрации легирующих примесей, что согласуется с экспериментальными данными [31]

$$\tau = \gamma \chi \sqrt{n_d}, \quad \gamma = \frac{\mu \dot{\varepsilon}}{\rho b c} \quad (33)$$

где $\dot{\varepsilon}$ – скорость пластической деформации.

Рассмотрим случай, когда влияние зон Гинье-Престона по-прежнему несущественно, и главный вклад в величину торможения вносят легирующие добавки. Вклад коллективного взаимодействия дислокаций ансамбля с каждой движущейся дислокацией доминирует при формировании спектральной щели. Это реализуется при

$n_d < n_1$. Тогда спектральная щель определяется выражением $\Delta = c\sqrt{\rho}$. В этом случае концентрационная зависимость предела текучести является линейной

$$\tau = \gamma\chi^2 n_d \quad (34)$$

Такая зависимость действительно наблюдалась в экспериментальной работе [32].

Если же концентрация зон Гинье-Престона высока и они оказывают существенное влияние на динамическое торможение дислокаций, концентрационная зависимость становится немонотонной, на ней появляются две восходящих ветви и одна нисходящая (зависимость N- типа). График этой зависимости имеет максимум и минимум. На первом восходящем участке главный вклад в формирование щели вносят дислокации, а главный вклад в торможение – зоны Гинье-Престона. Предел текучести линейно растет с ростом концентрации примесей. После перехода через максимум главный вклад в формирование спектра вносят примеси, а главный вклад в торможение – зоны Гинье-Престона. С ростом концентрации примесей величина щели возрастает, а щель снижает эффективность торможения. Предел текучести на этом участке снижается. При дальнейшем увеличении концентрации после прохождения минимума примеси доминируют и при формировании спектра, и при торможении. Предел текучести снова растет.

$$\tau = \frac{\eta}{\sqrt{(1 + \sqrt{n_d/n_1})}} \left(1 + \frac{gn_d}{\sqrt{(1 + \sqrt{n_d/n_1})}} \right) + \lambda \quad (35)$$

Здесь коэффициенты η , g , λ зависят от плотности дислокаций и упругих констант кристалла, но не зависят от концентрации легирующих примесей. Концентрационная зависимость такого типа наблюдалась в работе [33].

Динамический предел текучести является немонотонной функцией концентрации атомов второго компонента и имеет максимум при $n_1 = 10^{-3} - 10^{-4}$ и минимум при $n_2 = 10^{-1} - 10^{-2}$.

Максимум соответствует переходу от доминирующего влияния коллективного взаимодействия дислокаций на формирование спектральной щели к доминированию влияния коллективного взаимодействия атомов второго компонента. Минимум полученной кривой соответствует переходу от доминирования торможения дислокации зонами Гинье-Престона к доминированию торможения атомами второго компонента.

Заключение

Развитая нами теория динамического взаимодействия структурных дефектов позволяет в рамках общего подхода проанализировать широкий круг задач дислокационной динамики. В частности, она позволяет объяснить различные типы экспериментально полученных зависимостей динамического предела текучести от концентрации примеси, а также предсказывает новые динамические эффекты, такие, как нарушение соотношения Тейлора при высокоскоростной деформации состаренных двухкомпонентных сплавов и возникновение двух максимумов на скоростной зависимости таких сплавов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Smith R. F. High strain-rate plastic flow in Al and Fe Collins / R. F. Smith, J. H. Eggert, R. E. Rudd, D. C. Swift, C. A. Bolme. // Journal of Applied Physics.–2011. –V. 110. – P. 123515(1–11).
2. Канель Г. И. Ударные волны в физике конденсированного состояния / Г. И. Канель, В. Е. Фортов, С. В. Разоренов // Успехи физических наук. – 2007. – Т. 177, № 8. – С. 809–830.

3. Batani D. Matter in extreme conditions produced by lasers // *Europhysics Letters* . – 2016. – Vol. 114. – pp. 65001(1–7).
4. Хирт Дж. Теория дислокаций / Дж. Хирт, И. Лоте. – М.: Атомиздат, 1972. – 600 с.
5. Альшиц В. И. Динамическое торможение дислокаций / В. И. Альшиц, В. Л. Инденбом // *УФН*. – 1975. – Т. 115, № 1. – С. 3–39.
6. Зельдович В. И. Высокоскоростная деформация титана при динамическом канально-угловом прессовании / В. И. Зельдович, Е. В. Шорохов, Н. Ю. Фролова, И. Н. Жгилев, А.Э. Хейфец, И. В. Хомская, В. М. Гундырев // *Физика металлов и металловедение*. – 2008. – Т. 105, № 4. – С. 431–437.
7. Куксин А. Ю. Зарождение и движение дислокаций в металлах и сплавах при высокоскоростной деформации: молекулярно-динамическое моделирование / А. Ю. Куксин, А. В. Янилкин // *Изв. РАН. МТТ*. – 2015. – № 1. – С. 54–63.
8. Стегайлов В. В. Структурные превращения в монокристаллическом железе при ударно-волновом сжатии и растяжении. Исследование методом молекулярной динамики / В. В. Стегайлов, А. В. Янилкин // *Журнал экспериментальной и теоретической физики*. – 2007. – Т. 13, № 6. – С. 1064–1072.
9. Zaretsky E. B. Tantalum and vanadium response to shock-wave loading at normal and elevated temperatures. Non-monotonous decay of the elastic wave in vanadium / E. B. Zaretsky and G.I.Kanel // *Journal of Applied Physics*. – 2014. – V. 115. – P. 243502.
10. Tramontina D. R. Simulation of tantalum nanocrystals under shock-wave loading: Dislocations and twinning / D. R. Tramontina, E. N. Hahn, M. A. Meyers, and E. M. Bringa // *AIP Conference Proceedings* 1793, 070002 (2017).
11. Batani D., Stabile H., A. Ravasio, G. Lucchini, F. Strati, T. Desai, J. Ullschmied, E. Krouskey, J. Skala, L. Juha, B. Kralikova, M. Pfeifer, Ch. Kadlec, T. Mocek, A. Präg, H. Nishimura, Y. Ochi // *Phys. Rev. E*. – 2003. – Vol. 68. – № 6. – pp. 067403.
12. Петушков В. Г. Применение взрыва в сварочной технике / В. Г. Петушков. – К.: Наук. думка, 2005. – 775 с.
13. Novokshyanov R. 3D Dislocation dynamics modeling of interactions between prismatic loops and mobile dislocations in pure iron / R. Novokshyanov, S. Roberts // *J. Nuclear Mat.* – 2009. – Vol. 386, № 4. – P. 64–66.
14. Yanilkin A.V. Dynamics and kinetics of dislocations in Al and Al-Cu alloy under dynamic loading / A. V. Yanilkin, V. S. Krasnikov, A.Yu. Kuksin, A. E. Mayer // *International Journal of Plasticity*. 2014. V. 55. P. 94-107.
15. Kiyotaka S. Strain Rate Dependence of Dynamic Flow Stress Considering Viscous Drag for 6061 Aluminum Alloy at Very High Strain Rates / S. Kiyotaka // *J. Soc. Mater. Sci. Japan*. – 2005. – Vol. 54, № 12. – P. 1301–1306.
16. Malashenko V. V. Dynamic drag of dislocation by point defects in near-surface crystal layer / V. V. Malashenko // *Modern Phys. Lett. B*. – 2009. – Vol. 23, № 16. – P. 2041–2047.
17. Malashenko V. V. Dynamic drag of edge dislocation by circular prismatic loops and point defects / V. V. Malashenko // *Physica B: Phys. Cond. Mat.* – 2009. – Vol. 404, № 21. – P. 3890–3893.
18. Варюхин В.Н., Малашенко В.В. Динамические эффекты в дефектной системе кристалла // *Известия РАН. Серия физическая*. 2018.- Т. 82, № 9.- С. 37–42.
19. Малашенко В. В. Особенности динамики дислокаций в облученных металлах и сплавах с гигантской магнитострикцией / Малашенко В.В. // *ПЖТФ*. – 2012. – Т. 38, № 19. – С. 61–65.
20. Малашенко В.В. Влияние зон Гинье-Престона на динамический предел текучести сплавов при ударно-волновом нагружении // *Журнал технической физики*. – 2017.- Т. 87, № 5. – С. 791-792.
21. Малашенко В.В. Влияние неравновесных вакансий, генерированных лазерными импульсами высокой мощности, на высокоскоростную пластическую деформацию металлов и сплавов // *Письма в ЖТФ*. – 2017. – Т. 43, № 17. – С. 36-40.

22. Малашенко В.В. Зависимость динамического предела текучести бинарных сплавов от плотности дислокаций при высокоэнергетических воздействиях. 2020. ФТТ. Т. 62. № 10. С. 1683-1685.
23. Малашенко В.В. Влияние коллективных эффектов на концентрационную зависимость предела текучести сплавов при высокоэнергетических воздействиях. Письма в ЖТФ. 2020. Т. 46. № 18. С. 39-41.
24. Prokof'eva O.V. Producing of Ultrafine Grained Composites with a Large Uniform Elongation by Twist Extrusion: Mathematical Simulation / O. V. Prokof'eva., Y. Y. Beygelzimer, R. Y. Kulagin, Y. Z. Estrin Y.Z., V. N. Varyukhin // Russian Metallurgy (Metally). – 2017.–V. 2017, No3.– P.226–230.
25. Zavdoveev A. Structure and properties of low carbon steel sfter twist extrusion / A. Zavdoveev, E. Pashinska, S. Dobatkin, V. Variukhin, N. Belousov // Emerging Materials Research. – 2014. – V.4, №1. – P. 89-93.
26. Белов К. П. Гигантская магнитострикция / К. П. Белов, Г. И. Катаев, Р. З. Левитин и др. // УФН. – 1983. – Т. 140, № 2. – С. 271–313.
27. Ronald W., Armstrong, Werner Arnold, and Frank J. Zerilli. Journal of Applied Physics 105, 023511 (2009).
28. Campbell J.D. and W. G Ferguson. Philosophical Magazine 21, 169, 63 (1970).
29. Xing J., L. Hou, H. Du, B. Liu and Y. Wei. Materials 12, 3426 (2019).
30. Разоренов С.В., Г.В. Гаркушин, Е.Г. Астафурова, В.А. Москвина, О.Н. Игнатова, А.Н. Малышев, М.И. Ткаченко. Физическая мезомеханика. 20, 43 (2017).
31. Asay J. R., G. R. Fowles, G. E. Durall, M. H. Miles, and R. F. Tinder // J. Appl. Phys. 1972. V. 43. № 5. P. 2132-2145.
32. Charit I., C.S. Seok, K.L. Murty // Journal of Nuclear Materials. 2007. V. 361. P. 262–273.
33. Morris D.G., M.A. Munoz-Morris, L.M.Requejo // Materials Science and Engineering A. 2007. V. 460–461. № 7. P. 163-173.

Глава 28 СИНТЕЗ МАТЕРИАЛОВ В ПОТОКЕ КОНЦЕНТРИРОВАННОГО СОЛНЕЧНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

Пайзуллаханов М.С.¹, Парпиев О.Р.¹, Янушкевич К.И.²

¹Институт материаловедения НПО «Физика-Солнце» АН РУз
г. Ташкент, Узбекистан, fayz@bk.ru

²ГНПО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению», г. Минск, Беларусь

Аннотация.

Изучено влияние технологических режимов Большой Солнечной Печи Института материаловедения НПО «Физика-Солнце» АН РУз на процессы синтеза кислородсодержащих материалов из расплава. Показано, что для синтеза оксидов с определённым набором заданных свойств, необходимо оптимизировать плотность и характер энергетического распределения концентрированного солнечного излучения в соответствии со степенью черноты, коэффициентом поглощения, температурой плавления вещества и теплопроводностью шихты для расплава. Показано, что переплавленное состояние и однородная мелкокристаллическая структура с оптимальным сочетанием кристаллических и аморфных фаз приводит к повышению износостойкости материала. При воздействии на базальтовые породы концентрированным на Большой Солнечной Печи (БСП) потоком солнечного излучения плотностью до 150 Вт/см^2 , образуется смесь фаз диопсида $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ и авгита $(\text{Ca,Na})(\text{Mg,Fe}^{2+},\text{Al,Fe}^{3+},\text{Ti})(\text{Si,Al})_2\text{O}_6$, а при повышении плотности потока до 300 Вт/см^2 наблюдается переход $\text{Fe}^{3+} - \text{Fe}^{2+}$, кристаллизация фаялита Fe_2SiO_4 и диопсид-геденбергита $\text{Ca}(\text{MgFe}^{2+})\text{Si}_2\text{O}_6$. Формирование однородной микроструктуры с оптимальным сочетанием кристаллических и аморфных фаз приводит к росту износостойкости материала на 12%. Предложена модель взаимодействия концентрированного солнечного излучения с веществом в твёрдом и расплавленном состояниях, отличающаяся тем, что зонная структура оксидов при высоких температурах характеризуется высокой плотностью состояний в хвостах по краям энергетических зон, вызывающей ускорение деструкции материала. Показано, что синтез в потоке концентрированного солнечного излучения сплавов на основе Ba-Fe-O позволяет получать гексаферрит бария с характеристиками, пригодными для изготовления защитных покрытий. Выявлено, что увеличение удельной намагниченности ферритов Bi-Fe-O после плавления в БСП связано с частичным подавлением циклоидальной спиновой структуры и с установлением ферромагнитного обменного взаимодействия между соседними магнитоактивными ионами. Полупроводниковые свойства феррита висмута при этом сохраняются.

Ключевые слова. концентрированный поток солнечной энергии, синтез, солнечная печь, плавление, кристаллизация, оксиды, ферриты.

Введение Солнце является основным источником энергии на Земле, мощность которого несравнима ни с какими другими источниками. Мощность излучения Солнца, находящегося в зените, у поверхности Земли оценивается примерно в 1360 Вт/м^2 . Простой расчёт показывает, что для получения мощности 10 кВт необходимо собрать солнечное излучение с площади $7,5 \text{ м}^2$. В средней полосе в летний полдень на каждый квадратный метр, ориентированный перпендикулярно солнечным лучам, приходится более 1 кВт солнечной энергии. Главные ограничения, связанные с использованием солнечной энергии, вызваны её непостоянством: солнечные установки не работают ночью и малоэффективны в пасмурную погоду. Однако есть и ещё одно обстоятельство, которое особенно актуально для северных широт — это сезонные различия в продолжительности дня. Если для тропической и экваториальной зоны длительность дня и ночи слабо зависит от времени года, то уже на средней широте России, и особенно, в приполярных областях самый короткий день меньше самого длинного почти в 2,5 раза. Для повышения эффективности

использования солнечной энергии, преобразования ее в тепловую и электрическую используются зеркально концентрирующие системы (ЗКС). ЗКС предназначены для улавливания и концентрации потока излучения до уровня, обеспечивающего его эффективное и экономичное преобразование в энергию требуемого вида. Области применения ЗКС охватывают теплофизические, технологические и энергетические аспекты. Особенности ЗКС обуславливаются геометрией концентратора, требованиями к качеству зеркал.

Для ЗКС характерны следующие основные показатели.

1) плотность фокального излучения:

$$E_F = \rho_{\text{отр}} \frac{1}{\sin^2 U_m} E_0$$

где $\rho_{\text{отр}}$ – коэффициент отражения концентратора; U_m – наибольший угол раскрытия параболоида на сторону, град. (определяется по верхнему краю параболоида); E_0 – плотность солнечной радиации, Вт/м²

2) Степень концентрации солнечных лучей в параболоиде

$$n = \left(\frac{D}{d}\right)^2 \rho_{\text{отр}}$$

где D – диаметр параболоидного отражателя; d – диаметр фокального пятна (принимается равным размеру меньшей полуоси фокального пятна); $\rho_{\text{отр}}$ – коэффициент отражения.

Характерные для солнечных энергетических установок оптимальные значения степени концентрации лежат в диапазоне от единицы до сотен [1]. При концентрировании солнечного излучения не только повышается его плотность, но и изменяется распределение в пространстве, а следовательно, и на луче воспринимающих поверхностях.

Солнечные печи широко применяются для достижения высоких температур [2] включая обработку материалов (сварка и облицовка, обработка поверхности, покрытия и поверхностное упрочнение и порошковая металлургия), синтез и обработка неметаллических материалы (керамика, фуллерены, углеродные нанотрубки, алюминатные цементы кальция [3] и производство извести) и металлургические процессы (производство кремния и алюминия). как отмечено в этих работах концентрированная солнечная энергия может стать альтернативой в металлургических процессах. Тем не менее, дальнейшие исследования должны быть проведены для рассмотрения солнечной энергетические процессы как альтернатива хорошо изученным традиционным процессам.

Отличительные черты солнечных технологий от традиционных заключаются в высокой скорости нагрева, чистоте полученных продуктов, возможности работы с большим количеством вещества и др. Эти особенности обуславливают возможности создания усовершенствованной керамики, композитов интерметаллических составов, функционально-градиентных материалов [4-11].

Анализ показывает, что при сжигании 200 кг угля можно получить тепловую энергию до 1 кВт/час. Эти рассуждения позволяют утверждать, что стоимость тепловой энергии 1 МВт/час составляет порядка 20 \$ США.

С другой стороны, сжигание 200 килограммов угля требует расхода 0,53 тонны кислорода, с образованием CO₂ в количестве 0,7 т. Это количество загрязняет атмосферу. Следовательно, использование КСИ придаст технологии эффект энергосбережения и сохранения экологии. Узбекистан считается солнечной республикой и количество солнечных дней в году составляет порядка 260.

В данной работе изучено влияние концентрированного солнечного излучения высокой плотности на процесс синтеза из расплава материалов различных классов на примере пироксенов CaMgSi₂O₆ с целью получения стеклокристаллических материалов с высокими механическими свойствами и ферритов Ba-Fe-O, Bi-Fe-O многофункционального назначения.

МЕТОДЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И ОБЪЕКТЫ

Для переработки и синтеза новых материалов использованы функциональные и технологические возможности Большой Солнечной Печи (БСП) с тепловой мощностью 1 МВт. Архитектурное и схематическое изображение БСП мощностью 1 МВт Института материаловедения Академии наук Узбекистана представлено на рис. 1

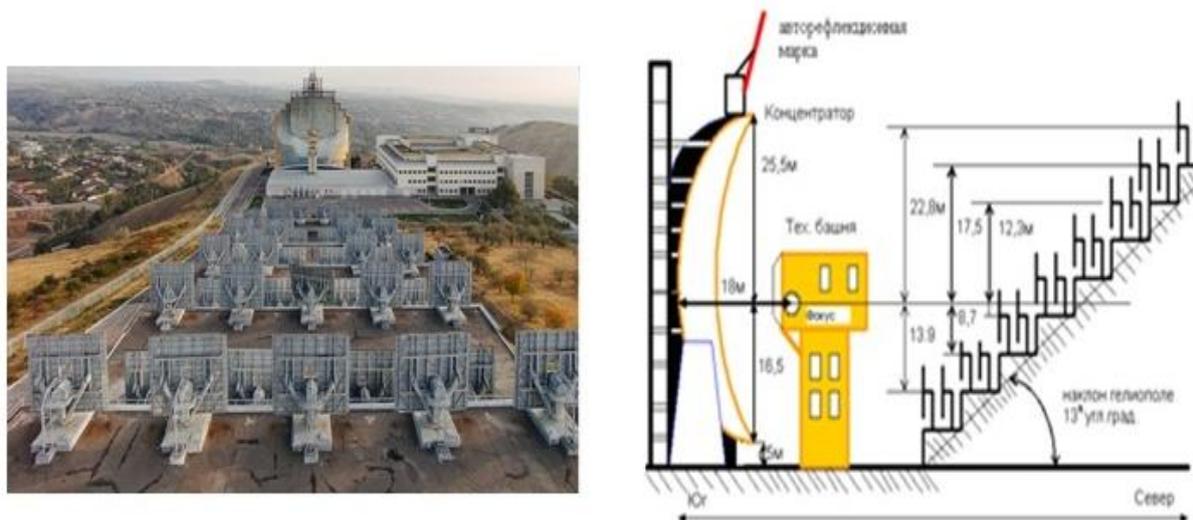


Рисунок 1 - Большая Солнечная Печь с тепловой мощностью 1 МВт.

Большая Солнечная Печь способна концентрировать солнечный поток в фокальной плоскости до плотности 600 Вт/см^2 . Одним из отличительных параметров Большой Солнечной Печи, как технологического инструмента, является высокая скорость нагрева (1500 град/мин) большой массы вещества до температур $2000 - 2700^\circ\text{C}$, в отличие от традиционных нагревательных приборов (электрических, лазерных, плазменных, электрической дуги). Плавление материалов под воздействием концентрированного солнечного излучения высокой плотности основано на процессах фотопоглощения вещества. С целью получения материалов с заданными свойствами расплавы могут быть охлаждены с различными скоростями – закалкой на металлическом листе, закалкой в воде, закалкой в струе жидкостей или инертных газов [7].

Технология переработки и синтеза материалов на БСП предусматривает облучение материала, установленного на фокальном пятне концентрированным потоком солнечного излучения высокой плотности. Облучение способствует нагреву вещества вследствие поглощения энергии световых квантов. Быстрый нагрев до высоких температур приводит к деструкции – плавлению. Расплав может быть подвержен дальнейшему облучению с целью повышения его степени однородности и гомогенизации. Расплав может быть охлажден с различной скоростью охлаждения. Например, в условиях самопроизвольного охлаждения на поверхности водоохлаждаемой подложки. При этом скорость охлаждения может достигать 10^2 град/с . А в условиях слива расплава в воду скорость охлаждения соответствовал 10^3 град/с . Для получения высоких скоростей охлаждения расплава применяются методы специального «расхлёпывания» вещества медными пластинками, увеличивая скорость охлаждения до 10^4 град/с .

Для технологических задач важными параметрами являются плотность солнечного излучения в пятне и средняя концентрация излучения в определенных зонах фокального пятна. Определены плотности потока в пятне Большой Солнечной Печи и ее изменение в течение дня (рис. 2).

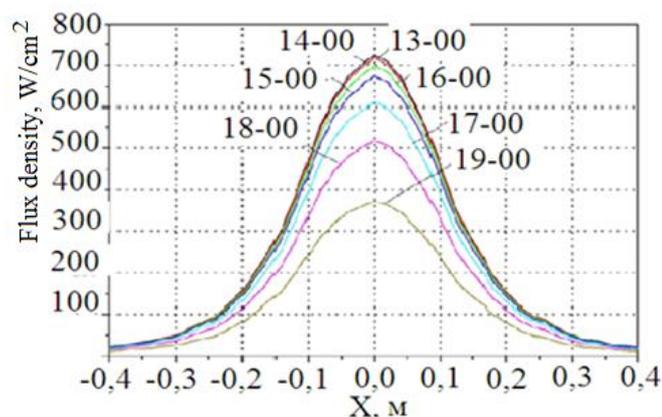


Рисунок 2 - Изменение плотности энергии в фокальной зоне по диаметру фокуса (X) Большой Солнечной Печи в течение дня (цифрами указано время суток при котором проведены измерения).

Выявлено, что для достижения заданной плотности на фокальной зоне Большой Солнечной Печи плоскости, освещенной потоком концентрированного солнечного излучения заданной плотности и распределения, необходимо руководствоваться оптическими (коэффициент поглощения, степень черноты) и теплофизическими (температура плавления, теплопроводность) характеристиками материала.

Дифференциально-термический (ДТА) и термогравиметрический методы анализа оксидов и отходов горных пород проводились на дериватографе Q-1500 D.

Рентгенофазовый анализ исходного сырья и конечных продуктов осуществляли на дифрактометре ДРОНс СиК α - излучением (2 θ -10-60 град.). При расшифровке рентгенограмм применялись справочные таблицы Я.Л. Гиллера.

Определение микроструктурных характеристик исследуемых объектов производилось на прозрачных (в проходящем свете) и полированных шлифах (в отраженном свете) на микроскопах МИН-8 и «NEOFOT-21».

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В таблице 1 приведен химический состав исходного базальтового сырья для плавления на Большой Солнечной Печи.

Таблица 1 -Химический состав базальтовых пород

содержание, мас.%															
SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₃ O ₄	Fe ₂ O ₃	FeO	MgO	MnO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	SO ₂	Пип	H ₂ O	CO ₂
36,1	0,07	5,11	11,23	2,06	8,16	3,30	0,85	40,2	1,32	0,9	0,04	0,8	9,4	0,5	8,7

Плавление материалов осуществляли на Большой Солнечной Печи на охлаждаемой водой подложке в интервале потоков концентрированного солнечного излучения 100-350 Вт/см². Закалку расплава осуществили охлаждением в воде ($v_{охл} \sim 10^3$ град/с), либо путем затвердевания на водоохлаждаемой поверхности, на которой происходило плавление ($v_{охл} \sim 10^2$ град/с). При выдержке сырья под воздействием при плотности потока не менее 150 Вт/см² в течение 20 мин наблюдалось наиболее полное плавление. При значении плотности потока 300 Вт/см² стекла были более однородными.

Анализ показал, что заваленные в воде плавленые материалы (стекла) были бесструктурными - аморфными (рисунок 3). В то же время на рентгенограмме медленно охлажденного материала наблюдается слабовыраженная дифракционная картина от смеси аморфной фазы и кристаллических фаз моноклинного диопсида CaMaSi₂O₆ (3,35, 2,99, 2,89, 2,53 Å) и CaMaFeO₃ (d=4,44, 3,23, 2,99, 2,55 Å) авгита, преобладанием последних (рисунок 4). При этом, дифракционные отражения сдвинуты

в сторону больших углов рассеяния, что свидетельствует о наличии напряжений и деформации решетки на границах зёрен.

Дифференциально-термический анализ стёкол проводили в температурном интервале 20 - 1000°C, как на порошках стекла (размер частиц 40-80 мкм), так и на осколках гранул (размером около 2-3 мм) (рисунок 5). Вес исследуемых образцов был постоянным.

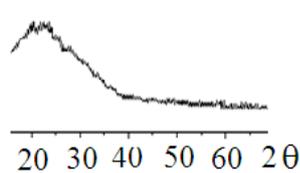


Рисунок 3 - Рентгенограмма расплава заваленного в воде

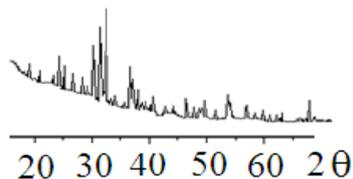


Рисунок 4 - Рентгенограмма расплава, охлажденного со скоростью 100град/с

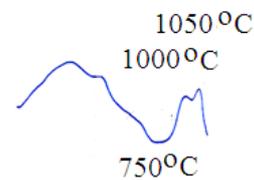


Рисунок 5 - Зависимость ДТА расплава, заваленного в воде (осколки)

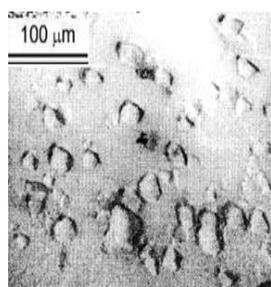
Из рисунка 5 видно, что кривая ДТА осколков обнаруживала один эндотермический (750°C) и два экзотермических пика (1000, 1050°C). Такая зависимость свидетельствует о том, что процесс кристаллизации протекает в двух стадиях: в интервале 750 – 1000°C образуется жёсткий кристаллический каркас; в интервале 1000 – 1100°C формируется основная кристаллическая фаза в виде диопсид-геденбергита.

Дифференциально-термический анализ порошкообразных образцов подобен таковому как для стекол гранул. Однако, эндотермический пик сместился на 20°C в сторону низких температур, и свидетельствует о наличии незначительной поверхностной кристаллизации пироксена. Анализ микроструктуры по электронно-микроскопическим снимкам (рисунок 6) показал, что стекла имеют, в основном, шагреньевую поверхность, их гомогенность увеличивается с увеличением плотности потока (таблица 2).

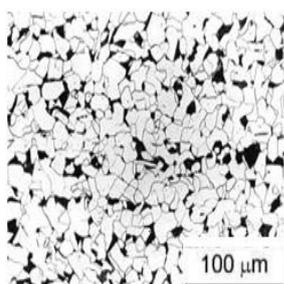
Таблица 2 - Описание микроструктуры плавленных материалов в зависимости от плотности потока (Q)

Q, Вт/см ²	Микроструктура
100	Зерна в виде плотно упакованных многогранников разной формы с размерами частиц от 1 до 10 мкм.
200	Зерна разной формы в виде деформированных многогранников с размерами от 1 до 5 мкм.
300	Плотно упакованные зерна в виде многогранников разной формы с размерами частиц от 0,4 до 1 мкм.

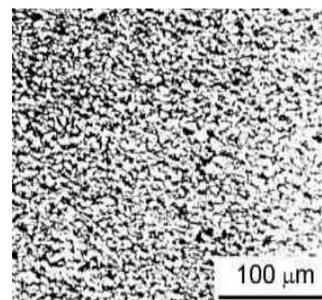
При этом можно отметить наличие зародышей кристаллизации пироксена (белого цвета), а также наличие черных включений рудных минералов. Такие включения могли быть фазами ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{FeO}$) магнетита



100 Вт/см²



200 Вт/см²



300 Вт/см²

Рисунок 6 - Электронно-микроскопические снимки стекол, полученных при различных плотностях концентрированного солнечного излучения

Определено, что при увеличении плотности потока от 150 Вт/см² до 300 Вт/см², при постоянной скорости охлаждения, стекла меняют цвет от темно-коричневого до черного, что обусловлено переходом Fe³⁺ в Fe²⁺.

Значение плотности потока также влияет на зернистость стекол, что отражается на зависимостях размера зерен от плотности потока (рисунок 7). Видно, что с ростом плотности потока, наблюдается немонотонное уменьшение размера зерен стекла.

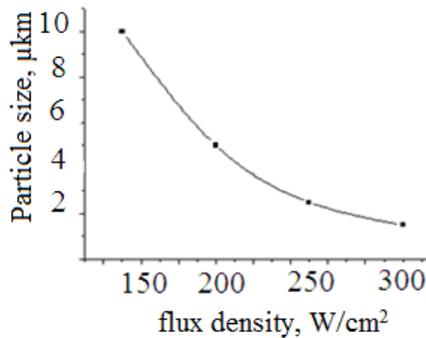


Рисунок 7 - Зависимость размера частиц плавленного стекла от плотности потока ($v_{охл} \sim 10^3$ град/с)

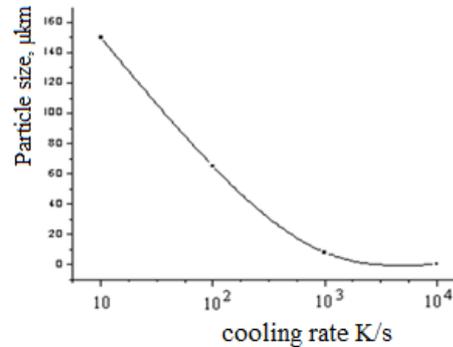


Рисунок 8 - Зависимость размера частиц от скорости охлаждения

На рис.8 приведена зависимость размера частиц от скорости охлаждения. Как видно из рис.8 с ростом скорости охлаждения расплава наблюдается уменьшение размера частиц. Для получения материала с размерами частиц порядка нанометра необходимо охладить расплав со скоростью 10⁶ град/с.

На рис.9 приведена зависимость истираемости стекла от плотности потока концентрированного солнечного излучения. Как видно с ростом плотности потока уменьшается истираемость стекла. Скорость охлаждения расплава также оказывала влияние на износостойкость материала (рис.9).

Получение стеклокристаллического материала основано на направленной кристаллизации стекла в определённом температурном интервале. Нами использован одноступенчатый режим кристаллизации, включающий нагрев до температуры 1050⁰С с последующим медленным охлаждением. На рис.11 приведена зависимость истираемости стеклокристаллического материала от скорости охлаждения стекла. Скорость охлаждения расплава также оказывала влияние на износостойкость материала (рис.10). Износостойкость материала, полученного спеканием плавных базальтовых пород при различных температурах увеличивается с ростом температуры спекания.

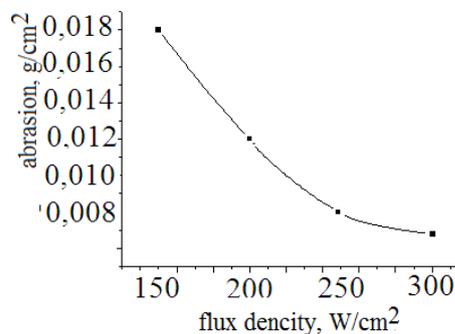


Рисунок 9 - Зависимость истираемости стекла от плотности потока ($v_{охл} \sim 10^3$ град/с)

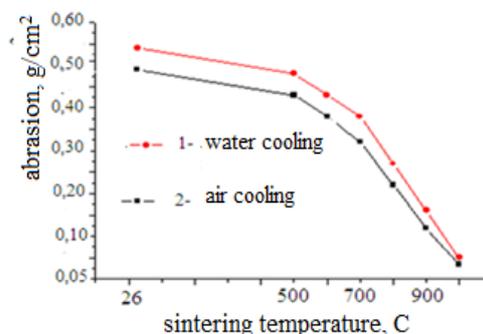


Рисунок 10 - Зависимость истираемости стеклокристаллического материала от скорости охлаждения стекла

Улучшение спекания материала обуславливается увеличением однородности и гомогенности стекла с ростом плотности потока и распределением зёрен по размерам. По видимому, эффект влияния концентрированного светового излучения на материалы носит пороговый характер. Существует критическая плотность потока, при

которой достигается высокая скорость структурирования или деструкции материала, основанные на процессах диффузии ионов.

Водопоглощение и предел прочности при изгибе образцов материала на базе стекол, полученных при различных потоках, также менялись в зависимости от плотности потока (таблица 3).

Таблица 3 - Свойства спечённых материалов в зависимости от плотности потока концентрированного солнечного излучения

Параметры	плотность потока, Вт/см ²			
	150	200	250	300
Водопоглощение, %	0,05	0,04	0,03	0,02
Предел прочности при изгибе, МПа	125	130	140	145
Износ, г/см ²	0,018	0,012	0,008	0,006

Высокие плотности потока способствуют формированию гомогенного расплава и направленной кристаллизации мономинеральной диоксид-геденбергитовой структуры, обуславливают высокие механические свойства материалов. Для получения гомогенного стекла, синтез необходимо проводить при плотностях лучистого потока, обеспечивающих значительный перегрев расплава - 300-350 Вт/см². При низких плотностях лучистого потока, необходимо контролировать скорость ввода потока (нагрев), поскольку ее уменьшение приводит к замедлению фазовых превращений в силикатной системе, и к увеличению температуры и времени завершающей стадии термообработки. При получении стекла в солнечной печи, степень аморфности несколько выше и достигает 22 % (таблица 4).

Таблица 4 - Степень аморфности спеченного материала

Условия синтеза							
На солнечной печи,				В электрической печи,			
Плотность потока, Вт/см ²	15	20	30	Температура, °С	1450	1600	1800
0	0	0	0				
Степень аморфности, %	8	14	22	Степень аморфности, %	5	12	18

Чем выше плотность потока солнечной энергии, тем интенсивнее разрушается кристаллическое строение вещества, вследствие чего в стекле сохраняется меньше зон с упорядоченным расположением атомов и возрастает количество неупорядоченных структур. Стеклофаза служит «буфером», способствующим релаксации возникающих при росте кристаллов напряжений и ограничивает свободу роста кристаллов, определяет количественное соотношение кристаллических фаз, пористость. Увеличение содержания кристаллических фаз и уменьшение размера зерна ведет к росту прочности.

На основе полученных результатов можно предположить, что при нагреве материала под воздействием концентрированного светового излучения, вследствие интенсивного поглощения энергии концентрированного солнечного излучения на дефектах структуры, на границах зерен, в смеси оксидных материалов инициируются химические реакции. Однако, такие процессы протекают при высоких скоростях и термодинамические условия, при этом, довольно далеки от оптимальных условий, характерных для твердофазного синтеза. Высокая степень дефектности, как макроскопического (разблокировка, дислокации и т.д.), так и микроскопического (вакансии и другие точечные дефекты) характера способствует процессу деструкции материала. С ростом плотности потока, ускоряются процессы дефектообразования на молекулярном уровне, из-за разрыва химических связей, потерей дальнего порядка, ведущих к плавлению.

Согласно кластерной модели, расплав состоит из кластеров - кристаллоподобных группировок и аморфной зоны. Между кластерами и

разупорядоченной зонами протекает обмен атомами. Такой обмен становится равновесным при постоянной температуре - относительное количество кластеров и неупорядоченной зоны не меняется. С ростом температуры доля кластеров уменьшается, а доля разупорядоченной зоны растет.

При нагреве, в потоке концентрированного светового излучения формируются особые технологические условия синтеза, которые могут быть использованы для получения материалов с заданными свойствами. Спектр концентрированного светового излучения при использовании зеркальных концентраторов охватывает диапазон от ближнего ИК ($\lambda=2-3$ мкм, энергия кванта до 0,4-0,6 эВ) до ближнего УФ ($\lambda=0,3-0,4$ мкм, энергия кванта до 3-4 эВ). Следовательно, если ширина запрещенной зоны оксидного материала выше 4 эВ, вся солнечная энергия проникает в объем материала и поглощение энергии происходит за счёт дефектов с уровнями внутризапрещённой зоны. При уменьшении ширины запрещённой зоны материала, всё большая часть энергии Солнца поглощается в тонком приповерхностном слое материала, а при металлической проводимости, солнечная энергия поглощается только в тонком поверхностном слое, порождая гигантские градиенты температуры в материале. Отражение света на границе воздух -оксид также имеет место. После плавления с формированием чёткой границы жидкой фазы, отражение может играть заметную роль при синтезе материалов. Присутствие жидкой фазы способствует переносу вещества между зёрнами, полному протеканию реакции

Отмеченный нами, в процессе экспериментов, различный характер процесса плавления исходного сырья различной дисперсности в электрической и солнечной печи, показывает, что поглощение света видимого спектра на дефектах структуры, происходит в основном на приповерхностном слое и в области межзеренного пространства. В отличие от инфракрасного нагрева, при синтезе, на солнечной печи наблюдается послойное плавление, обусловленное нагревом, вследствие поглощения света на дефектах с уровнями внутри запрещённой зоны на границах зёрен в слое, толщиной λ . Материалы с мелкими зёрнами, прогреваются быстрее и плавятся при низкой плотности потока. По ходу облучения потоком концентрированного солнечного излучения, вследствие нагрева происходят твердофазные реакции.

При достижении температуры $T_{пл}$ синтезированный материал плавится. Процесс плавления можно описать следующим уравнением энергетического баланса:

$$Q = A + K, \text{ где } A = Q_{изл.} + Q_{плав} = \epsilon \sigma T^4 + \lambda T, K = Q_{конвек.}$$

Энергия концентрированного солнечного излучения тратится на поглощение (A), ведущее к нагреву, тепловому излучению, плавлению и конвективные потери. Относительно незначительна роль конвективных потерь, связанных с уносом тепла воздушной средой. При нагревании всякого твердого вещества при достижении определённого значения температуры происходит превращение его в жидкость. Такое явление обусловлено тем, что при увеличении температуры тела скорость теплового движения его молекул возрастает, и атомы удаляются друг от друга на большие расстояния. Вследствие роста амплитуды колебаний атомов начинается разрушение кристаллической решетки – исчезает дальний порядок - твёрдое тело плавится.

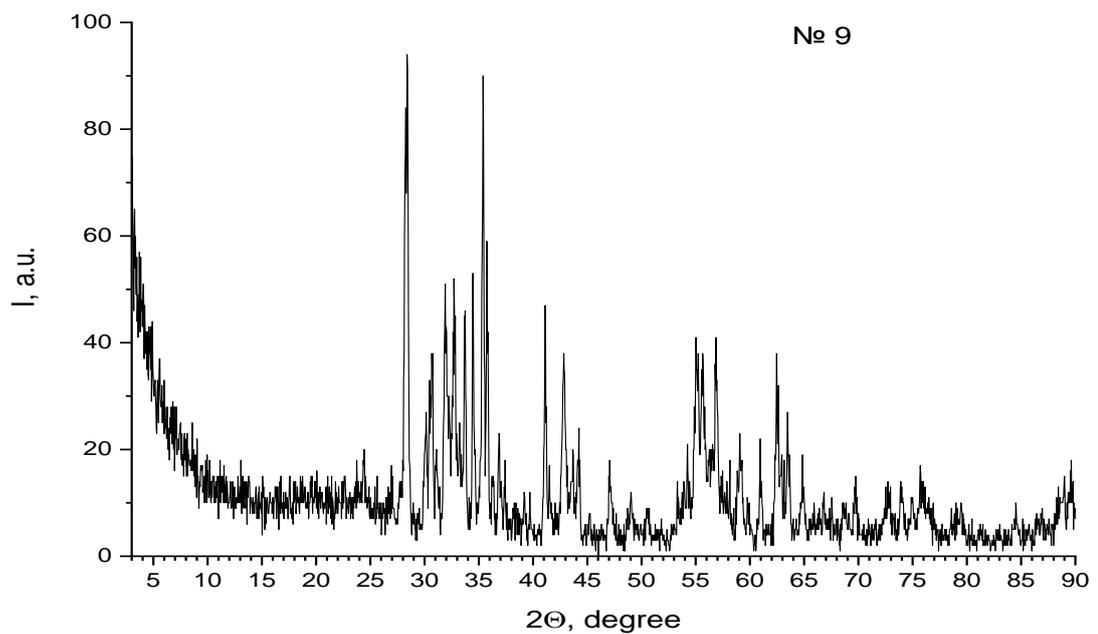
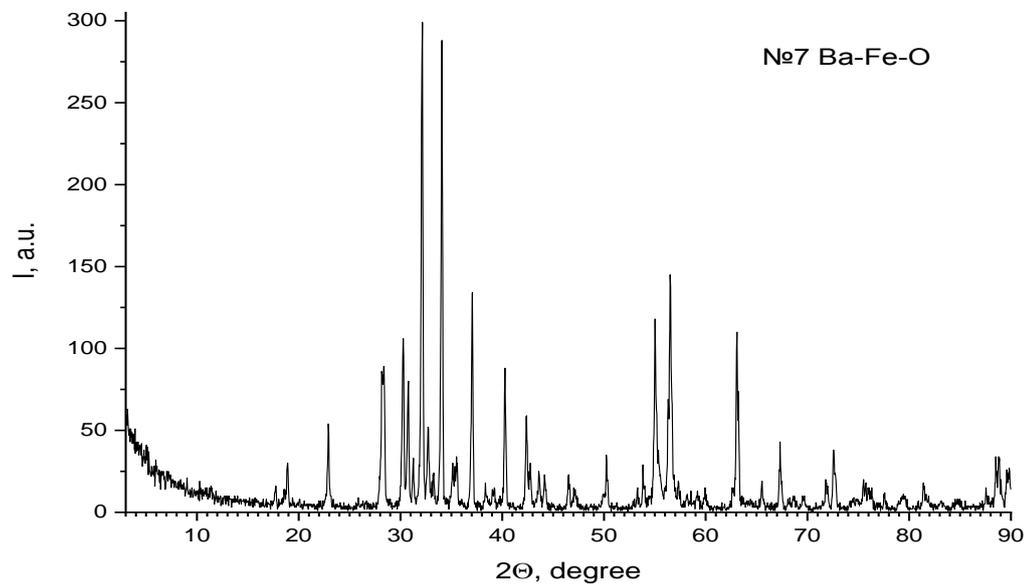
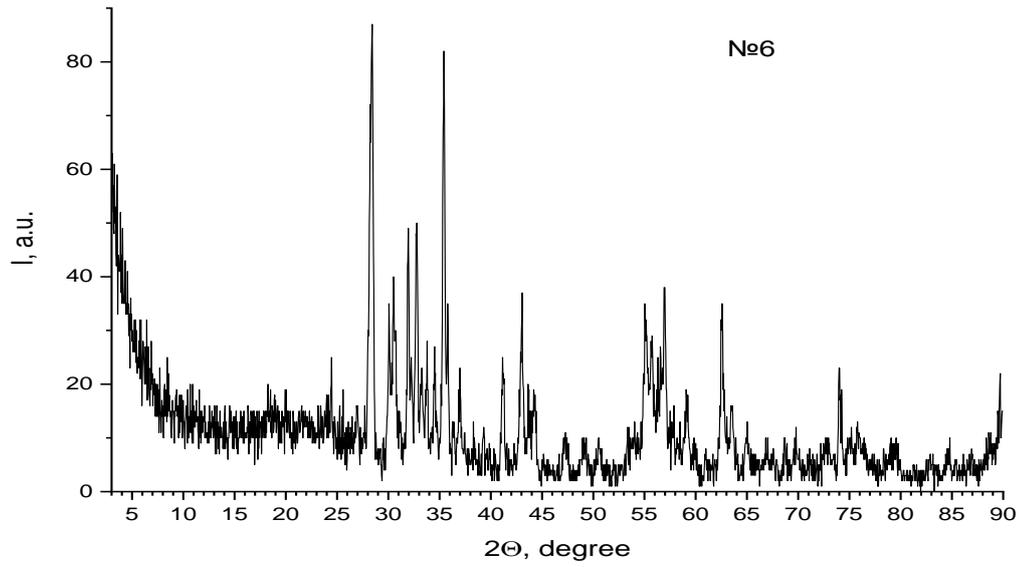
Процесс плавления протекает в течение времени порядка 80 секунд, за которое устанавливается равновесное термодинамическое состояние жидкости. Полное плавление материала достигается при соответствующих оптических параметрах материала значениям плотности потока концентрированного солнечного излучения. Повышенные плотности потока концентрированного солнечного излучения способствуют в дальнейшем повышению гомогенности и качества вещества подверженного плавлению [4-11].

Разработка и исследование веществ, проявляющих магнитные свойства и свойства мультиферроиков представляет интерес, как с фундаментальной, так и с прикладной точек зрения. Интерес к исследованию бариевых ферритов Ba-Fe-O, в частном случае M-типа с гексагональной структурой $BaFe_{12}O_{19}$) и твердых растворов на их основе, [12–16], обусловлен особым сочетанием их физико-химических

характеристик: высокая коррозионная стойкость [17] и химическая стабильность делает их экологически безопасными и годными к применению практически без ограничений во времени. Сочетание коэрцитивной силы $F_c \approx 160\text{--}55 \text{ kA/m}$ [18–20] с высокой остаточной индукцией позволяет изготавливать постоянные магниты с необходимой удельной магнитной энергией и низкой электропроводностью ($\rho \sim 110 \text{ Ом}\cdot\text{см}$). До недавнего времени гексаферриты бария использовались только при изготовлении постоянных магнитов [21] и для магнитных носителей записи информации высокой плотности [22]. В последние годы появились работы, показывающие возможность использования таких составов в сочетании с мультиферроиками [23,24]. Эксперимент показал, что гексаферрит бария $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ является перспективным материалом для поглощения электромагнитного излучения в микроволновом диапазоне. Известны работы по эффективному поглощению электромагнитного излучения $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ в дециметровой и сантиметровой области спектра [25, 26]. К преимуществам бариевых гексаферритов относятся большая кристаллическая и магнитная анизотропия, высокие значения температуры фазового перехода «магнитный порядок – магнитный беспорядок». Это является следствием особого сочетания обменных магнитных взаимодействий в подрешетках, которые приводят к формированию коллинеарного ферромагнитного упорядочения с температурой Кюри $T_c \sim 740\text{K}$.

Изменение магнитных обменных связей ионов железа в многокомпонентных оксидных системах при введении диамагнитных ионов [27, 28] или отклонении от стехиометрии по кислороду [29]) позволяет управлять функциональными свойствами ферритов бария. Мультиферроика феррит висмута BiFeO_3 обладает двумя параметрами порядка: антиферромагнитным упорядочением G-типа ($T_N = 643 \text{ K}$) и сегнетоэлектрическим упорядочением ($T_C = 1083 \text{ K}$) [30, 31]. Использование BiFeO_3 в технических устройствах ограничено из-за наличия в его структуре спиновой циклоиды, несоизмеримой периоду кристаллической решетки, которая приводит к состоянию практически нулевой намагниченности [32]. Для подавления циклоиды, используют различные методы, реализацией одного из которых является частичное замещение катионов Bi^{3+} изовалентными катионами редкоземельных элементов [33, 34]. Высокая изоморфная емкость образцов катион-замещенного BiFeO_3 позволяет регулировать их состав и физические свойства в широком диапазоне температур. Результирующая намагниченность феррита висмута с частично замещенными катионами редкоземельных элементов обусловлена нарушением коллинеарного упорядочения магнитных моментов катионов железа, которое приводит к появлению слабого ферромагнетизма. Согласно современным представлениям основной причиной нарушения строго параллельного упорядочения направления векторов магнитных моментов катионов Fe^{3+} является взаимодействие Дзялошинского-Мория [35, 36]. Поэтому также представляет интерес вариант замещения катионов Fe^{3+} катионами переходных металлов. При этом возможны как эффекты возникновения слабого ферромагнетизма вследствие подавления спиновой циклоиды в результате изменений в кристаллической структуре, так и установление ферромагнитного взаимодействия между катионами Fe и катионами переходных 3d-металлов.

Рентгенограммы сплавов Ba-Fe-O, синтезированных в БСП, представлены на рис.11



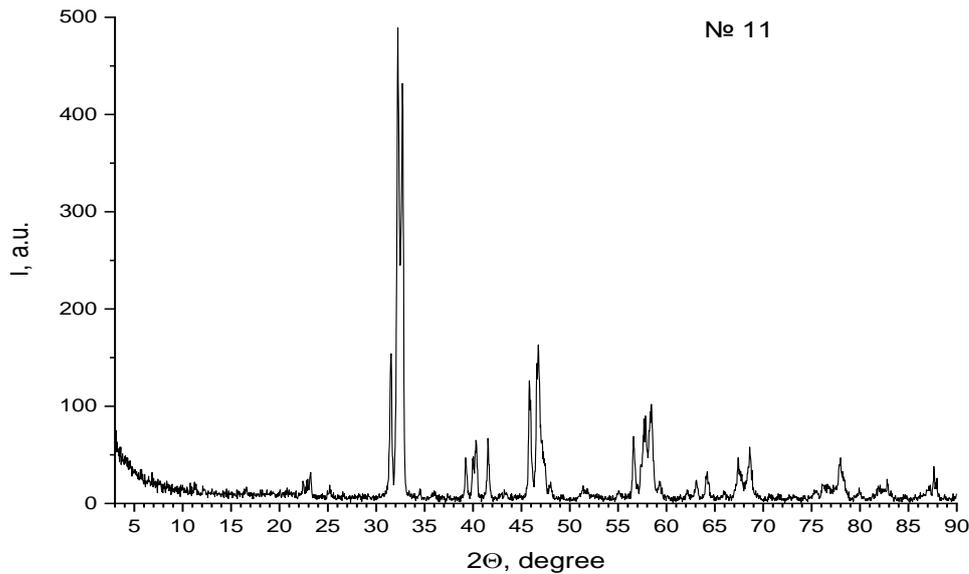
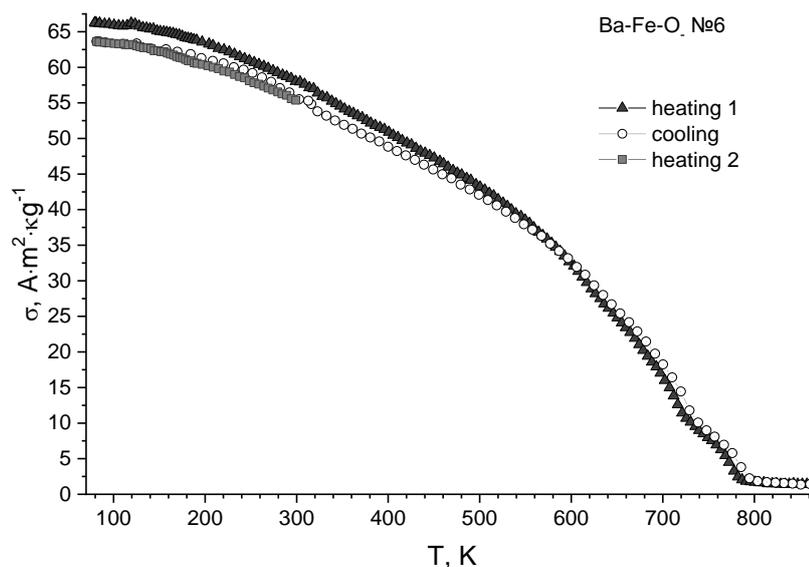


Рисунок 11 - Рентгенограммы составов Ва-Fe-О, полученных в разных условиях охлаждения после плавления.

Анализ рентгенограммы показывает, что основной фазой расплава является гексаферрит $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ с параметрами элементарной кристаллической ячейки $a = 0,587$ нм, $c = 2,314$ нм. Кроме рефлексов основной фазы гексаферрита $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ на рентгенограммах присутствуют дифракционные рефлексы слабой интенсивности фаз $\text{BaFe}_{15}\text{O}_{239}$ и $\text{BaFe}_{18}\text{O}_{27}$ (порядка 15%).

На рис. 12 представлены температурные зависимости удельной намагниченности сплавов Ва-Fe-О. Установлено, что присутствие примесных фаз влияет как на температуру магнитного фазового перехода в парамагнитное состояние, так и на величину удельной намагниченности. Следует отметить, что магнитные характеристики устойчивы к прогреву до 800 К. Зависимости $\sigma = f(T)$, полученные в режиме «нагрев-охлаждение» практически идентичные.



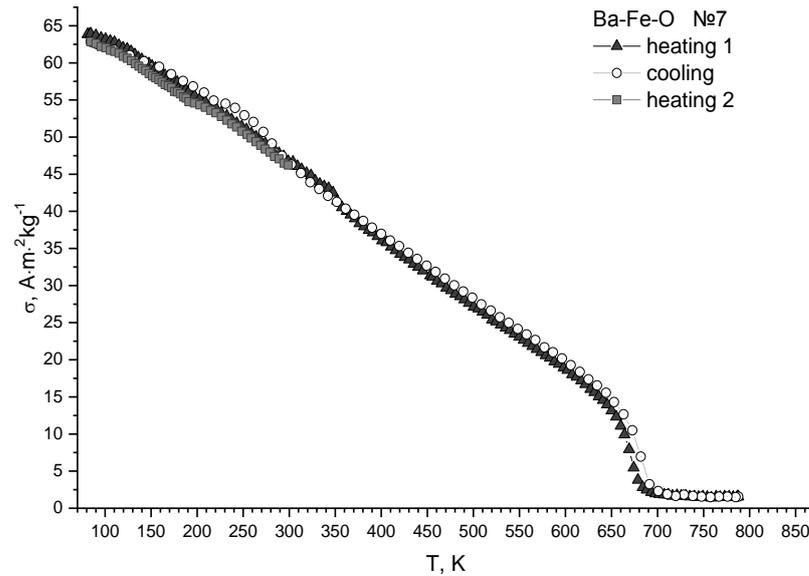


Рисунок 12 - Температурная зависимость удельной намагниченности сплава Ba-Fe-O.

Рентгенограммы ферритов висмута, синтезированных обоими методами различаются незначительно. При получении образцов методами твердофазного синтеза образуются вторичные фазы муллитового $Bi_2Fe_4O_9$ и силленитового $Bi_{25}FeO_{39}$ типа. Для снижения содержания доли $Bi_{25}FeO_{39}$ использовано выщелачивание стехиометрического состава шихты: мелко измельченный порошок заливали раствором азотной кислоты (0,7-1,0 М) и перемешивали в магнитной мешалке в течении 1 часа. Затем смесь пропускали через фильтр Шотта для избавления от раствора азотной кислоты и многократно промывали дистиллированной водой и просушивали в муфельной печи при 80°C до полного высыхания. Синтезированы достаточно однородные по составу образцы $BiFeO_3$ (Табл. 5).

Таблица 5.

состав	Пространственная группа	Structural parameters and criteria of fit						
		a(нм)	b(нм)	c(нм)		GOF	R_p (%)	R_{wp} (%)
$BiFeO_3$	$R3c$	0,562	0,562	1,369		1.15	17.09	23.01

Для феррита висмута стехиометрического состава температурные зависимости удельной намагниченности и магнитной восприимчивости имеют вид характерный антиферромагнетикам, На рис.13 представлены температурные зависимости удельной намагниченности и магнитной восприимчивости, наблюдаемые пондеромоторным методом в магнитном поле с индукцией 0,86 Тесла [37] на образцах $BiFeO_3$. Магнитное фазовое превращение имеет место при температуре ~ 600 градусов Кельвина.

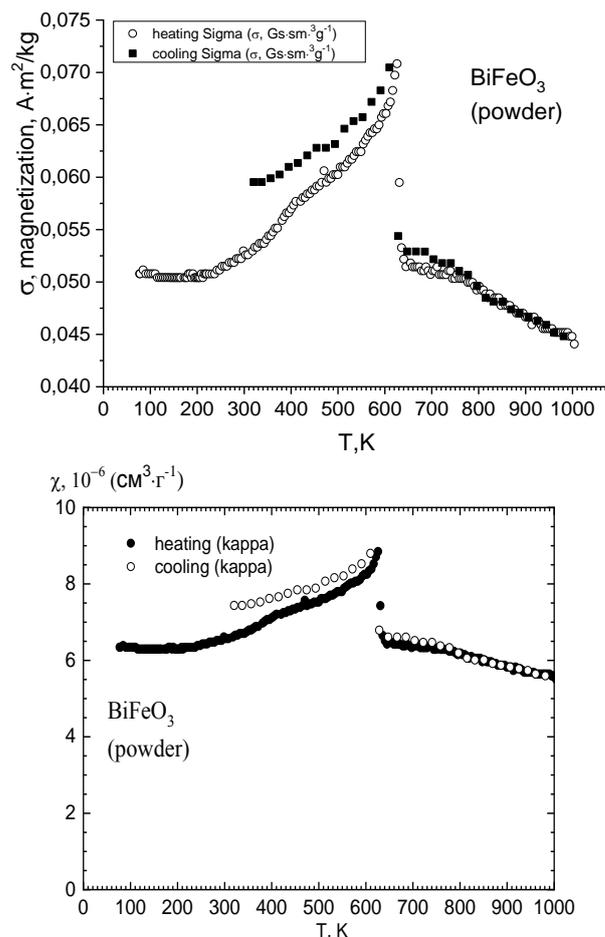


Рисунок 13 - Температурные зависимости удельной намагниченности и магнитной восприимчивости стехиометрического BiFeO₃.

Синтезированы составы при катионном замещении ионов железа ионами никеля BiFe_{1-x}Ni_xO₃, близких по свойствам к ферриту висмута, с целью наблюдения явление разкомпенсации антиферромагнитного упорядочения проявления небольшой величины результирующего магнитного момента, приводящего к изменению значений коэрцитивных полей $B_c = \mu_0 H_c$ (μ_0 – магнитная постоянная, H_c – коэрцитивная сила) частных петель магнитного гистерезиса абсолютных величин остаточных удельных намагниченностей.

Форма петель магнитного гистерезиса этих образцов (рис14) указывает на проявление в них, как минимум, трех различных типов магнитоактивных взаимодействий: wFM, FiM и AFM в магнитной подрешетке, образованной катионами Fe³⁺ и Ni³⁺.

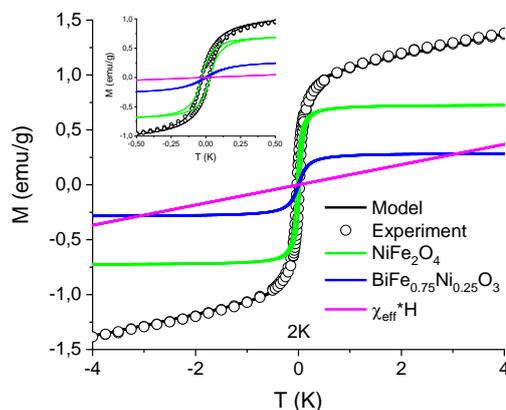


Рисунок 14 - Полевые зависимости величин удельных намагниченностей M (B) образца BiFe_{0.75}Ni_{0.25}O₃

Установлено, что замещение катионов Fe^{3+} катионами 3d металлов и редкоземельных элементов приводит к подавлению пространственной спин-модулированной структуры и к возникновению магнитного отклика, определяемого коллективным действием различных типов магнитных взаимодействий [38, 39].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что необходимая для синтеза материалов из расплава на Большой Солнечной Печи плотность и характер энергетического распределения концентрированного солнечного излучения достигается путем соответствия оптическим (коэффициент поглощения, степень черноты) и теплофизическим (температура плавления, теплопроводность) характеристикам сырья шихты для плавления.

Фиксация аморфного состояния расплава при закалке связано со скоростью охлаждения, на которую оказывают влияние такие параметры как условия теплопереноса, температура расплава, материал закалочной системы и т.д.

Установлено, что плавление материалов на Большой Солнечной Печи при повышенных плотностях потока ($300-350 \text{ Вт/см}^2$), обеспечивающего перегрев расплава с последующей закалкой в воде, позволяет зафиксировать аморфное состояние с размерами частиц 5-70 мкм;

При воздействии на базальтовые породы концентрированным на Большой Солнечной Печи потоком солнечного излучения плотностью до 150 Вт/см^2 , образуется смесь фаз диопсида $CaMgSi_2O_6$ и авгита $(Ca,Na)(Mg,Fe^{2+},Al,Fe^{3+},Ti)(Si,Al)_2O_6$, а при повышении плотности потока до 300 Вт/см^2 наблюдается переход $Fe^{3+} - Fe^{2+}$ и кристаллизация фаялита Fe_2SiO_4 и диопсида-геденбергита $Ca(MgFe^{2+})Si_2O_6$. Формирование однородной микроструктуры с оптимальным сочетанием кристаллических и аморфных фаз приводит к росту износостойкостиматериала на 12%;

Предложена возможная модель взаимодействия концентрированного солнечного излучения с материалами в твёрдом и расплавленном состояниях, отличающаяся тем, что зонная структура оксидов при высоких температурах характеризуется высокой плотностью состояний в хвостах по краям энергетических зон, вызывающей ускорение деструкции материала.

Установлено, что синтез сплавов на основе феррита Ва-Fe-O в большой солнечной печи НПО «Физика солнца» позволяет получать гексаферрит бария с магнитными характеристиками пригодными для решения технических задач при изготовлении защитных покрытий. .

Экспериментально наблюдаемое увеличение удельной намагниченности $BiFe_{0.75}Ni_{0.25}O_3$ по отношению к результатам, полученным в номинально чистом феррите висмута связан, как с подавлением циклоидальной спиновой структуры вследствие частичного замещения катионов железа катионами никеля, так и с установлением ферримагнитного обменного взаимодействия между соседними ионами Fe^{3+} и Ni^{3+} . Результаты расчетов и эксперимента позволяют утверждать, что в основном состоянии твердые растворы $BiFe_{1-x}Ni_xO_3$ является магнитными полупроводниками с шириной запрещенной зоны 1.94 eV.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Андреев В.М., Грелихус В.А, Румянцев В.Д. Фотоэлектрическое преобразование концентрированного солнечного излучения//Л.: Наука, 1989, -300с.
- [2] Fernández-González, D.; Ruiz-Bustinza, I.; González-Gasca, C.; Piñuela-Noval, J.; Mochón-Castaños, J.; Sancho-Gorostiaga, J.; Verdeja, L.F. Concentrated solar energy applications in materials science and metallurgy. Sol. Energy 2018, 170, 520–540.
- [3] Fernández-González, D.; Prazuch, J.; Ruiz-Bustinza, I.; González-Gasca, C.; Piñuela-Noval, J.; Verdeja, L.F. Solar synthesis of calcium aluminates. Sol. Energy 2018, 171, 658–666.
- [4] Paizullakhanov, M.S., Payziyev, S.D. & Suleymanov, S.K. Modeling of Processes of Heating and Cooling of Materials in a Solar Furnace// Appl. Sol. Energy 55, 404–408 (2019).

- [5] A.Abdurakhmanov, SA Faiziev, RY Akbarov, SK Suleimanov, MK Rumi, Properties of pyroxene glass ceramics, heat treated in the Big Solar Furnace//Applied Solar Energy 45 (1), 45-47.
- [6] AA Abdurakhmanov, MS Paizullakhanov, Z Akhadov.Synthesis of calcium aluminates on the big solar furnace//Applied Solar Energy 48 (2), 129-131.
- [7] Akbarov R.Yu., Paizullakhanov M.S. Characteristic features of the energy modes of a large solar furnace with a capacity of 1000 kW. Applied Solar Energy. 2018; 54(2):99-109.
- [8] Paizullakhanov M.S. The pyroxene composition glass crystalline materials // Computational nanotechnology, 2016, № 2, 101-105
- [9] I.G. Atabaev, M.S.Paizullakhanov, Sh. A. Faiziev. Structure Formation in the System TiO_2 - $BaCO_3$ in Concentrated Solar Radiation.//Glass and Ceramics 2016 № 3-4. p.14-17.
- [10] I.G Atabaev, M.S.Paizullakhanov, Sh. Faiziev, Z. Shermatov. High-strength glass-ceramic materials synthesized in a large solar furnace.//Applied Solar Energy. 2015. V.51, №3, pp202–205.
- [11] T.T.Riskiev, M.S.Paizullakhanov, I. G. Atabaev, Sh. A. Faiziev. The Effects of the Solar Radiant Flux Density on the Properties of Pyroceramic Materials// Applied Solar Energy 2015. v.50, №4. p.260-264.
- [12] A.B. Труханов, В.А. Турченко, И.А. Бобриков, С.В. Труханов, А.М. Балагуров. Кристаллография 60, 693 (2015).
- [13] S.H. Jabarov, A.V. Trukhanov, S.V. Trukhanov, A.I. Mammadov, V.A. Turchenko, R.Z. Mehdiyeva, R.E. Huseynov. Optoelectron. Adv. Mater. — Rapid Commun. 9, 468 (2015).
- [14] Y. Tokunaga, Y. Kaneko, D. Okuyama, S. Ishiwata, T. Arima, S. Wakimoto, K. Kakurai, Y. Taguchi, Y. Tokura. Phys. Rev. Lett. 105, 257 201 (2010).
- [15] A. Trukhanov, L. Panina, S. Trukhanov, V. Turchenko, M. Salem. Chin. Phys. B 25, 016 102 (2016).
- [16] X. Liu, J. Wang, L.M. Gan, S.C. Ng, J. Ding. J. Magn. Mater. 184, 344 (1998).
- [17] Д.В. Гуденаф. Магнетизм и химическая связь. Металлургия, М. (1968). 328 с.
- [18] S. Castro, M. Gayoso, J. Rivas, J.M. Greneche, J. Mira, C. Rodr'guez. J. Magn. Mater. 152, 61 (1996).
- [19] M.H. Makled, T. Matsui, H. Tsuda, H. Mabuchi, M.K. ElMansy, K. Morii. J. Mater. Proc. Tech. 160, 229 (2005).
- [20] J.J. Went. Philips Tech. Rev. 13, 194 (1952).
- [21] E. Richter, T.J.E. Miller, T.W. Neumann, T.L. Hudson. IEEE Trans. Industry Appl. 21, 644 (1985).
- [22] Q.A. Pankhurst, R.S. Pollard. J. Phys.: Condens. Mater. 5, 5457 (1993).
- [23] С.В. Труханов, А.В. Труханов, Л.В. Панина, И.С. Казакевич, В.О. Турченко, В.В. Кочервинский. Письма в ЖЭТФ 103, 106 (2016).
- [24] A.V. Trukhanov, V.O. Turchenko, I.A. Bobrikov, S.V. Trukhanov, A.I. Balagurov, I.S. Kazakevich. J. Magn. Mater. 393, 253 (2015).
- [25] S.B. Narang, I.S. Hudiara. J. Ceram. Proc. Res. 7, 113 (2006).
- [26] A. Kumar, V. Agarwala, D. Singh. Progr. Electromagn. Res. 29, 223 (2013).
- [27] V.N. Dhage, M.L. Mane, A.P. Keche, C.T. Birajdar, K.M. Jadhav. Physica B: Condens. Matter 406, 789 (2011).
- [28] D. Chen, Y. Liu, Y. Li, K. Yang, H. Zhang. J. Magn. Mater. 337, 65 (2013).
- [29] С.В. Труханов, А.В. Труханов, А.Н. Васильев, Г. Шимчак. ЖЭТФ, 138, 2, 236 (2010).
- [30] G. Catalan, J.F. Scott, Physics and applications of bismuth ferrite, Adv. Mater. 21 (2009) 2463–2485.
- [31] G.A. Smolenskii, I.E. Chupis, Ferroelectromagnets, Sov. Phys. Usp. 25 (7) (1982) 475–493.
- [32] I. Sosnowska, M. Loewenhaupt, W.I.F. David, R.M. Ibberson, Investigation of the unusual magnetic spiral arrangement in $BiFeO_3$, Physica B 180/181 (1992) 117–118.
- [33] A.P. Pyatakov, A.K. Zvezdin, Magnetolectric materials and multiferroics, Sov. Phys. Usp. 55 (2012) 557–581.
- [34]

[35] V. Verma, Structural, electrical and magnetic properties of rare-earth and transition element co-doped bismuth ferrites. *J. Alloy Compd.* 641 (2015) 205–209.

[36] I.A. Sergienko, E. Dagotto, Role of the Dzyaloshinskii-Moriya interaction in multiferroic perovskite, *Phys. Rev. B* 73 (2006) 094434-1 – 094434-5.

[37] Янушкевич К.И. / Методика выполнения измерений намагниченности и магнитной восприимчивости // Система обеспечения единства измерений Республики Беларусь. МВИ. МН 3128-2009, БелГИМ, Минск, 2009.- 19с.

[38] P. Kumar, N. Shankwar, A. Srinivasan, M. Kar, Oxygen octahedra distortion induced structural and magnetic phase transitions in $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ ceramics, *J. App. Phys.* 117 (2015) 194103-1–194103-15.

[39] I.I. Makoed, A.F. Ravinski, A.A. Amirov, N.A. Liedienov, A.V. Pashchenko, K.I. Yanushkevich, D.V. Yakimchuk, E.Yu. Kaniukov, Evolution of Structure and Magnetic Properties in $\text{Eu}_x\text{Bi}_{1-x}\text{FeO}_3$ Multiferroics Obtained under High Pressure, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials.* 489 (2019) 165379-1–165379-10.

Глава 29 РОЛЬ СТРУКТУРНОЙ НАСЛЕДСТВЕННОСТИ В УПРАВЛЕНИИ МАРТЕНСИТНЫМИ ПРЕВРАЩЕНИЯМИ НИКЕЛИДА ТИТАНА

Рыклина Е.П.¹, Полякова К.А.¹, Реснина Н.Н.²

¹НИТУ «МИСИС», РФ, Москва

²СПбГУ, РФ, Санкт-Петербург

ryklina@tmo.misis.ru

1. Введение

Отжиг является необходимой заключительной операцией после всех видов деформации и формирует требуемую структуру. В никелиде титана с содержанием никеля выше эквивалентного в диапазоне температур последеформационного отжига (ПДО) 250–500°C процессы разупрочнения – возврат, полигонизация и кристаллизация развиваются одновременно со старением, сопровождающимся выделением фазы Ti_3Ni_4 [1,2]. Исходная (перед старением) структура, формирующаяся в процессе деформации (либо последующей рекристаллизации) отличается плотностью дефектов и характером их распределения. Температура старения и время выдержки влияют на интенсивность и глубину старения [3–6]. Совокупность перечисленных факторов решающим образом определяет микроструктуру, формирующуюся в процессе старения (далее «микроструктура старения»): размер, форму и характер распределения частиц фазы Ti_3Ni_4 [5–8]. Сформированная микроструктура оказывает выраженное влияние на кинетику, последовательность и стадийность мартенситных превращений (МП) [6–12], которые определяют эффекты памяти формы (ЭПФ) и температурный диапазон их реализации [12–14]. Возможности управления характеристиками формовосстановления с помощью старения достаточно изучены [13–15] и могут быть использованы для решения прикладных задач. Накопленный опыт разработки устройств медицинского [3,16–19] и технического [19–22] назначения свидетельствует, что величина обратимой деформации в реальных устройствах редко превышает 5%, поэтому по данным [3, 16–22] дополнительный ресурс формовосстановления при нагреве превышает 10%. В этой ситуации важнейшей задачей остается обеспечение требуемого температурного интервала восстановления формы [3,16–22]. Особенно остро эта проблема стоит в случае отклонения состава сплава от ожидаемого.

Анализ опубликованных данных позволяет полагать с достаточной долей оптимизма, что учет роли структурной наследственности позволит расширить возможности маневрирования при решении широкого спектра прикладных задач. Настоящая работа посвящена систематическому исследованию влияния исходной структуры никелида титана на микроструктуру, формирующуюся в процессе старения, и связанные с этим особенности эволюции мартенситных превращений.

2. Материал и методы исследования

Исследования проводили на сплаве $Ti-50,7$ ат.% Ni ООО «Промышленного центра МАТЭК-СПФ», выплавленном в вакуумно-индукционной печи УППФ-3М; в качестве шихтовых материалов использовали титановую губку марки ТГ90 и никель марки Н-1у и Н0. Критические температуры МП материала в состоянии поставки (отжиг 700°C, 20 мин) в соответствии с сертификатом следующие: $M_n = -26^\circ C$; $M_k = -34^\circ C$; $A_n = -11^\circ C$; $A_k = -1^\circ C$ (M_n , M_k ; A_n , A_k – температуры начала и окончания прямого и обратного МП).

Обточенный и обрезанный слиток массой 22 кг диаметром 90 мм подвергали радиально-сдвиговой прокатке при 700–900°C (деформация за проход 8–15%). Полученный пруток диаметром 20 мм подвергали обточке и ротационной ковке до 2,7 мм при 700°C и последующему тепловому волочению при 450–500°C до получения проволоки диаметром 0,9 мм.

Одну часть проволочных заготовок подвергали сначала теплomu волочению до диаметра 0,4 мм, затем рекристаллизационному отжигу при 700°C, 20 мин и холодному волочению до диаметра 0,3 мм для получения истинной накопленной деформации $\epsilon = 0,6$.

Другую часть заготовок сначала подвергали рекристаллизационному отжигу при 700°C, 20 мин, а затем интенсивной пластической деформации (ИПД) прокаткой на лабораторном стане ДУО-100 до получения ленты толщиной 0,17 ммс накопленной деформацией $\epsilon = 1,55(\epsilon = \ln(d/h))$, где d – исходный диаметр проволоки, h – конечная толщина плющенки).

Во всех случаях изотермическое старение проводили при 430°C в течение 1–50 ч; выбранная температура выдержки определена в работе [23] как оптимальная. Неизотермический отжиг проводили в интервале температур 350–700°C (0,5 ч).

Структурные исследования проводили с использованием просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) JEM-2100 при ускоряющем напряжении 200 кВ и сканирующего электронного микроскопа «TESCAN VEGA LMN», оборудованным устройством дифракции обратного рассеяния электронов (EBSD).

МП исследовали методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на калориметре марки «Mettler Toledo 822°» и «Perkin Elmer» при скоростях нагрева и охлаждения 10°C/мин и режиме съемки, включающ-ем нагрев – охлаждение – нагрев в интервале +100÷–150°C. Температуры эндотермических и экзотермических пиков определяли по стандарту ASTM F2004–05(2010).

3. Результаты экспериментов и их анализ

Для анализа влияния структурной наследственности на особенности МП были выбраны разные типы исходных структурных состояний, отраженных в заголовках параграфов данного раздела. При анализе характеристических температур МП особое внимание будет уделено следующим из них:

1) M_n – температура начала прямого МП, которая соответствует температуре легкой деформации [24];

2) пиковая температура прямого $B2 \rightarrow R$ -превращения (по данным [14, 15] наведение ЭПФ при этой температуре с последующим охлаждением под нагрузкой обеспечивает максимальный ресурс формовосстановления);

3) температурный интервал обратного МП $R_n(A_n) \rightarrow A_k$, который определяет температурный диапазон формовосстановления [25].

В соответствии с цитированными выше данными эти температуры является наиболее значимыми для практического применения.

3.1. Развитая дислокационная полосчатая структура с аморфизацией ~30%

Подобная структура $B2$ -аустенита формируется в результате холодной деформации (в данном случае прокаткой) с накопленной деформацией $\epsilon = 0,6$. Характерное гало на дифракционной картине свидетельствует о частичной аморфизации структуры (рис. 1 а). Дифракционные дуги (110) принадлежат $B2$ -аустениту; при большом увеличении определяются слабые рефлексy $B19'$ -мартенсита(122).

В условиях (ПДО) при температуре 430°C (1–50 ч) формируется структура, представляющая собой смесь рекристаллизованных нанозерен и наносубзерен полигонизованной субструктуры $B2$ -аустенита. После выдержки в течение 1 ч их доли сравнимы а средний размер не превышает 30 нм. Увеличение времени старения до 10 ч сопровождается ростом размеров зерна/субзерна до 90 нм(рис. 1 б). На картине микродифракции определяется наложение дуговых рефлексов от наносубзеренной структуры и распределенных по кольцу точечных рефлексов от наноразмерных зерен регистрируются рефлексy фаз $B2$, R , $B19'$ и Ti_3Ni_4 . При увеличении времени выдержки до 50 ч рефлексy становится более четким и «разреженными» в связи с ростом размеров субзерен (с 90 до 120 нм) и их конгломератов (с 300 до 350 нм). Частицы фазы Ti_3Ni_4 на светлопольных и темнопольных изображениях визуальнo не

определяются, хотя соответствующие рефлексы (202) на электронограммах присутствуют. При идентификации рефлексов были использованы результаты работ [26–28].

Калориметрические кривые позволяют выявить следующие закономерности (рис. 2, табл. 1). Непосредственно после холодной деформации ($\epsilon = 0,6$) экзотермические и эндотермические пики прямого и обратного мартенситного превращения отсутствуют, что характерно для сильно наклепанного материала с частично аморфизированной структурой [29]. После отжига при 430°C , 1 ч определяется одно прямое превращение $B2 \rightarrow R$ при 35°C при охлаждении при и соответствующее обратное $R \rightarrow B2$ при 37°C .

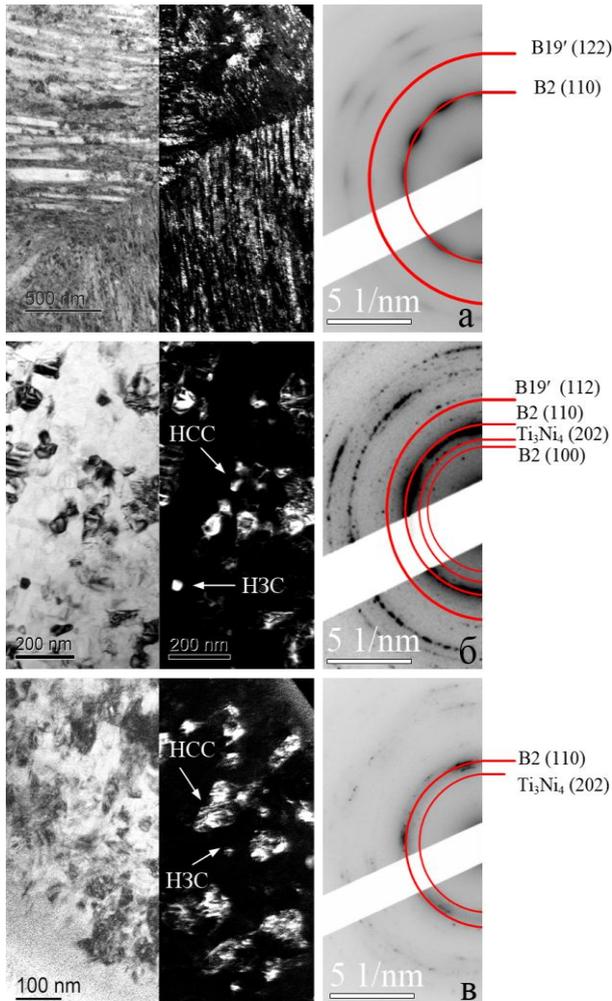


Рисунок 1 - Эволюция микроструктуры (ПЭМ) сплава Ti-50,7 ат.%Ni в процессе изотермического старения при 430°C после холодной прокатки с накопленной деформацией $\epsilon = 0,6$:

а) исходное состояние; выдержка при старении: б) 10 ч; в) 50 ч; буквенные обозначения относятся ко всему ряду; а–в) ось зоны $\langle 111 \rangle B2$
 H3C – элементы нанозеренной структуры;
 HCC – элементы наносубзеренной субструктуры

Увеличение времени отжига до 50 ч сопровождается постепенным смещением пика этого превращения до 42°C , что свидетельствует о дестабилизации B2-аустенита с развитием процессов разупрочнения и старения. Образование B19'-мартенсита при прямом превращении подавлено, оно появляется после увеличения времени выдержки до 10 ч, но протекает в широком интервале температур и подтверждается только наличием обратного МПВ $B19' \rightarrow R$ при 23°C . Превращение $R \rightarrow B19'$ становится более выраженным после более длительного старения, но остается «размазанным» в широком интервале температур от минус 50°C до минус 70°C . Температура M_s достаточно уверенно определяется при минус 18°C (старение 20 ч) и повышается до минус 16°C (старение 50 ч), что ассоциируется с уменьшением дефектности и стабилизации R-фазы (см. табл. 1, рис. 2). С увеличением времени старения с 10 до

20 ч температурный интервала R_H-A_K сначала несколько увеличивается с 35°C до 38°C , и сужается до 34°C (в диапазоне $14-48^\circ\text{C}$) при увеличении времени старения до 50 ч (см. табл. 1, рис. 2).

Таблица 1 - Характеристические температуры МП никелида титана с разной исходной структурой после старения при 430°C в течение 1–50 ч

Режимы обработки	Температуры мартенситных превращений, $^\circ\text{C}$			
	$B2 \rightarrow R$ (пик)	M_H	$A_H \div A_K$	$\Delta = A_K - A_H$
Развитая дислокационная полосчатая субструктура, аморфизация ~30%				
Холодное волочение $e=0.6$	35 (1 ч)	–* (1 ч)	28÷44 (1 ч)	16
	38 (10 ч)	–* (10 ч)	10÷45 (10 ч)	35
	41 (20 ч)	–18 (20 ч)	8 _(RH) ÷46 (20 ч)	38
	42 (50 ч)	–16 (50 ч)	14 _(RH) ÷48 (50 ч)	34
Аморфно-нанокристаллическая структура, аморфизация ~ 70%				
Холодная прокатка $e=1.55$	42 (1 ч)	–* (1 ч)	38÷48 (1 ч)	10
	20 (10 ч)	3 (10 ч)	28÷37 (10 ч)	9
	18 (50 ч)	5 (50 ч)	28÷38 (50 ч)	10
Рекристаллизованная с размером зерна 3 мкм				
Холодное волочение + 600°C , 1 ч	– (0 ч)	–30 (0 ч)	–15÷–5 (0 ч)	10
	0 (1 ч)**	6 (1 ч)	11÷40 (1 ч)	29
	37 (10 ч)	25 (10 ч)	20÷59 (10 ч)	39
	45 (50 ч)	25 (50 ч)	55÷59 (50 ч)	4
Рекристаллизованная с размером зерна 9 мкм				
Холодное волочение + 800°C , 1 ч	– (0 ч)	–28 (0 ч)	–9÷–2 (0 ч)	7
	40 (1 ч)	–4 (1 ч)	–18÷43 (1 ч)	61
	44 (10 ч)	21 (10 ч)	19÷59 (10 ч)	40
	45 (50 ч)	28 (50 ч)	42÷63 (50 ч)	21

*превращение $R \rightarrow B19'$ подавлено или значение достоверно не определяется

**МП $B2 \rightarrow R$ не обособлено, приведено положение пика $B2 \rightarrow R \rightarrow B19'$ -превращения

*** температура превращения определена по началу $B2 \rightarrow R \rightarrow B19'$ превращения

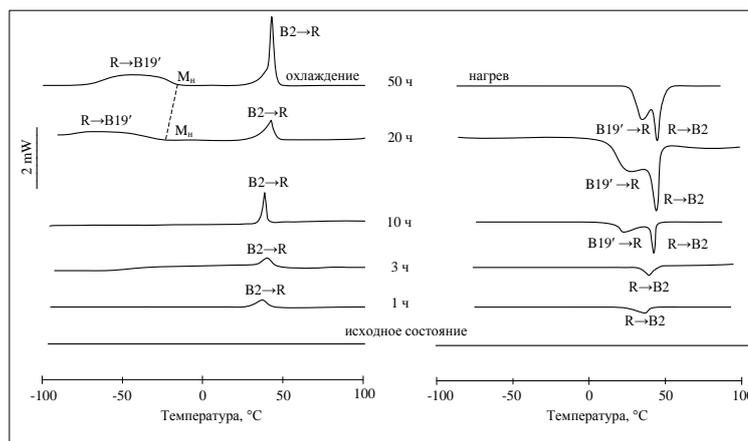


Рисунок 2 - Калориметрические кривые нагрева-охлаждения после холодной деформации $e = 0,6$ и отжига при 430°C , 1–50 ч

Влияние неизотермического отжига в диапазоне температур $350-700^\circ\text{C}$ (время выдержки 0,5 ч) на эволюцию МП исследовали на сплаве с тем же исходным структурным состоянием. Приводимые здесь и далее в тексте размеры зерна/субзерна элементов цитируются по данным работы [30].

После ПДО при 350°C (размер структурных элементов 10–20 нм) прямые и обратные МП подавлены, что свидетельствует о сохранении высокой плотности дефектов на начальной стадии разупрочнения. В результате формирования смешанной наноструктуры (состоящей из субзерен полигонизованной субструктуры и зерен рекристаллизованной структуры со средним размером 15–30 нм) и сопровождается выделением частиц фазы Ti_3Ni_4 (ПДО 430°C) реализуется прямое превращение $B2 \rightarrow R$ при 32°C и обратное $R \rightarrow B2$ при 34°C (рис.3, табл. 2). Рост зерна/субзерна до 50–80 нм (в результате ПДО 500°C) сопровождается снижением температуры $B2 \rightarrow R$ -превращения до 10°C в результате стабилизации $B2$ -аустенита. Образование $B19'$ -мартенсита остается подавленным до минус 100°C и определяется только при завершении процессов рекристаллизации при 600°C (средний размер зерна 1,3–1,8 мкм). Пик $B2 \rightarrow R$ -превращения при этом снижается до минус 18°C; обратное МП реализуется при 2°C и может быть интерпретировано как непрерывное $B19' \rightarrow (R) \rightarrow B2$. Увеличение ПДО до 650°C и связанный с этим рост зерна до 2–4 мкм не приводит к смещению пиков превращений. После ПДО при 700°C (средний размер зерна 6–9 мкм) определяется одно прямое МП $B2 \rightarrow B19'$ при 21°C. Обратное МП остается одностадийным во всех случаях: после ПДО в интервале 430–500°C $B19' \rightarrow (R) \rightarrow B2$ при более высоких температурах ПДО.

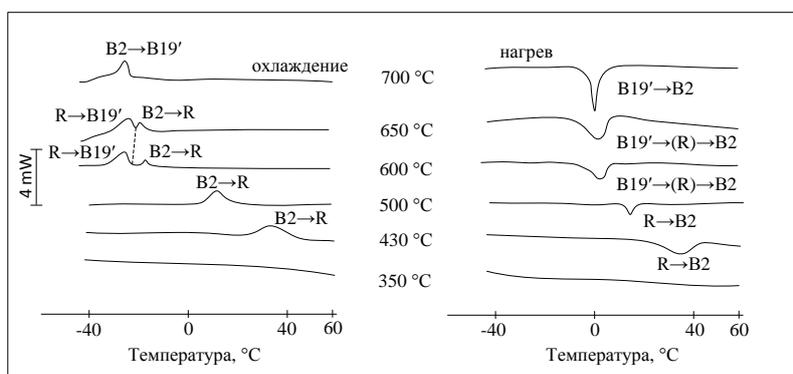


Рисунок 3 - Калориметрические кривые МП сплава $Ti-50.7$ ат. %Ni после неизотермического ПДО (приведены участки с зарегистрированными превращениями)

Температура M_n при развитии рекристаллизации в интервале температур 600–700°C не изменяется. Наиболее узкий температурный интервал 27–35°C ($\Delta 8^\circ C$) обратного МП A_n-A_k регистрируется при реализации $R \rightarrow B2$ -превращения после отжига при 430°C, а также в интервале 8–15°C при реализации $R \rightarrow B2$ -превращения после ПДО при 500°C. Наиболее широкий интервал обратного МП $-7 \div +7^\circ C$ ($\Delta 14^\circ C$) регистрируется при реализации непрерывного $B19' \rightarrow R \rightarrow B2$ -превращения в материале с мелкозернистой структурой 2–4 мкм (см. табл. 1, рис. 3).

Таблица 2 - Характеристические температуры прямых и обратных МП сплава $Ti-50,7$ ат. % Ni после холодной деформации $\epsilon = 0,6$ и неизотермического ПДО

Температура ПДО, °C	Температуры мартенситных превращений, °C			
	$B2 \rightarrow R$ (пик)	M_n	A_n-A_k	$\Delta = A_k - A_n$
350	превращения отсутствуют			
430	32	–	27÷35	8
500	10	–	8÷15	7
600	-18	-23	-7÷7	14
650	-18	-23	-7÷6	13
700	-21	-23	-8÷2	10

Наблюдаемые закономерности в целом укладываются в известные данные об эволюции характеристических температур МП, присущих стареющим сплавам на основе никелида титана [7, 30–33]. Подавление превращения R→B19' в интервале температур отжига 430–500°C связано с нанометровым диапазоном размеров зерна/субзерна [34,35]. Максимальное значение температуры превращения B2→R после отжига при 430°C связано с наиболее интенсивным протеканием процессов старения [23]. Ее последующее снижение коррелирует с уменьшением дефектности структуры вследствие развития процессов рекристаллизации.

3.2. Преимущественно аморфизированная исходная структура

Интенсивная пластическая деформация (ИПД) прокаткой с накопленной деформацией $\epsilon=1,55$ сплава Ti–50,7 ат.%Ni приводит к формированию смешанной структуры аустенита с аморфизацией ~70% объема (рис.4 а,б). На темнопольном изображении определяются нано-размерные зерна, образовавшиеся в результате кристаллизации в процессе деформации (см. рис. 4 б).

На начальной стадии разупрочнения (ПДО 430°C, 1 ч) в результате роста исходных нанозерен и частичной кристаллизации аморфной составляющей размер зерен не превышает 30–70 нм; такой структуре соответствует кольцевая точечная дифракционная картина (рис. 4 в). Наличие гало свидетельствует о частичном сохранении аморфной фазы. Увеличение времени выдержки до 10 ч сопровождается ростом зерна и переходом структуры в разряд субмикроструктурной с бимодальным характером распределения (скопления зерен с размером 0,2–0,3 мкм и ~ 1 мкм [36]); дифракционная картина свидетельствует о совершенстве ориентировки. По границам зерен различимы игольчатые образования, которые можно интерпретировать как R-фазу [37]. Рефлексы от выделений фазы Ti₃Ni₄ электронографически уверенно не определяется, но регистрируются рентгенографически при специальных условиях съемки [36] (рис. 4 д). После выдержки 50 ч неоднородность структуры сохраняется: наблюдаются скопления зерен размером 0,2–0,4 мкм, а также области с крупными зернами 1.5–2.5 мкм (рис. 3г). На дифрактограмме определяются фазы B2, R, а после выдержки 50 ч очень слабые отдельные рефлексы фазы Ti₃Ni₄, различимые при большом увеличении. Игольчатые образования R-фазы по границам зерен становятся более контрастными.

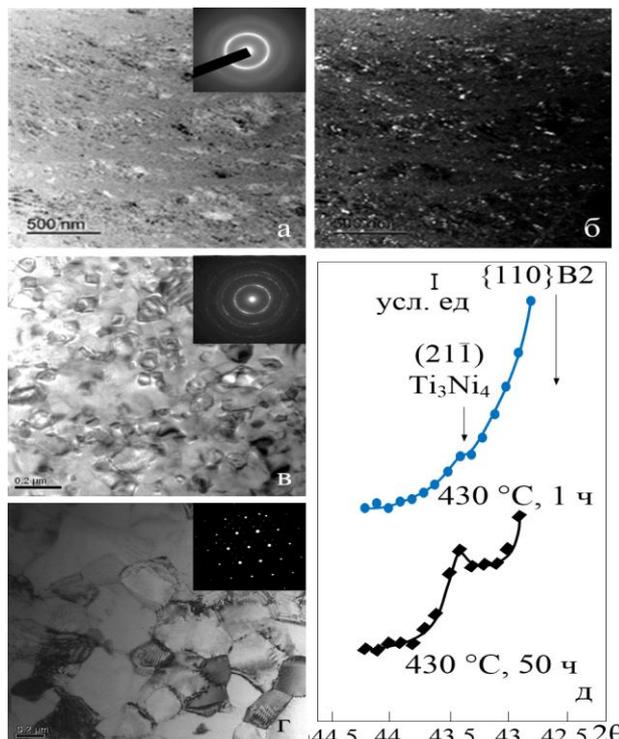


Рисунок 4 - Микроструктура сплава Ti–50,7 ат.%Ni после интенсивной пластической деформации прокаткой ($\epsilon = 1,55$) и изотермического старения при 430°C: а, б) исходное состояние; в) ПДО 1 ч; г) ПДО 50 ч (ось зоны <111>); д) рентгенограммы (при 100°C); Си-излучение (дифрактометр ДРОН-3) (адаптировано из [36])

На калориметрических кривых исходного образца после холодной деформации ($\epsilon = 1,55$) экзотермические и эндотермические пики прямого и обратного МП отсутствуют (рис. 5), что характерно для сильно наклепанного материала с частично аморфизированной структурой [33, 39]. После отжига при 430°C , 1 ч определяется одно МП при охлаждении $B2 \rightarrow R$ с пиком при 42°C и соответствующее обратное с пиком при 44°C . При увеличении времени отжига до 10 ч положение пика $B2 \rightarrow R$ -превращения снижается до 20°C ; $R \rightarrow B19'$ -превращение определяется вполне уверенно. В ходе нагрева регистрируется одно превращение $B19' \rightarrow (R) \rightarrow B2$ с пиком при 34°C . После ПДО в течение 50 ч положение пика превращения $B2 \rightarrow R$ практически не изменяется (18°C); пик $R \rightarrow B19'$ -превращения определяется при -2°C , температурный интервал превращения 12°C (рис. 5, табл. 1). В ходе нагрева также регистрируется одно МП $B19' \rightarrow (R) \rightarrow B2$ при 34°C . Ширина интервала $A_n - A_k$ остается практически независимой от времени выдержки при старении, оставаясь в пределах $9-10^\circ\text{C}$ (см. табл. 1).

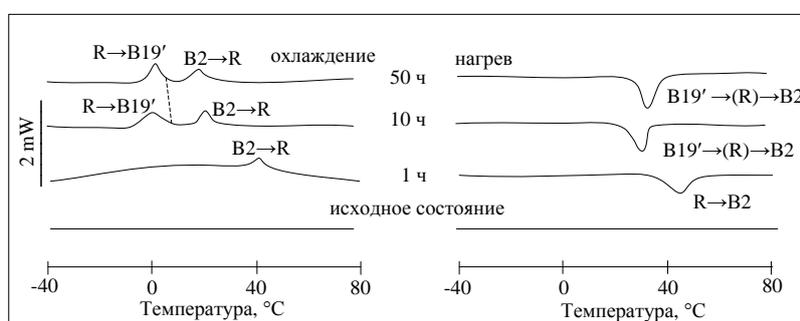


Рисунок 5 - Калориметрические кривые после ИГД ($\epsilon = 1,55$) и последеформационного изотермического отжига

В цитируемой выше работе [36] присутствие фазы Ti_3Ni_4 в наноструктурном материале было обнаружено впервые, что принципиально важно, поскольку в совокупности с данными работы [26–28,38] тем самым опровергается утверждение о подавлении образования фазы Ti_3Ni_4 при размере зерна аустенита менее 200 нм [39].

Следует подчеркнуть, что при одинаковой температуре и времени старения в сплаве $Ti-50,7 \text{ ат.}\%Ni$ с исходной дислокационной и частично аморфизированной структурой (умеренная холодная деформация $\epsilon=0,6$), наблюдается заметное запаздывание реализации МП $R \rightarrow B19'$ по сравнению со сплавом, имеющим исходную аморфно-нанокристаллическую структуру ($\epsilon=1,55$, см. рис. 2, 5, табл. 1). Причина этого заключается в торможении роста субзерен полигонизованной субструктуры из-за декорирования их выделениями фазы Ti_3Ni_4 [26,27].

3.3. Исходная рекристаллизованная структура

В условиях ПДО в интервале температур 600°C и 800°C после холодной прокатки сплава $Ti-50,7 \text{ ат.}\%Ni$ с накопленной деформацией $\epsilon = 0,6$ формируется рекристаллизованная структура $B2$ -аустенита со средним размером зерна 3 и 9 мкм, соответственно (рис. 6).

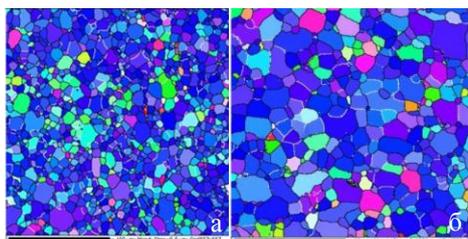


Рисунок 6 - Исходная рекристаллизованная структура, полученная в результате ПДО сплава с развитой дислокационной структурой ($\epsilon = 0,6$); размер зерна:

- а) 3 мкм (ПДО 600°C , 1 ч);
- б) 9 мкм (ПДО 800°C , 1 ч)

Влияние размера зерна и времени выдержки на особенности микроструктуры старения позволяют проследить снимки, приведенные на рисунках 7, 8. Оба фактора оказывают выраженное влияние на морфологию, размеры и характер распределения частиц фазы Ti_3Ni_4 .

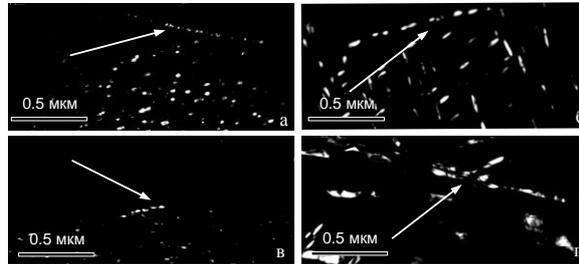


Рисунок 7 - Выделения фазы Ti_3Ni_4 по границам зерен в структуре с разным размером зерна после старения при $430^{\circ}C$; 3 мкм: а) 1 ч; б) 10 ч; 9 мкм: в) 1 ч; е) 10 ч; (адаптировано из [40])

Вдоль границ зерен характер выделений строчечный, диаметр частиц коррелирует с продолжительностью старения и размером зерна (рис. 7). После отжига 10 ч размер частиц остается в нанометровом диапазоне в мелкозернистой структуре даже после отжига 10 ч (рис. 7 а, б) и превышает 100 нм в структуре с размером зерна 9 мкм (рис. 7д). Морфология и характер распределения частиц также определяются размером зерна и времени старения: вдоль границ зерен крупнозернистой структуры частицы имеют более вытянутую форму, а расстояние между ними больше по сравнению с мелкозернистой структурой. Аналогичный характер эволюции микроструктуры наблюдается при увеличении времени выдержки при старении. Наблюдаемые закономерности укладываются в известные данные об особенностях образования карбидов по границам зерна в сталях [41].

Распределение Ti_3Ni_4 частиц в объеме зерна носит гетерогенный характер, степень которого зависит от размера зерна и времени выдержки при старении. На начальных стадиях старения (1 ч) влияние размера зерна на микроструктуру выражено слабо: частицы дисперсны и распределены достаточно равномерно, отмечается тенденция к их росту при удалении от границы зерна к центру (рис. 8 а, г).

Увеличение времени выдержки при старении сопровождается ростом диаметра частиц во всех зонах зерна, но в разных пропорциях, которая определяется размером зерна (рис. 8 б, в, д, е); размер частиц минимален в приграничных зонах и увеличивается к центру зерна, расстояние между частицами растет, а линейная частота их распределения и объемная доля уменьшаются. Трехкратное увеличение размера зерна (с 3 до 9 мкм) коррелирует с ростом диаметра частиц в 2 раза в приграничных зонах и в 3 раза в центре зерна. При переходе от приграничной зоны к центру зерна, а также при увеличении размера зерна форма частиц изменяется с эллиптической на выраженно линзовидную, сильно уплощенную. Наиболее вытянутые частицы, диаметр которых в 8 раз превосходит их толщину, обнаружены в центре зерна размером 9 мкм [6, 40].

В крупных частицах фазы Ti_3Ni_4 после старения в течение 10 ч наблюдается фрагментация за счет образования субграниц (рис. 9 д, е) [42], что косвенно свидетельствует о потере когерентности частиц фазы Ti_3Ni_4 с B2-матрицей. В соответствии с данными [42] фрагментированные частицы состоят из трех слоев: средний слой – собственно фаза Ti_3Ni_4 , а периферийные слои B19'-мартенсит с двойникованной структурой.

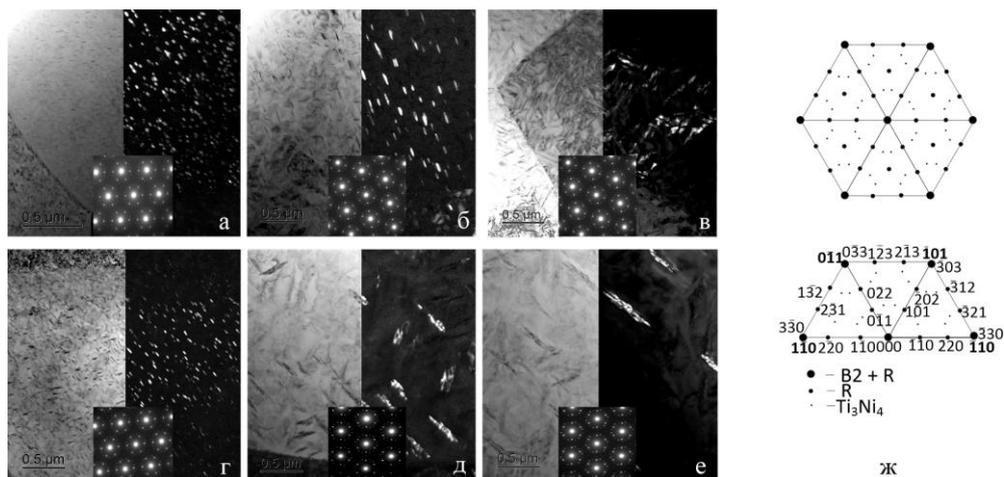


Рисунок 8 - Микроструктура приграничной зоны зерна после старения 430 °С, 1–50 ч: а–в) 3 мкм; г–е) 9 мкм; ж–схема расшифровки электронограмм [43].
 Время выдержки при старении: а, г) 1 ч; б, д) 10 ч (адаптировано из [6,40]) в, е) 50 ч

Результаты количественного фазового анализа позволяют получить более определенное представление об эволюции размера, характере распределения и морфологии (рис. 9).

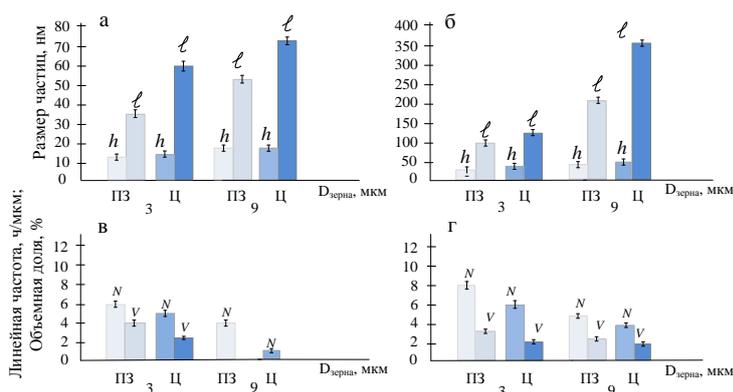


Рисунок 9 - Результаты количественного фазового анализа частиц фазы Ti_3Ni_4 , формирующихся в процессе изотермического старения при 430 °С: а, б) 1 ч; в, г) 10 ч (h , l – толщина и диаметр частицы соответственно; N – линейная частота; V – объемная доля; ПЗ – приграничная зона зерна; Ц – центр зерна)

Природа влияния размера зерна на микроструктуру старения проанализирована в работах [6,40] с привлечением энергодисперсионного анализа. Наблюдаемые закономерности являются следствием различного характера распределения Ni и Ti по сечению зерна: в структуре с размером зерна 3 мкм (600 °С, 1 ч) распределение элементов по сечению практически равномерное; в более крупном зерне 9 мкм (800 °С, 1 ч) сегрегация Ni в приграничной зоне становится выраженной и достигает 54 ат.%. Влияние прочих факторов подробно проанализировано в [40]). Формирующаяся при старении микроструктура оказывает выраженное влияние на кинетику и стадийность мартенситных превращений. После рекристаллизационного отжига при 600 °С и 800 °С в исследуемом сплаве наблюдается одно прямое $B2 \rightarrow R$ превращение с пиком при -37°C и -32°C соответственно и одно обратное $R \rightarrow B2$ с пиком при -9°C и -7°C (см. рис. 10).

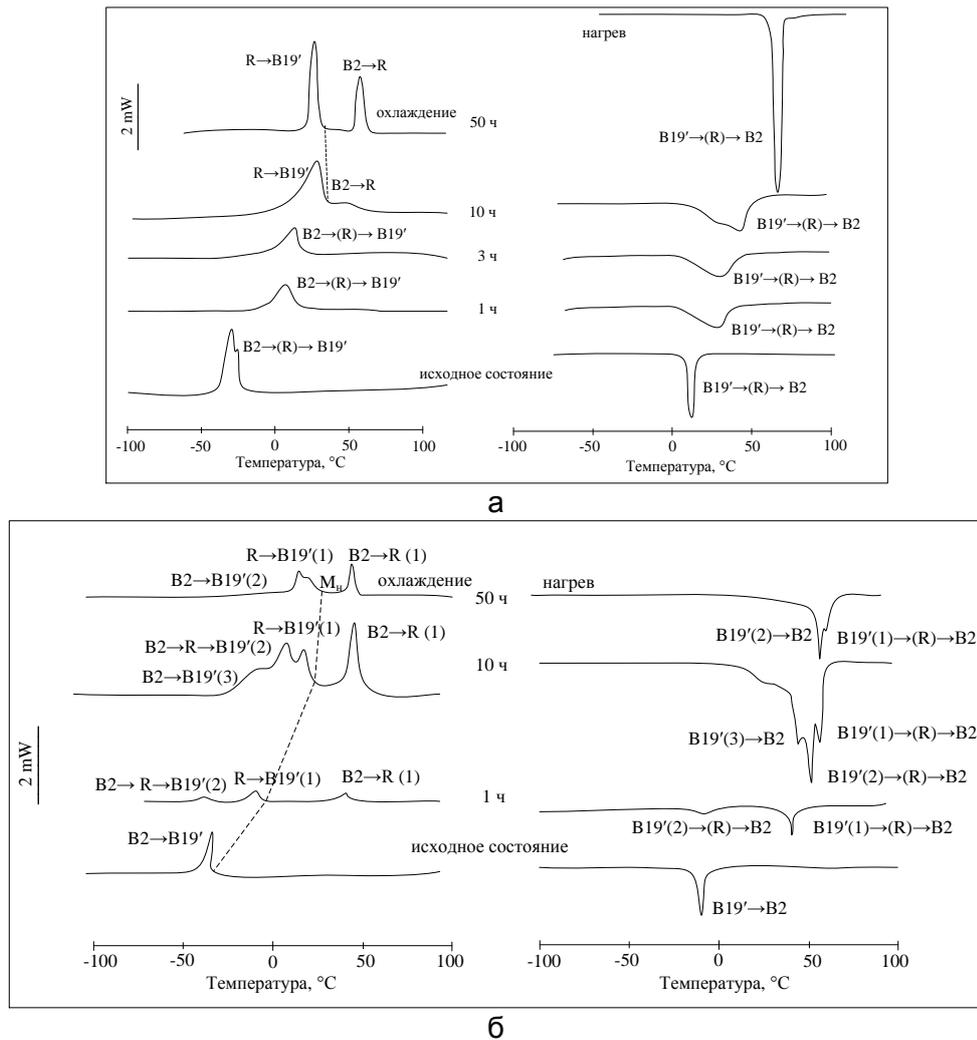


Рисунок 10 -Калориметрические кривые сплава Ti-50,7ат.%Ni после старения в течение 1–50 ч; исходное зерно: а) 3 мкм; б) 9 мкм

После старения при 430°C в течение 1–3 ч в мелкозернистой структуре с размером зерна 3 мкм регистрируется одно МП B2→(R)→B19' при температуре 0°C и 5°C соответственно, а после выдержки 10 ч – два последовательных превращения B2→R при 43°C и R→B19' и при 21°C на одной подошве. При нагреве регистрируется одно непрерывное B19'→(R)→B2-превращение. После старения в течение 50 ч прямые превращения обособлены, а обратное заметно сужается и смещается в область высоких температур (рис. 10, табл. 1). Наблюдаемые закономерности эволюции МП коррелируют с переходом от практически гомогенного распределения частиц фазы Ti₃Ni₄ на ранних стадиях старения, для которого характерно непрерывное МП B19'→(R)→B2, к гетерогенному.

Наблюдаемые закономерности эволюции МП коррелируют с ростом частиц фазы Ti₃Ni₄ при сохранении преимущественно гомогенного характера их распределения. В соответствии с данными [6,40,44] непрерывное двухстадийное МП протекает в зерне с диаметром частиц 70–100 нм и частоте распределения ~5 ч/мкм. При развитии старения и дальнейшем росте частиц прямые МП обособляются.

В структуре с размером исходного зерна 9 мкм неравномерность распределения частиц определяется на ранних стадиях старения (см. рис. 8 г). В соответствии с данными [44], полученными в результате исследований «*insitu*», МП в зерне с гетерогенным распределением частиц фазы Ti₃Ni₄ протекают не одновременно, а последовательно в разных зонах зерна, отличающихся размером и плотностью распределения частиц.

Более продолжительная выдержка при старении (10 ч) приводит к появлению дополнительных стадий МП: первое $B2 \rightarrow R(1)$ – регистрируется при 43°C , за ним следуют $R \rightarrow B19'(1)$ при 16°C , затем $B2 \rightarrow R \rightarrow B19'(2)$ при 5°C и $B2 \rightarrow B19'(3)$ при минус -13°C см. рис. 10 б); их пики обособлены, но основания сливаются. Превращение $B2 \rightarrow B19'(3)$ протекает в центральной зоне зерна при самой низкой температуре; его трактовка обоснована в более ранней публикации В.И. Зельдовича [45] с соавторами. Появление этого МП ассоциировано с обеднением твердого раствора $B2$ -аустенита никелем и потерей когерентности частиц фазы Ti_3Ni_4 с матрицей. При нагреве регистрируются пики трех превращений $B19' \rightarrow B2$ при 45°C , 51°C и 55°C . Очередность прямых МП в зерне проиллюстрирована схемой на рисунке 11. На поздних стадиях старения (50 ч) МП опять становится трехстадийным; это происходит из-за роста частиц во всем объеме зерна и уменьшения количества зон, отличающихся размером и частотой распределения (см. рис. 8 е, 10 б). Во всех случаях обратные МП при нагреве протекают как по схеме $B2 \rightarrow R \rightarrow B19'$, так и по схеме $B2 \rightarrow B19'$.

Результаты статистического анализа позволяют представить схему зерна разного размера с микроструктурой, сформированной в процессе изотермического старения (рис. 11), а использование цитируемых выше данных ассоциировать наблюдаемые МП с разными зонами зерна. Приведенная схема позволяет объяснить существующие трудности, связанные с интерпретацией МП. Поскольку распределение размеров зерна в структуре металла подчиняется закону Гаусса, в структуре присутствуют зерна всех размеров в диапазоне этого распределения. Логично предположить, что наблюдаемое размытие и наложение пиков превращений на калориметрических кривых связано с протеканием разных МП в разных зонах зерна; чем больше размер зерна и время выдержки при старении, тем больше МП (до определенного предела, когда происходит радикальное обеднение матрицы никелем и ее состав приближается к стехиометрическому [6,40,46–48]. Без проведения исследований «*in situ*» интерпретация МП в каждом конкретном случае остается «авторской».

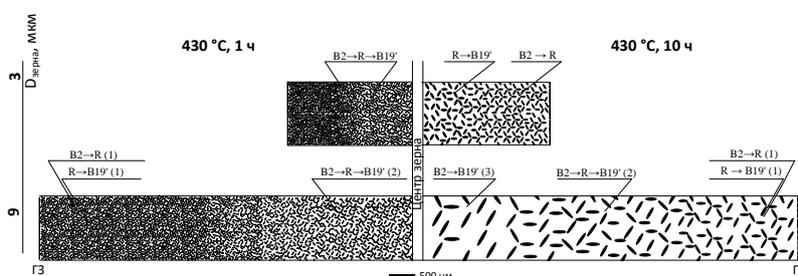


Рисунок 11 - Мартенситные превращения в разных зонах зерна $B2$ -аустенита (адаптировано из [6,40])

Диаграммы, приведенные на рисунках 12 и 13, позволяют проследить эволюцию характеристических температур МП наиболее значимых для практического применения. В исходной структуре, полученной в результате умеренной и интенсивной холодной деформации, МП $R \rightarrow B19'$ достоверно определяется только на поздних стадиях старения 10 (20)–50 ч (см. рис. 2, 12а). Положение точки M_n в обоих случаях сдвигается в область более высоких температур с развитием старения, что ассоциируется с дестабилизацией R -фазы. Всплаве с исходной мелкозернистой структурой температура M_n достигает максимального значения 25°C после старения в течение 10 ч, после чего стабилизируется. В материале с более крупным зерном температура M_n резко растет на начальных стадиях старения (1–3 ч), после чего монотонно повышается с 15°C до 28°C (см. рис. 12а). В процессе неизотермического отжига положение точки M_n не изменяется в интервале температур ПДО $600\text{--}800^\circ\text{C}$; на более ранних стадиях разупрочнения (ПДО ниже 500°C) образование $B19'$ -мартенсита подавлено (см. табл. 1).

В сплаве с мелкозернистой рекристаллизованной структурой превращение $B2 \rightarrow R$ на ранних стадиях старения (1–3 ч) не обособлено, поэтому изменение положения пика этого превращения можно проследить, начиная с выдержки 10 ч. При увеличении времени старения с 10 до 50 ч положение пика $B2 \rightarrow R$ -превращения повышается с 37°C до 45°C (см. табл. 1, рис. 10 а, 12 б). В материале с более крупным зерном $B2 \rightarrow R$ -превращение обособлено уже на ранних стадиях старения; его температура повышается с 40°C (выдержка 1 ч) до 45°C (выдержка 50 ч; см. табл. 1, рис. 10 б, 12 б).

В процессе старения исходной структуры, полученной в результате умеренной холодной деформации $\epsilon = 0,6$, положение пика $B2 \rightarrow R$ -превращения повышается с 35°C (1 ч) до 42°C (50 ч). Повышение температуры неизотермического отжига сопровождается снижением пика $B2 \rightarrow R$ с 32°C до минус 18°C (см. табл. 2). После ИПД $\epsilon = 1,55$ и последующего изотермического старения положение пика $B2 \rightarrow R$ -превращения снижается с 42°C (выдержка 1 ч) до 18°C (выдержка 50 ч).

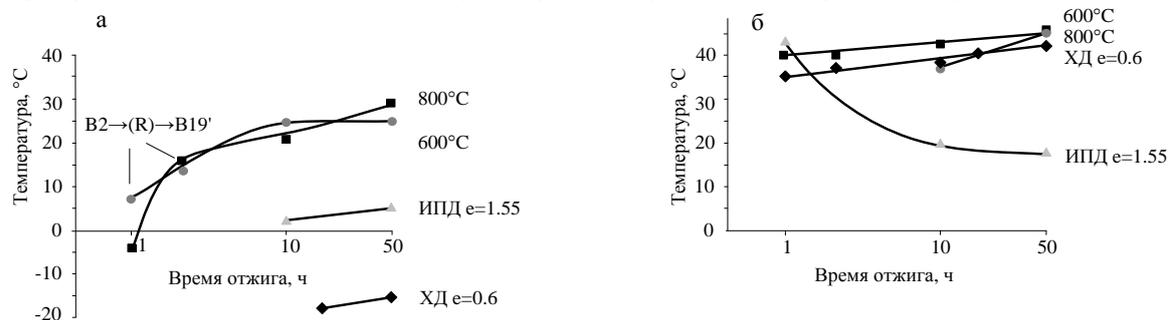


Рисунок 12 - Эволюция характеристических температур МП в условиях изотермического старения: а) M_n ($R \rightarrow B19'$); б) пик $B2 \rightarrow R$ -превращения

Диапазон начала и окончания обратных МП $A_n(R_n) - A_k$ позволяют проследить диаграммы, приведенные на рисунке 13. В процессе старения исходной развитой дислокационной структуры ($\epsilon = 0,6$) температурный интервал $A_n - A_k$ изменяется немонотонно: после выдержки в течение 1–3 ч его ширина не превышает 16°C за счет реализации только $R \rightarrow B2$ -превращения (при подавлении образования $B19'$ -мартенсита). Расширение этого интервала до 38°C связано с реализацией $R \rightarrow B19'$ -превращения после старения в интервале 20–50 ч (см. табл. 1, рис. 13 а).

После неизотермического отжига интервал $A_n - A_k$ остается узким ($\Delta 8^\circ\text{C}$) также при подавлении $R \rightarrow B19'$ -превращения до температуры ПДО 500°C включительно, после ПДО 600°C , когда реализуется $R \rightarrow B19'$ -превращение, ширина интервала достигает 14°C в результате развития рекристаллизации и сужается до 10°C при переходе к одностадийному МП $B2 \rightarrow B19'$ (см. рис. 13 б).

После ИПД ширина интервала $A_n - A_k$ остается практически независимой от времени выдержки при старении, оставаясь в пределах $9 - 10^\circ\text{C}$ (см. табл. 1, рис. 13 в). При этом температуры A_n и A_k с развитием старения снижаются, что является нетипичным для изотермического старения. Можно полагать с достаточной уверенностью, что из двух конкурирующих процессов разупрочнения и старения, лидирующим остается разупрочнение, а старение подавлено. Это предположение подтверждается аналогичным характером эволюции интервала $A_n - A_k$ в процессе неизотермического отжига с кратковременной выдержкой (0,5 ч), когда процесс старения только начинается (см. рис. 13 б).

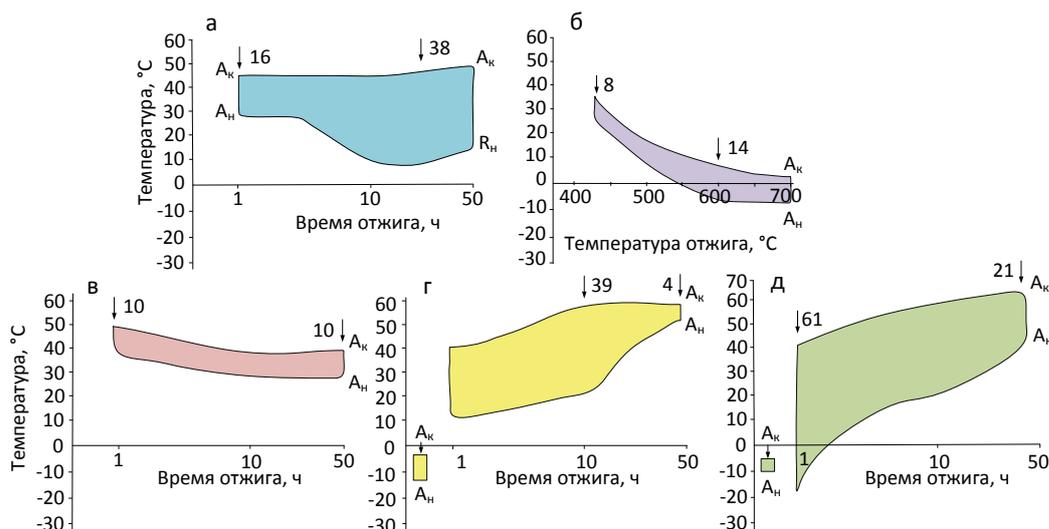


Рисунок 13 - Температурный интервал начала и окончания обратных МП в условиях изотермического и неизотермического старения; исходная структура В2-аустенита: а) развитая дислокационная с аморфизацией менее 30% ($e = 0,6$); б) то же, в условиях неизотермического отжига; в) аморфизация ~70% ($e = 1,55$); в) рекристаллизованная, размер зерна 3 мкм; г) то же, размер зерна 9 мкм; г,д) столбиками обозначен интервал A_n-A_k в исходном структурном состоянии; стрелками показана минимальная и максимальная ширина температурного интервала начала и окончания обратных мартенситных превращений

Диаграммы на рисунка 13 г, д позволяют проследить влияние величины рекристаллизованного зерна исходной структуры на ширину интервала A_n-A_k . В сплаве с мелкозернистой структурой (3 мкм) наиболее широкий интервал 29–39°C реализуется после выдержки 1–10 ч; самый узкий 4°C – после выдержки 50 ч.

В материале с более крупным зерном (9 мкм) наиболее широкий интервал A_n-A_k реализуется на ранних стадиях старения (61°C) и постепенно сужается при развитии старения. В обоих случаях наиболее узкий интервал A_n-A_k реализуется на поздних стадиях старения после выдержки 20–50 ч (4°C и 21°C после выдержки 50 ч соответственно (см. рис. 13 г, д).

4. Заключение

Исходная зеренная структура В2-аустенита сплава Ti–50.7 ат.%Ni, сформированная в результате обработки давлением, а также рекристаллизационного отжига, оказывает выраженное влияние на микроструктуру фазы Ti_3Ni_4 , выделяющейся при старении:

- после старения сплава, подвергнутого холодной деформации от умеренной до интенсивной, присутствие фазы Ti_3Ni_4 обнаруживается только электронографически и рентгенографически вследствие ее дисперсности;
- увеличение размера рекристаллизованного зерна сопровождается увеличением диаметра частиц фазы Ti_3Ni_4 во всех зонах зерна в разных пропорциях, их форма изменяется от эллиптической к линзовидной.

Исходная структура В2-аустенита и микроструктура старения решающим образом определяет особенности эволюции МП никелида титана в процессе старения определяется следующими факторами:

- долей аморфизированного объема в развитой дислокационной структуре, полученной в результате холодной деформации;
- фазовой стабилизацией или дестабилизацией, в частности, реализацией или подавлением МП $R \rightarrow B19'$ в процессе старения;
- доминированием того или иного процесса разупрочнения при старении (полигонизации/рекристаллизации) и выделением частиц фазы Ti_3Ni_4 ;

- размером и степенью гетерогенности распределения частиц фазы Ti_3Ni_4 ;
- концентрацией никеля в твердом растворе.

В случае аморфизации менее 30% объема наблюдается заметное запаздывание начала реализации $R \rightarrow B19'$ -превращения в процессе изотермического старения по сравнению со структурой, в которой аморфизированная составляющая преобладает. В первом случае в процессе старения формируется смешанная структура с преобладанием доли полигонизованных субзерен, рост которых подавляется декорирующими выделениями фазы Ti_3Ni_4 по субграницам. Во втором случае (в сплаве с большей долей аморфизации) формируется преимущественно рекристаллизованная структура, переходящая в разряд субмикроструктурной после старения в течение 10 ч и более. МП $R \rightarrow B19'$ в обоих случаях определяется на поздних стадиях старения более 20 и 10 ч соответственно.

Температура M_n в обоих случаях повышается с развитием старения, что ассоциируется с дестабилизацией R-фазы. В сплаве с исходной мелкозернистой структурой температура M_n достигает максимального значения $25^\circ C$ после старения в течение 10–50 ч. В материале с более крупным зерном температура M_n резко растет на начальных стадиях старения (1–3 ч), после чего монотонно повышается с 15 до $28^\circ C$ (см. рис. 12 а). В процессе неизотермического отжига положение точки M_n не изменяется в интервале температур ПДО $600\text{--}700^\circ C$; на более ранних стадиях разупрочнения (ПДО ниже $500^\circ C$) образование $B19'$ -мартенсита подавлено (см. табл. 2).

Повышение температуры $B2 \rightarrow R$ -превращения в процессе старения регистрируется в случае двух типов исходной структуры: с небольшой долей аморфизации и рекристаллизованной, когда доминирующим является процесс старения, а рекристаллизация не идет.

Снижение температуры $B2 \rightarrow R$ -превращения регистрируется при неизотермическом отжиге исходной структуры с аморфизацией менее 30% и при изотермическом старении исходной структуры с долей аморфной фазы $\sim 70\%$; когда процесс рекристаллизации является доминирующим.

Размер зерна оказывает решающее влияние на ширину интервала: с огрублением микроструктуры старения интервал обратных МП расширяется: чем больше зерно, тем выше степень гетерогенности в распределении частиц, тем больше стадий МП, ассоциированных с разными зонами зерна.

Узкий диапазон обратных МП 4–13% ассоциирован с подавлением МП $R \rightarrow B19'$, доминирующей рекристаллизацией, дестабилизацией R-фазы, радикальным обеднением B2-матрицы никелем и реализуется в следующих случаях:

- в материале с дислокационной структурой с аморфизацией менее 30% на начальных стадиях старения (0,5–3 ч) и с аморфизацией $\sim 70\%$ на всех стадиях старения при доминирующем процессе рекристаллизации;
- в мелкозернистой рекристаллизованной структуре на поздних стадиях старения (20–50 ч).

Широкий диапазон обратных МП $35\text{--}62^\circ C$ ассоциирован с высокой степенью гетерогенности распределения частиц фазы Ti_3Ni_4 , стабилизацией R-фазы и реализуется в следующих случаях:

- в исходной дислокационной структуре с небольшой долей аморфизации на поздних стадиях старения (10–50 ч) при реализации МП $R \rightarrow B19'$;
- в исходной рекристаллизованной структуре от ранней стадии старения до развитой (до 20 ч).

Сужение температурного интервала обратных МП на поздних стадиях старения во всех случаях коррелирует с радикальным обеднением матрицы никелем и приближением ее состава к эквиатомному [25,46-48].

Полученные закономерности могут быть использованы для прецизионного регулирования характеристических температур МП при планировании фундаментальных исследований и решении прикладных задач.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания (код проекта 0718-2020-0030).

Авторы выражают благодарность к.т.н. К.Э.Инаекян (Ecole de technologies supérieures, Montreal, Quebec, Canada) за участие в проведении калориметрических исследований

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Nishida, M., Wayman, C.M., Honma, T. Electron microscopy studies of the $Ti_{11}Ni_{14}$ phase in an aged Ti-52.0at%Ni shape memory alloy (1985) Scripta Metall., 19 (8), pp. 983-987. DOI:10.1016/0036-9748(85)90296-0.
2. Tadaki, T., Nakata, Y., Shimizu, K., Otsuka, K. Crystal structure, composition and morphology of a precipitate in an aged Ti-51 at. %Ni shape memory alloy. (1986) Trans. Jpn. Inst. Met., 27 (10), pp. 731-740. DOI:10.2320/matertrans1960.27.731.
3. Ryklina, E., Korotitskiy, A., Khmelevskaya, I., Prokoshkin, S., Polyakova, K., Kolobova, A., Soutorine, M., Chernov, A. Control of phase transformations and microstructure for optimum realization of one-way and two-way shape memory effects in removable surgical clips (2017) Mater. Des., 136, pp. 174-184. DOI:10.1016/j.matdes.2017.09.024.
4. Polyakova, K., Ryklina, E., Prokoshkin, S. Thermomechanical response of titanium nickelide on austenite grain/subgrain size (2017) Mater. Today: Proc., 4 (3), pp. 4836-4840. DOI:10.1016/j.matpr.2017.04.080.
5. Kolobova, A.Y., Ryklina, E.P., Prokoshkin, S.D., Inaekyan, K.E., Brailovskii, V. Study of the evolution of the structure and kinetics of martensitic transformations in a titanium nickelide upon isothermal annealing after hot helical rolling (2018) Phys. Metals Metallogr., 119 (2), pp. 134-145. DOI: 10.1134/S0031918X17120079.
6. Ryklina, E.P., Polyakova, K.A., Tabachkova, N.Y., Resnina, N.N., Prokoshkin, S.D. Effect of B2 austenite grain size and aging time on microstructure and transformation behavior of thermomechanically treated titanium nickelide (2018) J. Alloys Compd., 764, pp. 626-638. DOI:10.1016/j.jallcom.2018.06.102.
7. Khalil-Allafi, J., Dlouhy, A., Eggeler, G. Ni_4Ti_3 -precipitation during aging of NiTi shape memory alloys and its influence on martensitic phase transformations (2002) Acta Mater., 50 (17), pp. 4255-4274. DOI:10.1016/S1359-6454(02)00257-4.
8. Khalil-Allafi, J., Eggeler, G., Dlouhy, A., Schmahl, W.W., Somsen, Ch. On the influence of heterogeneous precipitation on martensitic transformations in a Ni-rich NiTi shape memory alloy (2004) Mater. Sci. Eng., A., 378, pp. 148-151. DOI:10.1016/j.msea.2003.10.335.
9. Wang, X., Kustov, S., Verlinden, B., Van Humbeeck, J. Fundamental development on utilizing the R-phase transformation in NiTi shape memory alloys (2015) Shap. Mem. Superelasticity, 1 (2), pp. 231-239. DOI:10.1007/s40830-015-0007-2.
10. Komarov, V., Khmelevskaya, I., Karelin, R., Prokoshkin, S., Zaripova, M., Isaenkova, M., Korpala, G., Kawalla, R. Effect of biaxial cyclic severe deformation on structure and properties of Ti-Ni alloys (2019) J. Alloys Compd., 797, pp. 842-848. DOI:10.1016/j.jallcom.2019.05.127.
11. Khmelevskaya, I., Komarov, V., Kawalla, R., Prokoshkin, S., Korpala, G. Effect of biaxial isothermal quasi-continuous deformation on structure and shape memory properties of Ti-Ni alloys (2017) J. Mater. Eng. Perform., 26 (8), pp. 4011-4019. DOI:10.1007/s11665-017-2841-1.
12. Zhebyneva, N. Ph. Connection between temperature intervals of reverse martensite transformation and shape restoration in TiNi alloys (1983) Fiz. Met. Metall., 56, pp. 529-532.
13. Polyakova, K.A., Ryklina, E.P., Prokoshkin, S.D. Effect of grain size and ageing-induced microstructure on functional characteristics of a Ti-50.7 at.% Ni alloy (2020) Shap. Mem. Superelasticity, 6 (1), pp. 139-147. DOI:10.1007/s40830-020-00269-z.

14. Ryklina, E., Polyakova, K., Prokoshkin, S. Comparative Study of Shape Memory Effects in Ni-Rich Ti-Ni Alloy After Training in Various Phase States (2020) *Shap. Mem. Superelasticity*, 6 (2), pp. 157-169. DOI:10.1007/s40830-020-00279-x.
15. Ryklina, E., Prokoshkin, S., Vachyan, K. Nanostructured titanium nickelide: realization of abnormally high recovery strain (2014) *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.*, 63 (1), статья № 012110 DOI:10.1088/1757-899X/63/1/012110.
16. Ryklina, E.P., Khmelevskaya, I.Yu., Prokoshkin, S.D., Inaekyan, K.E., Ipatkin, R.V. Effects of strain aging on two-way shape memory effect in a nickel-titanium alloy for medical application (2006) *Mater. Sci. Eng.*, A, 438-440, pp. 1093-1096. DOI:10.1016/j.msea.2006.02.138.
17. Ryklina, E.P., Khmelevskaya, I.Yu., Prokoshkin, S.D. Use of thermomechanically treated titanium nickelide for medical implants and tools(2004) *Met. Sci. Heat Treat.*, 46 (5-6), pp. 179-183. DOI:10.1023/B:MSAT.0000043096.68020.05.
18. Ryklina, E.P., Khmelevskaya, I.Yu., Prokoshkin, S.D. Application of thermomechanically treated titanium nickelide to development of medical implants and tools(2004) *Met. Sci. Heat Treat.*, (5), pp. 3-7.
19. Khmelevskaya, I.Yu., Ryklina, E.P., Prokoshkin, S.D., Markossian, G.A., Tarutta, E.P., Iomdina, E.N. A shape memory device for the treatment of high myopia(2008) *Mater. Sci. Eng.*, A, 481-482 (1-2 C), pp. 651-653. DOI:10.1016/j.msea.2007.02.171.
20. Сплавы с памятью формы: свойства, получение и применение в технике и медицине// Муслов С.А., Шеляков А.В., Андреев В.А.//Москва, 2018, Мозартика. -254 с.
21. Costanza, G., Tata, M.E. Shape memory alloys for aerospace, recent developments, and new applications: A short review (2020) *Mater.*, 13, 1856 DOI:10.3390/ma13081856.
22. Mohd Jani, J., Leary, M., Subic, A., Gibson, M.A. A review of shape memory alloy research, applications and opportunities (2014) *Mater. Des.*, 56, pp. 1078-1113 DOI:10.1016/j.matdes.2013.11.084.
23. Ryklina, E.P., Prokoshkin, S.D., Chernavina, A.A., Perevoshchikova, N.N. Investigation on the influence of thermomechanical conditions of induction and structure on the shape memory effects in Ti-Ni alloy (2010) *Inorg. Mater. Appl. Res.*, 1 (3), pp. 188-194 DOI:10.1134/S2075113310030032.
24. Brailovski, V., Prokoshkin, S., Terriault, P., Trochu, F. Shape memory alloy: Fundamentals, modeling and applications. Montreal: ETS Publ. (2003). 851 p.
25. Otsuka, K., Ren, X. Physical metallurgy of Ti-Ni-based shape memory alloys (2005) *Prog. Mater. Sci.*, 50 (5), pp. 511-678. DOI:10.1016/j.pmatsci.2004.10.001.
26. Poletika, T.M., Girsova, S.L., Lotkov, A.I., Krukovskii, K.V. The Evolution of the microstructure and system of Ti_3Ni_4 particles upon heat treatments of a Ti-50.9 at % Ni nanocrystalline alloy(2019) *Tech. Phys.*, 64 (4), pp. 490-496. DOI:10.1134/S1063784219040182.
27. Poletika, T.M., Girsova, S.L., Lotkov, A.I. Ti_3Ni_4 precipitation features in heat-treated grain/subgrain nanostructure in Ni-rich TiNi alloy (2020) *Intermet.*, 127, статья № 106966 DOI:10.1016/j.intermet.2020.106966.
28. Куранова, Н.Н., Гундеров, Д.В., Укусников, А.Н., Лукьянов, А.В., Юрченко, Л.И., Прокофьев, Е.А., Пушин, В.Г., Валиев, Р.З. Влияние термообработки на структурные и фазовые превращения и механические свойства сплава TiNi, подвергнутого интенсивной пластической деформации кручением (2009) *ФММ*, Т. 108. №6. с. 589-601.
29. Prokoshkin, S.D., Brailovski, V., Inaekyan, K.E., Demers, V., Khmelevskaya, I.Yu., Dobatkin, S.V., Tatyatin, E.V. Structure and properties of severely cold-rolled and annealed Ti-Ni shape memory alloys(2008) *Mater. Sci. Eng.*, A, 481-482 (1-2 C), pp. 114-118. DOI:10.1016/j.msea.2007.02.150.
30. Ryklina, E.P., Polyakova, K.A., Prokoshkin, S.D. Role of nickel content in one-way and two-way shape recovery in binary Ti-Ni alloys(2021) *Metals*, 11 (1), № 119, pp. 1-11. DOI:10.3390/met11010119.
31. Brailovski, V., Khmelevskaya, I.Yu., Prokoshkin, S.D., Pushin, V.G., Ryklina, E.P., Valiev, R.Z. Foundations of heat and thermomechanical treatments and their

effect on the structure and properties of titanium nickelide-based alloys. *Phys. Metals Metallogr.* (2004) V. 97. Suppl. 1. pp. 3-55.

32. Хачин, В.Н., Пушин, В.Г., Кондратьев, В.В. Никелид титана: Структура и свойства. М.: Наука. 1992. 160 с.

33. Прокошкин, С.Д., Браиловский, В., Коротицкий, А.В., Инаекян, К.Э., Глезер, А.М. Особенности формирования структуры никелида титана при термомеханической обработке, включающей холодную пластическую деформацию от умеренной до интенсивной. *ФММ*(2010) Т.110. № 3. С. 305-320.

34. Инаекян, К.Э. Исследование взаимосвязи структуры и функциональных свойств термомеханически обработанных сплавов с памятью формы на основе Ti-Ni. Дисс.на соискание ученой степени к.т.н. Москва, 2006.

35. Prokoshkin, S.D., Khmelevskaya, I.Yu., Dobatkin, S.V., Tatyagin, E.V., Trubitsyna, I.B. Studies of severe plastic deformation conditions for a morphous and nanocrystalline structures formation in Ti-Ni based alloys (2006) *Mater. Sci. Forum*, 503-504, pp. 481-486.

36. Rykлина, Е.Р., Prokoshkin, S.D., Chernavina, A.A. Peculiarities of implementation of abnormally high shape memory effects in thermomechanically treated Ti-Ni alloys (2013) *Inorg. Mater. Appl. Res.*, 4 (4), pp. 348-355.

37. Сплавы никелида титана с памятью формы. Часть I. Структура и фазовые превращения. Под научной редакцией В.Г. Пушина. Изд. РАН, Екатеринбург 2006. 440 с.

38. Полякова, К.А., Рыклина, Е.П., Прокошкин, С.Д., Дубинский, С.М. Зависимость функциональных характеристик термомеханически обработанного никелида титана от размера структурных элементов аустенита. *ФММ* (2016) Т. 117. № 8. с. 845-855.

39. Prokofiev, E.A., Burow, J.A., Payton, E.J., Zarnetta, R., Frenzel, J., Gunderov, D.V., Valiev, R.Z., Eggeler, G. Suppression of Ni₄Ti₃ precipitation by grain size refinement in Ni-rich NiTi shape memory alloys (2010) *Adv. Eng. Mater.*, 12 (8), pp. 747-753. DOI: 10.1002/adem.201000101.

40. Рыклина Е.П. Новый подход к управлению структурно-фазовым состоянием и характеристиками формовосстановления никелида титана: Диссертация на соискание ученой степени д.т.н. / Москва, 2019. – 370 с.

41. Бернштейн М.Л., Капуткина Л.М., Прокошкин С.Д. Отпуск стали. Москва, МИСиС, 1997 г., 337 с.

42. Зельдович, В.И., Собянина, Г.А., Пушин, В.Г., Хачин, В.Н. Фазовые превращения в сплавах никелида титана. II Процесс старения при непрерывном охлаждении. *ФММ* (1994) Т. 77 № 1. с. 114-120.

43. Журавлев, В.Н., Пушин, В.Г. Сплавы с термомеханической памятью и их применение в медицине. Изд. РАН, Екатеринбург 2000. 152 с.

44. Karbakhsh Ravari, B., Farjami, S., Nishida, M. Effect of Ni concentration and aging conditions on multistage martensitic transformation in aged Ni-rich Ti-Ni alloys (2014) *Acta Mater.*, 69, pp. 17-29.

45. Зельдович, В.И., Хомская, И.В., Фролова, Н.Ю., Сбитнева Г.А. О зарождении R-мартенсита в никелиде титана. *ФММ* (2001) Т. 92. №5. с. 71-76.

46. Frenzel, J., George, E.P., Dlouhy, A., Somsen, Ch., Wagner, M.F.-X., Eggeler, G. Influence of Ni on martensitic phase transformations in NiTi shape memory alloys (2010) *Acta Mater.*, 58 (9), pp. 3444-3458. DOI: 10.1016/j.actamat.2010.02.019.

47. Khalil Allafi, J., Ren, X., Eggeler, G. The mechanism of multistage martensitic transformations in aged Ni-rich NiTi shape memory alloys (2002) *Acta Mater.*, 50 (4), pp. 793-803. DOI: 10.1016/S1359-6454(01)00385-8.

48. Dlouhy, A., Khalil-Allafi, J., Eggeler, G. Multiple-step martensitic transformations in Ni-rich NiTi alloys - An in-situ transmission electron microscopy investigation (2003) *Philos. Mag.*, 83 (3), pp. 339-363. DOI: 10.1080/0141861021000034531.

Глава 30 ТВЁРДОФАЗНАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ СВЕРХПРОВОДЯЩИХ МАТЕРИАЛОВ

Коржов В. П., Прохоров Д. В.

*Институт физики твердого тела РАН, г. Черноголовка, РФ
korzhov@issp.ac.ru*

Обзорная статья посвящена твердофазным технологиям получения известных сверхпроводящих материалов. Это будут многослойные ленты на основе давно известных, но не утративших востребованность «низкотемпературных» сверхпроводников: интерметаллических соединений Nb_3Sn и Nb_3Al и сплава HT-50 (Nb–50%Ti).

Интерметаллид Nb_3Sn и (Nb–Ti)-сплав давно используются для получения сильных магнитных полей. Достаточно привести самую крупную экспериментальную установку в мире – Европейский коллайдер, построенный на границе Швейцарии и Франции. Магнитная система ускорителя выполнена из сверхпроводящих материалов, большой объем которых был Российского производства.

В качестве введения стоит вспомнить, что в Институте физики твердого тела РАН твердофазная технология сверхпроводников начиналась в 70-х годах с получения сверхпроводящей ленты из перспективных тогда соединений Nb_3Al и $Nb_3Al_{0,8}Ge_{0,2}$ под руководством выдающихся ученых Ч. В. Копецкого и В. В. Шмидта. Период конца 60-х – начала 70-х были годами развития технической сверхпроводимости в СССР.

В то время Институт металлургии РАН ежегодно организовывал конференции по сверхпроводящим материалам, собиравшие ученых, занятых этой проблемой, со всего Советского Союза. По окончании каждой из конференций было принято организовывать выпуск профессионально редактируемых сборников их материалов, становившихся читаемыми настольными книгами молодых и уже состоявшихся ученых [1–7].

Кроме этого ЦНИИ атоминформ практиковал специализированные выпуски сборников по сверхпроводящим материалам [8, 9]. К тому же во всесоюзном масштабе Научный совет по проблеме «Физика низких температур» проводил Всесоюзные совещания, на которых была возможность представлять на обсуждения физикам-теоретикам также и работы, касающиеся сверхпроводящих материалов [10, 11].

Итогом работы ученых и инженеров, занятых в этой области науки стали разработка и запуск в Казахстанском г. Усть-Каменогорске цеха промышленного получения сверхпроводящих материалов сначала из сплава HT50(Nb–50%Ti) и затем из интерметаллического соединения Nb_3Sn . (После распада СССР производство сверхпроводников было повторно налажено на Чепецком механическом заводе в г. Глазове).

Поступательное развитие технической сверхпроводимости продолжалось вплоть до 1987 года, когда состоялось открытие высокотемпературной сверхпроводимости в иттриевой и висмутовой керамиках. В отличие от (Nb–Ti)-сплавов и интерметаллических соединений ниобия с алюминием, кремнием и оловом, для охлаждения керамик, чтобы им стать сверхпроводящими, уже не требовался жидкий гелий. Керамики становились сверхпроводящими в жидком азоте. К сожалению, в последующие 90-е годы это эпохальное научное открытие негативно отразилось на низкотемпературной сверхпроводимости, что мы наблюдаем до настоящего времени.

1. Многослойная Nb_3Al -лента, изготовленная по технологии с использованием возможностей и оборудования ИФТТ РАН.

Основные экспериментальные результаты исследования сверхпроводящих свойств Nb_3Al от технологических параметров достаточно полно изложены в работах [12,13], из которых следовало, что лабораторная технология с использованием прокатки в вакууме, разработанная и с успехом применявшаяся нами для изготовления трёхслойных лент Nb–Al–Nb [14], не сможет обеспечить получение длинномерных (до 100 м)отрезков сверхпроводящей ленты. Кроме того, очень быстро стало ясно, что

высокотемпературный (до 1700–1850°C) нагрев прямым пропусканием электрического тока через неподвижный короткий отрезок ленты [15] совсем не подходит для термообработки длиномерной ленты. В связи с этим вырисовались две задачи:

- разработать технологию длинных отрезков(Nb–Al)-ленты;
- изготовить и испытать установку для высокотемпературного нагрева ленты в непрерывном режиме способом «на проход».

Технология длиномерных отрезков многослойной ленты Cu/Nb/Д16. В самом начале пути мы уже знали, что хоть как-то применить известную «бронзовую» технологию получения соединения Nb₃Sn с аналогичной кристаллической структурой А15 к получению соединения Nb₃Al не получится в силу фундаментальных различий между диаграммами состояний Nb–Sn и Nb–Al. Дело в том, что достичь стехиометрического состава соединения Nb₃Al, а значит и критической температуры несколько выше 18.0 К, присущей стехиометрическому содержанию алюминия в ниобии, можно было только при нагреве до 1750–1850°C. Но при таких температурах нельзя использовать «бронзовую» технологию.

Анализ экспериментальных результатов, накопленных нами при получении 3-слойных (Nb–Al)- и (Nb–Al–Ge)-лент, убедил нас сделать выбор в пользу многослойной конструкции ленточного проводника, который бы после термической обработки представлял ленту с большим количеством слоев соединения Nb₃Al. (В Nb₃Sn-проводе – большим количеством жил Nb₃Sn.). Технология изготовления такой ленты, но пока с использованием прямого пропускания через неё электрического тока и её сверхпроводящие свойства, достаточно полно представлены в работах [15–17]. Здесь мы кратко повторим основные этапы её получения, которые практически были этапами всей технологии многослойных лент из Nb₃Al и Nb₃(Al,Ge).

Изготовление длиномерных отрезков Nb/Al-ленты включало такие операции: сборку многослойной заготовки из ниобия и дюралюминия марки Д16, её экструзию прокатку. Завершающим этапом формирования соединения Nb₃Al был кратковременный, в течение нескольких секунд, высокотемпературный нагрев при 1750°C и выше. Использование дюралюминия диктовалось близостью механических свойств между его и Nb-фольгами. Медь в количестве ~4%, содержащаяся в дюралюминии, не могла отрицательно влиять на сверхпроводящие параметры слоёв из Nb₃Al.

Сборка. Тонкие фольги ниобия и дюралюминия (толщина Nb-фольги больше толщины дюралюминия) складывали вместе и плотно наматывали с использованием специально разработанного и изготовленного намоточного станка (рис. 1) на Nb-стержень Ø10 мм до тех пор пока диаметр сборки из стержня и фольг не достигал~39мм. Скрутку закладывали сначала в толстостенную Nb-трубу с внутренним диаметром 40 мм, а затем в Cu-стакан с толстым дном наружным диаметром 74 мм и запрессовывали Cu-крышкой. Высота заготовки – 100 мм. Перед сборкой Nb-фольгу подвергали рекристаллизационному отжигу, а фольги из Д16 закаливали в воде [15]. Детали заготовки перед сборкой обязательно подвергались химическому травлению для очистки их поверхностей.



Рисунок 1 - Устройство-станок для намотки Nb-и Д16-фольг наNb-стержень

Экструзия. Заготовки экструдировали на прессе усилием 630 Т (рис. 2) в контейнере с внутренним диаметром 75 мм через матрицу каналом 30 мм в диаметре. Контейнер предварительно нагревали до ~400°C. Заготовку перед прессованием-экструзией нагревали до 200°C в печи сопротивления на воздухе. Изготавливали также заготовки диаметром 89 мм. Тогда размеры Cu-стакана и Nb-трубы были другими, а прессование проводили в два этапа: сначала в контейнере с внутренним диаметром 90 до диаметра 50 мм, затем с диаметра 50 мм до прутка диаметром 20 мм.



Рисунок 2 - Общий вид вертикального прессы усилием 630 Т (слева) и его рабочего пространства перед прессованием (справа). Контейнер накрыт асбестовым полотном для сохранения им требуемой температуры перед прессованием. На переднем плане левого рисунка видны два контейнера с различными внутренними диаметрами

Прокатка. Прутки диаметром 20 и 30 мм сначала плющили и прокатывали на 2-валковом прокатном стане ДУО, затем на 4-валковом стане тонкой прокатки до ленты 0.10–0.12 мм. Медь, служившую при экструзии и прокатке как «смазка», на одном из переходов после обрезания кромок легко удалялась. Ленту толщиной 50–60 мкм и длиной до 100 и немногим более метров получали прокаткой уже на 20-валковом прокатном стане.

Высокотемпературный нагрев длинномерной Nb/Д16-ленты в непрерывном режиме способом «на проход». В 80-е годы в известной нам отечественной и зарубежной литературе мы не нашли описания установок, предназначенных для термообработки длинных тонких лент или проводов при высоких температурах и в течение нескольких секунд. Лишь в работе А. Мюллера [18] представлялись результаты исследования по лентам Nb–Al и Nb–Al–Ge после нагрева при 1700–1900°C способом, который, как можно было понять из краткого описания нагревательного процесса, был похож на способ нагрева, осуществленный в разработанной и собранной установке.

Установка высокотемпературного нагрева (в. т. н.) состояла из камеры, системы вакуумной откачки и пульта управления.

Камера представляла собой смонтированную на станине цилиндрическую горизонтально расположенную трубу с внутренним диаметром 300 и длиной 800 мм. В камере были смонтированы нагревательное устройство и вся кинематика протяжки ленты. Снаружи камера имела водяной кожух защиты своих стенок от нагрева за счёт излучения. В местах, где требовалась электрическая изоляция от корпуса применялся отожженный пиррофиллит. Система откачки срабатывала так, что вакуум ~10⁵ мм рт. ст.

достигался за 40 мин с момента включения насоса. В процессе в. т. нагрева вакуум не снижался ниже $5 \cdot 10^{-5}$ мм рт. ст.

Нагревательный элемент представлял собой тонкостенную толщиной 0.3 мм танталовую трубку диаметром 10 и длиной 150 мм к концам которой с помощью медных шин подводился электрический ток промышленной частоты. Расстояние между токоподводами – 100 мм, принятая длина рабочей зоны – 50 мм. Для достижения 1800°C пропускаемый через Та-трубку ток был равен $\sim 200\text{A}$. Температуру контролировали (W-Re)-термопарой, заключенной в изолятор из окиси бериллия. Сигнал с термопары подавался на ВРТ.

Кинематическая схема протяжки ленты. Движение ленты осуществлялось двумя шкивами, вращение которых задавалось серводвигателями постоянного тока, находящимися на одном валу со шкивами. Изменяя число оборотов двигателей и передаточное отношение редукторов, можно было варьировать скорость движения ленты.

Надо сказать, что кинематика протяжки ленты и электрическая схема установки должны были учитывать в процессе нагрева ленты множество факторов – от провисания ленты при прохождении через нагретую зону до критического радиуса, по которому уже термообработанная лента могла изгибаться при намотке, чтобы не ухудшать обретенной токонесущей способности. Все эти вопросы в полной мере изложены в работе [19].

Здесь же мы представляем первые результаты испытания нагревательного устройства и кинематической схемы протяжки ленты по трём значительно отличающимся режимам: угловой скорости принимающего шкива, (табл. 1) – 0.2, 5.4 и 8.6 об./мин, и скорости движения-протяжки ленты через нагревательную зону – 0.8, 25.8 и 39.0 мм/с. От этих технологических параметров зависело время нахождения ленты в зоне нагрева и, следовательно, её сверхпроводящие свойства (табл. 2).

Таблица 1 - Рабочие режимы протяжки ленты при первых испытаниях нагревательного устройства и кинематической схемы ее протяжки

Угловая скорость ω , об./мин	Скорость протяжки v , мм/с	Время $t_{\text{в.т.н.}}$, с	Температура T , $^{\circ}\text{C}$	Производительность, м/ч
0.2	0.8	62.5	1700	2.9
5.4	25.8	2.0	1800	92.9
8.6	39.0	1.3	1800	140.4

Схемы управления скоростью двигателей работали по фазоимпульсному «вертикальному» методу [20]. Установка имела защитное устройство для отключения питания усилителя, вычитающего устройства, электродвигателей и включение световой сигнализации при обрыве нагреваемой ленты.

Таблица 2 - Результаты измерения критического тока I_c : $H = 5.5 \text{ Тл}$; $T = 4.2 \text{ К}$; $H \perp I$; ширина ленты – 2 мм

Режим в. т. н., $^{\circ}\text{C}$	$(I_c)_{\text{ср.}}$, А без н.т.о.	$(I_c)_{\text{ср.}}$, А 800°C , 3ч	Измерение I_c , А без н. т. о.	Измерение I_c , А 800°C , 3 ч
1700; 62.5 с	1.1 ± 0.2	1.8 ± 0.3	$0.4 \div 1.8$	$1.2 \div 2.6$
1800; 2.0 с	4.1 ± 1.5	71.0 ± 12.0	$1.8 \div 11.0$	$36.0 \div 96.0$
1800; 1.3 с	10.8 ± 4.0	106.0 ± 8.0	$4.1 \div 27.5$	$92.0 \div 120$

Примечание к таблицам: в. т. н. – высокотемпературный нагрев; н. т. о. – низкотемпературный отжиг.

Ниже приведена техническая характеристика регулятора скорости протяжки ленты.

Характеристика регулятора скорости протяжки ленты

Диапазон регулировки обоих серводвигателей СЛ-369 одновременно	0–360 об. / мин
Диапазон ручного регулирования одно серводвигателя	30%
Диапазон автоматического регулирования одно серводвигателя	40%
Диапазон изменения скорости протягиваемой ленты	100%
Диапазон перемещения оси протягиваемой ленты по вертикали	±40 мм
Точность автоматического поддержания положения протягиваемой ленты	±10%
Обрыв ленты, а также выход ленты из зоны слежения вызывал остановку серводвигателей	
Напряжение питания регулятора	220 В ± 10%
Потребляемая мощность	150 Вт
Размеры прибора	410×230×270мм
Вес прибора	11 кг

В этой работе мы представляем первые испытания установки, проводившиеся по трём намеренно сильно отличающимся режимам (табл. 1). Испытуемые отрезки ленты были шириной 2 мм и длиной от 3 до 5 м. Ленты такой ширины получали из многослойной Nb/Д16-ленты шириной ~15 и более мм после прокатки её на 20-валковом стане и продольной разрезки дисковыми ножницами (рис. 3).

От каждого отрезка ленты, прошедшего высокотемпературный нагрев (в. т. н.) брали короткие образцы для низкотемпературных испытаний. Измерялись от трёх до пяти образцов на каждый режим для определения критического тока в магнитном поле сверхпроводящего соленоида как после в. т. н., так и после в. т. н. низкотемпературного отжига (табл. 2).

Анализ первых испытаний способом «на проход» показал следующие результаты. Лента, после режима 1700°С в течение 62,5 с, имела небольшие значения критического тока, равные ~1 А в магнитном поле 5,5 Тл. Отжиг при 800°С в течение 3 ч почти не влиял на критический ток. Основываясь на работах [12, 13, 17] можно быть уверенным, что при длительных (~1мин) нагревах образовавшийся слой Nb₃Al в результате диффузии алюминия по сечению ленты уже начинал обедняться алюминием настолько, пока весь его объём не становился Al-твёрдым раствором в ниобии.

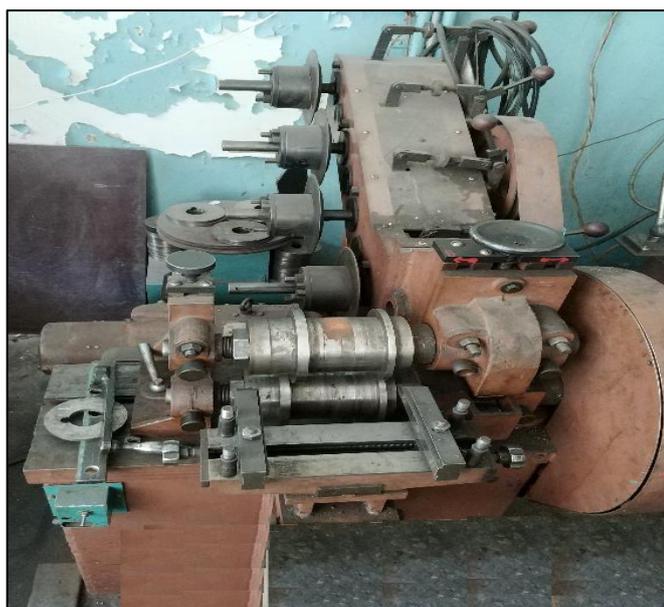


Рисунок 3 - Дисковые ножницы для разрезания широкой ленты сразу на несколько более узкие ленты

Иное наблюдалось в лентах после в. т. н. при 1800°C в течение 2.0 с. Уровень значений I_c непосредственно после в. т. н. был также невысок (4–5 А), но последующий н. т. о. повышал I_c до 70–80 А! Ещё более высокие критические токи получены в лентах после в. т. н. в течение 1.3 с (табл. 2): 9–10 А без н. т. о. и 100–120 А (!) после отжига при 800°C . А значительное число образцов не удалось перевести в нормальное состояние токами 115–120 А – предельным током источника питания, которым мы располагали в то время. Напоминание: ширина ленты – 2 мм, толщина – 50 мкм.

Однако вместе с этим из полученных данных следовало, что критический ток достаточно сильно изменялся по длине ленты, что заранее было ожидаемым. Ошибка в определении среднего значения I_c для лент без н. т. о., термообработанных по второму и третьему режимам, достигала 37%, а наименьшее значение I_c отличалось от максимального примерно в 6,5 раза (см. табл. 2).

Более общая причина изменения критического тока по длине ленты с неоднородной структурой поперечного сечения вдоль длины была ни чем иным как следствием технологических ошибок получения ленты, которые устранимы. Первые отрезки ленты имели заметную «серповидность», из-за которой её вырезаемые полоски шириной 2 мм могли иметь по длине различную структуру поперечного сечения. Самыми неблагоприятными были случаи, когда попадались крайние участки широкой ленты, на которые приходилось малое количество слоев из Д16.

После н. т. о. ошибка в определении среднего значения критического тока I_c по длине ленты заметно уменьшалась. Для образцов с в. т. н. в течение 2 с ошибка стала более, чем в 2 раза, меньше, повысившись с 37 до 17%. Н. т. о. ленты с в. т. н. при 1800°C повышал её критический ток в 10 раз.

Итог большого объёма этого периода работы укладывается в следующее краткое содержание.

1. Получены ленты из Nb_3Al с высокими значениями критического тока, равными 50–60 А на 1 мм ширины в магнитном поле 5.5 Тл, что соответствовало высокой конструктивной плотности тока $(1-1.2) \cdot 10^5 \text{ А/см}^2$. Измеренные нами критическая температура и верхнее критическое магнитное поле при 4.2 К равнялись ~18.5 К и 30–32 Т [15], что соответствовало их «штатным» физическим значениям, измеренным на массивных образцах.

При этом известны резервы повышения критического тока Nb_3Al -ленты. Это – оптимизация режимов в. т. н. и н. т. о. и легирование как алюминия [21–24], так и ниобия [25].

Нет принципиальных вопросов, чтобы использовать разработанную технологию для получения композиционной ленты из сверхпроводящего соединения $\text{Nb}_3(\text{Al}, \text{Ge})$ с $T_c \sim 20 \text{ К}$ и $H_{c2}(4.2 \text{ К}) \sim 40 \text{ Тл}$ [12, 26].

2. Оказалось, что ранее выбранные режимы в. т. н. ленты пропусканием электрического тока [15–17] точно совпали с режимами непрерывного нагрева ленты «не проход». Стало, даже лучше в том, что при непрерывном нагреве не нужно было проводить предварительный минутный отжиг-нагрев ленты при 1000°C , предотвращающий её от, так называемого, «вспучивания» поверхности. Для связывание всего «дюралюминия» в интерметаллид NbAl_3 проходило уже на стадии повышения температуры ленты по мере «вхождения» в рабочую зону.

3. Накопленные результаты показали, что разрабатываемая технология высокотемпературного нагрева при усовершенствовании отдельных узлов установки может быть использована для производства длинных (100 и более метров) отрезков ленты из Nb/Д16. Реализация высоких, $\sim 1800^{\circ}\text{C}$, температур в малом объеме оказалась вполне решаемой задачей. Малые времена нагрева заставляют вести процесс с большой производительностью – 100–150 м/ч, что было положительным приобретением технологии.

4. Разработана и испытана электрическая схема регулировки скорости протяжки ленты, для чего изготовлен прибор РСП-1, имеющий коммерческую цену. Многочисленные эксперименты по нагреву ленты способом «на проход» показали удовлетворительные эксплуатационные данные прибора.

2. Твердофазная технология производства Nb_3Al -ленты, разработанная в содружестве ИФТТ РАН и ОКБ «Горизонт».

На рис. 4 демонстрируется длинномерный, порядка 70 метров, отрезок-полуфабрикат многослойной ниобий-дюралюминиевой ленты $Cu/Nb/D16$ толщиной 50 мкм, находящейся в Cu -оболочке, из которого после удаления медной «рубашки» и высокотемпературного нагрева получали сверхпроводящую ленту из соединения Nb_3Al .



Рисунок 4 - Отрезок многослойной ленты $Cu/Nb/D16$ длиной ~70 мм, шириной 10 мм и толщиной 60 мкм в медной оболочке

Для получения отрезков ленты такой и более длины была разработана полупромышленная технология, которая на 1-м этапе включала изготовление-сборку сложной цилиндрической заготовки $Cu/Nb/D16$ и экструзию-прессование её в пруток $\varnothing 20$ мм на вертикальном прессе усилием 630 Т. Эта операция, как и в предыдущей технологической карте, проводилась в ИФТТ РАН. Следующие приведенные ниже операции выполнялись в Опытном конструкторском бюро (ОКБ) «Горизонт».

1. Экструзия за 3–5 переходов в пруток $\varnothing 6–8$ мм делалась на гидро-экструзионном прессе горизонтального типа.

2. Профильная прокатка прутка на 8-клетевом прокатном стане. На выходе получали различной длины плоские ленты толщиной ~0.5–1.0 мм.

3. Прокатка на 4-х валковом стане тонкой прокатки с моталками завершала изготовление композитной ленты $Cu/Nb/D16$.

4. Разрезка широкой, ~10–15 мм, $Cu/Nb/D16$ -ленты сразу на 4–6 шт. отрезков шириной 2 мм выполнялась дисковыми ножницами.

После удаления медной «рубашки» травлением в азотной кислоте и двухэтапной термической обработки микроструктура поперечного сечения ленты (рис. 5) внешне выглядела 5-слойной. Три слоя (два наружных и один внутренний) были Nb -слоями, а два других содержали наноразмерной толщины слои соединения Nb_3Al , задававшие сверхпроводящей ленте токонесущую способность.

Для предварительных «экспрессных» исследований короткие образцы ленты нагревали прямым пропусканием через неё электрического тока в вакууме. Для этого отрезок ленты шириной 2 мм зажимали между массивными медными контактами. Предварительный нагрев ленточного образца при 1000°C в течение от 1 до 5 мин предохранял его поверхность от уже упоминаемого, «вспучивания», образующегося вследствие «шокового» воздействия на ленту электрическим током. Далее следовал кратковременный, 1–3 с, высокотемпературный нагрев ленты. Завершалась термическая обработка низкотемпературным, при $800–900^\circ\text{C}$, отжигом, упорядочивающим структуру соединения Nb_3Al .

Длинномерные отрезки ленты для образования Nb_3Al нагревали в вакууме способом «на проход».

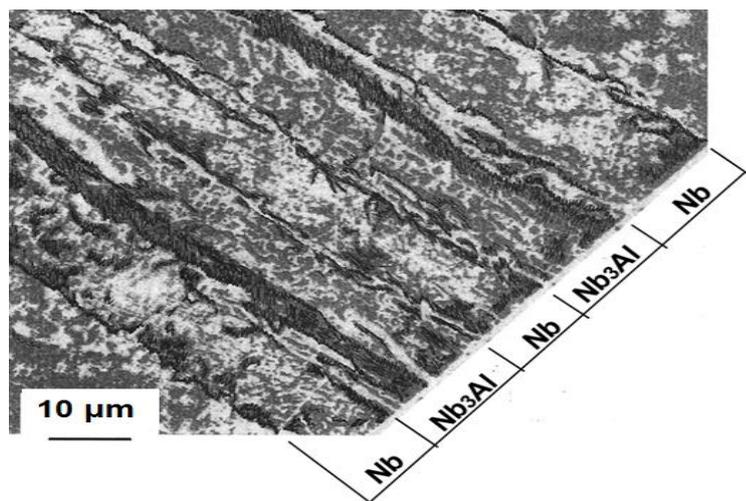


Рисунок 5 - Типичная микроструктура поперечного сечения ленты Nb/Д16 после термической обработки

Рис. 6 показывает зависимости критического тока I_c Nb₃Al-ленты шириной 2 мм от внешнего магнитного поля. Измерения в магнитных полях до 14 Тл проводились в Международной лаборатории высоких магнитных полей и низких температур в г. Вроцлав (Польша).

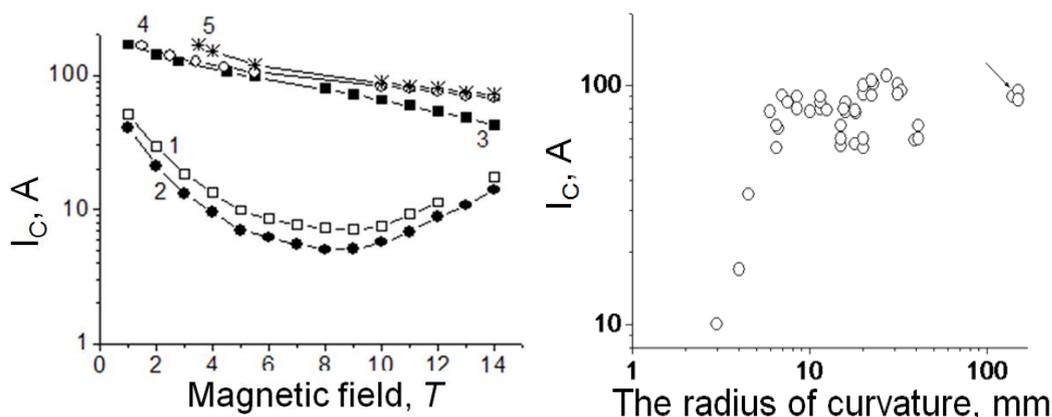


Рисунок 6 - Зависимости критического тока от внешнего магнитного поля ленты:
1 и 2 – 1000°C, 1 min + 1850°C, 2 с; 3 – то же + 900°C, 30 мин;
4 – то же + 800°C, 3 ч; 5 – то же + 900°C, 1 ч.

Рисунок 7 - Критический ток I_c в зависимости от радиуса изгиба: 4.2 К, 5.5 Тл. Термообработка: 1750°C, 2 с + 800°C, 2 ч. Толщина ленты – 50 мкм, ширина – 2 мм. Стрелка показывает I_c для ленты без изгиба.

В заключение отметим основные значимые результаты:

1. Высокий критический ток ленты – 40 А на 1 мм ширины ленты в магнитном поле 14 Тесла.
2. Малый критический радиус изгиба ленты, равный 6 мм.
3. Оригинальная технология получения длинномерной ленты Nb/Д16 и её высокотемпературный кратковременный, от 1 до 2 секунд, нагрев способом «на проход» в вакууме.

3. Сверхпроводящая лента из сплава Nb–50%Ti для МР-томографов.

В мировой практике востребованным сверхпроводником продолжает оставаться известный с 1960-х годов деформируемый сплав Nb–50%Ti. Тем значимей, что предлагается почти разработанная твердофазная технология получения многослойной ленты Cu/Nb/Nb50Ti, предназначенной для сверхпроводящих магнитных систем, на 1-м этапе: 1050°C, 10 мин, 17 МПа.

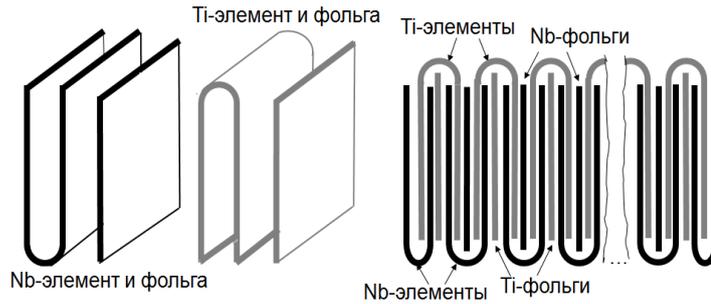


Рисунок 8 - Элементы и схема сборки пакетов

На рис. 9 представлены микроструктура и результаты локального рентгеновского спектрального анализа пакета после 1-го этапа получения сверхпроводящей (Nb–Ti)-ленты. Концентрационные профили вблизи границы между слоями ниобия и титана показали, что было достаточно 10 мин, чтобы на месте Ti-слоев образовались слои (Nb–Ti)-сплава с концентрациями ниобия от 44 до 27 мас.%. Титан же в Nb-слоях растворялся на уровне десятых долей процента.

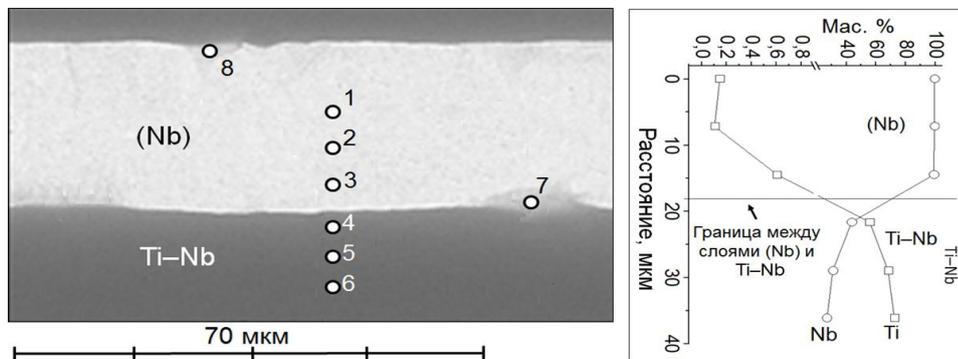


Рисунок 9 - Микроструктура и профили концентраций приграничной области между слоями Nb-твёрдого раствора и сплава Nb–Ti: 1–8 – точки локального РС-анализа

После первой ДС пакеты прокатывали до толщины 0.2 мм. Поперечное сечение такой ленты показано на рис. 10. Светлые слои представляли твердый раствор титана в ниобии (Nb), тёмные слои – Nb-сплав. Расчетные толщины слоёв тв. р-ра (Nb) и Nb-сплава равнялись соответственно 2.7 и 2.4 мкм, а в действительности варьировались от нескольких до 10–15 мкм.

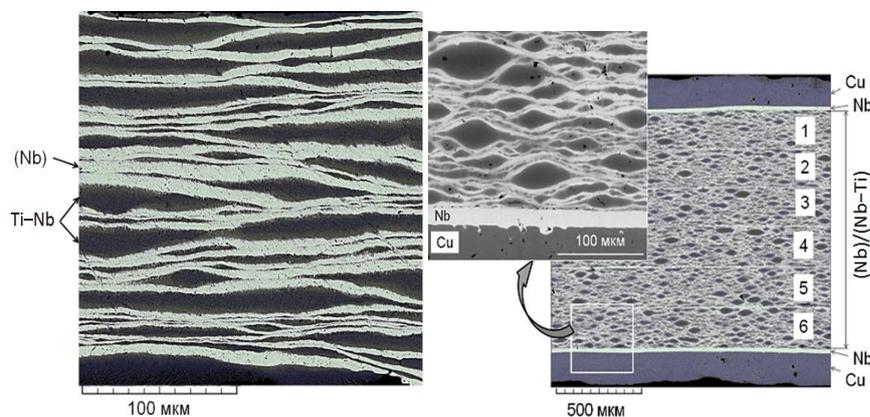


Рисунок 10 - Микроструктура композитной ленты (Nb)/Nb–Ti) толщиной 0.2 мм после первой диффузионной сварки и прокатки

Рисунок 11 - Макро- и микроструктура пакета с 6-ю отрезками лент после 1-й сборки и прокатки (1, 2, 3, 4, 5 и 6), наружными Cu-обкладками и диффузионными Nb-барьерами после сварки на 2-м этапе (см. вставку)

На 2-м этапе пакеты собирали из отрезков многослойной ленты после 1-го этапа, 2-х или 3-х Cu-полос толщиной 0.15 мм – стабилизаторов сверхпроводящего состояния композитной ленты, и, соответственно, 2-х или 4-х Nb-фольг толщиной 20 мкм, как диффузионных барьеров против взаимодействия титана, присутствующего в (Nb–Ti)-сплаве, с медью (рис. 11, см. увеличенный участок). Ниобий по отношению к меди был совершенно инертен при используемых температурах.

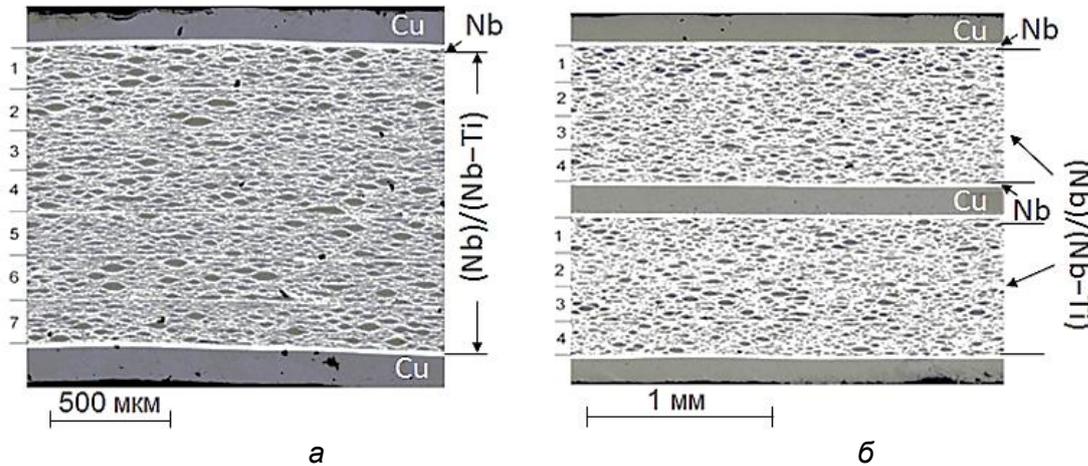


Рисунок 12 - Макроструктура композитов после ДС на 2-м этапе по режиму: 900–950°C, 2 ч, 16–17 МПа с двумя (а) и тремя (б) стабилизирующими Cu-слоями:
1–4 – отрезки лент после 1-й сварки

Так как на 2-м этапе сварки в пакетах содержались Cu-элементы, то температуру сварки уменьшали до 900–950°C, а время её увеличивали до 1.5–2 ч при давлении 17–19 МПа. Готовили и спекали пакеты двух конструкций. После сварки структуры их поперечных сечений приведены на рис. 12. Первый из них содержал две медных обкладки и, соответственно, два Nb-диффузионных барьера и 7 отрезков ленты после 1-й сварки. Второй пакет, как видно из микроструктуры его поперечного сечения, составлялся из 3-х стабилизирующих Cu-слоев и, соответственно, четырёх Nb-барьеров. Внутренний барьер разделял сечение пакета на две равные половины, в каждой из которых содержалось четыре отрезка ленты после 1-го этапа ДС.

После 2-й сварки пакеты прокатывали при комнатной температуре до ленты толщиной 0.1 мм (рис. 14). Расчетные толщины отдельных слоев в ленте составляли ~150 нм.

2. Токонесущая способность ленты из сплава Nb–50%Ti.

Критический ток измеряли в образцах многослойной ленты толщиной 0.1 мм и шириной 1 мм. Измерения проводили в криостате с жидким гелием в магнитном поле H , создаваемом сверхпроводящим соленоидом, при перпендикулярной $H \perp (ab)$ и параллельной $H \parallel (ab)$ ориентациях H и плоскости прокатки ленты (ab). Транспортный ток I через образец в обоих случаях был перпендикулярен магнитному полю соленоида: $I \perp H$.

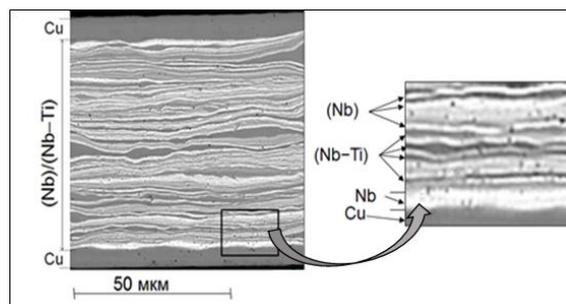


Рисунок 14 - Микроструктура поперечного сечения многослойной ленты из сплава Nb–50Ti с двумя наружными стабилизирующими Cu-слоями толщиной 0.1 мм

На рис. 15 показаны вольт-амперные характеристики многослойных лент в полях 1, 3 и 5 Тл при $H \parallel (ab)$ и на рис. 16 – зависимости критического тока I_c от магнитного поля H . В магнитных полях 5 и 3 Тл критический ток лент равнялся соответственно 30 и 75 А. В поле 1 Тл транспортный ток, равный 180 А/мм, не разрушал сверхпроводящее состояние образцов.

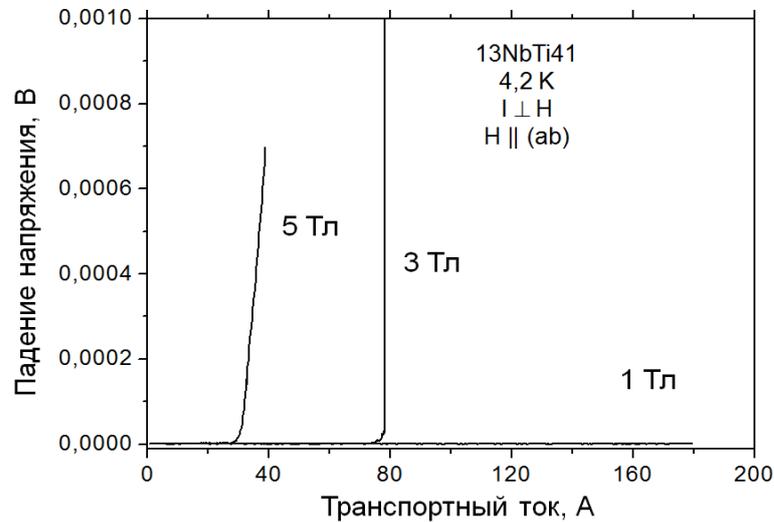


Рисунок 15 - Вольт-амперные характеристики многослойной сверхпроводящей ленты из сплава Nb–50Ti при $H \parallel (ab)$ и $H = 1, 2$ и 3 Тл

По измерениям критического тока можно сделать вывод о том, что сверхпроводящие вихри, образующиеся в NbTi-слоях при протекании по ним электрического тока, закреплялись на Nb-слоях, которые становятся несверхпроводящими уже в малых, меньше 1 кЭ, магнитных полях.

3. Анализ результатов и выводы.

1. В многожильных кабелях из сплава Nb–50%Ti промышленного производства сверхпроводящие вихри закрепляются на частицах α -фазы, выделяющихся в процессе длительных (до 350 ч) отжигов в жилах (Nb–Ti)-сплава. Эта операция для сверхпроводящих кабелей промышленного производства обязательна, так как без неё кабель в магнитном поле будет неспособен проводить хоть какой-либо сверхпроводящий ток – вихрям не на чем будет закрепиться. В ленте Cu/Nb/NbTi твердофазного изготовления закрепление вихрей происходит на несверхпроводящих (Nb)-слоях, уже присутствующих в структуре композитного проводника. То есть высокая плотность тока в сплаве Nb–50Ti **достигается без низкотемпературного отжига.**

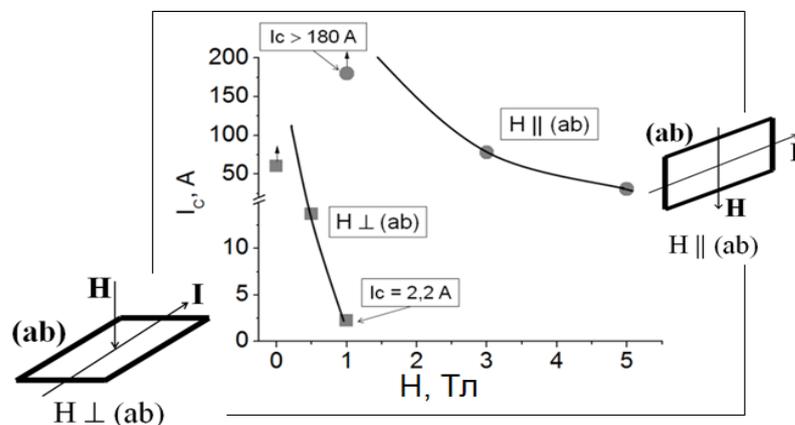


Рисунок 16 - Зависимости критического тока I_c от магнитного поля сверхпроводящего соленоида H при $H \parallel (ab)$ и $H \perp (ab)$

2. Но более значимым достижением твердофазной технологии то, что она **исключает из технологического процесса энергетически затратную гарнисажную выплавку слитков сплава Nb–50 мас. %Ti и его последующий передел.**

3. Рентгеновский структурный анализ и токнесущая способность лент показали, что в многослойном Nb/Ti-комposite в результате твердофазного взаимодействия между слоями ниобия и титана за два цикла образуются слои сверхпроводящего сплава Nb–50 мас. %Ti. Они способны проводить большой электрический ток в магнитных полях 5 и более Тесла. Всё это – благодаря тому, что **прослойки Nb-твёрдого раствора с низкими концентрациями титана, переходящие в нормальное состояние уже в малых магнитных полях, становятся эффективными центрами закрепления сверхпроводящих вихрей.** Об этом свидетельствует «гигантская» анизотропия критического тока (см. рис. 15): $I_{c\parallel}/I_{c\perp} > 82$ в $H = 1$ Тл.

4. Критическая плотность тока Nb₃Sn-ленты из нанокompозита Cu12Sn/(Nb/Cu)

Сверхпроводящее соединение Nb₃Sn получали при отжиге композитных лент, три варианта структуры которых показаны на рис. 17. Ленты состояли из слоёв Nb/Cu (заштрихованные области) и Cu-бронзы с 12 мас.%Sn. Снаружи ленты покрыты слоем меди. Вся толщина ленты – 0.2 мм. Слои Nb/Cu были многослойными и состояли из Nb- и Cu-слоёв наноразмерной (~9 мкм) толщины. После отжига при температурах в интервале от 600 до 850°C в результате реактивной диффузии олова из бронзы в ниобий образовывалось соединение Nb₃Sn. На месте же 12%-й бронзы оставался твёрдый раствор Sn в Cu с ~0.7%Sn. Соотношение Nb и Sn в композите подбиралось таким, чтобы Nb наиболее полно превращался в Nb₃Sn. Для этого отношение $t_{Nb}N_{Nb}/t_{CuSn}N_{CuSn}$ должно быть равным 0.288 (t и N – толщина и число ниобиевых и бронзовых слоёв соответственно).

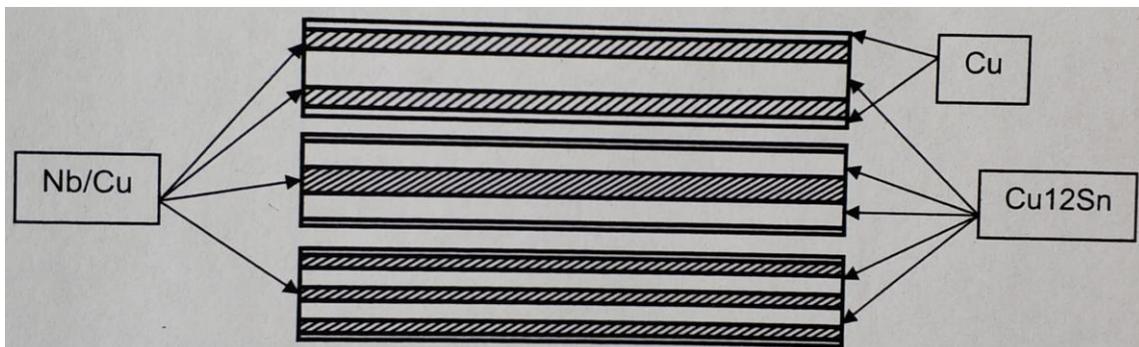


Рисунок 17 - Схематическое изображение структуры композитных Cu12Sn/(Nb/Cu)-лент



Рисунок 18 - Критическая плотность тока Nb₃Sn-ленты, полученной из ленты Cu12Sn/(Nb/Cu) с двумя многослойными Nb/Cu-слоями

На рис. 18 и 19 представлены зависимости критической плотности тока j_c от внешнего магнитного поля для одного из вариантов композитной ленты, отожжённой по двум режимам, для двух ориентаций магнитного поля относительно плоскости прокатки ленты. Видно, что j_c , равная $\sim 6 \cdot 10^4$ А/см² в магнитном поле 7 Тл, ленты, отожженной при 600°С в течение 265 ч на порядок, превосходит критическую плотность тока той же ленты, но отожженной при более высокой температуре.

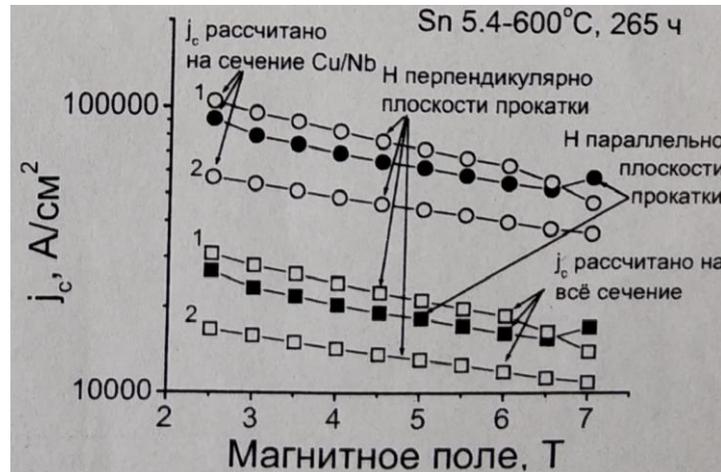


Рисунок 19 - Критическая плотность тока Nb₃Sn-ленты, полученной из ленты Cu₁₂Sn/(Nb/Cu) с одним многослойным Nb/Cu-слоем

Согласно рентгеноспектральному анализу концентрация олова в слое Nb₃Sn, равная 23,3 мас.%, далека от стехиометрического состава (29,9 мас.%). Это подтверждалось и измерениями критической температуры, которая равнялась 16,65 и 16,89 К после отжига при 750°С в течение соответственно 5 и 50 ч, против ~ 18 К для стехиометрического Nb₃Sn.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Металловедение и металлофизика сверхпроводников. Труды I совещания по металлловедению и металлофизике сверхпроводников 25–27 мая 1964 г. Ответственные редакторы: Е.М. Савицкий, В.В. Барон / Изд-во «Наука», М., 1965 г., – 168 с.
2. Металловедение, физико-химия и металлофизика сверхпроводников. Труды II и III совещаний по металлловедению, физико-химии и металлофизике сверхпроводников. Ответственные редакторы: Е.М. Савицкий, В.В. Барон / Изд-во «Наука», М., 1967 г., – 188 с.
3. Физико-химия, металлловедение и металлофизика сверхпроводников. Труды IV всесоюзного совещания по физико-химии, металлловедению, и металлофизике сверхпроводников. Ответственные редакторы: Е.М. Савицкий, В.В. Барон / Изд-во «Наука», М., 1969 г., – 160 с.
4. Проблемы сверхпроводящих материалов. Труды V Всесоюзного совещания по физико-химии, металлловедению, и металлофизике сверхпроводников. Ответственные редакторы: Е.М. Савицкий, В.В. Барон / Изд-во «Наука», М., 1970 г., – 232 с.
5. Сверхпроводящие сплавы и соединения. Труды VI Всесоюзного совещания по проблеме сверхпроводящих материалов. Редакционная кооллегия: Е.М. Савицкий, В.В. Барон, Л.Ф. Мызенкова / Изд-во «Наука», М., 1972 г., – 208 с.
6. Структура и свойства сверхпроводящих материалов. Редакционная кооллегия: Е.М. Савицкий, В.В. Барон, Л.Ф. Мызенкова / Изд-во «Наука», М., 1974 г., – 184 с.
7. Физико-химия сверхпроводников. Ответственный редактор член-корр. АН СССР Е.М. Савицкий / Изд-во «Наука», М., 1976 г., – 136 с.

8. Сверхпроводящие материалы (Сборник статей). Выпуск 1. АИНФ 249, М., ЦНИИАтоминформ, 1974, – 203 с.
9. Сверхпроводящие материалы. М., ЦНИИАтоминформ, 1974, АИНФ 227, – 90 с.
10. 19-ое Всесоюзное совещание по физике низких температур (НТ–19), Минск, 14–18 сентября 1976 г., Тезисы докладов/ АН СССР, Научный совет по проблеме «Физика низких температур. АН БССР, Ин-т физики тв. тела и полупроводн.. – 794 с.
11. Материалы 20-го Всесоюзного совещания по физике низких температур. НТ-20. Часть III, секция «Сверхпроводимость». Москва, 23–26 января 1979 г. / Черногловка, 1978, – 272 с.
12. Коржов В.П., Тулина Н.А., Шмидт В.В. Сверхпроводимость соединений Nb_3Al или $Nb_3(Al,Ge)$, полученных диффузионным способом // Сб. «Вопросы атомной науки и техники». Сер. «Фундаментальная и прикладная сверхпроводимость». Вып. 1(4). Харьков, ХФТИ АН УССР, 1976, с. 8–22.
13. Гапеев А.К., Копецкий Ч.В., Коржов В.П., Тулина Н.А., Шмидт В.В. Образование и сверхпроводящие свойства диффузионных слоев соединения Nb_3Al // Сб.: «Сверхпроводимость». Труды конференции по техническому использованию сверхпровод. Т.IV. «Сверхпроводящие материалы». М., Атомиздат, 1977, с. 61–72.
14. Копецкий Ч.В., Коржов В.П., Марков А.М. Совместная прокатка – способ получения сверхпроводящей ленты на основе соединений типа А-15 // Сб. «Вопросы технической сверхпроводим.». Вып. I. Черногловка, ИФТТ АН СССР, 1976, с. 62–73.
15. Коржов В.П., Коржова Г.М., Шестаков И.А. Исследование соединения Nb_3Al , полученного диффузионным способом в широком температурном интервале // Сб. «Вопросы технической сверхпроводимости». Вып. II. Черногловка, ИФТТ АН СССР, 1978, с. 69–80.
16. Копецкий Ч.В., Коржов В.П., Коржова Г.М., Шмидт В.В. Сверхпроводимость многослойного композита Nb_3Al // Сб. «Физико-химический анализ сверхпроводящих сплавов», М., «Наука», 1979, с. 119–123.
17. Коржов В.П., Коржова Г.М. Критический ток лент из Nb_3Al // Сб. «Вопросы технической сверхпроводим.». Вып. III. Черногловка, ИФТТ АН СССР, 1979, с. 41–44.
18. Muller A. Superconductivity of doped layers of A-15 phase niobium–aluminium and niobium–aluminium–germanium // J. Less-Common metals, 1975, v. 42, p. 29–41.
19. Копылов А.Д., Коржов В.П., Коржова Г.М., Марченко В.А., Туфлин Ю.Ф. Получение и свойства длинномерных отрезков многослойной сверхпроводящей ленты из соединения Nb_3Al // Сб. «Вопросы получения сверхпроводящих материалов». Черногловка, ИФТТ АН СССР, 1983, с. 39–48.
20. Даюбин И.И. Тиристоры в электрических схемах. М., «Энергия», 1972.
21. Гапеев А.К., Коржов В.П., Шмидт В.В. Критическая плотность тока диффузионных слоёв Nb_3Al , легированных медью // Сб. «Вопросы технической сверхпроводимости». Вып. II. Черногловка, ИФТТ АН СССР, 1978, с. 65–69.
22. Гапеев А.К., Коржов В.П., Обознов В.А., Тулина Н.А., Шмидт В.В. Влияние меди на сверхпроводящие свойства лент из Nb_3Al // Сб. «Сверхпроводящие материалы». Вып. 2. М., ЦНИИАтоминформ, 1977, с. 104–117.
23. Коржов В.П. О критическом токе в слоях сверхпроводящего соединения Nb_3Al , легированных медью и цирконием // Сб. «Вопросы атомной науки и техники». Серия «Фундаментальная и прикладная сверхпроводимость». Вып. 1(5). Харьков, ХФТИ АН УССР, с. 29–32.
24. Коржов В.П. Осиле пиннинга в диффузионном слое соединения Nb_3Al , легированного медью // Сб.: «Физико-химический анализ сверхпроводящих сплавов», М., «Наука», 1979, с. 127–130.
25. Копецкий Ч.В., Коржов В.П., Никулов А.В. Влияние углерода на сверхпроводящие свойства диффузионных слоев Nb_3Al // Сб. «Свойства сверхпроводящих материалов». Черногловка, ИФТТ АН СССР, с. 65–70.
26. Гапеев А.К., Коржов В.П., Тулина Н.А., Шмидт В.В. Сверхпроводящие свойства соединения $Nb_3(Al,Ge)$ // Сб.: «Сверхпроводимость». Труды конференции по техническому использованию сверхпроводимости. Т.IV. «Сверхпроводящие материалы». М., Атомиздат, 1977, с. 73–79.

Глава 31 ТЕПЛОЕ ПОВЕДЕНИЕ И ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ БАКЕЛИТОВОГО ЛАКА, НАПОЛНЕННОГО УЛЬТРАДИСПЕРСНЫМИ ЧАСТИЦАМИ

Данилова-Третьяк С. М., Евсеева Л. Е., Николаева К. В.

*Институт тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова НАН Беларуси,
г. Минск, Республика Беларусь, dts@hmti.ac.by*

Введение

Наполнение полимеров дисперсными порошками неорганической природы является высокоэффективным способом направленного регулирования свойств полимерных композиционных материалов (ПКМ), позволяющим повысить не только механические характеристики, но и их теплостойкость. На конечные свойства композитов значительное влияние оказывает тип наполнителя, его дисперсность, обработка поверхности, способ введения наполнителя в полимерную матрицу. Высокотеплопроводный наполнитель не является гарантией высокой теплопроводности наполненного им полимерного композита. Ключевыми параметрами, по всей видимости, являются морфология наполнителя и его взаимодействие с матрицей, приводящее к формированию межфазных слоев и перколяционных цепей, существенно увеличивающих теплопроводность композитов. Кроме того, важным фактором является обработка поверхности наполнителя, его химическая модификация, приводящая к изменению физико-химического взаимодействия наполнителя и матрицы.

Углеродные нанотрубки (УНТ) являются перспективными наполнителями современных композиционных материалов. Изменение химического состава поверхности углеродных нанотрубок за счет функционализации способствует усилению взаимодействия нанотрубок с полимерами. Окисление является самым распространенным способом химической модификации УНТ. При окислительной функционализации УНТ повышается сродство их поверхности к различным растворителям и полимерным матрицам.

Цель данной работы – исследовать влияние различных дисперсных наполнителей (оксиды металлов, карбид кремния SiC, модифицированных многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ)) на тепловое поведение и теплофизические свойства ПКМ для создания материалов с улучшенными эксплуатационными свойствами.

Материалы

В качестве наполнителей в бакелитовый лак вводили карбид кремния (50 мас.%) с размером частиц 50 мкм, наноразмерные оксиды металлов Co_3O_4 , ZnO, Fe_2O_3 (1 мас.%), полученные методом горения в растворах органосолевых композиций [1] и МУНТ (1 мас.%). Наполнители SiC и оксиды металлов не подвергались обработке поверхности, а для МУНТ была проведена модификация поверхности. Получение и модифицирование МУНТ проводилось в лаборатории дисперсных систем Института тепло- и массообмена имени А.В.Лыкова НАН Беларуси. МУНТ окисляли парами перекиси водорода в реакторе с псевдоожиженным слоем [2]. Окисление (ТО) проводилось при повышенных температурах (140 и 180 °С) в течение 3; 4; 6; 9 и 12 ч. Оказалось, что температура окисления не оказывает существенного влияния на количество кислородсодержащих групп на поверхности МУНТ, большее значение имеет время окисления. Так, заметное увеличение наблюдается после 6 часов обработки: от 1,25 до 3,6 ммоль/г при 12 часах выдержки.

Затем было проведено окисление МУНТ в лимонной кислоте и гибридное окисление МУНТ – часть предварительно окисленных в парах перекиси водорода МУНТ затем подвергалась обработке лимонной кислотой. Обработка МУНТ лимонной кислотой увеличила количество кислородсодержащих групп на порядок по сравнению с окисленными только в перекиси водорода. А при совместной обработке сначала в перекиси водорода, а затем в лимонной кислоте общее содержание

кислородсодержащих групп увеличилось до 22,2 моль/г (данные по количеству кислородсодержащих групп на поверхности МУНТ предоставлены А. Н. Циценко).

Способы изготовления полимерных композитов на основе бакелитового лака

Изготовление образцов на основе бакелитового лака проводилось следующим образом. На первом этапе, согласно ГОСТ 901-78, определялась массовая доля смолы в бакелитовом лаке. Далее необходимое количество бакелитового лака в таре помещалось в печь на 8-10 часов при температуре 90 °С и сушилось до необходимой массы (массовая доля смолы) при регулярном помешивании (каждые 30-40 минут). В результате сушки образовывались гранулы, которые помещались в прессформу при температуре 180 °С, давлении 200 бар на 5 минут для формования образцов.

Образцы с карбидом кремния изготавливали двумя способами для установления влияния технологии изготовления на свойства композитов. В первом случае наполнитель засыпался в жидкий бакелитовый лак, перемешивался, образцы изготавливались по описанному выше методу. Во втором способе (двойной помол) в уже высушенный, механически измельченный бакелитовый лак добавляли порошок карбида кремния, смесь помещали в мельницу на 1 минуту, перемалывали. После чего образовавшийся порошок помещали в пресс при аналогичных условиях для изготовления образцов. Так же готовили образцы с оксидами металлов. Анализ теплового поведения показали, что бакелитовый лак остается недоотвержден. Поэтому при изготовлении образцов с УНТ технология была немного изменена. Увеличили температуру, давление и время полимеризации. УНТ смешивали с бакелитовым лаком в растворе и оставляли на 15 часов. Для более равномерного распределения наполнителя в лаке, емкости с образцами устанавливали в ультразвуковую ванну на 30 минут для каждого образца. Для удаления воздуха в образцах после ультразвуковой обработки емкости помещали в вакуумную печь на 5 минут, далее образцы выдерживали 8-10 часов при температуре 90 °С с регулярным перемешиванием состава. Образовавшиеся гранулы механически измельчались, затем помещались в пресс при температуре 200 °С и давлении 250 бар на 10 минут. Из получившихся материалов вырезались образцы необходимых размеров для исследования.

Методы исследования

Для анализа теплового поведения использованы методы термогравиметрии и дифференциальной сканирующей калориметрии, реализованные в установке синхронного термического анализа STA449F3 Jupiter (NETZSCH).

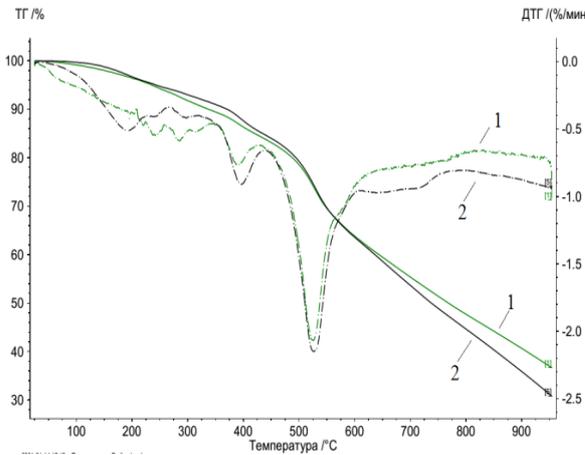
Исследования теплофизических свойств проводились на приборе LFA457 Microflash (NETZSCH), на котором методом лазерной вспышки экспериментально определялись коэффициент температуропроводности и удельная теплоемкость материала для последующего расчета коэффициента теплопроводности.

Влияние условий полимеризации на тепловое поведение полимерной матрицы и ПКМ на основе бакелитового лака, наполненного оксидами металлов и карбидом кремния

Бакелитовый лак был выбран как модельный для изучения влияния тех или иных наполнителей на теплопроводность композитов на основе реактопластов. Однако оказалось, что его тепловое поведение в широком диапазоне температур недостаточно изучено. Главное отличие теплового поведения данного реактопласта от других, например, от эпоксидной смолы, в том, что при нагревании он не выгорает полностью, а всегда остается твердый остаток. Согласно нашим исследованиям при разложении бакелитового лака ЛБС1 остается твердый остаток около 30%.

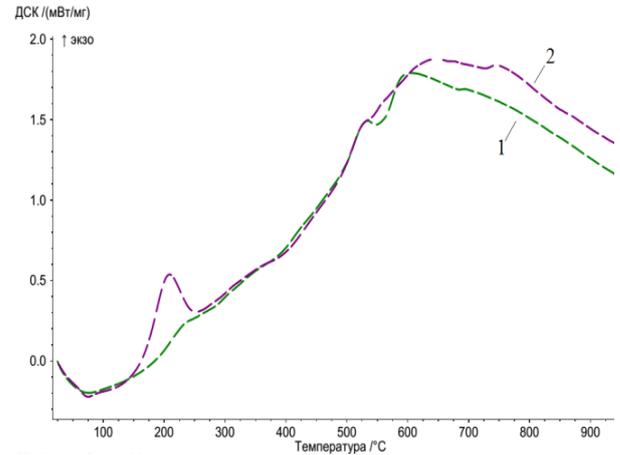
На рис. 1 и 2 приведены ТГ-, ДТГ- и ДСК-кривые разложения бакелитового лака при разных условиях полимеризации. Разложение бакелитового лака происходит в несколько этапов с максимальной скоростью разложения при температуре 533 °С. В области температур от 150 до 250 °С происходит доотверждение материала, а затем наблюдаются процессы, связанные с улетучиванием растворителя и других низкомолекулярных веществ. Однако технология изготовления видоизменяет этот

процесс. При увеличении температуры, давления и времени полимеризации пик при 200 °С сглаживается. Это свидетельствует о том, что полимеризацию чистых полимеров и композитов на их основе нужно проводить при повышенной температуре, при более высоком давлении, и время выдержки также необходимо увеличивать. Если этого не делать, то свойства материалов будут меняться при повторных нагревах.



1 – 200°С, 250 бар, 10 мин.;
2 – 180°С, 200 бар, 5 мин.

Рисунок 1 – ТГ (сплошная)- и ДТГ (пунктирная)- кривые разложения ЛБС1

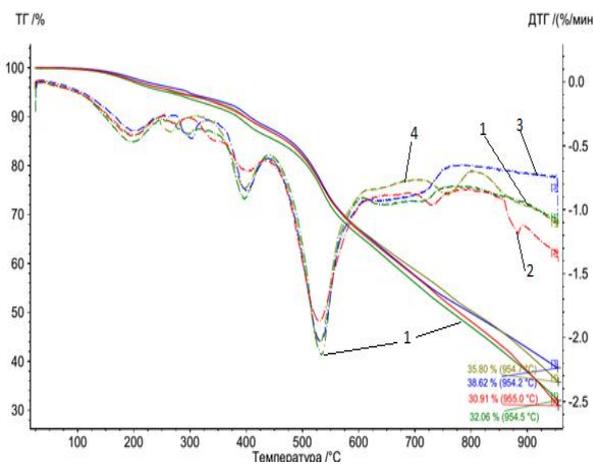


1 – 200°С, 250 бар, 10 мин.;
2 – 180°С, 200 бар, 5 мин.

Рисунок 2 – ДСК-кривые разложения бакелитового лака ЛБС1

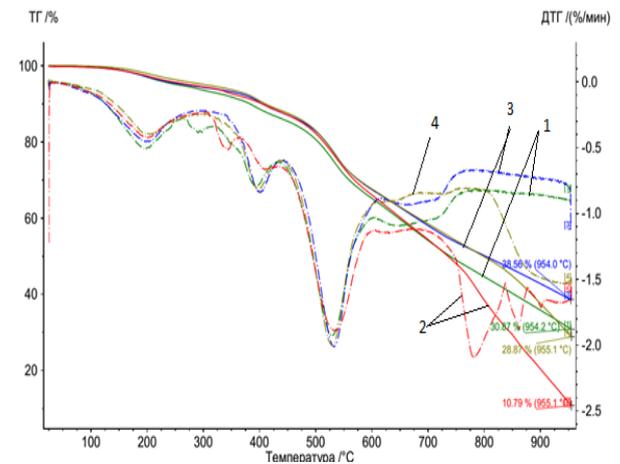
Бакелитовый лак+Оксиды металлов

Тепловое поведение исследовано для образцов, полученных при одном и двух помолах. На рисунках 3 и 4 приведены результаты ТГ-анализа полимерных композитов, наполненных различными оксидами металлов в концентрации 1 мас.%, но полученных разными способами. В первом случае (рис. 3), когда наполнитель перемешивался с жидкой матрицей, различий в тепловом поведении материалов не наблюдается, за исключением того, что зольный остаток немного увеличивается с 32 до 38%. В случае двойного помола композита в тепловом поведении наблюдаются значительные изменения (рис. 4). Причем изменения, в основном касаются бакелита, наполненного оксидом кобальта. Оксид кобальта приводит к дополнительному уносу массы так, что остаточная масса образца в 3 раза меньше, чем у чистого бакелита.



1 – БЛ; 2 – БЛ+1%Co₃O₄; 3 – БЛ+1%ZnO; 4 – БЛ+1%Fe₂O₃

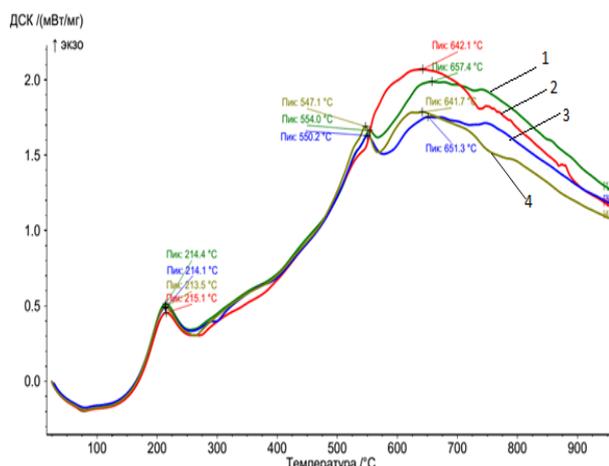
Рисунок 3 – ТГ(сплошная)- и ДТГ(пунктирная)- кривые разложения ПКМ, полученных по первому способу



1 – БЛ; 2 – БЛ+1%Co₃O₄; 3 – БЛ+1%ZnO; 4 – БЛ+1%Fe₂O₃

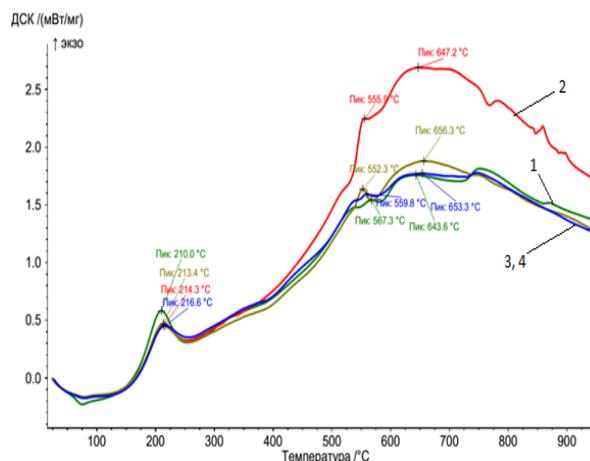
Рисунок 4 – ТГ (сплошная)- и ДТГ (пунктирная)-кривые разложения ПКМ, полученных по второму способу

Технология изготовления практически не повлияла на композиты, наполненные оксидами железа и цинка. Аналогичную картину влияния технологии изготовления композитов на тепловые процессы можно видеть на кривых ДСК (рис. 5 и 6). В случае, когда оксидный наполнитель вводится в жидкую матрицу, по-видимому, не происходит никакого взаимодействия между компонентами композита, т.к. все процессы протекают одинаково и при тех же температурах, что и в ненаполненном бакелите.



1 – БЛ; 2 – БЛ+1% Co_3O_4 ; 3 – БЛ+1% ZnO ; 4 – БЛ+1% Fe_2O_3

Рисунок 5 – ДСК-кривые разложения ПКМ, полученных по первому способу



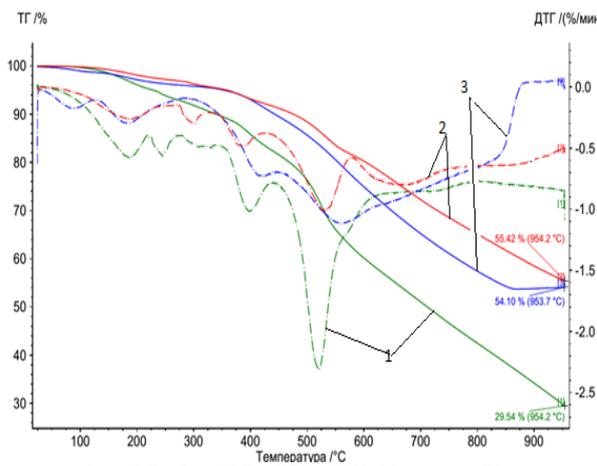
1 – БЛ; 2 – БЛ+1% Co_3O_4 ; 3 – БЛ+1% ZnO ; 4 – БЛ+1% Fe_2O_3

Рисунок 6 – ДСК-кривые разложения ПКМ, полученных по второму способу

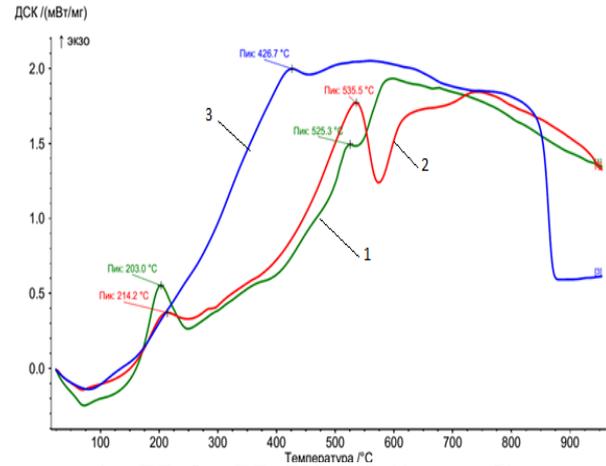
В случае же двойного перемалывания уже заподимеризованного композитного материала в шаровой мельнице с последующим формованием композитных образцов тепловое поведение начинает зависеть от типа наполнителя. Интерес вызывает оксид кобальта. Энтальпия разложения композита, содержащего оксид кобальта, сильно увеличивается по сравнению с бакелитом и композитами, наполненными другими оксидами. Данный факт может свидетельствовать об активном влиянии данного оксида на его взаимодействие с бакелитом, приводящее к изменению его структуры. Как ранее было замечено многими авторами [3, 4], механоактивация, одновременное смешивание порошков полимера и минеральных наполнителей, должны приводить к улучшению взаимодействия компонентов композита. Однако, по-видимому, этот процесс зависит от типа дисперсного наполнителя.

Бакелитовый лак+карбид кремния

Наполнение полимеров карбидом кремния представляет интерес только при высокой концентрации наполнителя. Это связано с тем, что карбид кремния обладает высокой теплопроводностью и с его помощью можно получать полимерные композиты с повышенной тепло- и температуропроводностью. Нами исследовано тепловое поведение композитов на основе бакелитового лака, наполненных карбидом кремния в концентрации 50 мас.% в зависимости от способа изготовления (рис. 7 и 8). Различия в способах изготовления композитов влияют на скорость разложения. Так, введение карбида кремния в раствор бакелита не изменяет характер теплового поведения композита. В то время как сухое смешение при вибропомоле приводит к более быстрому разложению бакелита, причем, остаточная масса соответствует практически только массе наполнителя, карбида кремния (54 %). Уже после 850 °C эта величина остается постоянной. Энтальпия процесса термодеструкции композита, изготовленного сухим смешением, сильно возрастает.



1 – БЛ; 2 – БЛ+50%SiC (1 способ);
3 – БЛ+50%SiC (2 способ)
Рисунок 7 – ТГ(сплошная)- и ДТГ(пунктирная)-
кривые разложения ПКМ, полученных двумя
способами



1 – БЛ; 2 – БЛ+50%SiC (1 способ);
3 – БЛ+50%SiC (2 способ)
Рисунок 8 –ДСК-кривые разложения ПКМ,
полученных двумя способами

Таким образом, активный наполнитель (карбид кремния, оксид кобальта) разрушает коксовый остаток бакелита. Степень разрушения, по-видимому, зависит от концентрации активного наполнителя и способа его введения в полимер.

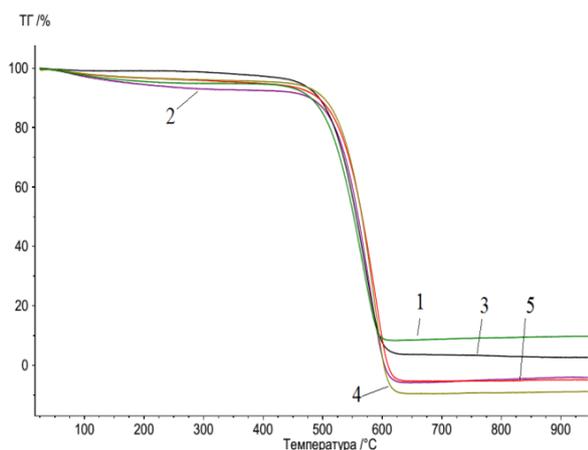
Влияние модификации углеродных нанотрубок перекисью водорода и лимонной кислотой на их тепловое поведение

Представляет интерес исследование теплового поведения углеродных нанотрубок в зависимости от модифицирования их поверхности. Поскольку сами углеродные нанотрубки более термостабильны, чем адсорбированные на них молекулы, аморфный углерод или присоединенные функциональные группы, то по температурным интервалам и наблюдаемым в них потерям массы можно оценить степень чистоты и дефектности УНТ, наличие в них примесей аморфного углерода и металлоксидных катализаторов, а также природу и количество функциональных групп [5].

Когда образец, содержащий многостенные углеродные нанотрубки (МУНТ), подвергают воздействию повышенных температур в присутствии воздуха, имеющиеся углеродные формы окисляются, превращаясь в газообразные вещества, такие как СО или СО₂. Оставшееся вещество состоит из нелетучих материалов, которые по большей части представляют собой металлические примеси.

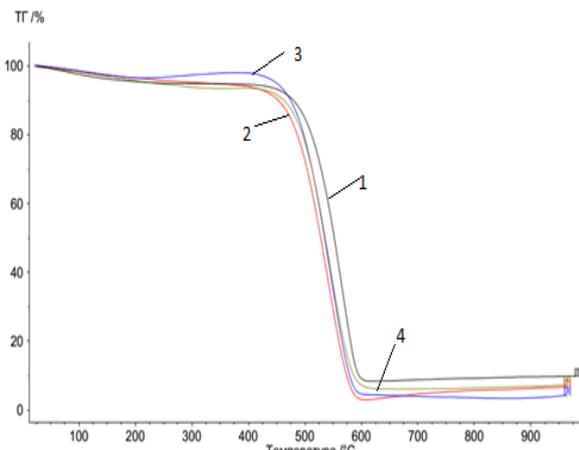
Тепловое поведение МУНТ, окисленных в парах перекиси водорода.

Произведена оценка термической стабильности образцов МУНТ, окисленных в парах перекиси водорода при 180 °С и 140 °С (рис. 9 и 10).



1 – исходные МУНТ; 2 – 3 ч ТО; 3 – 6 ч ТО; 4 – 9 ч ТО; 5 – 12 ч ТО

Рисунок 9 – ТГ-кривые исходных и окисленных в парах перекиси водорода при 180°C МУНТ

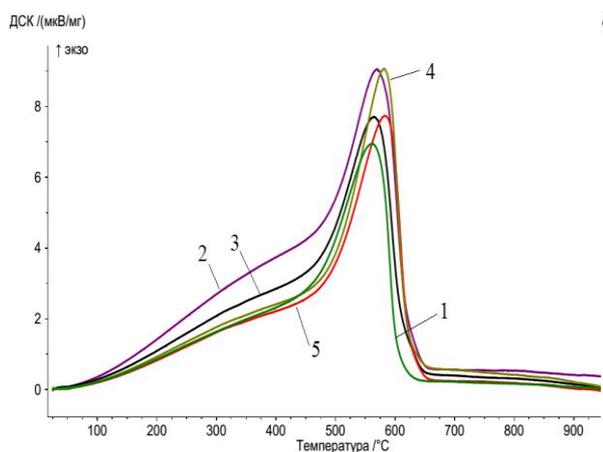


1 – исходные МУНТ; 2 – 3 ч ТО; 3 – 9 ч ТО; 4 – 12 ч ТО

Рисунок 10 – ТГ-кривые исходных и окисленных в парах перекиси водорода при 140°C МУНТ

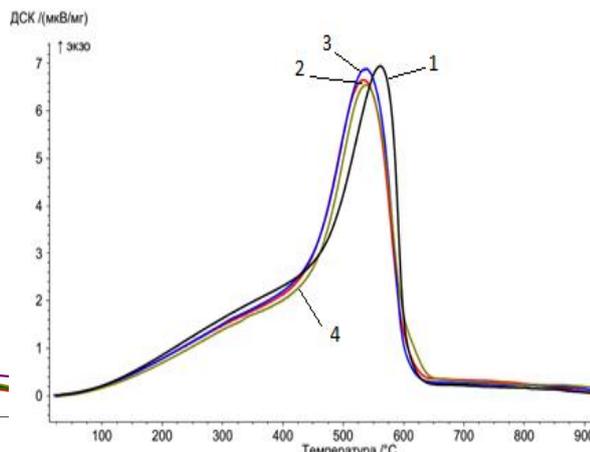
ТГ-кривая исходного материала показывает его устойчивость к термическому разложению на воздухе до температуры порядка 475 °С. Наиболее интенсивная термоокислительная деструкция материала происходит при температуре выше 500 °С с пиком при температуре 561, 1 °С. Причем модификация при 140 °С приводит к понижению термической стабильности. При окислении углеродного материала при 180 °С термическая стабильность повышается. Начало процесса деструкции МУНТ, окисленных при 180 °С, происходит при температуре 510-535 °С, а окисленных при 140 °С – при температуре 480-510 °С. Но, в целом, закономерность термоокислительной деструкции у всех материалов одинакова.

На рис. 11 и 12 приведены ДСК-кривые исходных и окисленных в парах перекиси водорода УНТ. Термоокислительная деструкция исходных УНТ характеризуется меньшим тепловым эффектом, чем окисленные УНТ при 180 °С, и сравнимым с окисленными при 140 °С. С увеличением продолжительности времени окисления площадь соответствующих им пиков увеличивается.



1 – исходные МУНТ; 2 – 3 ч ТО; 3 – 6 ч ТО; 4 – 9 ч ТО; 5 – 12 ч ТО

Рисунок 11 – ДСК-кривые исходных и окисленных в парах перекиси водорода при 180°C МУНТ



1 – исходные МУНТ; 2 – 3 ч ТО; 3 – 9 ч ТО; 4 – 12 ч ТО

Рисунок 12 – ДСК-кривые исходных и окисленных в парах перекиси водорода при 140°C МУНТ

В таблице 1 приведены данные о температурах, при которых наблюдается максимальная скорость разложения образцов МУНТ с разной степенью

функционализации кислородсодержащими группами при увеличении времени обработки. Таким образом, окисление в парах перекиси водорода приводит к повышению температуры пиков процесса разложения, который протекает в меньшем температурном интервале.

Как было показано в [6, 7] в результате окисления в парах перекиси водорода на поверхности углеродных нанотрубок появляются в основном карбоксильные группы.

Таблица 1 – Анализ ТГ/ДСК-кривых образцов МУНТ, обработанных в парах H₂O₂ при 180°C.

Время обработки, час.	0	3	4	6	9	12
Температура максимальной скорости разложения, °С	565	580	581	566	588	588
Температура максимального выделения энергии, °С	561	570	575	564	582	583
Температурный интервал разложения ΔТ, °С	125	116	105	119	111	118

В целом наблюдается тенденция улучшения термостабильности МУНТ с ростом числа функциональных групп, связанного с увеличением времени окисления. Однако, по данным термогравиметрического анализа в исследуемых образцах количество поверхностных групп минимально, поскольку ТГ-кривая окисленных в парах перекиси водорода материалов незначительно отличается от таковой для исходных УНТ.

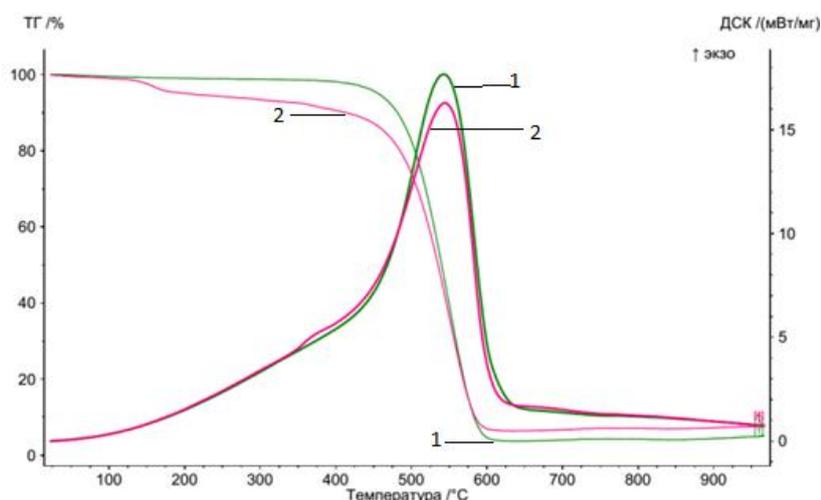
В таблице 2 приведены данные о температурах, при которых наблюдается максимальная скорость разложения образцов МУНТ, окисленных в парах перекиси водорода при 140 °С при увеличении времени обработки. Сравнение окисления при разных температурах показывает, что в случае окисления при более низкой температуре увеличивается температурный интервал разложения и понижаются температуры максимумов, что свидетельствует о снижении термической стабильности материала.

Таблица 2 – Анализ ТГ/ДСК-кривых образцов МУНТ, обработанных в парах H₂O₂ при 140°C.

Время обработки, час.	0	3	9	12
Температура максимальной скорости разложения, °С	552	539	539	540
Температура максимального выделения энергии, °С	542	528	533	534
Температурный интервал разложения ΔТ, °С	125	147	147	134

Тепловое поведение МУНТ, окисленных лимонной кислотой.

Окисление лимонной кислотой приводит к изменению характера разложения. Для сравнения на рис. 13 показаны ТГ- и ДСК-кривые для материала, окисленного лимонной кислотой, и исходных МУНТ. По характеру кривых видно, что степень функционализации этого образца заметно выше. Общее число кислородсодержащих групп в материале, где исходные МУНТ были окислены только лимонной кислотой, увеличилось до 17,2 ммоль/г. На ДСК-кривой заметен еще один пик. Термическое разложение происходит в два этапа.

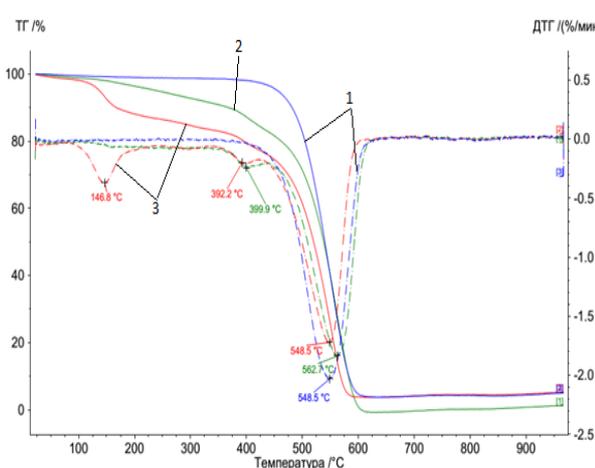


1 – исходные МУНТ; 2 – МУНТ, окисленные в лимонной кислоте при 160 °С в течение 1ч

Рисунок 13 – ТГ- и ДСК-кривые исследуемых материалов

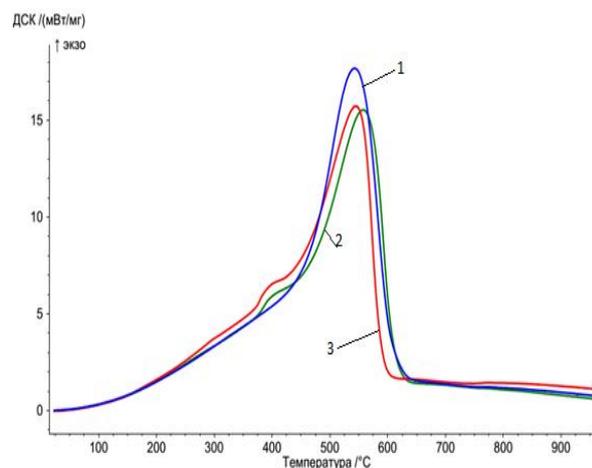
Тепловое поведение МУНТ, окисленных в парах перекиси водорода и лимонной кислоте.

При гибридной термообработке (сначала в парах перекиси водорода, затем в лимонной кислоте) изменения в тепловом поведении становятся более заметными (рис. 14, 15). Общее число кислородсодержащих групп возрастает до 22,2 ммоль/г.



1 – исходные МУНТ; 2 – 6 ч ТО;
3 – 9 ч ТО

Рисунок 14 – ТГ(сплошная)- и ДТГ(пунктирная)-кривые исходных МУНТ и окисленных в парах перекиси водорода при 140°С с последующим окислением лимонной кислотой



1 – исходные МУНТ; 2 – 6 ч ТО;
3 – 9 ч ТО

Рисунок 15 – ДСК-кривые исходных МУНТ и окисленных в парах перекиси водорода при 140°С с последующим окислением лимонной кислотой

Переход, наблюдаемый при 150 °С, связан, по-видимому, с уносом влаги, что в свою очередь свидетельствует о том, что обработка лимонной кислотой вызывает появление на поверхности УНТ большого количества гидроксильных групп.

В таблице 3 приведены данные о температурах, при которых наблюдаются пики разложения исходных и обработанных образцов МУНТ, при различном времени обработки.

Таблица 3 – Анализ ТГ/ДСК-кривых образцов МУНТ, обработанных перекисью водорода (6/9 ч. при 140 °С) и лимонной кислотой (1 ч. при 160°С)

Тип и время обработки, час.	0	H ₂ O ₂ (6ч)	ЛК	H ₂ O ₂ (6ч)+ЛК	H ₂ O ₂ (9ч)+ЛК
Температура максимальной скорости разложения, °С	552	548	552	563/400	549/392
Температура максимального выделения энергии, °С	561	556	544/357	557/397	547/390
Температурный интервал разложения ΔТ, °С	129	134	135	128	96

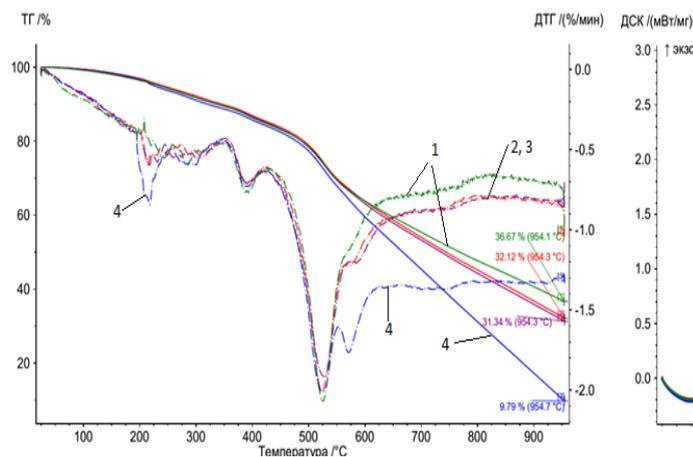
Сравнение исходных и гибридно обработанных МУНТ показало, что чем больше время предварительного окисления в перекиси водорода с последующим окислением лимонной кислотой, тем большее влияние оказывается на тепловое поведение и термическую стабильность УНТ. Так, при предварительной обработке в перекиси водорода в течение 9 часов и последующей обработке в лимонной кислоте температурный интервал разложения заметно уменьшился (более чем на 30 °С).

Приведенные данные свидетельствуют о выраженном влиянии лимонной кислоты на МУНТ. Такой способ обработки углеродных нанотрубок является экологически чистым, и благодаря возникновению достаточно большого количества функциональных групп на поверхности МУНТ появляется возможность увеличения структурирующего воздействия таких наполнителей на полимерные матрицы и создания новых перспективных материалов с улучшенными свойствами.

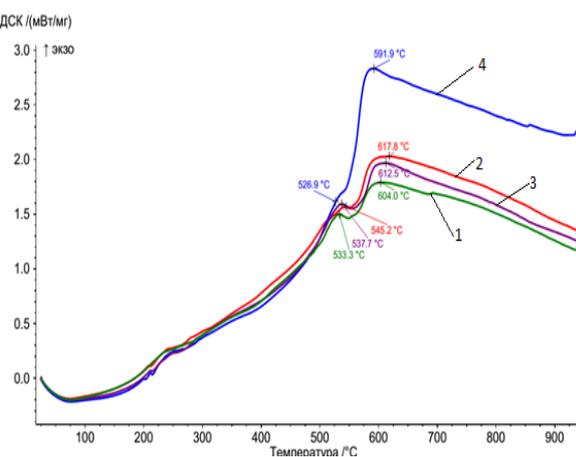
Влияние модификации наполнителя МУНТ на тепловое поведение композитов на основе бакелитового лака

Было исследовано тепловое поведение полимерных нанокомпозитов на основе бакелитового лака, наполненных модифицированными углеродными нанотрубками в концентрации 1 мас.%. Модификация заключалась в окислении МУНТ в парах перекиси водорода в течение 12 часов при различных температурах, а именно: при 140 и 180 °С. Данные время и температура окисления выбирались из результатов исследования теплового поведения МУНТ и максимального количества функциональных групп при таком способе окисления. Отмечено существенное влияние температуры окисления на энтальпию процесса и остаточную массу при разложении материала. При одинаково малой концентрации МУНТ влияние более высокой температуры окисления (180 °С) оказывается более сильным, чем при окислении при 140 °С. На рис. 16 и 17 приведены ТГ-, ДТГ- и ДСК-кривые термического разложения исследуемых материалов.

Во-первых, введение МУНТ в бакелитовый лак существенно уменьшает остаточную массу после термического разложения. Особенно заметно это происходит для МУНТ, окисленных в парах перекиси водорода при 180 °С. Если для чистого бакелита остаточная масса равна 36,7%, то при введении всего 1 мас.% МУНТ, модифицированных при 180 °С, бакелита остается только 9,8%. Во-вторых, энтальпия процесса термического разложения композита, наполненного МУНТ, окисленных при 180 °С, значительно превосходит как энтальпию бакелита, так и энтальпию остальных нанокомпозитов. По-видимому, это является подтверждением активного влияния функциональных групп, полученных в результате окисления при данной температуре на поверхности МУНТ, на характер разложения нанокомпозита. В то же время, окисление при 140°С практически никак не повлияло на тепловое поведение нанокомпозита, наполненного немодифицированными МУНТ.



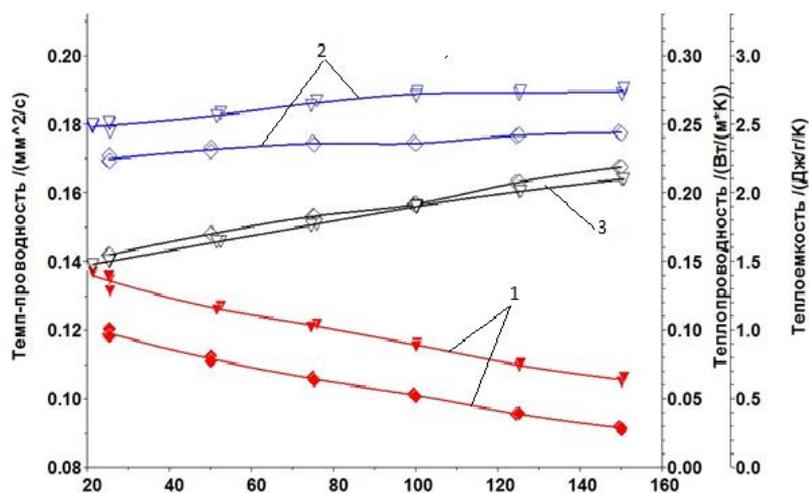
1 – БЛ; 2 – БЛ+исходные МУНТ;
3 – БЛ+МУНТ (H₂O₂ 12 ч. при 140 °С);
4 – БЛ+МУНТ (H₂O₂ 12 ч. при 180 °С).
Рисунок 16 – ТГ(сплошная)- и ДТГ
(пунктирная)-кривые разложения ПКМ



1 – БЛ; 2 – БЛ+исходные МУНТ;
3 – БЛ+МУНТ (H₂O₂ 12 ч. при 140 °С);
4 – БЛ+МУНТ (H₂O₂ 12 ч. при 180 °С)
Рисунок 17 –ДСК-кривые разложения ПКМ

Теплофизические свойства композитов на основе бакелитового лака, наполненного модифицированными МУНТ

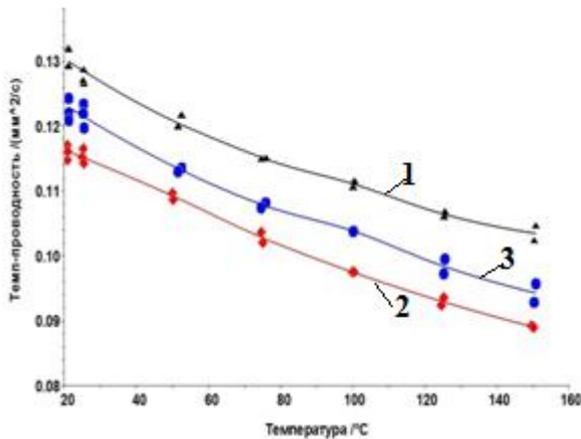
Исследовалось влияние температуры процесса окисления углеродных нанотрубок в парах перекиси водорода, на теплофизические свойства полимерных композитов на основе бакелитового лака, наполненного углеродными нанотрубками. На рисунке 18 представлены температурные зависимости теплофизических свойств образца бакелитового лака и ПКМ на его основе, наполненного немодифицированными МУНТ.



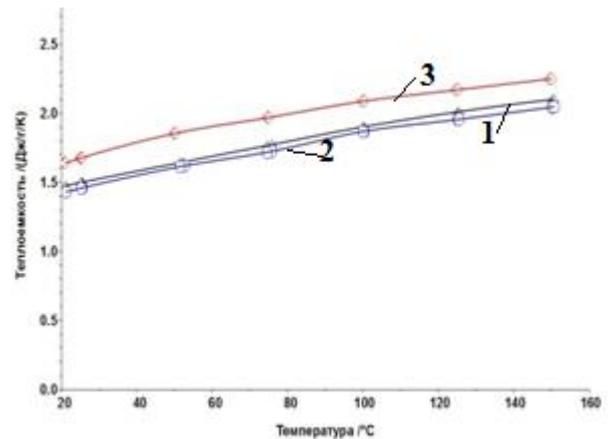
1 – коэффициент температуропроводности (♦ - БЛ, ▼ - БЛ+МУНТ(исх.));
2 - коэффициент теплопроводности (◇ - БЛ, ▽БЛ+МУНТ(исх.));
3 - удельная теплоемкость (◇ - БЛ, ▽ - БЛ+МУНТ(исх.))
Рисунок 18 – Температурные зависимости теплофизических свойств исследуемых ПКМ

Удельные теплоемкости материалов совпадают во всем температурном диапазоне. Коэффициенты температуропроводности и теплопроводности наполненного композита на 12 ÷ 15% выше, чем у чистого бакелита. Таким образом, введение в бакелитовый лак 1 мас.% МУНТ приводит к повышению теплопроводности.

На рисунках 19 – 20 представлены температурные зависимости теплофизических свойств полимерных композитов, наполненных модифицированными МУНТ. Коэффициенты температуропроводности и особенно удельные теплоемкости данных материалов значительно отличаются друг от друга.



1- БЛ+МУНТ (исходные); 2 - БЛ+МУНТ (окисление при 140 °С 12 ч.);
3 - БЛ+МУНТ (окисление при 180 °С 12ч.)
Рисунок 19 – Температурные зависимости коэффициента температуропроводности ПКМ



1- БЛ+УНТ (исходные); 2 - БЛ+УНТ (окисление при 140 °С 12 ч.);
3 - БЛ+УНТ (окисление при 180 °С 12 ч.)
Рисунок 20 – Температурные зависимости удельной теплоемкости ПКМ

Это свидетельствует о том, что температура окисления оказывает существенное влияние на эти характеристики.

Удельная теплоемкость является характеристикой молекулярной подвижности полимера в ПКМ. Введение наполнителя, как правило, ограничивает молекулярную подвижность полимера. Однако в данном случае введение МУНТ, окисленных при более низкой температуре 140 °С, существенно повысило удельную теплоемкость, а значит и молекулярную подвижность БЛ в отличие от МУНТ, окисленных при 180°С. При этом коэффициент температуропроводности ПКМ с МУНТ, окисленных при 140 °С, значительно ниже, чем у всех остальных образцов, что также согласуется с влиянием повышения молекулярной подвижности на теплоперенос. Коэффициент теплопроводности у всех материалов получается практически одинаковым (отклонение составляет не более 10%).

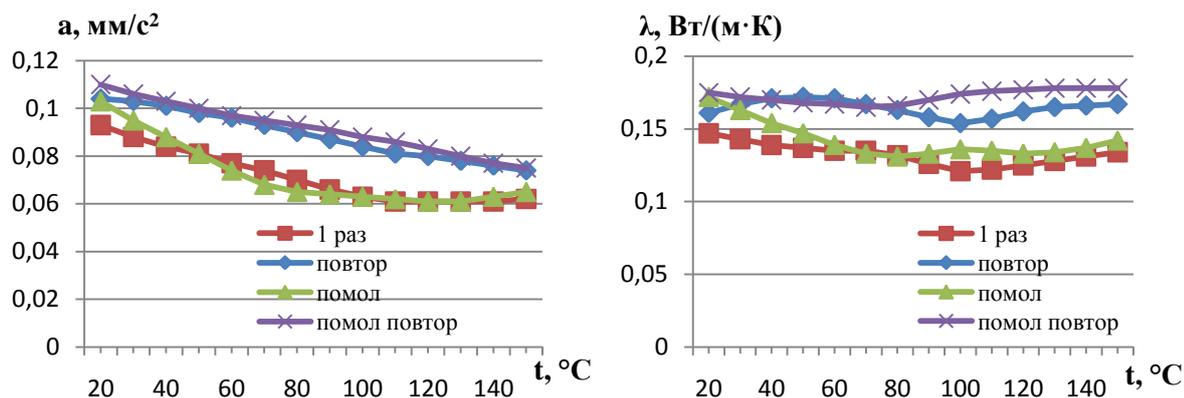
Предварительная функционализация углеродных нанотрубок кислородсодержащими группами влияет на теплофизические свойства композитов неоднозначно. Как уже отмечалось, степень функционализации образцов МУНТ, обработанных при 140 °С и при 180 °С, приблизительно одинакова и достаточно мала (3,3 ммоль/г). Из-за невысокой степени функционализации сильное взаимодействие МУНТ с молекулами полимерной матрицы невозможно, поэтому во всех исследованных случаях не удастся достичь равномерного распределения. Однако диспергирование МУНТ не всегда является необходимым условием проявления наилучших эффектов с позиции влияния на свойства композитов. В данном случае, структурирование полимерной матрицы наряду с образованием в ней сетки из агломератов немодифицированных МУНТ приводит к повышению коэффициента температуропроводности.

При модифицировании МУНТ и возрастании степени функционализации МУНТ происходит усиление их взаимодействия с полимером, но при этом снижается взаимодействие МУНТ друг с другом, поэтому части перколяционного контура оказываются изолированы друг от друга прослойками из нетеплопроводящего полимера. Следовательно, для получения ПКМ с повышенной теплопроводностью необходимо выбирать исходные углеродные нанотрубки.

Теплофизические характеристики композитов на основе бакелитового лака, наполненного оксидами металлов и SiC

Бакелитовый лак.

На рисунке 21 показаны температурные зависимости теплофизических свойств бакелитового лака при первом и втором нагревах.



а) – коэффициент температуропроводности б) – коэффициент теплопроводности
Рисунок 21 – Температурные зависимости теплофизических характеристик бакелитового лака ЛБС

Анализ результатов показал, что двойное перемалывание гранул ПКМ не влияет на теплофизические свойства. Более существенное влияние имеет повторный нагрев образцов. Этот эффект, по-видимому, связан с недостаточным отверждением бакелитового лака при стандартной технологии его изготовления, что также подтверждается исследованием теплового поведения материалов. Необходимо поднимать температуру полимеризации и дольше выдерживать образцы при данной температуре.

ПКМ на основе бакелитового лака с оксидами разных металлов

На рисунке 22 представлены температурные зависимости коэффициента теплопроводности полимерных композитов, наполненных оксидами цинка, кобальта и железа после повторных нагревов (в доотвержденном состоянии).

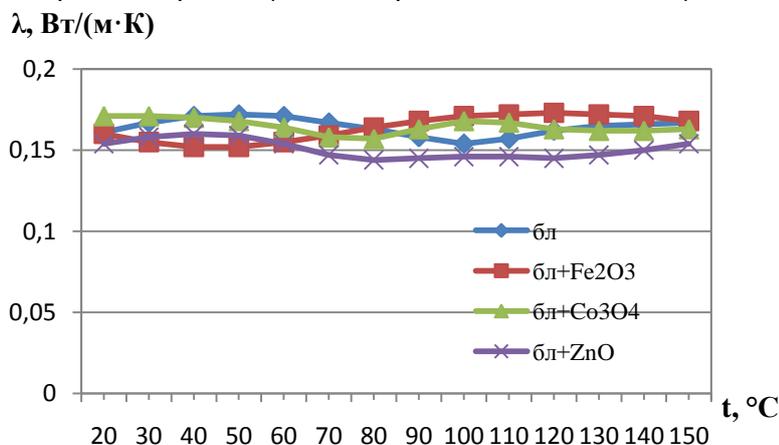


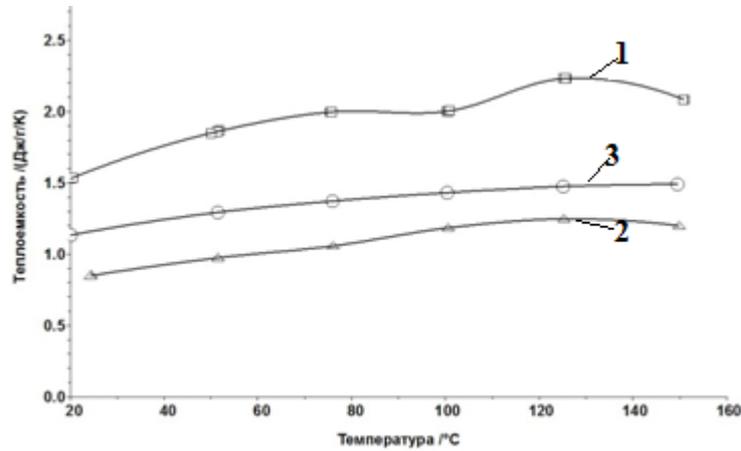
Рисунок 22 – Температурные зависимости коэффициента теплопроводности бакелитового лака и ПКМ на его основе

Результаты исследования показали, что ни один из данных оксидов не повышает теплопроводность композиционного материала при концентрации в 1 мас.%. Разница между значениями коэффициента теплопроводности не превышает погрешности измерений.

ПКМ на основе бакелитового лака, наполненного карбидом кремния

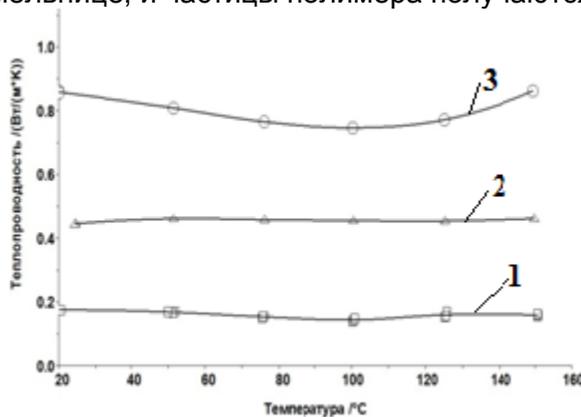
На рисунке 23 – 25 представлены температурные зависимости теплофизических свойств бакелитового лака и ПКМ на его основе, наполненного 50 мас.% SiC, изготовленных разными способами. Анализ полученных результатов однозначно показывает, что смешение сухих предварительно полимеризованных гранул бакелитового лака с карбидом кремния в большей степени понижает удельную теплоемкость композита, чем введение наполнителя в жидкий бакелитовый лак с последующей термообработкой. Удельная теплоемкость C – величина скалярная и в

случае механических смесей – величина аддитивная. Если нет никакого химического взаимодействия между компонентами смеси, то $C = C_{SiC} \cdot \varphi_{SiC} + C_{БЛ} \cdot (1 - \varphi_{SiC})$, где C_{SiC} и $C_{БЛ}$ – удельные теплоемкости карбида кремния и бакелитового лака, φ_{SiC} – концентрация наполнителя. Именно такое значение удельной теплоемкости получено для образца ПКМ, при введении наполнителя в жидкий бакелитовый лак. Это говорит об отсутствии химического взаимодействия между наполнителем и матрицей.

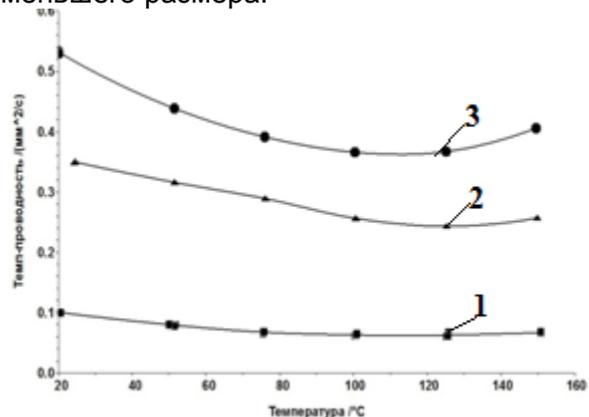


□ – ЛБС; Δ – ЛБС+50 мас.% SiC (сухой); ○ – ЛБС+50 мас.% SiC (раствор)
Рисунок 23 – Температурные зависимости удельной теплоемкости ПКМ

Однако, если механоактивация положительно повлияла на удельную теплоемкость, то влияние на тепло- и температуропроводность оказалось не таким значительным. По сравнению с введением карбида кремния в жидкий бакелитовый лак с последующей полимеризацией образцы, полученные сухим смешением в мельнице, показали в два раза меньшую теплопроводность (рисунок 24). Отчасти это связано с низкой удельной теплоемкостью, но и коэффициент температуропроводности также ниже (рисунок 25). Кроме того, при одинаковой концентрации распределение наполнителя в образце более равномерно при совместном помоле в шаровой мельнице, и частицы полимера получают меньшего размера.



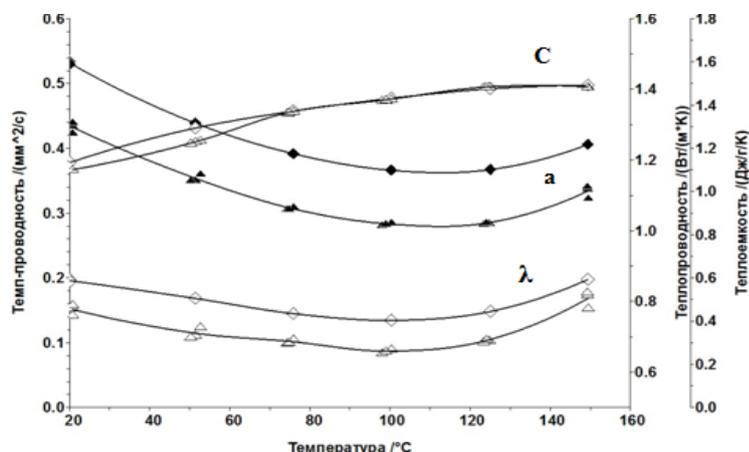
1 – ЛБС; 2 – ЛБС+50 мас.% SiC (сухой);
3 – ЛБС+50 мас.% SiC (раствор)
Рисунок 24 – Температурные зависимости коэффициента теплопроводности ПКМ



1 – ЛБС; 2 – ЛБС+50 мас.% SiC (сухой); 3 – ЛБС+50 мас.% SiC (раствор)
Рисунок 25 – Температурные зависимости коэффициента температуропроводности ПКМ

При введении карбида кремния в жидкую фазу бакелитового лака и простым перемешивании распределение наполнителя получается неравномерным, образуются агломераты, которые образуют перколяционные цепочки для тепло- и температуропроводности. Поэтому теплоперенос осуществляется главным образом по наполнителю. В итоге тепло- и температуропроводность оказываются выше, чем при совместном помоле компонентов.

О неравномерности распределения наполнителя при большой концентрации при простом механическом смешении с жидким бакелитовым лаком свидетельствует и тот факт, что теплопроводности двух образцов, вырезанных из разных мест одного и того же материала с 50 мас.% карбида кремния, оказались отличающимися почти в два раза при том, что их удельные теплоемкости одинаковы (рисунок 26).



▲, △ – образец № 1; ◆, ◇ - образец № 2

Рисунок 26 – Температурные зависимости теплофизических характеристик образцов ЛБС+50 мас.% SiC (раствор): С – удельная теплоемкость, а – коэффициент температуропроводности, λ – коэффициент теплопроводности.

Таким образом, с точки зрения повышения теплопроводности полимерных композитов гомогенное распределение высокотеплопроводного наполнителя не всегда полезно. И химическая прививка макромолекул полимера на поверхность наполнителя не всегда дает положительный результат. С другой стороны, методом механического смешения наполнителя с жидким полимером трудно добиться повторяемости структуры, а значит и управление свойствами материала становится затруднительным.

Заключение

В результате исследования влияния дисперсных наполнителей (оксиды металлов, карбид кремния SiC, модифицированных многостенных углеродных нанотрубок) на тепловое поведение и теплофизические свойства полимерных композитных материалов установлено, что теплопроводность полимеров может быть увеличена за счет включения высокотеплопроводных наполнителей (SiC в концентрации 50 масс.% повышает коэффициент теплопроводности бакелитового лака до 4 раз). Малые концентрации оксидов металлов не изменяют теплофизические характеристики ПКМ на основе бакелитового лака. Введение исходных МУНТ приводит к повышению коэффициента теплопроводности, но модификация углеродных нанотрубок в парах перекиси водорода и лимонной кислоте нивелирует этот эффект. Присутствие функциональных групп на поверхности наполнителей улучшает их диспергирование, но вместе с тем функционализация поверхности приводит к увеличению рассеяния фононов, что неблагоприятно сказывается на теплофизических свойствах. Однако введение модифицированных при определенных условиях МУНТ может оказывать положительное влияние на термостойкость полимера. Введение наполнителей приводит к снижению остаточной массы при термодеструкции полимерных композитов на основе бакелитового лака (коксовый остаток разложения чистого бакелита составляет 30-35%, тогда как введение наполнителя может снизить остаточную массу полимера в составе композита до 4%).

При оценке влияния тех или иных наполнителей на свойства полимерных композитов необходимо учитывать особенности технологии их изготовления. Показано, что сухое смешение наполнителя и заполимеризованных гранул бакелитового лака приводит к снижению теплопроводности композита, повышению удельной теплоемкости, быстрому разложению композита практически без коксового остатка. Эти эффекты связаны со структурными преобразованиями в полимерном

композите (уменьшение размеров глобул полимера, разрушение перколяционных цепочек наполнителя за счет его более равномерного диспергирования) и активацией взаимодействия полимерной матрицы с наполнителем (что подтверждается увеличением энтальпии разложения).

ЛИТЕРАТУРА

1. Одностадийный синтез полиметаллических наночастиц в воздушной среде / В. И. Романовский, А. А. Хорт, К. Б. Подболотов [и др.] // Известия высших учебных заведений. Серия «Химия и химическая технология». – 2018. – Т. 61, № 9–10. – С. 42–47.
2. Модификация углеродных нанотрубок парами перекиси водорода в псевдооживленном слое: химические и структурные изменения А. Н. Циценко, О. С. Рабинович, А. В. Мазаник // Тепло- и массоперенос – 2019. Минск : ИТМО имени А. В. Лыкова НАН Беларуси, 2020. – С. 146-153.
3. Гордиенко, В. П. Влияние совместного диспергирования полиэтиленов и карбидов на структуру и физико-механические свойства композиционных материалов / В. П. Гордиенко, О. Н. Мустяца, Г. Н. Ковалева // Пластические массы. – 2015. – №5–6. – С.3–6.
4. Об образовании макрорадикалов при механической деструкции застеклованных полимеров / П. Ю. Бутягин, А. А. Берлин, А. Э. Калмансон [и др.] // Высокомолекулярные соединения. – 1959. – №6. – С.865–868.
5. Дьячкова Т. П. Методы функционализации и модифицирования углеродных нанотрубок / Т. П. Дьячкова, А. Г. Ткачев. – М. : Издательский дом «Спектр», 2013. – 152 с.
6. Горский С.Ю. Разработка процесса функционализации углеродных нанотрубок в парах азотной кислоты и перекиси водорода: автореф. дис...канд. техн. наук. Тамбов, ТГТУ, 2014. - 182 с.
7. Окисление многослойных углеродных нанотрубок в парах перекиси водорода: закономерности и эффекты / Т. П. Дьячкова, Ю. А. Хан, Н. В. Орлова, С. В. Кондрашов // Вестник ТГТУ. 2016. Том 22. № 2. С. 323 – 333.

Глава 32 НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ ПОСТРОЕНИЯ КОНТИНУАЛЬНОЙ ТЕОРИИ И РАСЧЕТА ДЕФОРМАЦИЙ ГРАФЕНА

Саркисян С.О.

*Ширакский государственный университет, г.Гюмри, Республика Армения,
s_sargsyan@yahoo.com*

Введение. В связи с развитием нанотехнологий, актуальной стала проблема построения адекватных континуальных моделей для изучения деформаций наноматериалов, в частности, углеродной нанотрубки и графена [1].

В работах [2,3] обосновывается тот факт, что между атомами графена или однослойной нанотрубки действуют силы нецентрального характера, а также, независимые от сил, моменты; более того, устанавливается подход - при изучении деформаций указанных наноматериалов, как континуальную модель применение трехмерной моментной теории упругости с независимыми полями перемещений и вращений. Понятно, что если при изучении графена или однослойной нанотрубки необходимо применение моментной теории упругости, то естественно будет (т.к. указанные наноматериалы представляют собой фактически двумерные материалы), чтобы эти континуальные модели представляли собой модели тонких пластин и оболочек, построенные на основе моментной теории упругости с независимыми полями перемещений и вращений.

Следует особое внимание обратить на работу [4], в которой на основе экспериментальных и теоретических исследований устанавливается, что в процессе деформаций кристаллов (указанные наноматериалы являются именно кристаллическими материалами), основополагающую роль играют сдвиги и повороты, поэтому, соответствующие им континуальные модели должны подчиняться деформационной концепции «сдвиг плюс поворот».

Для построения континуальной модели деформаций графена, в работах [5-8] осуществлена следующая идея исследований:

1) Построена атомная (дискретная) модель линейной атомной цепочки, когда между атомами действуют силы нецентрального характера и, одновременно, моменты; предельным переходом от такой дискретной модели осуществлен переход к континуальной-стержневой модели, 2) применяя построенную континуальную-стержневую модель как модель силового-моментного взаимодействия между двумя ближайшими атомами графена, построена дискретно-континуальная модель (как стержневая система) деформаций графена, 3) предельным переходом из дискретно-континуальной (стержневой системы) модели графена осуществлен переход к континуальной модели деформаций графена, которая фактически распадается на две модели: а) континуальная модель деформаций графена в своей плоскости, б) континуальная модель изгибной деформации от своей плоскости. В свою очередь, построенные обе континуальные модели деформаций графена вполне идентичны (соответственно) [9] с моделью плоского напряженного состояния тонкой пластинки и изгибной деформации тонкой пластинки, построенные на основе трехмерной моментной теории упругости с независимыми полями перемещений и вращений, при помощи асимптотического метода интегрирования граничной задачи этой теории в тонкой области пластинки (легко заметить, что обе указанные моментные модели тонкой пластинки, как частные случаи модели деформаций тонкой оболочки [10], подчиняются деформационной концепции «сдвиг плюс поворот»). 4) При помощи сравнения обеих моделей деформаций графена с соответствующими, так называемые, моментно-мембранными моделями упругой тонкой пластинки, определяются все шесть упругие постоянные моментной теории упругости через физические параметры атомной структуры графена.

В итоге, модели плоского напряженного состояния и изгиба упругих тонких пластин [8,9], с известными упругими постоянными, будут представлять как

континуальные модели деформаций графена в своей плоскости и изгибной деформации от своей плоскости.

В данной работе осуществляются вариационный вывод моментно-мембранной теории упругих тонких оболочек и, для случая пластинки (плоское напряженное состояние и изгиб), как модели деформаций графена в своей плоскости и изгиба от своей плоскости, излагаются соответствующие разрешающие уравнения и граничные условия, далее, обсуждаются подходы изучения этих граничных задач.

1. Гипотезы, перемещения и повороты, деформации и изгибы-кручения, напряжения и моментные напряжения. Основные уравнения и соотношения моментно-мембранной теории упругих тонких оболочек.

Оболочку постоянной толщины $2h$ отнесем к триортогональной криволинейной системе координат α_1, α_2, z , координатные линии α_1, α_2 которые представляют собой линии главных кривизн срединной поверхности оболочки ($z=0$), а прямолинейная ось z направлена по нормали к срединной поверхности. Оболочка занимает объем $V = S \times [-h, h]$, где S - область срединной поверхности оболочки, Γ - контур этой области.

Принимаемые гипотезы по содержанию можем рассматривать как кинематические и статические.

Согласно с принятой кинематической моделью, компоненты вектора перемещения \vec{V} и вектора независимого поворота $\vec{\omega}$ не меняются по толщине оболочки:

$$V_i = u_i(\alpha_1, \alpha_2), V_3 = w(\alpha_1, \alpha_2), \omega_k = \Omega_k(\alpha_1, \alpha_2), i = 1, 2; k = 1, 2, 3. \quad (1)$$

Согласно статическим гипотезам, в физических соотношениях моментной теории упругости с независимыми полями перемещений и вращений: σ_{33} - пренебрегается относительно σ_{ii} ; σ_{3i} - относительно σ_{i3} ; μ_{33} - относительно μ_{ii} ; μ_{3i} - относительно μ_{i3} , $i = 1, 2$.

Оболочку будем считать тонкой.

На основе принятых гипотез, из основных уравнений моментной теории упругости с независимыми полями перемещений и вращений [11], для компонентов тензоров деформаций, изгибов-кручений, напряжений и моментных напряжений получим:

Для деформаций и изгибов кручений

$$\begin{aligned} \gamma_{ii} &= \Gamma_{ii}(\alpha_1, \alpha_2), \quad \gamma_{ij} = \Gamma_{ij}(\alpha_1, \alpha_2), \quad \gamma_{i3} = \Gamma_{i3}(\alpha_1, \alpha_2), \\ \gamma_{3i} &= \Gamma_{3i}(\alpha_1, \alpha_2), \quad \gamma_{33} = 0, \quad \chi_{ii} = k_{ii}(\alpha_1, \alpha_2), \end{aligned} \quad (2)$$

$$\chi_{ij} = k_{ij}(\alpha_1, \alpha_2), \quad \chi_{i3} = k_{i3}(\alpha_1, \alpha_2), \quad \chi_{3i} = 0, \quad \chi_{33} = 0, \quad (i \neq j = 1, 2),$$

где

$$\Gamma_{ii} = \frac{1}{A_i} \frac{\partial u_i}{\partial \alpha_i} + \frac{1}{A_i A_j} \frac{\partial A_i}{\partial \alpha_j} u_j + \frac{w}{R_i}, \quad \Gamma_{i3} = \frac{1}{A_i} \frac{\partial w}{\partial \alpha_i} - \frac{u_i}{R_i} + (-1)^j \Omega_j,$$

$$\Gamma_{ij} = \frac{1}{A_i} \frac{\partial u_j}{\partial \alpha_i} - \frac{1}{A_i A_j} \frac{\partial A_i}{\partial \alpha_j} u_i + (-1)^i \Omega_3, \quad \Gamma_{3i} = (-1)^i \Omega_j,$$

$$k_{ii} = \frac{1}{A_i} \frac{\partial \Omega_i}{\partial \alpha_i} + \frac{1}{A_i A_j} \frac{\partial A_i}{\partial \alpha_j} \Omega_j + \frac{\Omega_3}{R_i}, \quad k_{ij} = \frac{1}{A_i} \frac{\partial \Omega_j}{\partial \alpha_i} - \frac{1}{A_i A_j} \frac{\partial A_i}{\partial \alpha_j} \Omega_i, \quad (3)$$

$$k_{i3} = \frac{1}{A_i} \frac{\partial \Omega_3}{\partial \alpha_i} - \frac{\Omega_i}{R_i} \quad (i \neq j = 1, 2),$$

$A_i, R_i (i=1,2)$ - коэффициенты первой квадратичной формы и главные радиусы кривизны срединной поверхности оболочки;

Для напряжений и моментных напряжений

$$\begin{aligned} \sigma_{ii} &= \frac{E}{1-\nu^2} (\Gamma_{ii} + \nu \Gamma_{jj}), \quad \sigma_{ij} = (\mu + \alpha) \Gamma_{ij} + (\mu - \alpha) \Gamma_{ji}, \\ \sigma_{i3} &= G^* \Gamma_{i3}, \quad \mu_{i3} = B k_{i3}, \quad G^* = \frac{4\mu\alpha}{\mu + \alpha}, \quad B = \frac{4\gamma\varepsilon}{\gamma + \varepsilon}, \\ \mu_{ii} &= \frac{2\gamma}{\beta + 2\gamma} [2(\beta + \gamma)k_{ii} + \beta k_{jj}], \quad \mu_{ij} = (\gamma + \varepsilon)k_{ii} + (\gamma - \varepsilon)k_{jj}, \quad i \neq j = 1, 2, \end{aligned} \quad (4)$$

где $E, \nu, \left(\mu = \frac{E}{2(1+\nu)} \right), \alpha, \beta, \gamma, \varepsilon$ - упругие постоянные моментной теории упругости.

Т.к. напряжения и моментные напряжения (4) не зависят от координаты z , для усредненных усилий и моментов будем иметь

$$\begin{aligned} T_{ii} &= \int_{-h}^h \sigma_{ii} dz = 2\sigma_{ii} h, \quad S_{ij} = \int_{-h}^h \sigma_{ij} dz = 2\sigma_{ij} h, \quad N_{i3} = \int_{-h}^h \sigma_{i3} dz = 2\sigma_{i3} h, \\ L_{ii} &= \int_{-h}^h \mu_{ii} dz = 2\mu_{ii} h, \quad L_{ij} = \int_{-h}^h \mu_{ij} dz = 2\mu_{ij} h, \quad L_{i3} = \int_{-h}^h \mu_{i3} dz = 2\mu_{i3} h. \end{aligned} \quad (5)$$

Если рассматривать общий вариационный функционал типа Ху-Вашицу моментной теории упругости с независимыми полями перемещений и вращений [11], используя выражения для перемещений и поворотов (1), компонентов тензоров деформаций и изгибов-кручений (2), напряжений и моментных напряжений (4), на место трехмерного функционала, перейдем к выражению двумерного функционала моментно-мембранной теории упругих тонких оболочек:

$$\begin{aligned} I_0 &= \iint_{(S)} \left\langle \mathcal{E}_0 - \left\{ T_{11} \left[\Gamma_{11} - \left(\frac{1}{A_1} \frac{\partial u_1}{\partial \alpha_1} + \frac{1}{A_1 A_2} \frac{\partial A_1}{\partial \alpha_2} u_2 + \frac{w}{R_1} \right) \right] + \right. \right. \\ &+ T_{22} \left[\Gamma_{22} - \left(\frac{1}{A_2} \frac{\partial u_2}{\partial \alpha_2} + \frac{1}{A_1 A_2} \frac{\partial A_2}{\partial \alpha_1} u_1 + \frac{w}{R_2} \right) \right] + S_{12} \left[\Gamma_{12} - \left(\frac{1}{A_1} \frac{\partial u_2}{\partial \alpha_1} - \frac{1}{A_1 A_2} \frac{\partial A_1}{\partial \alpha_2} u_1 - \Omega_3 \right) \right] + \\ &+ S_{21} \left[\Gamma_{21} - \left(\frac{1}{A_2} \frac{\partial u_1}{\partial \alpha_2} - \frac{1}{A_1 A_2} \frac{\partial A_2}{\partial \alpha_1} u_2 + \Omega_3 \right) \right] + N_{13} \left[\Gamma_{13} - \left(\frac{1}{A_1} \frac{\partial w}{\partial \alpha_1} - \frac{u_1}{R_1} + \Omega_2 \right) \right] + \\ &+ N_{23} \left[\Gamma_{23} - \left(\frac{1}{A_2} \frac{\partial w}{\partial \alpha_2} - \frac{u_2}{R_2} - \Omega_1 \right) \right] + L_{11} \left[k_{11} - \left(\frac{1}{A_1} \frac{\partial \Omega_1}{\partial \alpha_1} + \frac{1}{A_1 A_2} \frac{\partial A_1}{\partial \alpha_2} \Omega_2 + \frac{\Omega_3}{R_1} \right) \right] + \\ &+ L_{22} \left[k_{22} - \left(\frac{1}{A_2} \frac{\partial \Omega_2}{\partial \alpha_2} + \frac{1}{A_1 A_2} \frac{\partial A_2}{\partial \alpha_1} \Omega_1 + \frac{\Omega_3}{R_2} \right) \right] + L_{12} \left[k_{12} - \left(\frac{1}{A_1} \frac{\partial \Omega_2}{\partial \alpha_1} - \frac{1}{A_1 A_2} \frac{\partial A_1}{\partial \alpha_2} \Omega_1 \right) \right] + \\ &+ L_{21} \left[k_{21} - \left(\frac{1}{A_2} \frac{\partial \Omega_1}{\partial \alpha_2} - \frac{1}{A_1 A_2} \frac{\partial A_2}{\partial \alpha_1} \Omega_2 \right) \right] + L_{13} \left[k_{13} - \left(\frac{1}{A_1} \frac{\partial \Omega_3}{\partial \alpha_1} - \frac{\Omega_1}{R_1} \right) \right] + \\ &+ L_{23} \left[k_{23} - \left(\frac{1}{A_2} \frac{\partial \Omega_3}{\partial \alpha_2} - \frac{\Omega_2}{R_2} \right) \right] \left. \right\rangle A_1 A_2 d\alpha_1 d\alpha_2 - \end{aligned} \quad (6)$$

$$\begin{aligned}
 & - \iint_{(S)} \left\{ (p_1^+ - p_1^-)u_1 + (p_2^+ - p_2^-)u_2 + (p_3^+ - p_3^-)w + \left[(m_1^+ - m_1^-) - h(p_2^+ + p_2^-) \right] \Omega_1 + \right. \\
 & \left. \left[(m_2^+ - m_2^-) + h(p_1^+ + p_1^-) \right] \Omega_2 + (m_3^+ - m_3^-) \Omega_3 \right\} A_1 A_2 d\alpha_1 d\alpha_2 - \\
 & - \left[\int_{\Gamma_2^*} (\bar{T}_{11}u_1 + \bar{S}_{12}u_2 + \bar{N}_{13}w + \bar{L}_{11}\Omega_1 + \bar{L}_{12}\Omega_2 + \bar{L}_{13}\Omega_3) A_2 d\alpha_2 - \right. \\
 & \left. - \int_{\Gamma_1^*} (\bar{S}_{21}u_1 + \bar{T}_{22}u_2 + \bar{N}_{23}w + \bar{L}_{21}\Omega_1 + \bar{L}_{22}\Omega_2 + \bar{L}_{23}\Omega_3) A_1 d\alpha_1 \right] - \\
 & - \left\{ \int_{\Gamma_2^*} \left[T_{11}(u_1 - \bar{u}_1) + S_{12}(u_2 - \bar{u}_2) + N_{13}(w - \bar{w}) + L_{11}(\Omega_1 - \bar{\Omega}_1) + \right. \right. \\
 & \left. \left. + L_{12}(\Omega_2 - \bar{\Omega}_2) + L_{13}(\Omega_3 - \bar{\Omega}_3) \right] A_2 d\alpha_2 - \int_{\Gamma_1^*} \left[S_{21}(u_1 - \bar{u}_1) + T_{22}(u_2 - \bar{u}_2) + \right. \right. \\
 & \left. \left. + N_{23}(w - \bar{w}) + L_{21}(\Omega_1 - \bar{\Omega}_1) + L_{22}(\Omega_2 - \bar{\Omega}_2) + L_{23}(\Omega_3 - \bar{\Omega}_3) \right] A_1 d\alpha_1 \right\},
 \end{aligned}$$

где \mathcal{E}_0 - поверхностная плотность потенциальной энергии деформации

$$\begin{aligned}
 \mathcal{E}_0 = & \frac{1}{2} \left[\frac{2Eh}{1-\nu^2} (\Gamma_{11}^2 + \Gamma_{22}^2 + 2\nu\Gamma_{11}\Gamma_{22}) + 2h(\mu + \alpha)(\Gamma_{12}^2 + \Gamma_{21}^2) + 4h(\mu - \alpha)\Gamma_{12}\Gamma_{21} + \right. \\
 & + 2G^*h(\Gamma_{13}^2 + \Gamma_{23}^2) + 2h \frac{4\gamma(\beta + \gamma)}{\beta + 2\gamma} (k_{11}^2 + k_{22}^2) + 2h \frac{4\gamma\beta}{\beta + 2\gamma} k_{11}k_{22} + \\
 & \left. + 2h(\gamma + \varepsilon)(k_{12}^2 + k_{21}^2) + 4h(\gamma - \varepsilon)k_{12}k_{21} + 2Bh(k_{13}^2 + k_{23}^2) \right].
 \end{aligned} \tag{7}$$

Функционал (6) естественно называть полным вариационным функционалом типа Ху-Вашицу для моментно-мембранной теории упругих тонких оболочек, на его основе можем получить вариационное уравнение ($\delta I_0 = 0$), из которого следуют основные уравнения и граничные условия моментно-мембранной теории упругих тонких оболочек:

Уравнения равновесия

$$\begin{aligned}
 & \frac{1}{A_i A_j} \frac{\partial(A_j T_{ii})}{\partial \alpha_i} + \frac{1}{A_i A_j} \frac{\partial(A_i S_{ji})}{\partial \alpha_j} + \frac{1}{A_i A_j} \frac{\partial A_i}{\partial \alpha_j} S_{ij} - \frac{1}{A_i A_j} \frac{\partial A_j}{\partial \alpha_i} T_{jj} - \frac{N_{i3}}{R_i} = -(p_i^+ - p_i^-), \\
 & \frac{T_{11}}{R_1} + \frac{T_{22}}{R_2} - \frac{1}{A_1 A_2} \frac{\partial(A_2 N_{13})}{\partial \alpha_1} - \frac{1}{A_1 A_2} \frac{\partial(A_1 N_{23})}{\partial \alpha_2} = (p_3^+ - p_3^-), \\
 & \frac{1}{A_i A_j} \frac{\partial(A_j L_{ii})}{\partial \alpha_i} + \frac{1}{A_i A_j} \frac{\partial(A_i L_{jj})}{\partial \alpha_j} + \frac{1}{A_i A_j} \frac{\partial A_i}{\partial \alpha_j} L_{ij} - \frac{1}{A_i A_j} \frac{\partial A_j}{\partial \alpha_i} L_{jj} + \\
 & + \frac{L_{i3}}{R_i} + (-1)^j N_{j3} = -(m_i^+ - m_i^-) + (-1)^j h(p_j^+ + p_j^-), \quad i \neq j = 1, 2, \\
 & \frac{L_{11}}{R_1} + \frac{L_{22}}{R_2} - \frac{1}{A_1 A_2} \frac{\partial(A_2 L_{13})}{\partial \alpha_1} - \frac{1}{A_1 A_2} \frac{\partial(A_1 L_{23})}{\partial \alpha_2} - (S_{12} - S_{21}) = (m_3^+ - m_3^-);
 \end{aligned} \tag{8}$$

Соотношения упругости

$$T_{ii} = \frac{2Eh}{1-\nu^2} (\Gamma_{ii} + \mathcal{V}\Gamma_{jj}), \quad S_{ij} = 2h [(\mu + \alpha)\Gamma_{ij} + (\mu - \alpha)\Gamma_{ji}],$$

$$N_{i3} = 2G^*h\Gamma_{i3}, \quad L_{ii} = 2h \frac{2\gamma}{\beta + 2\gamma} [2(\beta + \gamma)k_{ii} + \beta k_{jj}], \quad (9)$$

$$L_{ij} = 2h [(\gamma + \varepsilon)k_{ij} + (\gamma - \varepsilon)k_{ji}], \quad L_{i3} = 2Bhk_{i3}, \quad i \neq j = 1, 2,$$

Геометрические соотношения

$$\Gamma_{ii} = \frac{1}{A_i} \frac{\partial u_i}{\partial \alpha_i} + \frac{1}{A_i A_j} \frac{\partial A_i}{\partial \alpha_j} u_j + \frac{w}{R_i}, \quad \Gamma_{ij} = \frac{1}{A_i} \frac{\partial u_j}{\partial \alpha_i} - \frac{1}{A_i A_j} \frac{\partial A_i}{\partial \alpha_j} u_i + (-1)^i \Omega_3,$$

$$\Gamma_{i3} = \frac{1}{A_i} \frac{\partial w}{\partial \alpha_i} - \frac{u_i}{R_i} + (-1)^j \Omega_j, \quad k_{ii} = \frac{1}{A_i} \frac{\partial \Omega_i}{\partial \alpha_i} + \frac{1}{A_i A_j} \frac{\partial A_i}{\partial \alpha_j} \Omega_j + \frac{\Omega_3}{R_i}, \quad (10)$$

$$k_{ij} = \frac{1}{A_i} \frac{\partial \Omega_j}{\partial \alpha_i} - \frac{1}{A_i A_j} \frac{\partial A_i}{\partial \alpha_j} \Omega_i, \quad k_{i3} = \frac{1}{A_i} \frac{\partial \Omega_3}{\partial \alpha_i} - \frac{\Omega_i}{R_i}, \quad i \neq j = 1, 2;$$

Граничные условия

например, для края срединной поверхности оболочки совпадающего с координатной линией α_2 :

$$T_{11} = \bar{T}_{11}, \quad S_{12} = \bar{S}_{12}, \quad N_{13} = \bar{N}_{13}, \quad L_{11} = \bar{L}_{11}, \quad L_{12} = \bar{L}_{12}, \quad L_{13} = \bar{L}_{13} \quad \text{на } \Gamma'_2, \quad (11)$$

и

$$u_1 = \bar{u}_1, \quad u_2 = \bar{u}_2, \quad w = \bar{w}, \quad \Omega_1 = \bar{\Omega}_1, \quad \Omega_2 = \bar{\Omega}_2, \quad \Omega_3 = \bar{\Omega}_3 \quad \text{на } \Gamma''_2. \quad (12)$$

Вариационное уравнение $\delta I_0 = 0$ является достаточно полным, но не экстремальным и выражает лишь условие стационарности функционала (6).

Путем присоединения к общему вариационному принципу в качестве предварительных геометрические соотношения (10), соотношения упругости (9) и геометрические граничные условия на частей контура срединной поверхности оболочки Γ''_1 и Γ''_2 (12), приходим к вариационному принципу типа Лагранжа для моментно-мембранной теории упругих тонких оболочек:

$$\delta \Pi_0 = 0, \quad \Pi_0 = U_0 - A_0, \quad U_0 = \iint_{(s)} \mathcal{E}_0 A_1 A_2 d\alpha_1 d\alpha_2. \quad (13)$$

Здесь U_0 - полная потенциальная энергия деформации оболочки, A_0 - работа внешних усилий и моментов приложенных к оболочке, Π_0 - полная энергия системы:

$$A_0 = \iint_{(s)} \left\{ (p_1^+ - p_1^-) u_1 + (p_2^+ - p_2^-) u_2 + (p_3^+ - p_3^-) w + \right.$$

$$+ \left[(m_1^+ - m_1^-) - h(p_2^+ + p_2^-) \right] \Omega_1 + \left[(m_2^+ - m_2^-) + h(p_1^+ + p_1^-) \right] \Omega_2 +$$

$$+ (m_3^+ - m_3^-) \Omega_3 \left. \right\} A_1 A_2 d\alpha_1 d\alpha_2 + \int_{\Gamma'_1} (\bar{S}_{21} u_1 + \bar{T}_{22} u_2 + \bar{N}_{23} w + \bar{L}_{21} \Omega_1 +$$

$$+ \bar{L}_{22} \Omega_2 + \bar{L}_{23} \Omega_3) A_1 d\alpha_1 - \int_{\Gamma'_2} (\bar{T}_{11} u_1 + \bar{S}_{12} u_2 + \bar{N}_{13} w + \bar{L}_{11} \Omega_1 +$$

$$+ \bar{L}_{12} \Omega_2 + \bar{L}_{13} \Omega_3) A_2 d\alpha_2. \quad (14)$$

Имея ввиду, что поверхностная плотность потенциальной энергии деформации \mathcal{E}_0 (7), положительно-определенная квадратичная форма, можно доказать, что вариационный принцип Лагранжа (13), является экстремальным, т.е. в положении равновесия оболочки, полная энергия системы Π_0 принимает минимальное значение. Это говорит о том, что для решения краевых задач (8)-(12) моментно-мембранной

теории упругих тонких оболочек (в частности пластин) обоснованно применение вариационных методов Ритца или Галеркина, а также, для численного решения указанных граничных задач - варианта метода конечных элементов.

2. Основные уравнения и граничные условия моментно-мембранной теории упругих тонких пластин.

Для жесткостного и прочностного расчетов графена по континуальной теории, из общих уравнений и соотношений моментно-мембранной теории упругих тонких оболочек (8)-(12), перейдем к частной теории - теории пластин. В итоге для пластин получим две отдельные теории: 1) модель плоского напряженного состояния моментно-мембранной теории упругих тонких пластин, 2) модель изгиба моментно-мембранной теории упругих тонких пластин. По этим моделям можем отдельно изучить деформацию графена в своей плоскости и изгибной деформации от своей плоскости.

Наша ближайшая цель, изучение этих моделей.

1) Модель плоского напряженного состояния моментно-мембранной теории упругих тонких пластин.

Основные уравнения плоского напряженного состояния моментно-мембранной теории упругих тонких пластин получим из общих уравнений и соотношений теории оболочек (8)-(12). В декартовых координатах (x, y) , эти уравнения выражаются так:

Уравнения равновесия

$$\begin{aligned} \frac{\partial T_{11}}{\partial x} + \frac{\partial S_{21}}{\partial y} = 0, \quad \frac{\partial S_{12}}{\partial x} + \frac{\partial T_{22}}{\partial y} = 0, \\ \frac{\partial L_{13}}{\partial x} + \frac{\partial L_{23}}{\partial y} + (S_{12} - S_{21}) = 0; \end{aligned} \tag{15}$$

Геометрические соотношения

$$\begin{aligned} \Gamma_{11} = \frac{\partial u_1}{\partial x}, \quad \Gamma_{22} = \frac{\partial u_2}{\partial y}, \\ \Gamma_{12} = \frac{\partial u_2}{\partial x} - \Omega_3, \quad \Gamma_{21} = \frac{\partial u_1}{\partial y} + \Omega_3, \\ k_{13} = \frac{\partial \Omega_3}{\partial x}, \quad k_{23} = \frac{\partial \Omega_3}{\partial y}; \end{aligned} \tag{16}$$

Физические соотношения упругости

$$\begin{aligned} T_{11} = \frac{2Eh}{1-\nu^2} (\Gamma_{11} + \nu \Gamma_{22}), \quad T_{22} = \frac{2Eh}{1-\nu^2} (\Gamma_{22} + \nu \Gamma_{11}), \\ S_{12} = 2h [(\mu + \alpha) \Gamma_{12} + (\mu - \alpha) \Gamma_{21}], \quad S_{21} = 2h [(\mu + \alpha) \Gamma_{21} + (\mu - \alpha) \Gamma_{12}] \\ L_{13} = 2Bhk_{13}, \quad L_{23} = 2Bhk_{23}, \end{aligned} \tag{17}$$

либо в обратной форме

$$\begin{aligned} \Gamma_{11} = \frac{1}{2Eh} (T_{11} - \nu T_{22}), \quad \Gamma_{22} = \frac{1}{2Eh} (T_{22} - \nu T_{11}), \\ \Gamma_{12} = \frac{1}{2h} \frac{1}{4\mu\alpha} [(\mu + \alpha) S_{12} - (\mu - \alpha) S_{21}], \\ \Gamma_{21} = \frac{1}{2h} \frac{1}{4\mu\alpha} [(\mu + \alpha) S_{21} - (\mu - \alpha) S_{12}], \\ k_{13} = \frac{1}{2Bh} L_{13}, \quad k_{23} = \frac{1}{2Bh} L_{23}. \end{aligned} \tag{18}$$

Граничные условия, например, вдоль края $y = const$, выражаются так:

а) статические граничные условия

$$T_{11} = \bar{T}_{11}, \quad S_{12} = \bar{S}_{12}, \quad L_{13} = \bar{L}_{13}, \quad (19)$$

б) геометрические граничные условия

$$u_1 = \bar{u}_1, \quad u_2 = \bar{u}_2, \quad \Omega_3 = \bar{\Omega}_3. \quad (20)$$

Могут иметь место, также, смешанные граничные условия.

Отметим, что в литературе [12,13] известна модель плоской деформации пластинки по моментной теории упругости с независимыми полями перемещений и вращений.

Сведем исходные уравнения и соотношения (15)-(17) модели плоского напряженного состояния моментно-мембранной теории упругих тонких пластин к разрешающим уравнениям. Подставляя (16) в (17) и затем в уравнения равновесия (15), получим систему относительно функций $u_1(x, y)$, $u_2(x, y)$, $\Omega_3(x, y)$:

$$\begin{aligned} (\lambda' + 2\mu) \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial u_1}{\partial x} + \frac{\partial u_2}{\partial y} \right) + (\mu + \alpha) \left(\frac{\partial^2 u_1}{\partial y^2} - \frac{\partial^2 u_2}{\partial x \partial y} \right) + 2\alpha \frac{\partial \Omega_3}{\partial y} &= 0, \\ (\lambda' + 2\mu) \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial u_1}{\partial x} + \frac{\partial u_2}{\partial y} \right) + (\mu + \alpha) \left(\frac{\partial^2 u_2}{\partial x^2} - \frac{\partial^2 u_1}{\partial x \partial y} \right) - 2\alpha \frac{\partial \Omega_3}{\partial x} &= 0, \\ B\Delta\Omega_3 - 4\alpha\Omega_3 + 2\alpha \left(\frac{\partial u_2}{\partial x} - \frac{\partial u_1}{\partial y} \right) &= 0, \end{aligned} \quad (21)$$

где

$$\lambda' = \frac{2\lambda\mu}{\lambda + 2\mu} = \frac{E\nu}{1-\nu^2}, \quad \Delta(\cdot) = \frac{\partial^2(\cdot)}{\partial x^2} + \frac{\partial^2(\cdot)}{\partial y^2}. \quad (22)$$

Система уравнений (21) дополняются граничными условиями (20) или (19) - выраженные через u_1, u_2, Ω_3 .

Модель плоского напряженного состояния моментно-мембранной теории упругих тонких пластин может быть сформулирована и в другом виде.

Следуя работам [12,13], введем функции, аналогичные функции Эри в плоской задаче классической теории упругости:

$$\begin{aligned} T_{11} = \frac{\partial \Phi_1}{\partial y}, \quad T_{22} = \frac{\partial \Phi_2}{\partial x}, \quad S_{21} = -\frac{\partial \Phi_1}{\partial x}, \quad S_{12} = -\frac{\partial \Phi_2}{\partial y}, \\ L_{13} = \frac{\partial \psi}{\partial x}, \quad L_{23} = \frac{\partial \psi}{\partial y} \end{aligned} \quad (23)$$

В этом случае первые две уравнения равновесия (15) тождественно удовлетворяются, а третье уравнение примет вид

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} - \frac{\partial \Phi_2}{\partial y} + \frac{\partial \Phi_1}{\partial x} = 0, \quad (24)$$

или

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial \psi}{\partial x} + \Phi_1 \right) = \frac{\partial}{\partial y} \left(\Phi_2 - \frac{\partial \psi}{\partial y} \right). \quad (25)$$

Введем функцию φ по правилу

$$\frac{\partial \psi}{\partial x} + \Phi_1 = \frac{\partial \varphi}{\partial y}, \quad \Phi_2 - \frac{\partial \psi}{\partial y} = \frac{\partial \varphi}{\partial x}, \quad (26)$$

тогда и уравнение (25) будет тождественно удовлетворяться.

Выразим через φ и ψ усилия и моменты, будем иметь

$$\begin{aligned} T_{11} &= \frac{\partial^2 \varphi}{\partial y^2} - \frac{\partial^2 \psi}{\partial x \partial y}, & T_{22} &= \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial x \partial y}, \\ S_{21} &= -\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x \partial y} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2}, & S_{21} &= -\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x \partial y} - \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2}, \\ L_{13} &= \frac{\partial \psi}{\partial x}, & L_{23} &= \frac{\partial \psi}{\partial y}. \end{aligned} \quad (27)$$

Теперь будем рассматривать уравнения неразрывности [14], для случая модели плоского напряженного состояния моментно-мембранной теории упругих тонких пластин имеем:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \Gamma_{21}}{\partial x} - \frac{\partial \Gamma_{11}}{\partial y} - k_{13} &= 0, & \frac{\partial \Gamma_{22}}{\partial x} - \frac{\partial \Gamma_{12}}{\partial y} - k_{23} &= 0, \\ \frac{\partial k_{13}}{\partial y} &= \frac{\partial k_{23}}{\partial x}. \end{aligned} \quad (28)$$

Будем принимать ввиду соотношения упругости в виде (18) и подставим (18) в уравнения (28), после определенных преобразований получим

$$\Delta \Delta \varphi = 0,$$

$$\frac{\partial}{\partial x} \left[l_*^2 \Delta - 1 \right] \psi - \frac{B}{E} \frac{\partial}{\partial y} \Delta \varphi = 0, \quad (29)$$

$$\frac{\partial}{\partial y} \left[l_*^2 \Delta - 1 \right] \psi + \frac{B}{E} \frac{\partial}{\partial x} \Delta \varphi = 0,$$

где

$$l_*^2 = B \frac{\mu + \alpha}{4\mu\alpha}. \quad (30)$$

Таким образом, задача плоского напряженного состояния моментно-мембранной теории упругих тонких пластин сведена к двум разрешающим уравнениям для определения двух функций φ и ψ .

Заметим что, если на контуре срединной плоскости пластинки имеют место граничные условия в усилиях и моментах, то с помощью (27) такие граничные условия могут быть выписаны в терминах φ и ψ .

Если продифференцировать второе уравнение из системы (29) по x , а третье по y и сложить их, для ψ приходим к следующему уравнению:

$$\Delta \left[l_*^2 \Delta - 1 \right] \psi = 0. \quad (31)$$

Таким образом система уравнений (29) плоского напряженного состояния пластинки, в данном случае для деформаций графена в своей плоскости, приводится к двум отдельным уравнениям для φ и ψ :

$$\begin{aligned} \Delta \Delta \varphi &= 0, \\ \Delta \left[l_*^2 \Delta \psi - \psi \right] &= 0. \end{aligned} \quad (32)$$

Следует сказать, что хотя уравнения для φ и ψ получены раздельными, однако решения их не произвольны, а должны быть такими, чтобы удовлетворялись второе и третье уравнения из системы (29).

2) Модель изгиба моментно-мембранной теории упругих тонких пластин.

Основные уравнения и граничные условия модели изгиба моментно-мембранной теории упругих тонких пластин, которые следуют из общих уравнений и

граничных условий теории тонких оболочек, ниже приведем в декартовой системе координат (x, y) , считая, что на пластинку действует только нормальная к срединной плоскости пластинки нагрузка $p_3^+ - p_3^- = p_3$:

Уравнения равновесия

$$\begin{aligned} \frac{\partial N_{13}}{\partial x} + \frac{\partial N_{23}}{\partial y} &= p_3, \\ \frac{\partial L_{11}}{\partial x} + \frac{\partial L_{21}}{\partial y} + N_{23} &= 0, \quad \frac{\partial L_{12}}{\partial x} + \frac{\partial L_{22}}{\partial y} - N_{13} = 0; \end{aligned} \quad (33)$$

Физические соотношения упругости

$$\begin{aligned} N_{13} &= 2G^*h\Gamma_{13}, \quad N_{23} = 2G^*h\Gamma_{23}, \\ L_{11} &= 2h\frac{2\gamma}{\beta+2\gamma}\left[2(\beta+\gamma)k_{11} + \beta k_{22}\right], \quad L_{22} = 2h\frac{2\gamma}{\beta+2\gamma}\left[2(\beta+\gamma)k_{22} + \beta k_{11}\right], \\ L_{12} &= 2h\left[(\gamma+\varepsilon)k_{12} + (\gamma-\varepsilon)k_{21}\right], \quad L_{21} = 2h\left[(\gamma+\varepsilon)k_{21} + (\gamma-\varepsilon)k_{12}\right]; \end{aligned} \quad (34)$$

Геометрические соотношения

$$\begin{aligned} \Gamma_{13} &= \frac{\partial w}{\partial x} + \Omega_2, \quad \Gamma_{23} = \frac{\partial w}{\partial y} - \Omega_1, \\ k_{11} &= \frac{\partial \Omega_1}{\partial x}, \quad k_{22} = \frac{\partial \Omega_2}{\partial y}, \quad k_{12} = \frac{\partial \Omega_2}{\partial x}, \quad k_{21} = \frac{\partial \Omega_1}{\partial y}; \end{aligned} \quad (35)$$

Статические граничные условия (например, вдоль края $y = const$):

$$N_{13} = \bar{N}_{13}, \quad L_{11} = \bar{L}_{11}, \quad L_{12} = \bar{L}_{12}; \quad (36)$$

Геометрические граничные условия

$$w = \bar{w}, \quad \Omega_1 = \bar{\Omega}_1, \quad \Omega_2 = \bar{\Omega}_2. \quad (37)$$

Могут иметь место, также, смешанные граничные условия.

Сведем исходные уравнения и соотношения (33)-(35) модели изгиба моментно-мембранной теории упругих тонких пластин к разрешающим уравнениям. Подставляя (35) в (34) и затем в уравнения равновесия (33), получим систему дифференциальных уравнений относительно функций $w(x, y)$, $\Omega_1(x, y)$, $\Omega_2(x, y)$:

$$\begin{aligned} \Delta w + \left(\frac{\partial \Omega_2}{\partial x} - \frac{\partial \Omega_1}{\partial y} \right) &= -\frac{p_3}{D_*}, \\ \Delta \Omega_1 + \nu_m^* \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial \Omega_1}{\partial x} + \frac{\partial \Omega_2}{\partial y} \right) + \frac{D_*}{D'} \left(\frac{\partial w}{\partial y} - \Omega_1 \right) &= 0, \\ \Delta \Omega_2 + \nu_m^* \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial \Omega_1}{\partial x} + \frac{\partial \Omega_2}{\partial y} \right) - \frac{D_*}{D'} \left(\frac{\partial w}{\partial x} + \Omega_2 \right) &= 0, \end{aligned} \quad (38)$$

где

$$D_* = 2G^*h, \quad D' = 2h(\gamma + \varepsilon), \quad \nu_m^* = 2\frac{\gamma - \varepsilon}{\gamma + \varepsilon}. \quad (39)$$

Отметим, что при получении системы разрешающих уравнений модели изгиба моментно-мембранной теории упругих тонких пластин, была учтена формула [7,8]:

$$\beta = \frac{\gamma - \varepsilon}{\gamma + \varepsilon} 2\gamma. \quad (40)$$

Легко заметить, что система уравнений модели изгиба моментно-мембранной теории упругих тонких пластин по своему виду идентична с системой уравнений изгибной деформации упругих тонких пластин типа Тимошенко [15].

Когда имеются сложные граничные условия (например, когда пластинка, в данном случае, графен, ослаблен отверстиями или имеются трещины, вырезы, включения), тогда удобно система уравнений (38) модели изгиба моментно-мембранной теории упругих тонких пластин привести к системе из двух уравнений - к бигармонической задаче и к уравнению Гельмгольца.

Для этой цели из двух последних уравнений системы (38) исключим комбинацию $\left(\frac{\partial\Omega_2}{\partial x} - \frac{\partial\Omega_1}{\partial y}\right)$, для чего продифференцируем второе уравнение из (38) по y , а третье по x и, полученные вычитаем, будем иметь:

$$(k\Delta - 1)\left(\frac{\partial\Omega_2}{\partial x} - \frac{\partial\Omega_1}{\partial y}\right) = \Delta w, \quad (41)$$

где

$$k = \frac{D'}{D_*}. \quad (42)$$

Используя первое уравнение из системы (38), а также уравнение (41), относительно прогиба $w(x, y)$ приходим к следующему уравнению:

$$\Delta\Delta w = \frac{p_3}{D'} - \frac{1}{D_*}\Delta p_3. \quad (43)$$

Следуя работе [15], введем функции ψ и φ с помощью формул:

$$\Omega_1 = -\frac{\partial\varphi}{\partial y} + \frac{\partial\psi}{\partial x}, \quad \Omega_2 = \frac{\partial\varphi}{\partial x} + \frac{\partial\psi}{\partial y}, \quad (44)$$

где функция φ выражается через w и p_3 :

$$\varphi = -w - \frac{D'}{D_*}\Delta w - \frac{D'}{D_*^2}p_3. \quad (45)$$

Два последние уравнения из (38) будут удовлетворены, если функция ψ удовлетворяет уравнению Гельмгольца:

$$\Delta\psi - \tilde{k}^2\psi = 0, \quad (46)$$

где

$$\tilde{k}^2 = \frac{D_*}{(1 + \nu_m^*)D'}. \quad (47)$$

Таким образом, система разрешающих уравнений модели изгиба моментно-мембранной теории упругих тонких пластин, в данном случае изгиба графена от своей плоскости, будет иметь вид:

$$D'\Delta\Delta w = p_3 - k\Delta p_3, \quad \Delta\psi - \tilde{k}^2\psi = 0. \quad (48)$$

Усилия и моменты будут выражаться через функции w, ψ , имея ввиду формулы (34), (35) и (44), (45).

Заключение. В работе излагаются континуальные модели деформаций графена в своей плоскости и изгиба от своей плоскости, как соответствующие модели тонких пластин по моментно-мембранной теории и, далее, обсуждаются вопросы построения разрешающих уравнений этих моделей.

ЛИТЕРАТУРА

1. Введение в микро- и наномеханику. Математические модели и методы. Под ред. А.И. Потапова. Нижний Новгород: Изд-во ННГТУ. 2010. 303с.
2. Иванова Е.А., Кривцов А.М., Морозов Н.Ф., Фирсова А.Д. Учет моментного взаимодействия при расчете изгибной жесткости наноструктур// Докл. РАН. 2003. Т.391. №6. С.764-768.
3. Современные проблемы механики. Механические свойства ковалентных кристаллов / И.Е. Беринский [и др.]; под общ. ред. А.М. Кривцова, О.С. Лободы - СПб.: Изд-во Политехн. ун-та. 2014. 160 с.
4. Панин В.Е. Основы физической мезомеханики// Физическая мезомеханика. 1998. Т.1. №1. С.5-22.
5. Sargsyan S.H. Structural and Micropolar Beam Models of Nanocrystalline Materials (One-Dimensional Case)// Advanced Structured Materials. Vol. 122. Nonlinear Wave Dynamics of Materials and Structures. 2020. P. 399-409.
6. Саркисян С.О. Дискретно-континуальная и континуально-моментная модели графена для деформаций в своей плоскости// Физическая мезомеханика. 2019. Т.22. №5. С.28-33.
7. Саркисян С.О. Дискретно-континуальная и континуально-моментная модели графена для общего случая его деформирования //Доклады НАН Армении. 2020. Т. 120. № 2. С. 124-135.
8. Саркисян С.О. Дискретная и континуальная модели деформаций графена по моментной теории// Труды XX международной конференции «Современные проблемы механики сплошной среды». Том.1. Ростов-на-Дону, 18–21 июня 2020 г. Изд-во ЮФУ. С. 233-237.
9. Саркисян С.О. Краевые задачи тонких пластин в несимметричной теории упругости// Прикладная математика и механика. 2008. Т. 72. Вып. 1. С. 129-147.
10. Саркисян С.О. Модель тонких оболочек в моментной теории упругости с деформационной концепцией «сдвиг плюс поворот»// Физическая мезомеханика. 2020. Т.23. №4. С.13-19.
11. Nowacki W. Theory of Asymmetric Elasticity. Oxford. Pergamon. 1986. 383 p.
12. Пальмов В.А. Плоская задача теории несимметричной теории упругости// Прикладная математика и механика. 1964. Т. 28. Вып. 6. С. 1117-1120.
13. Морозов Н.Ф. Математические вопросы теории трещин. М.: Изд-во «Наука». 1984. 256с.
14. Саркисян С.О. Соотношения неразрывности деформаций срединной поверхности моментных оболочек с деформационной концепцией «сдвиг плюс поворот»// Известия НАН Армении. Механика. 2020. Т.73. №4. С.48-57.
15. Пелех Б.Л. Концентрация напряжений около отверстий при изгибе трансверсально-изотропных пластин. Киев: «Наука думка». 1977. 183с.

Глава 33 МОДЕЛИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТНОГО ПЛАЗМЕННОГО УПРОЧНЕНИЯ В СРЕДЕ ANSYS WORKBENCH

Веремейчик А.И., Сазонов М.И., Хвисевич В.М.

*Учреждение образования «Брестский государственный технический университет»,
г. Брест, Беларусь
vai_mrtm@tut.by*

Введение

Термическое упрочнение режущего и дробильного инструмента является одним из наиболее эффективных и действенных способов увеличения ресурса работы нагруженных элементов машин и механизмов, а также снижения их материалоемкости [1]. Проведенный анализ и эксперименты позволяют выделить из способов термического упрочнения поверхностную закалку деталей при помощи движущейся плазменной струи [1–10], которая состоит в нагреве поверхностного слоя до аустенитного состояния и быстрого охлаждения с целью получения высокой твердости, износостойкости прочности в поверхностном слое в сочетании с вязкой сердцевиной. После распространения температурного поля в глубину детали на поверхности появляются сжимающие остаточные напряжения, которые могут достигать значительных величин и которые до сих пор в достаточной мере не изучены. Величина и характер распределения этих напряжений изменяются в течение процесса нагрева или охлаждения. Основная причина возникновения термических напряжений – неодинаковые скорости нагрева или охлаждения различных объемов изделия. Временные (соответствующие определенному моменту времени) и остаточные (сохраняющиеся после полного выравнивания температур) структурные термические напряжения могут привести к образованию дефектов в подвергающихся термообработке изделиях.

Кроме того, в последнее время появилась необходимость в совершенствовании некоторых элементов оборудования для плазменной закалки в связи с появлением новых материалов, скоростных методов их обработки, а также предъявляемых требований к качеству обрабатываемых изделий. Все это с учетом дорогостоящего оборудования для таких исследований приводит к необходимости разработки компьютерных моделей процесса поверхностной плазменной закалки, позволяющих варьировать режимами и параметрами процесса. Использование современных систем автоматизации инженерных расчетов (CAE-систем) на сегодняшний день является одним из наиболее эффективных способов решения такого рода задач по исследованию напряженно-деформированного состояния тел, оценке прочностных характеристик и прогнозирования долговечности конструкций. Программная система конечно-элементного анализа ANSYS [11, 12] является одной из наиболее эффективных CAE-систем. Программное обеспечение ANSYS со специальным интерфейсом ANSYS Workbench позволяет успешно решать различные задачи механики деформируемого твердого тела, динамики жидкости и газа, теплофизики т.д.

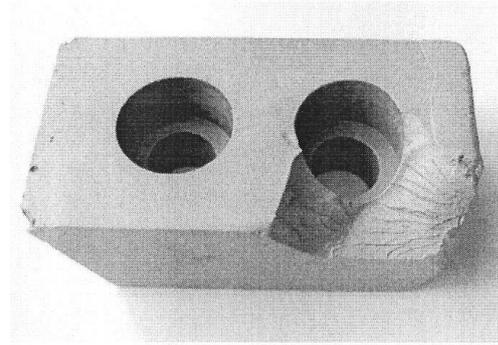
Цель работы состоит в разработке численной математической модели процесса поверхностной плазменной закалки для теоретического исследования температурных полей и термонапряжений в ноже измельчителя древесных отходов и оптимизации режимов термообработки.

Объект исследований

Нож представляет собой усеченную пирамиду из конструкционной легированной стали 40X (рисунки 1, а).



а) до эксплуатации



б) после эксплуатации

Рисунок 1 – Нож дробильной машины

Химический состав стали 40X приведен в таблице 1.

Таблица 1 – Химический состав стали 40X (ГОСТ 4543-71)

Химический состав, % (по массе)								
C	Mn	Si	P	S	Cr	Ni	Cu	Fe
0,36- 0,44	0,50- 0,80	0,17- 0,30	до 0,035	до 0,035	0,80- 1,10	до 0,30	до 0,30	от 96,7

В процессе изготовления деталь подверглась предварительной объемной закалке. Визуальные обследования после ее эксплуатации показали ряд типичных дефектов – поверхностная коррозия металла, затупление, растрескивание и выламывание режущей кромки, разрушение полотна детали, отламывание кусков в периферийной зоне [13] (рисунок 1, б). Для повышения срока службы ножа предлагается использовать поверхностную закалку рабочей зоны движущейся плазменной струей.

Методика исследований

Для разработки оптимальных режимов термообработки проведено исследование температурных полей и напряжений при закалке режущей кромки ножа. Для моделирования и расчетов использовалась конечно-элементная расчетная платформа ANSYS Workbench 2019 R2. Модуль управления материалами в ANSYS Workbench представлен элементом Engineering Data, входящим в структуру блока инженерного анализа.

В соответствии с [14–17], зависимость коэффициента теплопроводности λ , модуля упругости E стали 40X от температуры изменяется по линейному закону в соответствии со следующими зависимостями:

$$\lambda = \lambda_0(1 - kT), \quad (1)$$

$$E = E_0(1 - \beta T), \quad (2)$$

где k – определяется с помощью экспериментальных кривых [15]; λ_0 – коэффициент теплопроводности при исходной температуре; E_0 – модуль упругости при начальной температуре; β – эмпирический коэффициент.

В работе [17] отмечено, что для многих материалов в широких диапазонах температур при существенном изменении модуля упругости от температуры наблюдается постоянство коэффициента Пуассона, поэтому в расчетах принималось $\nu = const$.

Все физические и термодинамические свойства материала, зависящие от температуры, задавались в табличном виде с учетом зависимостей (1), (2) (таблица 2) [18].

Таблица 2 – Характеристики стали 40Х в зависимости от температуры

Свойства	Температура, °С									
	20	100	200	300	400	500	600	700	800	900
Модуль упругости E, ГПа	214	211	206	203	185	176	164	143	132	132
Модуль сдвига G, ГПа	85	83	81	78	71	68	63	55	50	50
Коэффициент Пуассона ν	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
Плотность ρ_n , кг/м ³	7850	7850	7800	7800	7800	7650	7650	7650	7650	7650
Коэффициент теплопроводности λ , Вт/(м·К)	42	39	36	34	32	30	28	26	24	22
	20-100	20-200	20-300	20-400	20-500	20-600	20-700	20-800	20-900	20-1000
Коэффициент линейного расширения $\alpha \cdot 10^6$, К	11,8	12,2	13,2	13,7	14,1	14,6	14,8	15,0	15,0	15,0
Удельная теплоемкость c, Дж/(кг·К)	466	508	529	563	592	622	634	664	664	664

Построение геометрической модели детали выполнено с использованием графического модуля ANSYS SpaceClaim. Сетка из 4334 конечных элементов построена с помощью модуля Mesh. В зоне воздействия источника тепла с помощью команды Edge Sizing задается уплотненная сетка. 3D-модель ножа и его конечно-элементная модель приведены на рисунке 2.

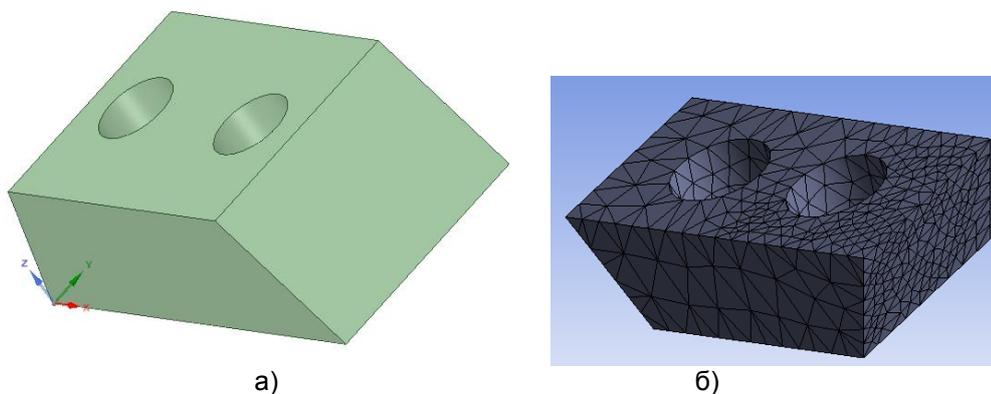


Рисунок 2 – 3D (а) и конечно-элементная (б) модели ножа

Схема теплового нагружения режущей части ножа движущимся источником тепла приведена на рисунке 3.

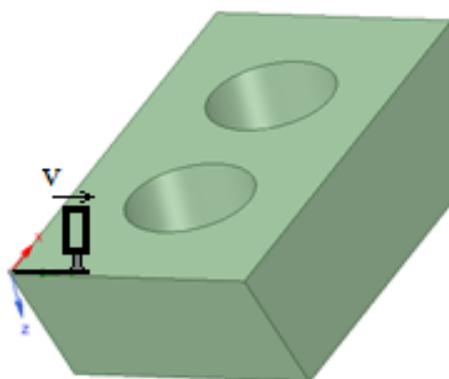


Рисунок 3 – Схема теплового нагружения ножа

Решение нестационарной задачи теромупругости на базе ANSYS Mechanical Enterprise проводится в два этапа. На первом этапе в модуле Transient Thermal проводится анализ теплового поля на основе решения задачи нестационарной теплопроводности. Для моделирования распространения температуры вглубь детали создан макрос для ANSYS Mechanical на параметрическом языке программирования APDL (ANSYS Parametric Design Language) [12], в котором задается скорость движения источника нагрева, координаты его начального положения, время движения и др. В соответствии со скоростью движения плазменной струи к узлам конечно-элементной модели ножа вдоль режущего лезвия пошагово последовательно прикладывалась температурная нагрузка. Согласно [19, 20], распределение удельного теплового потока в пятне нагрева при действии плазменной струи описывается законом нормального распределения Гаусса:

$$q_z = q_0 \exp(-k_0 r^2), \quad (3)$$

где q_z – удельный тепловой поток в любой точке пятна нагрева, Вт/м²;

$q_0 = q \frac{k_0}{\pi}$ – максимальная плотность теплового потока в центре пятна нагрева, Вт/м²;

k_0 – коэффициент сосредоточенности кривой распределения, характеризующий концентрацию энергии в пятне нагрева и зависящий от его диаметра, 1/м²; r – расстояние от точки, в которой определяется тепловой поток, до центра пятна нагрева.

Для плазменной струи эффективная тепловая мощность составляет [21]:

$$q = U \cdot I \cdot \eta, \quad (4)$$

где U – напряжение дуги; I – сила тока дуги; η – эффективный КПД процесса плазменного нагрева, учитывающий потери энергии при передаче ее изделию (часть энергии дополнительно расходуется на нагрев анода-сопла).

Коэффициент сосредоточенности, зависящий от режима работы плазматрона и геометрии сопла, имеет большое значение в процессах плазменной закалки, т.к. регулирует скорость нагрева поверхностного слоя металла. В соответствии с [20], теплообмен между плазменной струей и упрочняемой поверхностью происходит в

области пятна нагрева с условным диаметром $d = \frac{3,46}{\sqrt{k_0}}$. Условный диаметр пятна

нагрева определяется из условия равенства удельного теплового потока на границе нагрева в 5 % от максимального. Максимальная температура наблюдается в центре на оси плазменного потока, при этом плотность теплового потока может достигать 10¹⁰ Вт/м² [22].

В APDL-макросе для учета температурной нагрузки использовалась следующая зависимость:

$$q(x, y, z, t) = q_H \exp \left[\left(- \frac{(x^2 + (y - vt)^2)}{r_H^2} \right) u(z) \right], \quad (5)$$

где $q_H = \frac{Q}{\pi r_H^2}$; Q – тепловой поток, Вт; $r_H = \frac{d}{2}$ – радиус пятна нагрева, м;

x, y, z – координаты центра пятна нагрева, м; v – скорость движения источника тепла, м/с.

С учетом того, что температура плазменной струи на расстоянии 50 мм от среза сопла плазматрона может достигать 6000 °С [19], а температура плавления стали 40Х равна 1420 °С, на всех поверхностях модели ножа задавалась конвекция с

различными коэффициентами теплоотдачи $\alpha = 5 \dots 30 \frac{Вт}{м^2 \cdot К}$. При задании коэффициента учитывалось, что он зависит от температуры окружающей среды, температуры стенки, формы поверхности, направления теплового потока и т.д. Начальная температура принималась равной 20 °С. Скорость движения источника тепла варьировалась в пределах 2...20 мм/с.

Распределение температуры в зоне пятна нагрева приведено на рисунке 4.

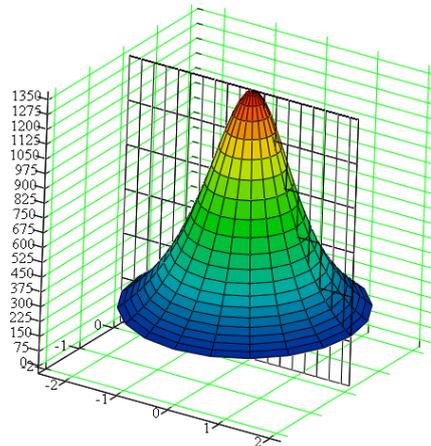


Рисунок 4 – Распределение температуры в зоне нагрева дискретной модели

Некоторые результаты и их обсуждение

В результате теоретических исследований динамической модели в широком диапазоне параметров были получены результаты решения задачи теплопроводности в виде линий равного уровня, отражающих распределение температуры в ноже. Некоторые результаты приведены на рисунках 5–7. Следует отметить возможности ANSYS Workbench визуализации результатов в сечении и построении зависимостей температуры от времени. Применяя функцию Section Plane, создавалась плоскость для построения сечения модели. На рисунке 7 представлено распределение температур в сечении плоскостью, из которого можно проследить изменение температуры по толщине ножа.

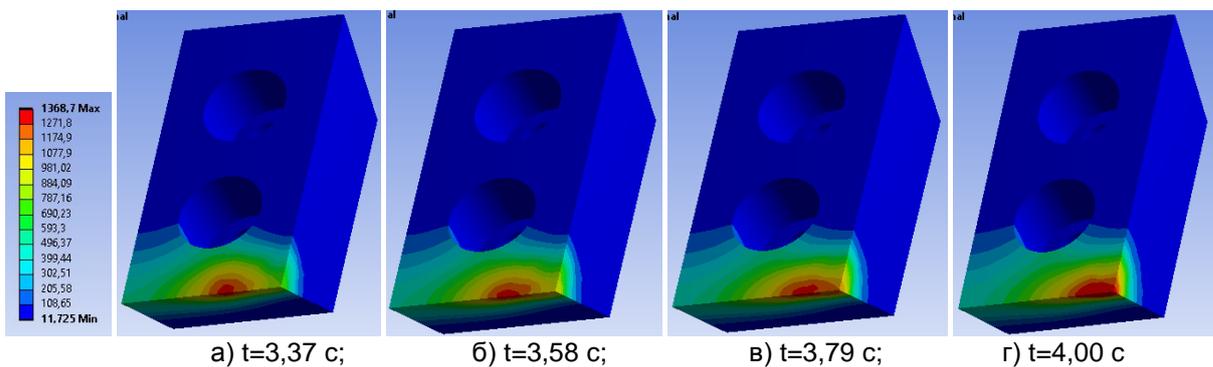


Рисунок 5 – Характерное распределение полей температур на поверхности модели при скорости движения источника нагрева $v=10$ мм/с, $q_H = 7 \cdot 10^9$ Вт/м²

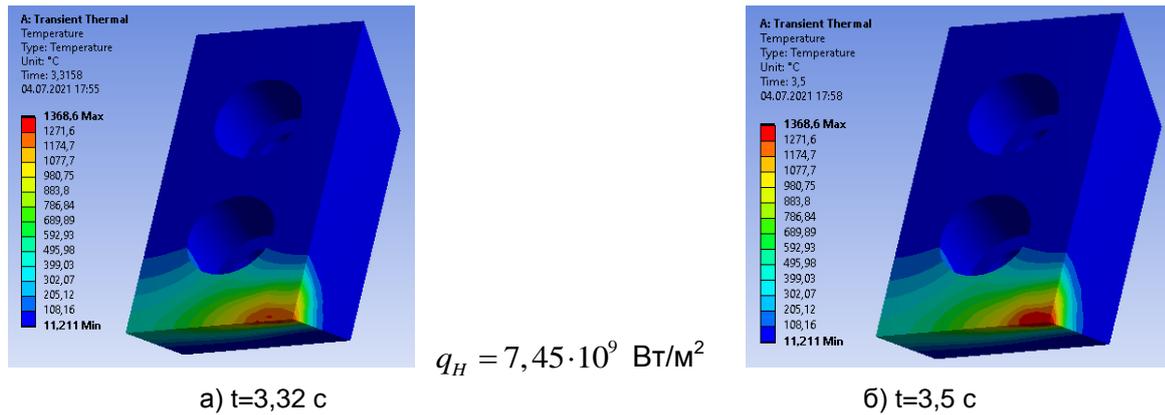


Рисунок 6 – Характерное распределение полей температур на поверхности модели ножа при скорости движения источника нагрева $v=11,2$ мм/с

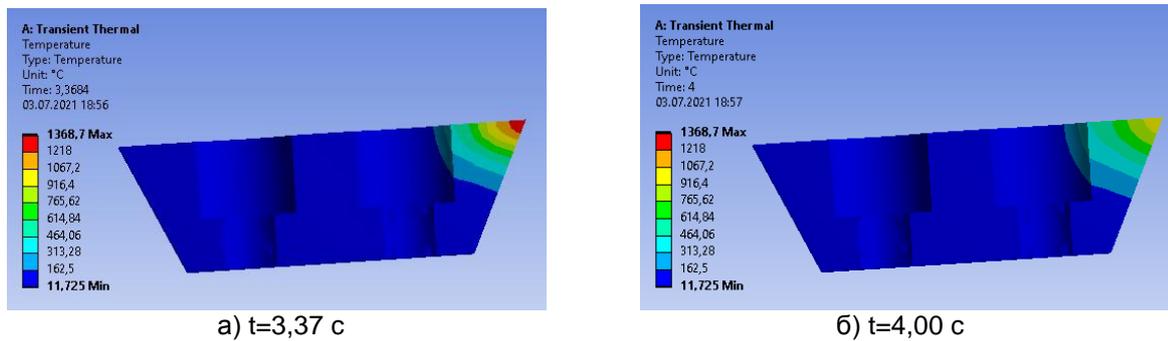


Рисунок 7 – Температурное поле в сечении модели ножа, $v=10$ мм/с, $q_H = 7 \cdot 10^9$ Вт/м²

По результатам исследований установлено, что зона термического воздействия плазменного источника в поперечном сечении имеет форму сегмента. Анализ температурных полей в модели ножа показывает, что при движении источника нагрева точка, в которой возникает максимальная температура, отстает от центра пятна нагрева, в котором плотность теплового потока максимальна (рисунок 8).

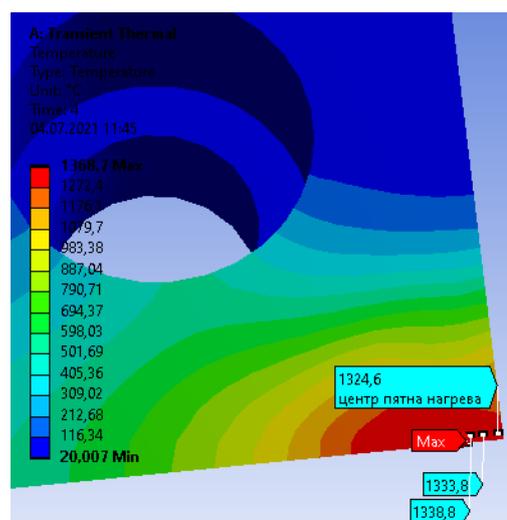
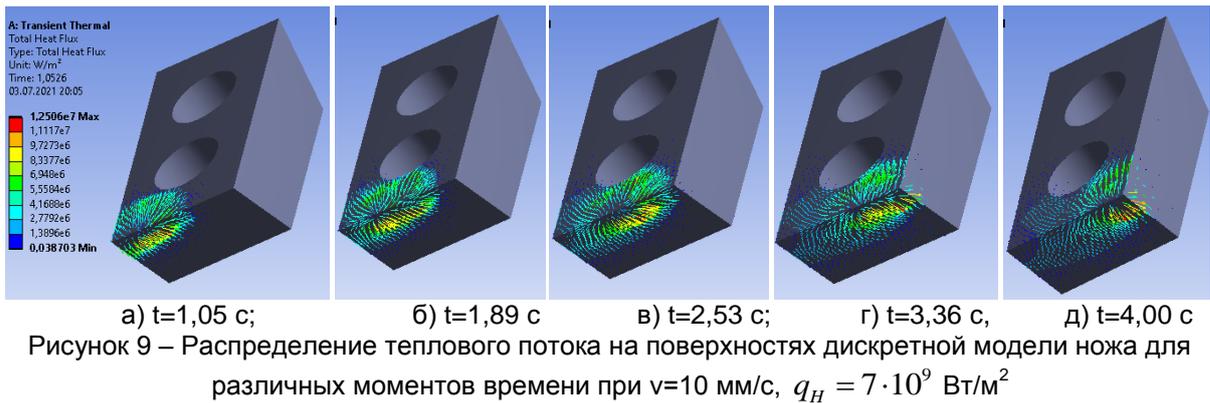


Рисунок 8 – Распределение температурного поля на поверхности модели ножа при $t=4$ с, $v=10$ мм/с, $q_H = 7 \cdot 10^9$ Вт/м²

На рисунке 9 приведены результаты исследований распределения поля теплового потока.



Результаты теплового анализа сохраняются в отдельный файл и используются при проведении статического анализа (определении напряженно-деформированного состояния) модели в качестве внешней нагрузки.

На втором этапе в модуле Static Structural на базе ANSYS Mechanical решается связанная задача термоупругости по исследованию напряженно-деформированного состояния в ноже при воздействии движущегося концентрированного источника тепла. Граничные условия соответствовали реальным условиям закрепления ножа при его термообработке. При определении напряжений и деформаций нож закреплялся по верхней плоскости для ограничения перемещения в направлении, перпендикулярном направлению движения струи, и по отверстиям для ограничения перемещения в направлении, параллельном его опорной плоскости.

Некоторые результаты статического анализа модели ножа при ее температурном нагружении приведены на рисунках 10, 11.

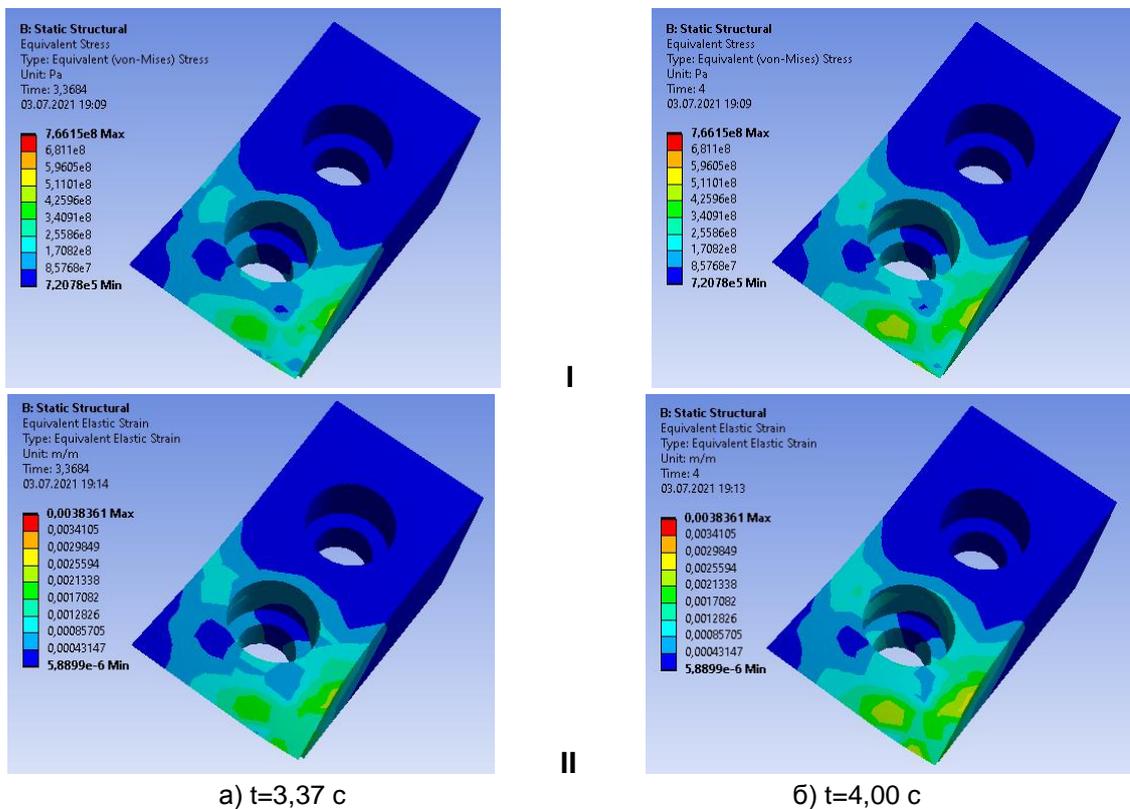


Рисунок 10 – Характерное распределение эквивалентных напряжений по Мизесу (I) и эквивалентных деформаций (II) в конечно-элементной модели ножа при температурном нагружении, $v=10$ мм/с, $q_H = 7 \cdot 10^9$ Вт/м²

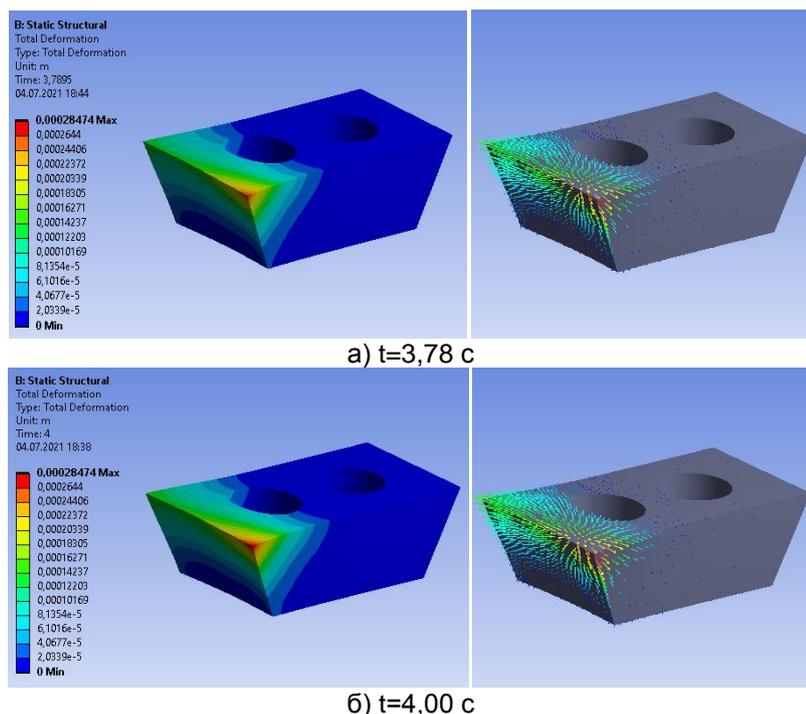


Рисунок 11 – Поле суммарных перемещений в различные моменты времени, $v=10$ мм/с, $q_H = 7 \cdot 10^9$ Вт/м²

Полученные результаты нестационарного температурного анализа использованы для определения оптимальных режимов работы и геометрических размеров плазмотрона.

Экспериментальные исследования закаленных образцов

В реальных условиях термообработка ножей плазменной струей проводилась без оплавления и с оплавлением в среде защитных газов, как аргона, так и азота. Металлографический анализ аналогично теоретическому расчету показал, что характер термического воздействия плазменной струи имеет форму сегмента (рисунок 12, а). Структура стали видоизменена по сравнению с исходной и состоит из характерных зон. В закаленной зоне при обработке без оплавления наблюдается высокодисперсный мартенсит (рисунок 12, б), далее имеется нерегулярный мартенсит с остаточным аустенитом и затем – зона с фрагментами карбидов. При поверхностной закалке стали 40X по сравнению со сталью 45 скорость процесса уменьшается, это объясняется тем, что аустенит в этой стали более устойчив к распаду в связи с наличием легирующих элементов хрома и вольфрама, которые образуют с углеродом карбиды, препятствующие насыщению аустенита углеродом [23].

Повышение степени дисперсности закаленной структуры стали 40X обусловлено высокой степенью тетрагональности мартенсита, плотности дислокаций, измельчения пластин мартенсита. Важное значение при этом имеет также содержание остаточного аустенита в закаленной зоне стали и особенно во втором приповерхностном слое.

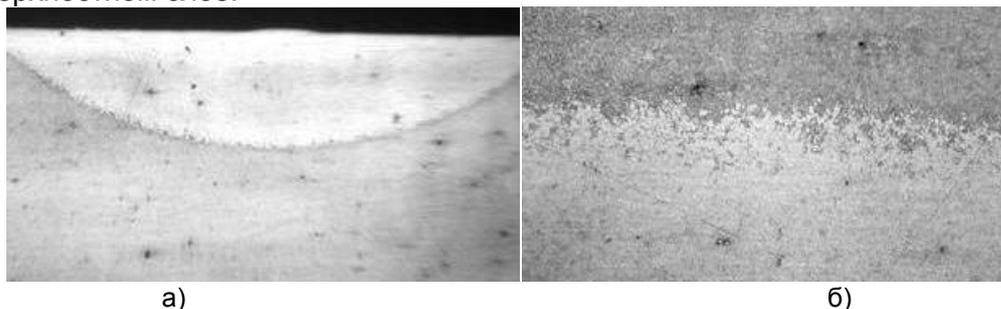


Рисунок 12 – Микроструктура стали 40X после плазменной закалки
а) увеличение $\times 36$; б) увеличение $\times 180$

Эксперименты показали, что глубина упрочненного слоя значительна и достигает до 0,6 мм. Микротвердость при обработке в защитной среде аргона при поверхностной плазменной закалке без оплавления почти в 1,8 раза выше исходной, а с оплавлением – в 2,3 раза. При поверхностной плазменной закалке без оплавления шероховатость поверхности не изменилась.

Проведены эксперименты по упрочнению путем поверхностной плазменной закалки деталей из стали 40X с применением азота в качестве защитного газа. Упрочнение осуществлялось при токе дуги $I=26$ А, напряжении дуги $U=15$ В, скорости движения плазменной струи $v=11,2$ мм/с, расход аргона $Q_{Ar}=1,9$ л/мин, расход азота $Q_{N_2}=3,1$ л/мин. Поверхностная плазменная закалка осуществлена с оплавлением и без оплавления поверхности, соответственно из жидкого состояния и твердой фазы. Исследования показали, что эффект влияния аргона и азота защитных газов на микротвердость стали 40X качественно подобны. Ширина упрочненной дорожки составляет около 2,5 мм. Результаты измерения микротвердости на поперечном сечении образцов, показали большой прирост микротвердости (порядка 100–150 HV_{0,1}) в сравнении с вариантом упрочнения с применением аргона в качестве защитного газа (рисунок 14).

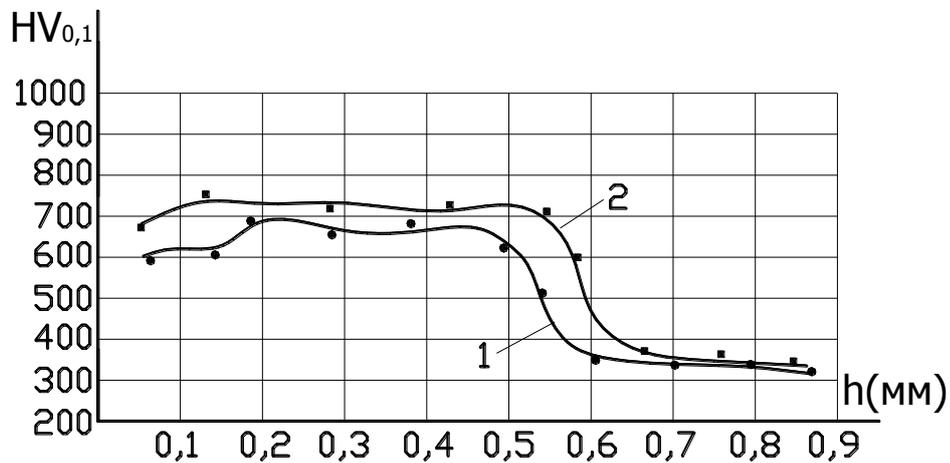


Рисунок 13 – Характер распределения микротвердости по глубине поверхностного слоя стали 40X (защитный газ аргон);
1 – без оплавления, 2 – с оплавлением

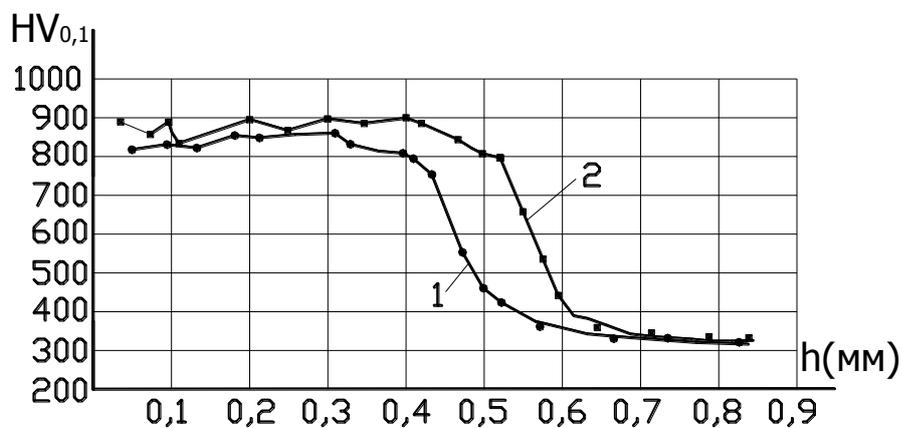


Рисунок 14 – Характер распределения микротвердости по глубине поверхностного слоя стали 40X (защитный газ азот);
1 – с оплавлением, 2 – без оплавления

Наибольшая микротвердость наблюдается у поверхностного слоя (рисунки 13, 14). Глубина упрочняемого слоя достигает 0,5–0,6 мм. Далее зависимость равномерная, по глубине слоя микротвердость плавно снижается до исходного значения.

Исследование износостойкости ножей дробильной машины

Проведены натурные производственные испытания ножей машины для измельчения древесных отходов на износостойкость. Известно [24], что долговечность и износостойкость поверхностного слоя изделий в основном зависят от характера распределения микротвердости по глубине слоя в пределах допуска на износ. Например, при абразивном механизме изнашивания изделий параметры микротвердости и износостойкости хорошо согласуются между собой. Нож для дробления древесных отходов подвергается абразивному износу и воздействию ударных нагрузок. Поэтому те свойства, которые приобретает деталь при поверхностной закалке с помощью плазменной струи, позволяют существенно увеличить его долговечность [13].

Для определения степени износа выбирались две партии по пять деталей, упрочненных объемной закалкой и с помощью плазменной струи без оплавления поверхности, которые соответствовали следующему времени эксплуатации: № 1 – базовая деталь (неэксплуатируемая); № 2, 3, 4, 5 – после месячной, 2-х, 3-х, 4-х-месячной эксплуатации соответственно.

Сравнительные измерения профиля детали выполнялись на измерительном комплексе с лазерным сканированием Mistral 070705 фирмы BROWN&SHARPE с программным обеспечением PC-DMIS PRO Software, позволяющего производить контроль в 3D с предоставлением протоколов контроля (точность измерения 0,003 мм). По результатам измерений определялась форма детали в формате “igs” и результаты обрабатывались программой SolidWorks, с помощью которой строилась модель детали (рисунок 15).

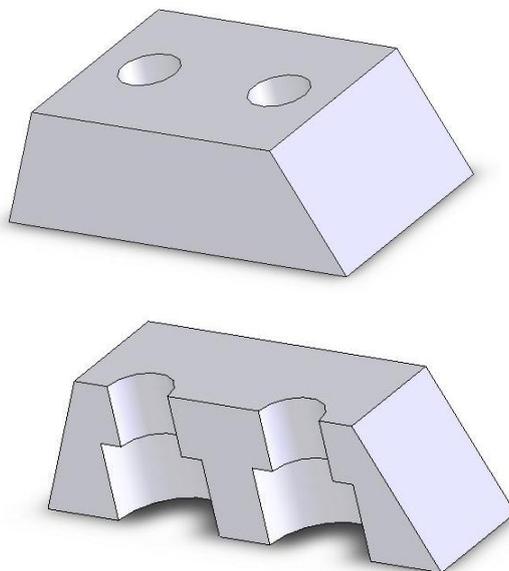


Рисунок 15 – Компьютерная модель детали для исследования износостойкости

Далее модель детали разделялась плоскостями A-D на части, с выделением плоскостью T исследуемого фрагмента (рисунок 16).

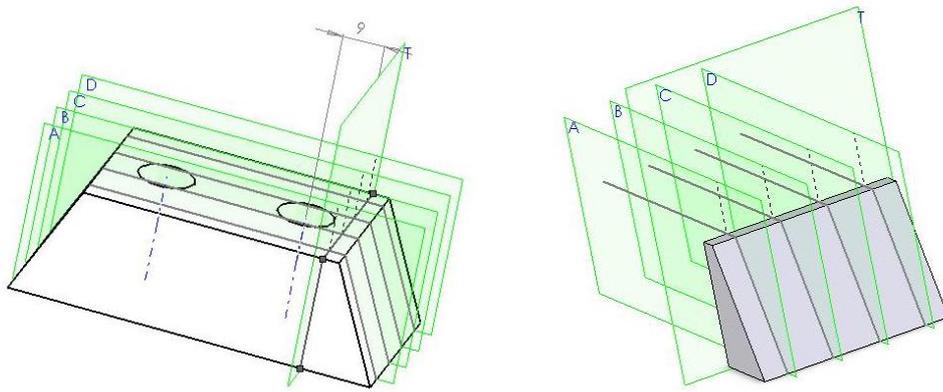


Рисунок 16 – Положение плоскостей для анализа исследуемого фрагмента

На сгенерированных кривых построена поверхность с помощью техники «вытягивания» профилей (рисунок 17). Основываясь на полученных поверхностях, были построены элементы анализируемых частей детали (рисунок 18).

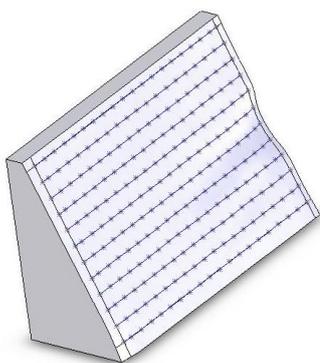


Рисунок 17 – Поверхность анализируемого фрагмента детали

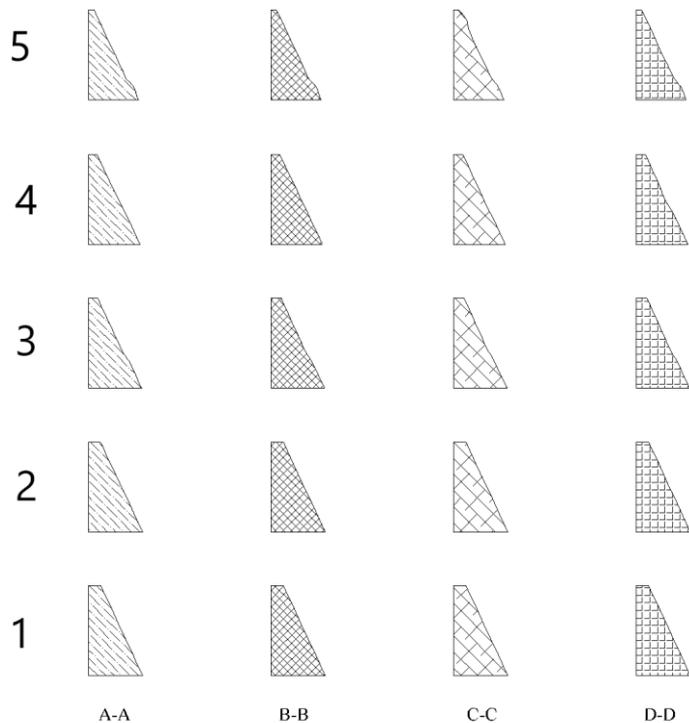


Рисунок 18 – Плоские элементы деталей 1–5

Используя плоскости A–D, с помощью графического редактора AutoCAD построены плоские элементы соответствующих фрагментов деталей и вычислены поля поверхностей рассматриваемых элементов. Для вычисления параметра износа детали использовалась формула:

$$\Phi_{nm} = \frac{S_{1m} - S_{nm}}{S_{1m}} \cdot 100 \%, \quad (6)$$

где Φ_{nm} – относительный процент износа детали, S_{nm} – поле поверхности анализируемого сечения для соответствующей детали n в соответствии с плоскостью m; n – номер детали (n=1–5); m – наименование соответствующей плоскости (m=A–D). Вычисленные по формуле (6) значения сведены в таблицу 3.

На основании полученных данных построены графики относительного износа ножей, упрочненных объемной закалкой и поверхностной плазменной закалкой (рисунок 19).

Таблица 3 – Относительный износ ножей дробильной машины после объемной и поверхностной плазменной закалки

№ Детали	Объемная закалка				Объемная и поверхностная плазменная закалка			
	A	B	C	D	A	B	C	D
1	0	0	0	0	0	0	0	0
2	0,523	0,373	0,292	0,208	0,515	0,484	0,348	0,222
3	7,329	6,060	5,661	5,153	3,243	2,665	2,142	2,338
4	9,530	9,147	9,313	10,186	4,811	4,711	4,032	4,488
5	17,911	18,154	17,131	18,884	9,710	9,888	9,233	9,953

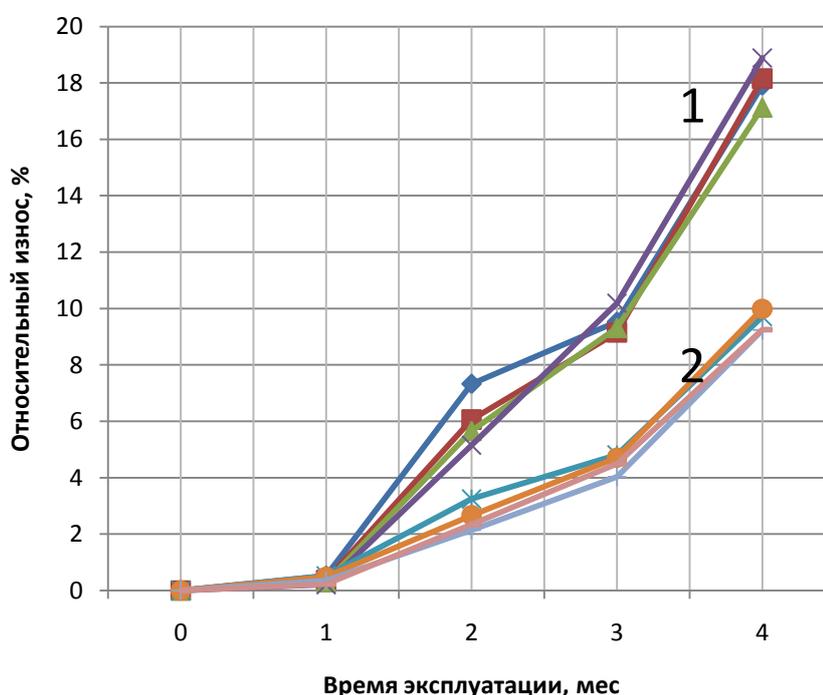


Рисунок 19 – Графики износа ножей из стали 40X, упрочненных:

1 – объемной закалкой; 2 – предварительной объемной и поверхностной плазменной закалкой

Заключение

Создана конечно-элементная математическая модель процесса поверхностного плазменного упрочнения ножа дробильной машины. В среде ANSYS Workbench разработан алгоритм программной реализации задачи теплопроводности при действии движущегося высококонцентрированного источника тепла. Исследованы температурное поле и напряженно-деформированное состояние при поверхностной плазменной закалке рабочей зоны ножа из стали 40X, являющегося важнейшим элементом дробильной машины. Численное решение нестационарной задачи теплопроводности и термоупругости для разработанной ANSYS-модели «плазменная струя – 3D-нож», учитывающей неравномерность распределения теплового потока по диаметру пятна нагрева и зависимость характеристик материала от температуры, позволило определить оптимальные режимы процесса термообработки движущейся плазменной струей. Применение такого высококонцентрированного источника нагрева позволяет осуществлять поверхностную закалку инструмента в зонах интенсивного износа, сохраняя пластичные свойства сердцевины. Такой способ термообработки позволяет повысить сопротивление износу и усталости; обеспечить высокую твердость

и износостойкость поверхности; уменьшить деформации упрочняемых деталей благодаря локальности и кратковременности взаимодействия плазмы с поверхностью металла.

Экспериментами установлен значительный эффект применения поверхностной плазменной закалки для ножа из стали 40X. В зоне воздействия плазменной струи микроструктура состоит из однородного высокодисперсного мартенсита, остаточного аустенита и карбидов. Износостойкость ножа машины для измельчения отходов древесины при использовании локальной плазменной закалки увеличена в 2,2 раза по сравнению с объемной закалкой.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Плазменные и лазерные методы упрочнения деталей машин / Н. В. Спиридонов [и др.]; под общ. ред. В. И. Чачина. – Мн. : Вышэйшая школа, 1988. – 155 с.
2. Тюрин, Ю. Н. Плазменные упрочняющие технологии / Ю. Н. Тюрин. – К. : Наукова думка, 2008. – 215 с.
3. Плазменное поверхностное упрочнение / Л. К. Лещинский [и др.]; под общ. ред. Л. К. Лещинского. – Киев : Тэхніка, 1990. – 109 с.
4. Davis J.R. Surface Hardening of Steels: Understanding the Basics // ASM International, Materials Park, Ohio, 2002. – 319 p.
5. Ismail, M.I.S., Taha, Z., 2014. Surface Hardening of Tool Steel by Plasma Arc with Multiple Passes. International Journal of Technology. Volume 5(1), pp. 79-87
6. Сафонов, Е. Н. Плазменная закалка деталей машин: монография / Е. Н. Сафонов / М-во образования и науки РФ; ФГАОУ ВПО «УрФУ», Улан- им. первого Президента России Б.Н. Ельцина», Нижнетагил. технол. ин-т (фил.). – Нижний Тагил: НТИ (филиал) УрФУ, 2014. – 116 с.
7. Поверхностное упрочнение инструментальных сталей и сплавов при нагреве высококонцентрированной плазменной струей / С. С. Самотугин [и др.] // Упрочняющие технологии и покрытия. – 2005. – № 3. – С. 23-28.
8. Bepalova, A., Lebedev, V., Frolenkova, O., Knysh, A., Dashkovskaya, O., & Fayzulina, O. (2019). Increasing efficiency of plasma hardening by local cooling of surface by air with negative temperature. Eastern-European Journal of Enterprise Technologies, 4(12 (100)), 52–57. <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2019.176825>.
9. L.F. Zagonel, C.A. Figueroa, R. Droppa, Jr., and F. Alvarez. Influence of the Process Temperature on the Steel Microstructure and Hardening in Pulsed Plasma Nitriding, *Surf. Coat. Technol.*, 2006, 201, p. 452-457.
10. Кундас, С. П. Компьютерное моделирование процессов термической обработки сталей: монография / С. П. Кундас. – Минск : Бестпринт, 2005. – 313 с.
11. Чигарев, А. В. ANSYS для инженеров / А. В. Чигарев, А. С. Кравчук, А. Ф. Смалюк. – М. : Машиностроение. – 2004. – 510 с.
12. Бруяка, В. А. Инженерный анализ в Ansys Workbench. Часть 2: учебное пособие / В. А. Бруяка, В. Г. Фокин, Я. В. Курвева. – Самара : СамГТУ, 2013. – 148 с.
13. Локальная поверхностная плазменная закалка ножа древесных отходов / Сазонов М. И. [и др.] // Машиностроение и техносфера XXI века : сборник трудов XXVI междунар. научно-техн. конф., Севастополь, 23–29 сентября 2019 г. – Донецк : ДонНТУ, 2019. – С. 386–389.
14. Лыков, А. В. Теория теплопроводности / А. В. Лыков. – М. : Высшая школа. – 1967. – 599 с.
15. Шнейдер, П. Инженерные проблемы теплопроводности / П. Шнейдер. – М., 1960. – 340 с.
16. Михайлов, В. Н. Решение уравнения теплопроводности в сложных двумерных областях В. Н. Михайлов // Вычислительная матем. и матем. физика. – Т. 16, № 3. – 1976. – С. 680–688.
17. Писаренко, Г. С. Прочность материалов при высоких температурах / Г. С. Писаренко, В. Н. Руденко, Г. Н. Третьяченко. – М. : Наука, 1966. – 796 с.
18. Таблицы физических величин. Справочник. / Под ред. И. К. Кикоина. – М. : Атомиздат, 1976. – 1008 с.

19. Балановский, А. Е. Плазменное поверхностное упрочнение металлов / А. Е. Балановский. – Иркутск : ИрГТУ, 2006. – 180 с.
20. Рыкалин, Н. Н. Расчеты тепловых процессов при сварке / Н. Н. Рыкалин. – М. : Машгиз, 1951. – 296 с.
21. Николаев, А. В. Тепловые и силовые характеристики плазменной струи аргона / А. В. Николаев // Дисс. ... канд. техн. наук. – М. : ИМЕТ А. А. Байкова, 1961. – 162 с.
22. Рыкалин, Н. Н. Тепловой поток в тело, взаимодействующее с плазменной струей / Н. Н. Рыкалин, А. В. Николаев, И. Д. Кулагин // ТВТ. – 1965. – № 6. – С. 25–27.
23. Гирина, О. А. Влияние микролегирующих элементов на структуру и свойства низкоуглеродистых и ультранизкоуглеродистых холоднокатанных сталей / О. А. Гирина, Н. М. Фонштейн, Л. М. Сторожева // МиТОМ. – 1993. – №5. – С. 21–22.
24. Idris Shah, Ismail Mohd and Taha Zahari, "Surface hardening of tool steel by plasma arc with multiple passes," *Int. J. Technol.*, 5, No. 1, 79–87 (2014).

Глава 34 ФОРМИРОВАНИЕ МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПОВЕРХНОСТНЫХ КОМПОЗИЦИЙ ИЗ ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫХ СПЛАВОВ С ТЕРМОУПРУГИМИ МАРТЕНСИТНЫМИ ПРЕВРАЩЕНИЯМИ

Бледнова Ж.М., Русинов П.О.

*Кубанский государственный технологический университет,
г. Краснодар, Россия, blednova@mail.ru*

1. ВВЕДЕНИЕ

Необходимость обеспечения надежности изделий машиностроения выдвигает новые, непрерывно усложняющиеся многофункциональные требования к конструкционным материалам (оптимальное сочетание прочности и пластичности, коррозионно- и износостойкость, демпфирующая способность и др.). В современном машиностроении технологические методы повышения надежности ориентированы, в основном, на использование новых конструкционных и функциональных материалов [1]. Одной из главных особенностей современных наукоемких технологий является стремление создавать и использовать новые материалы, обладающие, помимо уникальных сочетаний механических, физических свойств, способностями активно реагировать на изменение внешних условий или внешнее воздействие (интеллектуальные материалы). К числу таких материалов относятся, в первую очередь, сплавы с обратимой фазовой структурой и термоупругими мартенситными превращениями (ТУМП), в том числе высокоэнтропийные сплавы (ВЭС) с эффектом памяти формы (ЭПФ), важным преимуществом которых является их многофункциональность. Из-за комбинированного влияния эффектов высокой энтропии, медленной диффузии и сильного искажения решетки, ВЭС-ы могут легко образуют простые фазы твердого раствора с гранецентрированной кубической, объемно-центрированной кубической или гексагональной плотноупакованной структурой.

Использование материалов с ТУМП при изготовлении конструкций технологически сложно и экономически малоэффективно. Поэтому целесообразно создание «интеллектуальных конструкций» [2], представляющих собой основу и специальные «интеллектуальные» слои. Многообещающим является использование «интеллектуальных композитов» [3,4], представляющих собой особым образом структурированные системы, или композиционных поверхностных слоев, каждый слой которых выполняет определенные функции: адгезионные, упрочняющие, барьерные, защитные, функциональные [5] с учетом химической совместимости слоев и их функциональных возможностей [6,7]. Перспективным направлением повышения надежности, живучести и ресурса изделий с модифицированным поверхностным слоем является использование адаптационных способностей материалов к внешним воздействиям [3]. Повышение активности механизмов адаптации может быть достигнуто формированием градиентных поверхностных слоев из материалов с ТУМП [8], адаптация которых к условиям нагружения осуществляется путем контролируемого мартенситного превращения.

Обширные исследования ВЭС-во, выполненные в последнее десятилетие, обнаружили их многие привлекательные свойства, такие как высокая твердость и прочность, высокая усталостная прочность и трещин стойкость, стойкость к высокотемпературному окислению, высокая коррозионная стойкость, уникальные электрические и магнитные свойства, что позволяет рассматривать эти материалы как функциональные структурно-чувствительные. В связи с высокой стоимостью ВЭС-ов из-за включения в их состав более дорогих элементов (таких как Nb, Ta, W, Zr, Hf, Cr, V, Ni, Ti и Co) большой интерес вызывают пленки и покрытия. Анализ и обобщение результатов исследований ВЭС-пленок и покрытий до 2016 года попытался сделать Yeh et al. и опубликовал краткую информацию в книге, которая включала методы приготовления, свойства и применение покрытий. В 2017 году Yeh et al. опубликовал обзор тонких ВЭС- пленок, в котором обсуждалась различные свойства пленок [9]. В дополнение к указанным обзорам в статье [10], появившейся в 2018 году, описаны различные

способы получения пленок и покрытий и анализируются связь между микроструктурой и свойствами, широко обобщены свойства и физические характеристики покрытий, рассматриваются вопросы моделирования структуры и свойств покрытий и отмечается недостаток информации и ее значимость.

Наиболее сложной проблемой для высокоэнтропийных сплавов является композиционный состав, так как ВЭС-ы содержат много основных элементов, при этом связь между свойствами и энтропией нелинейная [11]. В первые годы разработка Весов носила, в основном, исследовательский характер. Выбор композиций был несколько произвольным, и, как правило, без конкретной цели исследования и назначения конструкционного материала [12]. В отличие от ранних исследований, в настоящее время при разработке ВЭС-ов и покрытий на их основе учитываются цели введения компонентов и специально вводятся многочисленные фазы и адаптированные микроструктуры. Уже имеются попытки учета деформационного поведения и механизмов разрушения материала и изделий из ВЭС-ов с ТУМП на стадии проектирования [13]. Для обеспечения надежности изделий из ВЭС с ТУМП на стадии проектирования необходимо знать роль элементов, составляющих композицию, в достижении результата. На рис.1. приведена классификация элементов периодической системы, в основном, металлов, по их роли в композиционном составе конструкционных и функциональных материалов, выполненная по результатам многолетних исследований ученых различных стран, с разделением элементов для низкотемпературные, высокотемпературные и нейтральные (по данным NASA, ноябрь 2018 года).

Приведена также классификация материалов с термоупругими мартенситными превращениями (с ЭПФ) по данным различных источников информации по основному функциональному назначению: с низкотемпературными и высокотемпературными ТУМП, керамика, магнетики и ферромагнетики, тонкие пленки и покрытия, полимеры и композиты. Каждая из этих групп материалов с ТУМП, обладающая определенными преимуществами, заслуживает всестороннего анализа и обсуждения.



Рисунок 1 - Классификация элементов периодической системы и сплавов с ЭПФ по функциональному назначению для

В настоящее время известно порядка 60 (низко-, средне- и высокоэнтропийных) материалов с ЭПФ, около 40 из которых на основе металлов. В связи с интенсивным развитием высокотемпературных технологий в различных областях науки и техники возрос спрос на материалы с высокотемпературным ЭПФ и исследования в этой области приобретают особую значимость [14]. Несмотря на большое количество материалов с высокотемпературным ЭПФ, лишь некоторые из них имеют реальное практическое применение в условиях высоких температур (рис. 2) [15,16].

Перечень приведенных на рис.1 материалов с ЭПФ может быть значительно расширен и продолжает пополняться новыми композициями, в основном высокоэнтропийными. Концепция неэквивалентных ВЭС-во с ТУМП значительно расширила область их использования. Совместными исследованиями корейских и японских ученых [16] разработан сплав CrMnFeCoNi неэквивалентного состава, демонстрирующий более широкий диапазон мартенситных превращений (от 77 до 479K для M_s и от 435 до 698 K для A_f) чем для широко изученного сплава эквивалентного состава (рис.3, а).

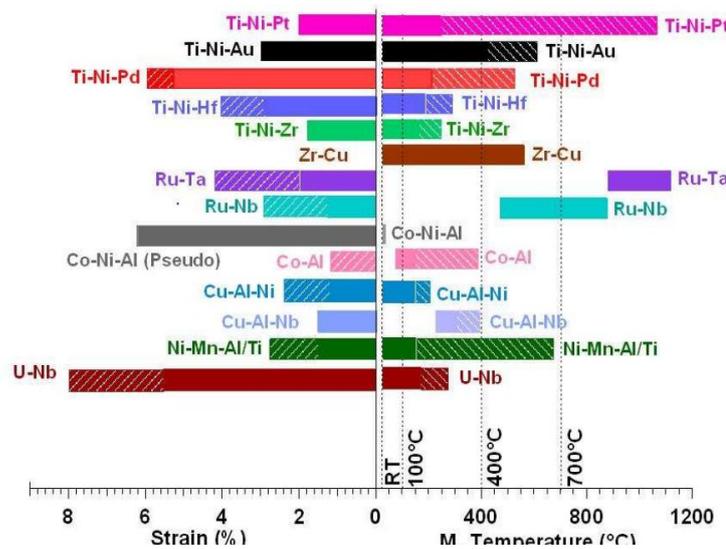


Рисунок 2 - Функциональные возможности высокотемпературных материалов с ЭПФ (NASA)

Наиболее высокими температурами мартенситных превращений обладают сплавы, содержащие до 50% драгоценных металлов Pt, Pd. В работах [17,18] приведены результаты большого экспериментального исследования по оценке легирования сплавов TiZrPd, TiZrPd, четвертым, пятым и шестым компонентом с целью достижения высоких температур мартенситных превращений и стабильности невозстанавливаемой деформации. На рис. 3, б приведены зависимости изменения эффекта восстановления деформации до 10% сплавов TiZrPd, легированных Ni и Co, при действующем напряжении до 200 Мпа, построенные по данным работ [17,18].

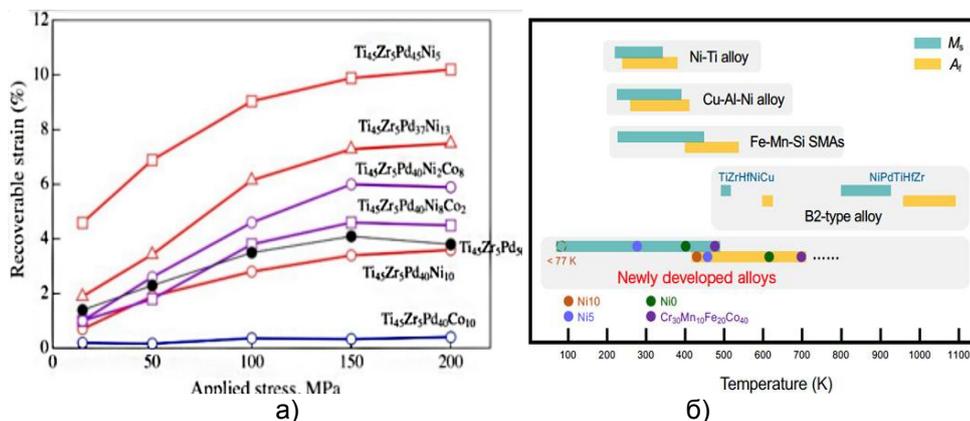


Рисунок 3 - Сравнение температур мартенситных превращений ВЭС-ов с ЭПФ: по данным [16] – а); для ВЭС-ов на основе TiZrPdNi, TiZrPdCo по данным [17,18] - б)

Анализ последних исследований сплавов с ТУМП для высокотемпературных применений по соотношению «функциональные характеристики – стоимость» (рис. 4) показывает, что для реального практического применения в машиностроении для изготовления деталей и для формирования покрытий или поверхностных композиций целесообразно использовать сплавы на основе TiNiHf, TiNiZr, CuAlNi, а сплавы на основе TiNiPd, TiNiPt для нанесения тонких пленок и формирования топокомпозитов.



Рисунок 4 - Круговая диаграмма основных функциональных характеристик и стоимости сплавов с ЭПФ для высокотемпературных применений

Несмотря на значительный прогресс в разработке ВЭС-ов с ЭПФ и покрытий на их основе, обзор последних результатов экспериментальных исследований показывает необходимость моделирования и прогнозирования комплекса функциональных и механических свойств покрытий с учетом многофункциональности сплавов с ЭПФ. Поскольку свойства покрытий зависят от реальной структуры (размера зерна, фазового состояния, уровня остаточных напряжений), то для обеспечения надежности изделий и прогнозирования их деформационного поведения необходимо установить связь структурно-фазового состояния и эксплуатационных свойств покрытий в зависимости от методов и условий их получения.

Целью настоящей работы является исследование закономерностей формирования наноструктурированных поверхностных слоев из ВЭС-ов с ТУМП в условиях комплексных высокоэнергетических воздействий с оценкой функциональных, механических, эксплуатационных свойств и их эффективности. Для достижения цели решались следующие задачи:

- обоснование выбора материалов и технологий;
- разработка статистических моделей технологического процесса;
- исследование закономерностей формирования структурно-фазового состояния, функциональных, механических и эксплуатационных свойств;
- изучение влияния элементов, составляющих композицию, на структуру и свойства ВЭС-покрытий и их эффективности.

2. МАТЕРИАЛЫ, ТЕХНОЛОГИИ, МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве исследуемых материалов выбраны пять вариантов покрытий с ЭПФ, содержащих переходные металлы Ti, Ni, Co, Hf, Zr, Cu в различных комбинациях (табл.1), ранее исследованных в составе трехкомпонентных и четырехкомпонентных систем [7]. В соответствии с классификацией, приведенной на рис. 1, в число исследуемых сплавов входят элементы Zr, Hf, рекомендованные для высокотемпературных применений, наиболее изученный и хорошо себя

зарекондовавший сплав TiNi, используемый для среднетемпературных применений, и Co как альтернатива Ni. Для решения задачи, сформулированной в цели исследования, в качестве высокотемпературной основы рассматривалась композиция TiZrHf и оценивалось легирование элементами Ni, Co, Cu, [20,21]. При отработке технологии формирования покрытий в качестве материалов основы использовалась Сталь 45.

Таблица 1 – Химический состав порошковых материалов с ТУМП, вес.%

Материал	Co	Cu	Ti	Ni	Zr	Hf
Ni-Co-Ti-Zr-Hf	17,7	-	9,8	17,8	18,6	36,1
Ni-Cu-Ti-Zr-Hf	-	18,8	9,6	17,6	18,3	35,7
Ti-Ni-Zr-Hf-Co-Cu	11,7	12,6	9,7	11,9	18,3	35,8
Ni-Cu-Ti-Zr-Co	8,4	26	4,0	8,8	52,8	-
Co-Cu-Ti-Zr-Hf	17,6	18,8	9,6	-	18,3	35,7

В настоящее время для получения покрытий из ВЭС-ов используются различные технологии: вакуумно-плазменное напыление, ионная имплантация, магнетронное распыление, газотермическое и газпламенное напыление, лазерная наплавка и напыление, электроосаждение, плазменное напыление, электровзрывное напыление. Одним из современных методов, сочетающих одновременно силовое, тепловое и деформационное воздействие является высокоскоростное газопламенное напыление (ВГН, HVOF).

Формирование поверхностной композиции осуществлялось последовательным нанесением функционально-ориентированных слоев из материалов с ТУМП по единому алгоритму (рис. 5), включающему анализ технологических требований, предъявляемых к изделию; выбор химического состава, структуры и архитектуры поверхностной композиции; выбор технологии реализации; проведение подготовительных операций: очистка поверхности; диспергирование и механическая активация (МА) порошковых композиций; формирование поверхностной композиции ВГН; проведение заключительных операций по обеспечению заданных функциональных и механических свойств. В случае если функциональный слой, нанесенный на стальную основу, не обеспечивает надежной адгезии, то предварительно на основу наносится промежуточный адгезионный слой никеля, имеющего практически неограниченную растворимость с железом и хорошо сочетающийся с функциональными слоями с ТУМП на основе TiNi.

На стадии подготовки поверхность основы образцы подвергались пескоструйной обработке для очистки поверхности, снятия окисных пленок, создания оптимальной шероховатости поверхности и повышения адгезии. Механоактивации порошковых смесей из многокомпонентных материалов проводили в воды охлаждаемой планетарно-центрифужной шаровой мельнице ГЕФЕСТ-2 (АГО-2У). Технологические параметры МА (время обработки и скорость вращения барабана) оптимизированы для каждого состава с использованием планирования эксперимента и статистической обработки результатов по параметру адгезионная прочность и пористость.

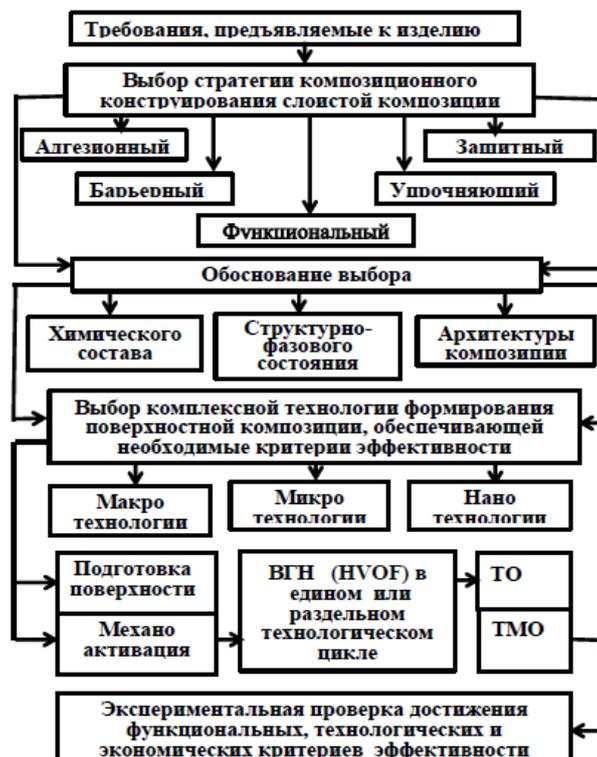


Рисунок 5 - Схема формирования функционально-ориентированной поверхностной композиции из материалов с термоупругими мартенситными превращениями

Перед ВГН механоактивированной порошки подвергались сушке в вакуумном сушильном шкафу в течение 3-6 ч при температуре 120-180°C. Для повышения прочности сцепления покрытия с подложкой проводили предварительную пескоструйную обработку поверхности стали с последующим её травлением 15% раствором азотной кислоты.

Управление структурой, фазовым составом, механическими и функциональными свойствами покрытий осуществляется варьированием технологических параметров напыления. Практический интерес представляет усовершенствованная технология формирования поверхностных слоев, обеспечивающих при нанесении покрытий из материалов с ЭПФ минимизацию окислительных процессов путем его реализации в вакуумной камере или в защитной среде [7]. Формирование поверхностных слоев из материалов с ТУМП производилось ВГН в вакуумной камере в инертной среде аргона в модернизированной установке GLC-720 (рис.6), позволяющей осуществлять последующую поэтапную ТО и ТМО в едином технологическом цикле (патент РФ № 2718785) (рис. 6, а).

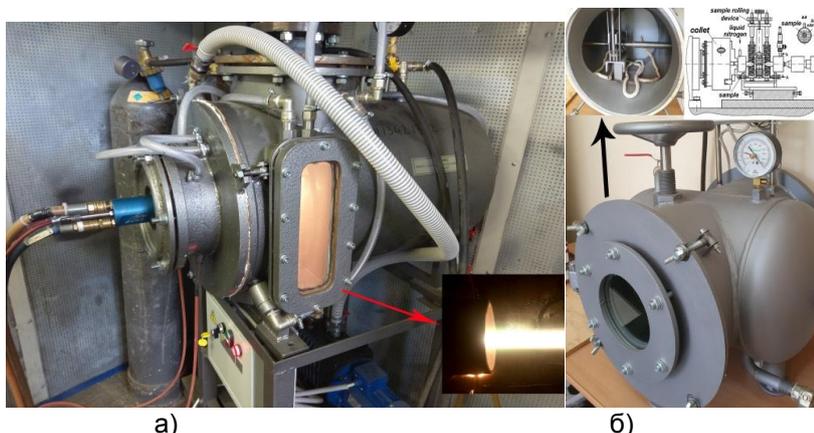


Рисунок 6 - Вакуумная установка высокоскоростного газопламенного напыления в защитной атмосфере – а); установка для проведения ППД в защитной среде — б)

Использование инертной среды позволило значительно снизить содержание оксидов в покрытии, оказывающих негативное влияние на функциональные и механические свойства материалов с ЭПФ. Модернизированная установка позволяет осуществлять ионную очистку изделия перед нанесением покрытия, что способствует повышению прочности сцепления покрытия с основой. После ВГН механически активированных порошков. Ni-Co-Ti-Zr-Hf, Ni-Cu-Ti-Zr-Hf, Ti-Ni-Zr-Hf-Co-Cu наблюдается снижение пористости покрытий до 1%, повышение адгезионной прочности до 75-82 МПа [21]. Повышение адгезионной прочности покрытий из ВЭС-ов при ВГН объясняется особенностью комбинированного воздействия на напыляемый материал, заключающееся в газопламенном напылении и пластическом деформировании напыляемых частиц при температуре напыления, сопровождаемое высокой скоростью частиц напыляемого механоактивированного порошкового материал, а, следовательно, динамическим воздействием. Адгезионная прочность покрытий Ni-Co-Ti-Zr-Hf, Ni-Cu-Ti-Zr-Hf, Ti-Ni-Zr-Hf-Co-Cu, нанесенных на стальную поверхность без предварительной механоактивации, составляла 45-56 МПа.

После нанесения покрытий ВГН в инертной среде проводили ТО, отжиг для устранения избыточных интерметаллидных фаз в поверхностном слое и для снижения остаточных напряжений после ВГН. После ВГН и отжига проводили ТМО, включающую ППД поверхностного слоя в камере (рис.6, б) с последующим отжигом при температурах 973К-1173К в зависимости от состава сплава. Для оценки качества функциональных слоев композиции производились испытания поверхностно-модифицированных образцов на: адгезию на испытательной машине Instron-8801; износ (машина трения СМТ-1-2070) с возможностью регистрации температуры в процессе испытаний; усталостную прочность (МУИ-6000); микротвёрдость (Falcon-500).

Электронномикроскопические исследования проводили на микроскопах JSM-7500F, JEM – 2100. Рентгенофазовый анализ осуществляли на приборах Shimadzu XRD – 7000, Дрон-7М, химический анализ материала проводили на Arcmet 8000 и на электронном микроскопе JSM-7500F. Рентгеноспектральный анализ осуществляли на импульсном спектрометре ядерного магнитного резонанса JNM-ECA 400. Калориметрические исследования проводили на приборе NETZSCH STA 409 PC.

3. СТАТИСТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ВГН МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ПОРОШКОВЫХ КОПОЗИЦИЙ

При отработке технологического процесса ВГН использовалось алгоритмизированное планирование и статистическая обработка на всех этапах. При поиске оптимальных режимов ВГН с помощью метода планирования эксперимента принималась такая последовательность проведения опытов, которая позволяет применить градиентные методы поиска при неизвестной функции, т.е. приближённо восстановить закон функционирования объекта по экспериментальным данным [14, 15]. При разработке статистических моделей технологического процесса использован равномер-ротатабельный план. В качестве основных технологических параметров ВГН учитывались: расход кислорода, расход пропана, скорость перемещения горелки, дистанция напыления D , коэффициент использования порошка E , угол напыления θ , остаточное давление аргона в камере P). В качестве параметров выхода рассматривались: адгезионная прочность S (1) и пористость Π (2).

При указанных семи основных технологических параметрах для проведения полнофакторного эксперимента необходимо провести 92 опыта. Поэтому значения четырех основных параметров приняты как оптимальные на основе анализа источников информации и опыта предыдущих исследований: расход транспортирующего газа (аргон) 45 л/мин; дистанция напыления D 220 мм; угол напыления 80° , частота вращения покрываемой детали 800 мин^{-1} ; остаточное давление аргона в камере 0,7-0,8 Па.

Решение задачи оптимизации по оценке характеристик качества покрытия (адгезионной прочности и пористости) позволило определить оптимальные значения расхода пропана 80 л/мин, кислорода 145 л/мин и скорости перемещения горелки 1,5 м/мин. На основе опыта ранее проведенных исследований выбраны интервалы

варьирования исследуемых факторов: расход пропана 60-85 л/мин, кислорода 120-160 л/мин; расход транспортирующего газа (аргон) 40-50 л/мин; дистанция напыления D : 100-250 мм; угол напыления $70-90^\circ$; скорость перемещения горелки 1-1,5 м/мин; частота вращения покрываемой детали 800-1000 мин⁻¹; остаточное давление аргона в камере 0,7-0,8 Па, коэффициент использования порошка E : 30-70%. На рис.7 приведены статистические модели адгезионной прочности и пористости ВГН многокомпонентного механоактивированного порошка, построенные по результатам обработки двухфакторного эксперимента.

По результатам статистического моделирования технологического процесса ВГН в защитной атмосфере аргона получены уравнения регрессии (интервал варьирования фактора $T_p = 209-2132^\circ\text{C}$, $V_p = 315-1156$ м/с), выражающие зависимость характеристик качества покрытий и технологически параметров процесса в виде (1), (2):

$$S = 19,92 + 0,09 \cdot T_p - 0,09 \cdot V_p + 1,77 \cdot 10^{-6} \cdot T_p^2 - 9,28 \cdot 10^{-5} \cdot T_p \cdot V_p + 0,0002 \cdot V_p^2, \quad (1)$$

$$\Pi = 29,22 - 0,007 \cdot T_p - 0,06 \cdot V_p + 1,45 \cdot 10^{-5} \cdot T_p^2 - 4,75 \cdot 10^{-5} \cdot T \cdot V_p + 8,05 \cdot 10^{-5} \cdot V_p^2, \quad (2)$$

где T_p – температура частиц порошка, $^\circ\text{C}$;

V_p – скорость частиц порошка, м/с.

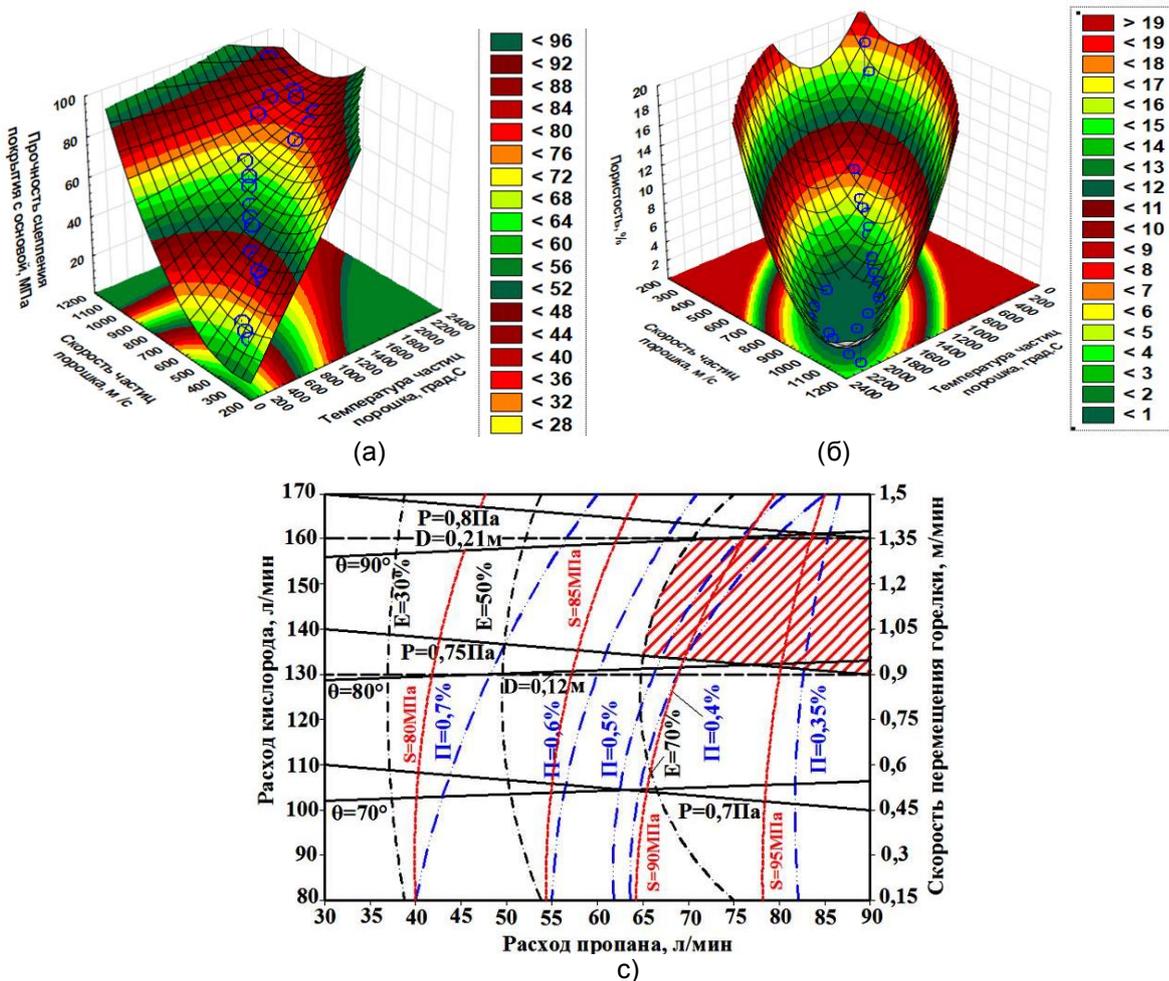


Рисунок 7 - Статистическая модель технологического процесса механоактивированной многокомпонентной порошковой композиции по критерию адгезионной прочности – а) и пористости – б) в зависимости от температуры и скорости движения частиц порошка; номограмма ВГН в защитной атмосфере аргона – (с): (Π – пористость, %; S - адгезионная прочность, МПа; D – дистанция напыления, мм; P – давление в камере, Па; E – коэффициент использования порошка, %; θ – угол напыления, град.)

Графическая интерпретация функции отклика адгезионной прочности и пористости приведена на рис. 7,а,б. Именно эти параметры определяют основные характеристики покрытия: адгезионную и когезионную прочность уровень остаточных напряжений, пористость и структуру. Проведенный анализ показал, что для исследованных порошковых композиций оптимальные параметры процесса ВГН (максимальная адгезионная прочность и минимальная пористость) не совпадают. Построенные по результатам моделирования номограммы (рис.7,с) могут быть использованы для принятия окончательного компромиссного решения по режимам обработки, обеспечивающим заданную величину критерия качества (заштрихованная область).

4. ЭВОЛЮЦИЯ СТРУКТУРЫ ПРИ ФОРМИРОВАНИИ ПОКРЫТИЙ ИЗ ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫХ СПЛАВОВ С ТУМП

Все этапы формирования покрытий из сплавов с ТУМП (механоактивация (МА) порошковой композиции – ВГН – ТО – ТМО) сопровождаются эволюцией структуры. В процессе МА исследуемых порошковых композиций в начальный момент (2-3 минуты) происходит разрушение поверхностных пленок и незначительное увеличение удельной поверхности. Работа, совершенная при разрушении поверхностных слоев частиц, обеспечивает активацию реагирующих компонентов порошковой смеси и приводит к повышению температуры в месте контакта с мелющими телами. Существенное повышение температуры приводит к свариванию частиц в конгломераты, которое сопровождается увеличением площади контакта с мелющими шарами. С увеличением количества контактов поток генерируемой энергии увеличивается и с его увеличением одновременно возрастает концентрация неравновесных дефектов на вновь образуемой поверхности. С увеличением времени МА до 15-20 минут вновь образуемые агломераты разрушаются и вновь участвуют в многократном механическом сплавлении. Это приводит к увеличению дефектности порошка и повышению реакционной активности. В процессе МА в течение 20-30 минут химический состав частиц выравнивается и стабилизируются частоты соударений, возрастает температура, что также приводит к свариванию частиц и процесс повторяется.

В результате МА происходит диспергирование порошковой композиции, наблюдается гомогенизация, уменьшается размер частиц, и, вследствие наклепа, повышаются характеристики прочности; образуются новые композиции порошковых материалов, соответствующих заданному составу, что подтверждается химическим анализом покрытий, сформированных ВГН в защитной атмосфере. Морфология частиц исследованных порошков приведена на рис.8, а их основные параметры в табл.2.

Макроанализ поверхностных слоев ВЭС-ов, полученных по отработанной технологии, показал, что их структура достаточно плотная. Толщина поверхностных слоев составила 1мм. По предложенной технологии можно получать поверхностные слои большей толщины, но слои большей толщиной обладают меньшей адгезионной прочностью.

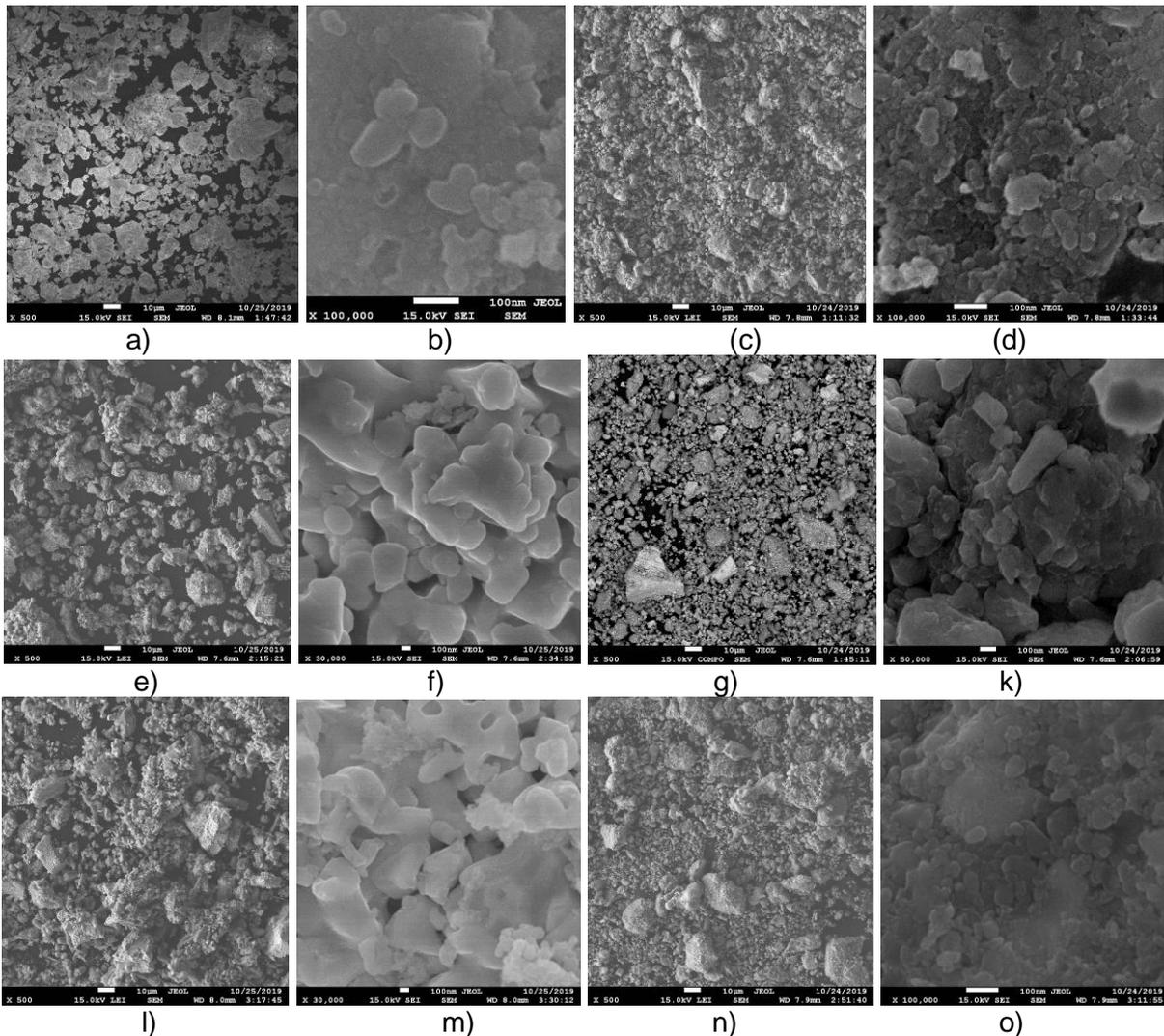


Рисунок 8 - Морфология частиц порошков: Ni-Co-Ti-Zr-Hf, до МА – а, b; после МА, 10 мин. – с, d; Ni-Cu-Ti-Zr-Hf, до МА – (e), (f), после МА, 10 мин. – g, k; Ti-Ni-Zr-Hf-Co-Cu, до МА – l, m; после МА, 10 мин. – n, o

Таблица 2 - Основные параметры порошковых композиций до и после механоактивации

Порошковая композиция, % ат.	Время МА, мин	Размер зерна		Размер частиц		Фазовый состав		
		До МА, нам	После МА, нам	До МА, мкм	После МА, мкм	B19', %	B2 %	Другие фазы, %
$Ni_{25}Zr_{16,7}Ti_{16,7}Hf_{16,7}Co_{24,9}$	25	15-160	6-95	10-40	0,6-10	18,3	74,6	7,1
$Ni_{16,7}Zr_{16,7}Ti_{16,7}Hf_{16,6}Cu_{16,7}$	25	300-600	35-235	12-60	0,8-25	13,8	79,3	6,9
$Ni_{16,7}Zr_{16,7}Ti_{16,7}Hf_{16,6}Co_{16,6}Cu_{16,7}$	25	15-160	35-95	5-40	1-25	10,3	83,9	5,8

Исследование структуры поверхностных слоев ВЭС-ов, полученных ВГН в защитной атмосфере аргона с последующей ТО и ТМО, показало, что покрытия Ni-Co-Ti-Zr-Hf, Ni-Cu-Ti-Zr-Hf, Ti-Ni-Zr-Hf-Co-Cu находятся в аустенитно-мартенситном состоянии с размером зерна 32-120 нам (рис.9,а, b, d, e, g, k). Микроэлеконограммы исследованных материалов приведены на рис. 9,с, f, l.

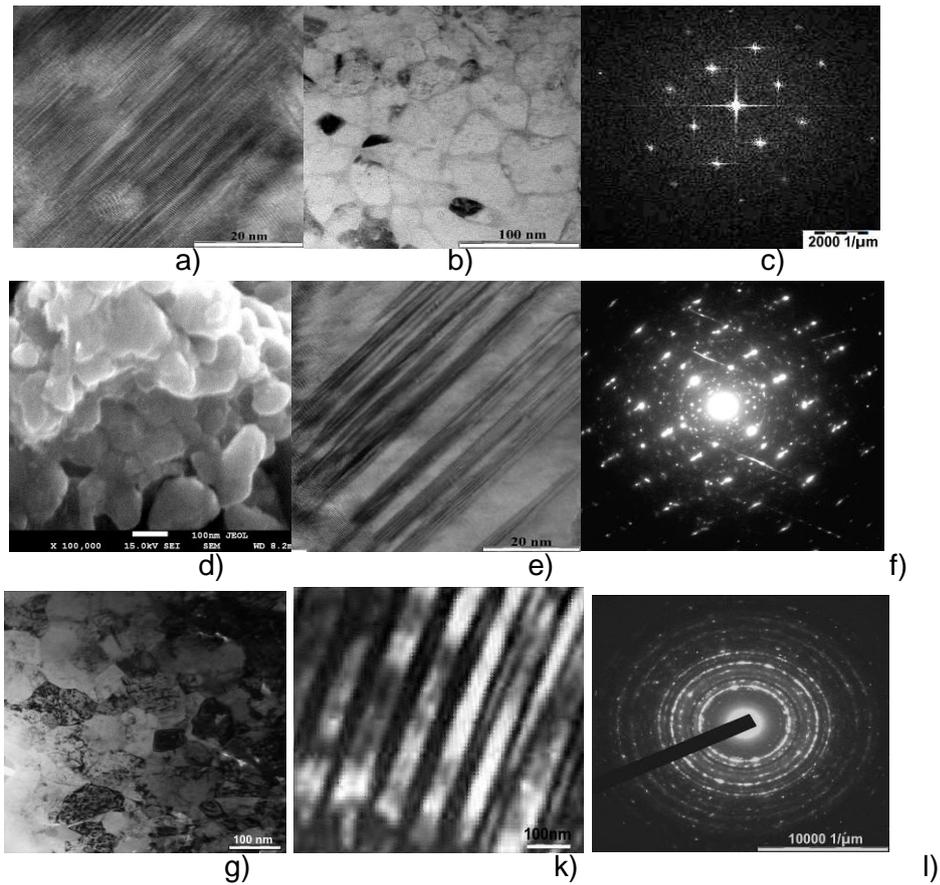


Рисунок 9 - Поверхностные слои из ВЭС-во: Ni-Co-Ti-Zr-Hf, аустенитно структура – а), мартенситная структура – б), микроэлектроннограмма, соответствующая B2 фазе с кубической решеткой – с); Ni-Cu-Ti-Zr-Hf, аустенитно структура – д), мартенситная структура – е), микроэлектроннограмма – ф); Ti-Ni-Zr-Hf-Co-Cu, аустенитная структура – г), мартенситная структура - к), микроэлектроннограмма – и)

Таблица 3 - Параметры структуры и свойства покрытий, полученных HVOF в защитной атмосфере с последующей ТО и ТМО

Химический состав покрытий	Фазовый состав							Пористость, %	Адгезия МПа
	B19'		B2,		Другие фазы, %				
	Состав, %	Решетка	Состав, %	Решетка	Фаза	Состав, %	Решетка		
$Ni_{25}Zr_{16,7}Ti_{16,7}Hf_{16,7}Co_{24,9}$	19,6	мон	75,8	куб	CoHf	3,91	куб	0,43	82
					TiO	0,69	куб		
$Ni_{16,7}Zr_{16,7}Ti_{16,7}Hf_{16,6}Cu_{16,7}$	14,3	мон	78,2	куб	HfTi	6,77	гек	0,73	78
					TiO	0,73	куб		
					HfCo	2,16	куб		
$Ni_{16,7}Zr_{16,7}Ti_{16,7}Hf_{16,6}Co_{16,6}Cu_{16,7}$	11,6	мон	84,2	куб	CoHf	1,25	куб	0,78	75
					TiO	0,79	куб		

Результаты исследования параметров структуры и свойств покрытий Ni-Co-Ti-Zr-Hf, Ni-Cu-Ti-Zr-Hf, Ti-Ni-Zr-Hf-Co-Cu, полученных HVOF в защитной атмосфере с последующей ТО и ТМО сведены в таблицу 3. Дифрактограммы покрытий из ВЭС-во, полученных HVOF с последующей ТМО приведены на рис. 10,а.

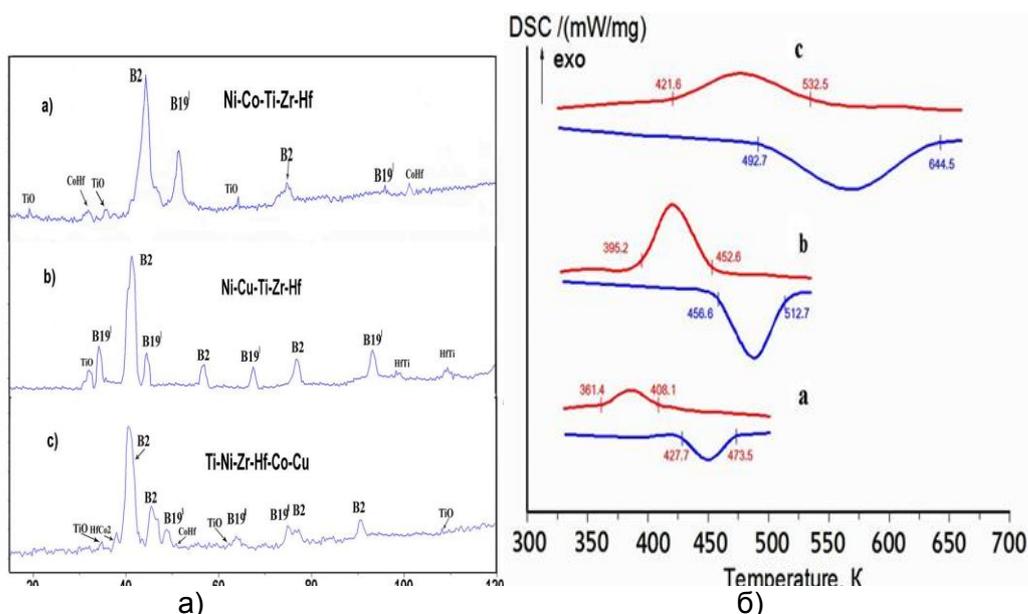


Рисунок 10 - Дифрактограммы высокоэнтропийных сплавов, полученного ВГН с последующей ТО и ТМО: а) - Ni-Co-Ti-Zr-Hf; б) - Ni-Cu-Ti-Zr-Hf; в) - Ti-Ni-Zr-Hf-Co-Cu, $\delta=1$ мм –а); б) calorimetric curves of coatings from HVCs, after full cycle processing: Ni-Co-Ti-Zr-Hf – а; Ti-Ni-Zr-Hf-Co-Cu – б; Ni-Cu-Ti-Zr-Hf – в

Для проявления функциональных свойств и определения температур фазовых превращений покрытий из ВЭС-ов были проведены calorimetric tests, заключающиеся в нагреве образцов до температуры 1273K и медленном их охлаждении. Calorimetric tests were performed on samples from HVCs after HVOF in a protective atmosphere with subsequent TO, TMO and annealing. During calorimetric tests, the sequence ($B2 \leftrightarrow B19'$) and phase transition temperatures (table 4) for coatings from HVCs Ni-Co-Ti-Zr-Hf (fig. 10b: (a) Ti-Ni-Zr-Hf-Co-Cu – (b), Ni-Cu-Ti-Zr-Hf – (c)

Таблица 4 – Температуры фазовых превращений ВЭС-покрытий с ТУМП

Химический состав покрытия	Последовательность превращений	Температуры превращений, K			
		M_f	M_s	A_s	A_f
$Ni_{25}Zr_{16,7}Ti_{16,7}Hf_{16,7}Co_{24,9}$	$B2 \leftrightarrow B19'$	361,4	408,1	427,7	473,5
$Ni_{16,7}Zr_{16,7}Ti_{16,7}Hf_{16,6}Cu_{16,7}$	$B2 \leftrightarrow B19'$	421,6	532,5	492,7	644,5
$Ni_{16,7}Zr_{16,7}Ti_{16,7}Hf_{16,6}Co_{16,6}Cu_{16,7}$	$B2 \leftrightarrow B19'$	395,2	452,6	456,6	512,7

5. ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ПОВЕРХНО-МОДИФИЦИРОВАННЫХ СЛОЕВ ИЗ ВЭС-ОВ С ТУМП

Функциональная надежность изделий и технологическая эффективность поверхностно-модифицированных слоев определяется соответствием функциональных и механических характеристик эксплуатационным требованиям. К изделиям машиностроения из материалов с ТУМП, как правило, предъявляются многофункциональные требования, включающие помимо обратимости деформации, сверхупругости или сверхэластичности оптимальную твердость, повышенную износостойкость, высокую усталостную прочность, циклическую долговечность и ресурс. Результаты исследования распределения микротвердости по толщине покрытия из высокоэнтропийных сплавов с ТУМП на стали 45, полученного ВГН с последующей ТО и ТМО приведены на рис. 13: Ni-Co-Ti-Cr-Af – 339-430,3 кг/мм², Ni-Co-Ti-Cr-Af – 465,2-512,3 кг/мм², Ti-Ni-Cr-Af-Co-Co – 510,6-542,2 кг/мм². Такое распределение микротвердости, вероятно, вызвано присутствием мартенситных и аустенитных фаз в покрытиях (рис.5). Микротвердость основы (сталь 45) – 182,3-198,3 кг/мм² (рис.7). Толщина покрытия составляет 1 мм.

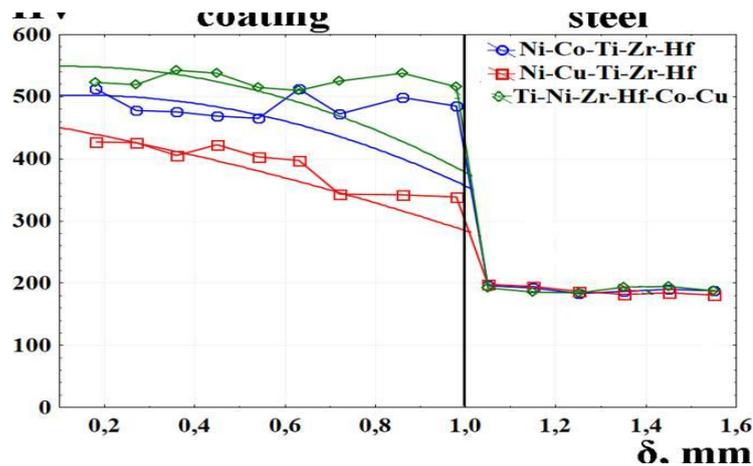


Рисунок 11 - Микротвердость «покрытие – сталь 45» после ВГН с последующей ТМО

Зависимость микротвердости (HV) покрытия от толщины (δ) описывается эмпирическими уравнениями (3)-(5):

$$- \text{Ni-Co-Ti-Zr-Hf: } HV = 498,89 + 54,69 \cdot \delta - 197,23 \cdot \delta^2, \quad (3)$$

$$- \text{Ni-Cu-Ti-Zr-Hf: } HV = 463,26 - 122,46 \cdot \delta - 56,45 \cdot \delta^2, \quad (4)$$

$$- \text{Ti-Ni-Zr-Hf-Co-Cu: } HV = 546,14 + 49,55 \cdot \delta - 217,58 \cdot \delta^2. \quad (5)$$

Изучение процесса усталостного разрушения образцов стали 45 с покрытиями из Весов имеет большое практическое значение, так как значительное число деталей машин и элементов конструкций в процессе эксплуатации подвергается воздействию знакопеременных напряжений. Результаты испытания на усталость при изгибе с вращением приведены на рис.14.) В результате испытаний определен предел выносливости (σ_{-1}), который для стали 45 без покрытия составил 275 МПа, а после ВГН в защитной атмосфере с последующей ТО, ТМО с покрытием: $\text{Ni}_{16,7}\text{Zr}_{16,7}\text{Ti}_{16,7}\text{Hf}_{16,6}\text{Cu}_{16,7}$ – 340 МПа; $\text{Ni}_{25}\text{Zr}_{16,7}\text{Ti}_{16,7}\text{Hf}_{16,7}\text{Co}_{24,9}$ - 352 МПа; $\text{Ni}_{16,7}\text{Zr}_{16,7}\text{Ti}_{16,7}\text{Hf}_{16,6}\text{Co}_{16,6}\text{Cu}_{16,7}$ – 378 МПа (рис. 14,б).

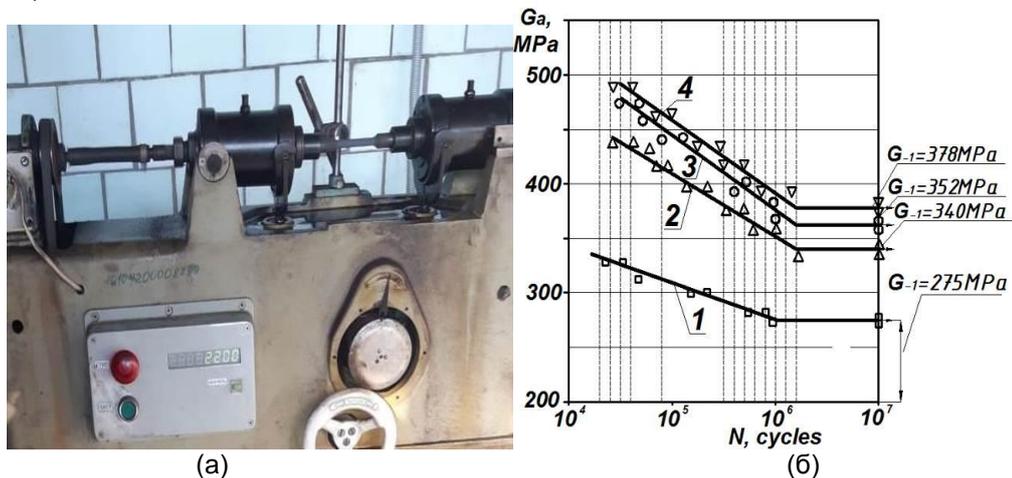


Рисунок 12 - Испытания на многоцикловую усталость на машине МУИ 6000 – а); кривые усталости: 1- сталь 45; 2 – сталь 45 + $\text{Ni}_{17,6}\text{Cu}_{18,8}\text{Ti}_{9,6}\text{Zr}_{18,3}\text{Hf}_{35,7}$; 3 - сталь 45 + $\text{Ni}_{17,8}\text{Co}_{17,7}\text{Ti}_{9,8}\text{Zr}_{18,6}\text{Hf}_{36,1}$; 4 - сталь 45+ $\text{Ti}_{9,7}\text{Ni}_{11,9}\text{Zr}_{18,3}\text{Hf}_{35,8}\text{Co}_{11,7}\text{Cu}_{12,6}$ – б)

Испытание стали 45 с покрытием из ВЭС-ов на трение-износ проводилось при сухом трении образца с покрытием о жесткий рацающийся диск на испытательной машине «2070 СМТ-1» (рис.15,а) при скорости вращения диска $v=2$ м/с и давления $P=2 \div 12$ МПа, с регистрацией температуры в зоне контакта. Оценка интенсивности изнашивания производилась на основе обработки экспериментальных данных с помощью прикладного пакета Statistica v10.0 в среде SPSS.

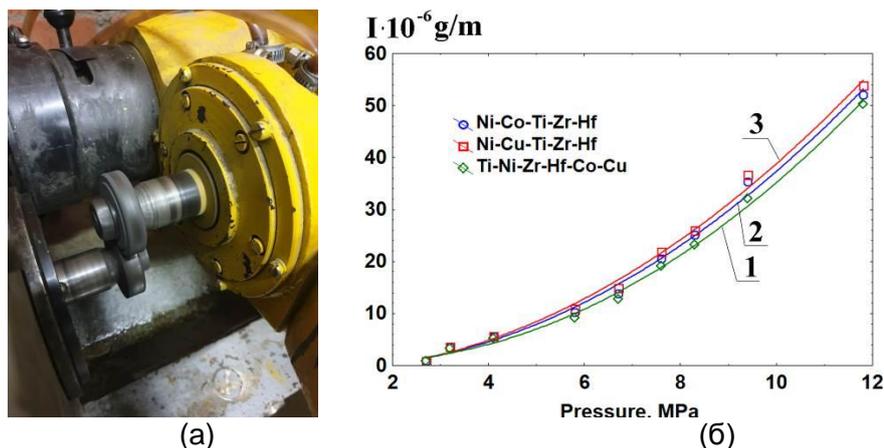


Рисунок 13 - Испытания на трение-износ на машине 2070 СМТ-1 – (а); зависимость интенсивности изнашивания (I) от давления диска (P) для стали 45 с высокоэнтропийным покрытием при скорости скольжения 2 м/с –(б): 1- $N_{i16,7}Zr_{r16,7}Ti_{i16,7}Hf_{f16,6}Co_{o16,6}Cu_{u16,7}$; 2 – $Ni_{25}Zr_{16,7}Ti_{16,7}Hf_{16,7}Co_{24,9}$; 3 - $Ni_{16,7}Zr_{r16,7}Ti_{i16,7}Hf_{f16,6}Cu_{u16,7}$

Анализ результатов испытаний показывает (рис.9(б)), что при боль-ших скоростях испытаний стали 45 с покрытиями практически отсутствует период приработки, а при малых скоростях он слабо выражен. Износостойкость стали 45 с высокоэнтропийным покрытием $Ni_{17,6}Cu_{18,8}Ti_{9,6}Zr_{18,3}Hf_{35,7}$ в 2,59 раза выше по сравнению со сталью 1045, сталь 45 + $Ni_{17,8}Co_{17,7}Ti_{9,8}Zr_{18,6}Hf_{36,1}$ в 2,68 раза, сталь 45 + $Ti_{9,7}Ni_{11,9}Zr_{18,3}Hf_{35,8}Co_{11,7}Cu_{12,6}$ в 2,76 раза. Интенсивность изнашивания от давления диска изменяются по полиномиальной зависимости и описываются эмпирическими уравнениями (6) -(8).

$$- Ni_{17,8}Co_{17,7}Ti_{9,8}Zr_{18,6}Hf_{36,1}: I = -0,5522 - 0,3998 \cdot P + 0,4193 \cdot P^2, \quad (6)$$

$$- Ni_{17,6}Cu_{18,8}Ti_{9,6}Zr_{18,3}Hf_{35,7}: I = -1,2606 - 0,1255 \cdot P + 0,4135 \cdot P^2, \quad (7)$$

$$- Ti_{9,7}Ni_{11,9}Zr_{18,3}Hf_{35,8}Co_{11,7}Cu_{12,6}: I = 1,36 - 1,1259 \cdot P + 0,4512 \cdot P^2 \quad (8)$$

Высокоэнтропийный сплав $Ti_{9,7}Ni_{11,9}Zr_{18,3}Hf_{35,8}Co_{11,7}Cu_{12,6}$ с ТУМП после HVOF с последующей ТМО демонстрирует более высокие механические свойства (микротвердость, износостойкость, циклическую долговечность) в составе поверхностной композиции, благодаря более мелкой кристаллической структуре 32-78 нм, ($Ni_{17,8}Co_{17,7}Ti_{9,8}Zr_{18,6}Hf_{36,1}$ – 53-108 нм; $Ni_{17,6}Cu_{18,8}Ti_{9,6}Zr_{18,3}Hf_{35,7}$ – 74-120 нм).

Повышение износостойкости стальных образцов с ВЭС-покрытиями из сплавов с ТУМП объясняется проявлением эффекта двойникования структуры за счет повышения температуры поверхности в зоне трения, что вызывает фазовые превращения. Достаточно большие давления, возникающие при трении, вызывают эффект пластичности превращения за счет образования мартенсита напряжения. Сочетание этих процессов определяет износостойкость образца.

6. ВЛИЯНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ, СОСТАВЛЯЮЩИХ ПОВЕРХНОСТНУЮ ВЭС-КОМПОЗИЦИЮ, НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ПОКРЫТИЙ

Внедрение высокоэнтропийных сплавов) в область сплавов и покрытий с памятью формы открывает огромный потенциал для улучшения их функциональных свойств. Функциональные ВЭС-ы м ТУМП в стоящее время имеют особый статус и выделены в специальный раздел материаловедения. Разработанные покрытия усложнялись последовательно от двухкомпонентных $TiNi$, до трех- и четырехкомпонентных на основе $TiNi$ и затем, используя полученные результаты компоновали высокоэнтропийные пяти – и шестикомпонентные покрытия с учетом требований, предъявляемых изделию. Такое последовательное увеличение химической сложности при формировании покрытий и исследование их свойств позволило оценить влияние дополнительных элементов на свойства материалов и получить представление о том какие механизмы отвечают за механические и функциональные свойства. Анализ источников информации и собственные

многoletние исследования позволили сформулировать некоторые закономерности влияния элементов, входящих в состав исследуемых покрытий, на структуру, фазовое состояние и деформационное поведение.

Влияние Co на структурно-фазовое состояние и на механические свойства ВЭС-ов отражено в ряде работ. Снижение содержания кобальта и его замена на никель часто связывают с экономической целесообразностью, так как кобальт является более дорогостоящим материалом, а значения их атомных радиусов почти одинаковы. В составе трехкомпонентных покрытий на основе TiNi легирование кобальтом снижает температуры фазовых превращений по сравнению с TiNiCu. Для TiNiCo характерен фазовый переход $B2 \leftrightarrow R \leftrightarrow B19'$, в то время как для TiNiCu $B2 \leftrightarrow B19'$. Увеличение содержания кобальта в составе высокоэнтропийных сплавов AlCoCrFeNi, CoCrCuFeNi и CoCrFeMnNi оказывает незначительное отрицательное влияние на их твердость. Микроструктура сплава AlCoxCrFeNi с пониженным содержанием кобальта и повышенным содержанием никеля сопровождается увеличением объемной доли ГЦК фазы. Это обусловлено тем, что никель обладает большей способностью стабилизировать ГЦК-фазу, чем кобальт. При этом испытания на ударный изгиб показали, что энергия, требуемая для разрушения сплава с меньшим содержанием кобальта, оказалась выше. Легирование кобальтом высокоэнтропийного покрытия на основе Ni-Ti-Zr-Hf сопровождается формированием наноразмерной структуры, структурно-фазовым переходом $B19' \rightarrow B2$, снижением температур фазовых превращений, повышением твердости, снижением пластичности, незначительным повышением износостойкости, но снижение предела выносливости по сравнению с легированием медью.

Изучение влияния циркония на механические свойства системы Al-Co-Cr-Fe-Ni-Zr было проведено в работе [26]. Было установлено, что твердость может быть значительно повышена с 450 НВ до 858 НВ с добавлением Zr ($x=0,2$). Однако дальнейшее увеличение содержания циркония до $x=1,0$ приводит уменьшению твердости, что может быть связано с изменением морфологии фаз. Образование при этом интерметаллидов и кристаллизация какой-либо одной предпочтительной ОЦК или ГЦК фазы не происходит.

Например, Zr в сплавы вводят, главным образом, для повышения жаропрочности твердого раствора, хотя он не является существенным упрочнителем, но модифицирует структуру. Добавка циркония в меньшей степени повышает жаропрочность, чем соответствующая добавка алюминия.

Влияние Ti на механические свойства ВЭСов. Повышение содержания Ti позволяет повысить твердость и прочность высокоэнтропийных сплавов, с соответствующим снижением пластичности. Такое воздействие было установлено для систем сплавов Al-Co-Cr-Cu-Fe-Ni-Ti [24], Al-Co-Cu-Fe-Ni-Ti, Al-Fe-Mn-Ni-Ti, Co-Cr-Fe-Ni-Ti, Mo-Nb-Ta-Ti-V-W. Упрочняющий эффект Ti, наблюдаемый в этих системах, может быть обусловлен твердорастворным упрочнением атомами Ti, а также образованием твердых фаз, таких как фазы Лавеса, и σ -фазы. Для системы Nb-Ta-Ti-V-W было продемонстрировано обратное влияние на механические свойства: добавление Ti привело к уменьшению твердости и предела текучести при одновременном повышении пластичности. Добавление гафния в сплав CoCrFeNiHf_x сопровождается изменением ГЦК и появлением фазы C15 Laves + ГЦК. Твердость по Виккерсу и предел текучести при сжатии сплавов увеличивались, в то время как пластическая деформация снижалась с увеличением содержания Hf [25]. Изучение излома показали, что первичная фаза ГЦК в CoCrFeNiHf_{0,2} может эффективно препятствовать распространению микротрещин, чтобы предотвратить катастрофическое разрушение во время сжатия.

С развитием материаловедения высокоэнтропийных сплавов, в том числе с эффектом памяти формы, количество элементов в сплавах возрастает. Хотя сложность композиции не приводит к прямому улучшению механических и функциональных свойств, разработанные сплавы и покрытия на их основе демонстрируют большой потенциал для применения, особенно в контексте как структурной, так и функциональной усталости.

7. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования показывают, что задача обеспечения надежности и расширение функциональных возможностей изделий в условиях многофакторных воздействий (температурных, силовых, деформационных) может быть успешно решена формированием функционально-ориентированных высокоэнтропийных поверхностных слоев из материалов с термоупругими мартенситными превращениями.

Предложена технология послойного синтеза функционально-ориентированных ВЭС-ов с ТУМП в среде аргона реализована на запатентованном оборудовании (патент РФ № 2718785) в едином технологическом цикле, что определяет не только новизну, но и экономическую целесообразность технических решений.

Механоактивация порошковых высокоэнтропийных композиций Ni-Co-Ti-Zr-Hf, Ni-Cu-Ti-Zr-Hf, Ti-Ni-Zr-Hf-Co-Cu перед ВГН в защитной атмосфере позволила повысить адгезионную прочность покрытий до 75-82 МПа, снизить пористость покрытий до 1% и улучшить функциональные и эксплуатационные свойства покрытий.

Предложены поэтапные методы термической обработки и пластического деформирования поверхностных слоев из ВЭС-во с ТУМП, способствующие стабилизации структуры покрытий при снижении остаточных напряжений. В результате ППД происходит увеличение: плотности покрытия (на 10–12 %), адгезионной прочности (на 32–35 %). На основе комплексных рентгеноструктурных и электронно-микроскопических исследований определены структурные параметры покрытий из ВЭС-во полученных ВГН с последующей ТО и ТМО. Показано, что все три сплава Ni-Co-Ti-Zr-Hf, Ni-Cu-Ti-Zr-Hf, Ti-Ni-Zr-Hf-Co-Cu, находятся в аустенитно-мартенситном состоянии с размером зерна 32-120 нм. Выполнены калориметрические исследования функциональных свойств покрытий из ВЭС-ов Ni-Co-Ti-Cr-Af, Ni-Co-Ti-Cr-Af, Ti-Ni-Cr-Af-Co-Co, полученных ВГН с последующей ТО и ТМО, показавшие проявление аустенитно-мартенситных превращений.

Формирование покрытий из ВЭС-ов с ТУМП с наноразмерной структурой определяет весь комплекс эксплуатационных свойств. Выполнено исследование микротвердости покрытий из ВЭС-ов после HVOF в защитной атмосфере с последующей термической и термомеханической обработкой.

Сформулированы закономерности влияния легирования на структуру фазовое состояние, функциональные и механические свойства ВЭС-композиций.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, по гранту № 19-19-00331.

ЛИТЕРАТУРА

1. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки до 2030 года» // Авиационные материалы и технологии. 2015. № 1 (234). С. 3–33.
2. Уорден К. Новые интеллектуальные материалы и конструкции. Свойства и применение. М.: Техносфера, 2006. 224 с.
3. Nathal M.V., Stefko G.L. Smart materials and active structures // Journal of Aerospace Engineering. 2013. V. 26. N 2. P. 491-499.
4. Guida M., Sellitto A., Marulo F. Riccio A. Analysis of the impact dynamics of shape memory alloy hybrid composites for advanced applications // Materials. 2019. V. 12. N 1 153.
5. Бледнова Ж.М., Махутов Н.А., Чаевский М.И. Поверхностное модифицирование материалами с эффектом памяти формы. Краснодар: Издательский дом – Юг, 2009. 354 с.
6. Crescenzo C., Karatza D., Musmarra D., Chianese S., Baxevanis T., Dalla P.T., Exarchos D.A., Dassios K.G., Matika T.E. Ni-Ti shape memory alloy coatings for structural applications: Optimization of HVOF spraying parameters // Advances in Materials Science and Engineering. 2018. Art. N 7867302 (10 p.).

7. Бледнова Ж.М., Русинов П.О. Композиционное конструирование поверхностных слоев из материалов с эффектом памяти формы. Краснодар: КубГТУ, 2017. 280 с.
8. Blednova Zh.M., Rusinov P.O., Balaev E.Y., Dmitrenko D.V. Improving product performance by forming surface compositions from shape memory effect materials with a gradient of properties and phase transformation // *Material Design & Processing Communications*. 2020. N 1. P. 1-7.
9. Ping Liu, Peter K. Liaw. Microstructures and properties of high-entropy alloy films and coatings: a review, *Materials Research Letters*, 6:4, 199-229 (2018) DOI: 10.1080/21663831.2018.1434248.
10. Yan XH, Li JS, Zhang WR, et al. A brief review of hightentropy films. *Mater Chem Phys*. 2017. doi:10.1016/j. matchemphys.2017.07.078.
11. Yong Zhang. High-Entropy Materials. Chapter 1. pp 1-33. (2019).
12. Tsai Ming Hung. (Review) Three Strategies for the Design of Advanced High-Entropy Alloys. *Entropy* 18(7): 252 (2016) DOI: 10.3390/e18070252.
13. George E.P., Curtin W.A., Tasan C.C. High entropy alloys: A focused review of mechanical propert. and deformation mechanisms, *Acta Materialia*, 188, (2020), 435-474.
14. Saghaian S.M., Karaca H.E., Tobe H., Souri M., Noebe R., Chumlyakov Y.I. Effects of aging on the shape memory behavior of Ni-rich Ni_{50.3}Ti_{29.7}Hf₂₀ single crystals, *Acta Materialia*, Vol. 87, 128-141 (2015) <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2014.12.040>.
15. Shaohui Li, Daoyong Conga, Zhen Chena, Shengwei Lia, Chao Songa, Yuxian Caoa, Zhihua Nieb and Yandong Wang. A high-entropy high-temperature shape memory alloy with large and complete superelastic recovery, *Materials Research Letters*, Vol. 9, Issue 6, (2021) <https://doi.org/10.1080/21663831.2021.1893233>.
16. Je in Lee, Koichi Tsuchiya, Wataru Tasaki, Hyun Seok Oh, Takahiro Sawaguchi, Hideyuki Murakami, Takanobu Hiroto, Yoshitaka Matsushita, Eun Soo Park. A strategy of designing hightentropy alloys with hightemperature shape memory effect. *Scientific Reports* | (2019) 9:13140 | <https://doi.org/10.1038/s41598-019-49529-8>.
17. Yamabe-Mitarai Yoko. TiPd- and TiPt –Based High – Temperature Shape Memory Alloys: A Review on Recent Advances, *Metals* 2020,10,1531 doi:10.3390/met10111531.
18. Tasaki W., Shimojo M., Yamabe-Mitarai Y. Thermal cyclic properties of Ti-Pd-Pt-Zr high-temperature shape memory alloys. *Crystals* 2019, 9, 595; doi.org/10.3390/cryst9110595.
19. Firstov G.S., Kosorukova, T.A.; Koval, Y.N.; Odious, V.V. High Entropy Shape Memory Alloys. *Mater. Today Proc.* 2015, 2S, 499–504. doi.org/10.1016/j.matpr.2015.07.335.
20. Blednova Zh.M., Rusinov P.O. Formation of surface layers from highly entropic materials with shape memory effect. *AIP Conference Proceedings* 2167, 02003 (2019).
21. Rusinov P.O., Blednova Zh.M. Structural behavior and mechanical properties of high-entropy coatings synthesized by HVOF // *Surface Innovations*. 2021. № 9, 2-3. pp. 127-138. <https://doi.org/10.1680/jsuin.20.00052>.
22. Rusinov P.O., Blednova Zh.M. Structure and properties of the CoCuTiZrHf coating obtained by the HVOF method // *Surface Innovations*. 2021. № 9, 2-3. pp. 120-126. <https://doi.org/10.1680/jsuin.20.00029>.
23. Rusinov P.O., Blednova Zh.M. Physicomechanical and design characteristics of surface high-entropy alloys // *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part L: Journal of Materials: Design and Applications*. 2021. <https://doi.org/10.1177/1464420721997489>.
24. Wang Z., M. Wu, Z. Cai, S. Chen, I. Baker, Effect of Ti content on the microstructure and mechanical behavior of (Fe₃₆Ni₁₈Mn₃₃Al₁₃)_{100-x}Ti_x high entropy alloys, *Intermetallics*. 75 (2016) 79–87. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2016.06.001>.
25. Huan Ma, Chan Hung She. Effects of Hf on the microstructure and mechanical properties of CoCrFeNi high entropy alloy. *Journal of Alloys and Compounds*, Volume 827, 25 2020, 154159.

Глава 35 ТЕХНОЛОГИЯ ПРОИЗВОДСТВА КРУГЛЫХ ДЛИННОМЕРНЫХ ПОЛУФАБРИКАТОВ ИЗ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ НИКЕЛИДА ТИТАНА С ЭФФЕКТОМ ПАМЯТИ ФОРМЫ МЕТОДОМ ТЁПЛОЙ РОТАЦИОННОЙ КОВКИ

Андреев В.А.

ИМЕТ РАН, Москва, Россия, andreev.icmateks@gmail.com

Сплавы с памятью формы (СПФ) на основе никелида титана марки ТН-1 используются в различных областях техники и медицины в качестве функционального материала для производства исполнительных элементов и устройств с памятью формы, таких как импланты и стенты для применения в сердечно-сосудистой хирургии, травматологии, ортопедии, челюстно-лицевой хирургии, функциональные элементы космических аппаратов, термочувствительные элементы систем пожарной сигнализации, сигнально-пусковых устройств и др. Конструкция устройств, включающих элементы с памятью формы, постоянно усложняется – требования по снижению металлоемкости, увеличению необходимого значения восстановительных напряжений приводит к повышению требований к функциональным свойствам полуфабрикатов [1-2]. Для изготовления большинства ранее упомянутых устройств и изделий используются длинномерные полуфабрикаты из СПФ на основе никелида титана (наиболее часто используемый сплав с памятью формы) прутки диаметром 5 мм и менее. Российскими специалистами (ИМЕТ РАН, ВИЛС, ПЦ МАТЭК-СПФ) в конце 90-х годов была разработана и внедрена технология горячей ротационной ковки для получения прутков из никелида титана диаметром 20-2 мм [3]. Применение интенсивной пластической деформации (ИПД) при относительно низких температурах (300-500°С) для СПФ на основе никелида титана, позволяет получать ультрамелкозернистые (субмикро- и нано- кристаллические) структуры и значительно улучшают механические и функциональные свойства. Однако на сегодняшний день возможность формирования ультрамелкозернистой структуры в объемных и длинномерных заготовках ограничена существующими схемами интенсивной пластической деформации (равноканальное угловое прессование, деформация MaxStrain, abc-прессование), которые позволяют получать такие типы структуры только в небольших экспериментальных образцах [4-7]. В условиях промышленного производства необходимо применение другой технологии для формирования ультрамелкозернистой структуры в объемных и длинномерных заготовках. Ранее были проведены работы по совмещению процессов равноканального углового прессования и теплой ротационной ковки, были получены полуфабрикаты с повышенными функциональными и механическими свойствами [8-12]. Дальнейшее развитие работы привело к разработке технологии с использованием только теплой ротационной ковки [13].

Методы испытаний. В данном случае были проведены работы по теплой ротационной ковке при определенной температуре, выбранной на основе ранее проведенных исследований [14-16] и исследование механических и функциональных свойств полученных полуфабрикатов. СПФ на основе никелида титана подвергали ротационной ковке (РК) диаметром от 20 мм до 5 мм при относительно низкой температуре 450 °С. Испытание на растяжение проводили на универсальной установке «Instron 3382» при комнатной температуре и скорости растяжения 4 мм/мин. Из полученных диаграмм растяжения были определены основные механические свойства, такие как: фазовый предел текучести (σ_{cr}), дислокационный предел текучести ($\sigma_{0,2}$), предел прочности (σ_B), относительное удлинение (δ). Так же были определены такие функциональные характеристики, как: деформация на площадке текучести (ϵ_r), величина напряжения при относительном удлинении 6 % (σ_{mps}), разница между фазовым и дислокационным пределами текучести ($\Delta\sigma$).

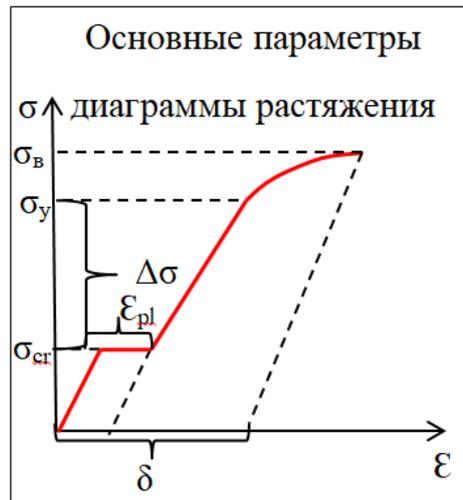


Рисунок 1 - Основные параметры диаграммы растяжения

Для определения максимальной полностью обратимой деформации ϵ_r^{max} деформацию наводили изгибом прямолинейных образцов («соломки») вокруг оправок диаметром D , который варьировался для изменения величины наведенной деформации ϵ_i от 17 до 2,85 мм, что соответствовало величине полной наведенной деформации $\epsilon_t = 2,2 - 13,6 \%$ и наведенной деформации $\epsilon_i = 0,5 - 8,3 \%$. Параметры ЭПФ определяли исходя из соотношения: $\epsilon = d/(D+d)$. Для определения диаметра дуги были изготовлены шаблоны с набором дуг разного диаметра. Полную наводимую деформацию определяли как $\epsilon_t = d/(D+d)$. Затем, после снятия нагрузки и возврата упругой деформации определяли наведенную деформацию $\epsilon_i = \epsilon_t - \epsilon_e$. Далее образцы нагревали для реализации ЭПФ и затем сравнением с эталонными дугами определяли остаточную деформацию ϵ_f . Максимальную величину обратимой деформации определяли как $\epsilon_r^{max} = \epsilon_i - \epsilon_f$. Степень восстановления формы рассчитывали исходя из соотношения СВФ = $\epsilon_r^{max}/\epsilon_i * 100 \%$. Так же для части образцов была определена остаточная деформация после 5 циклов нагружения до степени деформации 6 %.

Определение температурного интервала восстановления формы (ТИВФ) с помощью термомеханического метода (ТММ) заключалось в том, каждый раз после наведения деформации образец помещали в воду и затем при постепенном нагревании воды регистрировали температуры начала и окончания восстановления формы, что соответствовало температурам начала и окончания обратного мартенситного превращения. Схема проведения эксперимента по методу шаблонных дуг представлена на Рис. 2 [17].

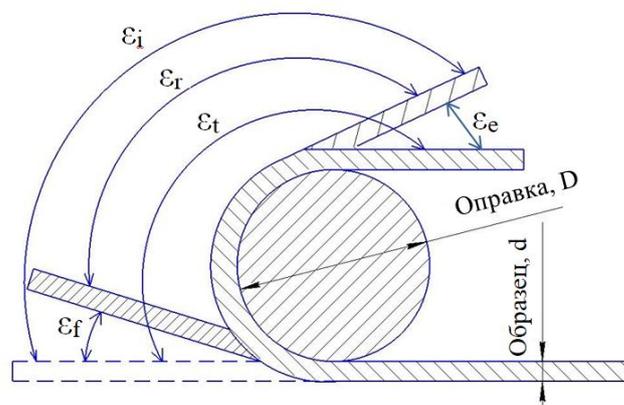


Рисунок 2 - Схема проведения эксперимента по определению обратимой деформации методом шаблонных дуг

Результаты экспериментов и их обсуждение. В настоящей работе исследован сплав Ti-54.93 вес.% Ni. Заготовки для ротационной ковки прутки диаметром 20 мм получали поперечно винтовой прокаткой (ПВП) с диаметра 90 мм при температуре 850–950 °С с обжатием 7–20% за проход и межпроходным нагревом (горячекатаное состояние).

Ковка на ротационно-ковочных машинах (РКМ) является одним из прогрессивных технологических процессов металлообработки. Применение РКМ сводит до минимума последующую обработку резанием, обеспечивает значительную экономию металла и повышает его механические свойства. Этот процесс используется при обработке сплошных и полых удлиненных изделий типа ступенчатых валов, осей, втулок и им подобных.

Как правило, этот процесс используется при обработке сплошных и полых по оси симметричных изделий типа ступенчатых валов, осей, втулок и им подобных. Из освоенных в производстве процессов ротационная ковка используется для обработки давлением жаропрочных и других малопластичных сплавов. Всестороннее сжатие, реализуемое в процессе ротационной ковки, позволяет не только обеспечить бездефектную деформацию малопластичных металлических материалов, но и позволяет эффективно воздействовать на их структуру и повысить их свойства при холодной и теплой деформации, что является благоприятной сферой напряженного состояния.

Рабочий инструмент в станках приводится в действие кулачковым механизмом. Это происходит в так называемой обжимной головке — ковочном узле ротационно-ковочной машины. Внешние бойки приводятся в действие роликами, которые толкают их внутрь. Давление передается радиально на инструмент и на заготовку. Обжимное усилие определяется установленной величиной хода.

Обжимные головки обладают рядом преимуществ, в частности, бойки имеют пологий профиль. Благодаря этому, ролики плавно передают движение бойкам. В системе ролики снабжены активным приводом. Поэтому они вращаются непрерывно и при соприкосновении с бойком, столкновение исключается [3, 18-19].

Заготовка в процессе ротационной ковки деформируется со всех сторон, площадь ее поперечного сечения уменьшается, а длина увеличивается. При этом вращательные движения могут выполнять как рабочий инструмент-боёк, так и сама заготовка (пруток). Схематическое изображение процесса ротационной ковки и виды применяемого инструмента показаны на рис.3 и 4 [20].

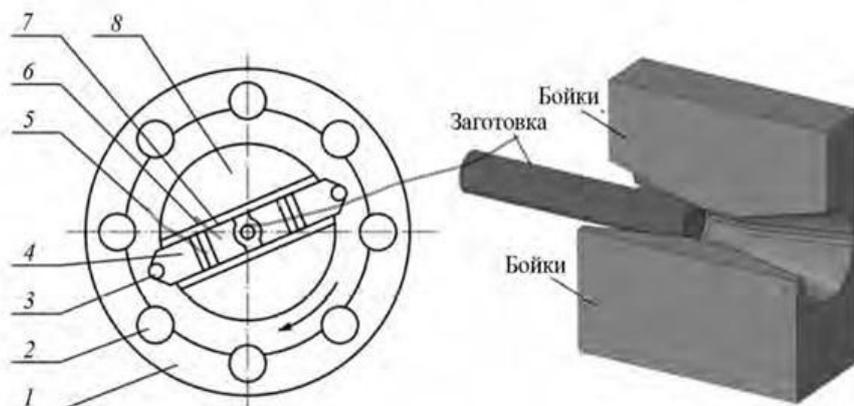


Рисунок 3 - Схематическое изображение деформации заготовки (прутка) при ротационной ковке.

1 – сепаратор, 2 – ролик сепаратора, 3 – ролик ползуна, 4 – ползун, 5 – регулировочные пластины, 6 – боек, 7 – бойковая плита, 8 – вал

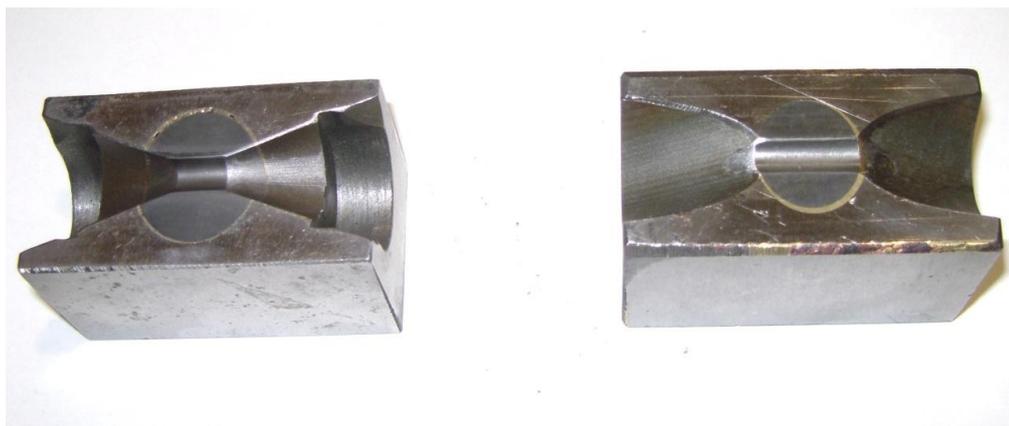


Рисунок 4 - Ковочные рабочие стальные бойки с твёрдосплавными вставками 2-х исполнений для ротационно-ковочной машины (РКМ) В2127.01.

В данном случае группа горячекатаных прутков была подвергнута ротационной ковке диаметром от 20 до 5 мм при 450 ° С с определенными деформациями от 12 до 28%. Режимы деформирования обозначены как в следующем примере: ТРК450 Ø20-5, где ТРК - теплая ротационная ковка, 450 - температура ковки в ° С, 20 и 5 - начальный и конечный диаметры в мм соответственно. Порядок и режим ковки представлены в таблице 1.

Таблица 1 - Технологическая карта ТРК 450 Ø20-5

№ операции	Операция	Температура, (°С) время выдержки, мин	Диаметр после операции, мм	Длина после операции одного прутка, мм	Деформация, %
	-	-	20,0	2000	-
1	Резка прутка на 4 равные части	-	20,0	500	-
2	Ковка	450, 45 минут	18,4	590	15,4
3	Ковка	450, 35 минут	16,8	709	16,8
4	Ковка	450, 35 минут	15,5	830	14,9
5	Ковка	450, 30 минут	14,3	980	14,9
6	Ковка	450, 30 минут	13,2	1150	14,9
7	Ковка	450, 30 минут	12,3	1320	13,2
8	Резка одного прутка на 2 равные части	-	12,3	1320 660	-
9	Ковка	450, 30 минут	11,2	1590 800	17,1
10	Ковка	450, 15 минут	10,4	1850 920	13,8
11	Ковка	450, 15 минут	9,4	2260 750	18,3
12	Резка прутков длиной 2260 на 2 равные части	-	9,4	1130 750	-
13	Термообработка	450, 45 минут	9,4	1130 750	-
14	Ковка	Из печи после ТО	8,8	1290 860	12,4
15	Ковка	450, 15 минут	8,2	1490 990	13,2
16	Ковка	450, 15 минут	7,4	1830 1210	18,6
17	Резка прутков на 2 равные части	-	7,4	915 1210	-
18	Ковка	450, 10 минут	6,6	1150 1530	20,0
19	Ковка	450, 10 минут	5,6	1590 2120	28,0
20	Ковка	Без нагрева	5,2	1850 2500	13,8
21	Ковка	Без нагрева	5,0	2000 2659	7,5

После термомеханической обработки проводили пост-деформационный отжиг (ПДО) при температуре деформации и температуре, превышающей температуру деформации на 50°C .

Образцы для испытаний на растяжение изготавливали токарным способом. Длина рабочей части образцов составляла 15 мм (20 мм с учетом плавного перехода), диаметр рабочей части – 2-2,3 мм. Общая длина образцов – 77-80 мм для испытаний в клиновидных захватах и 40-45 мм для испытаний в цилиндрических захватах (из-за особенности конструкции захватов концы образцов пришлось обрезать).

Фотографии образцов представлены на рис. 5.



Рисунок 5 - Исходный вид образцов для испытаний на растяжение

Образцы для проведения испытаний по определению полностью обратимой деформации вырезали с помощью электроэрозионной резки в виде соломки следующих геометрических размеров: $0,4 \times 0,6 \times 20$ мм. После резки образцы помещали в раствор $\text{HF} + 3\text{ч. HNO}_3 + 6\text{ч. H}_2\text{O}_2$ для снятия окисленного слоя.

Некоторые из полученных диаграмм растяжений показаны на рис. 6-9.

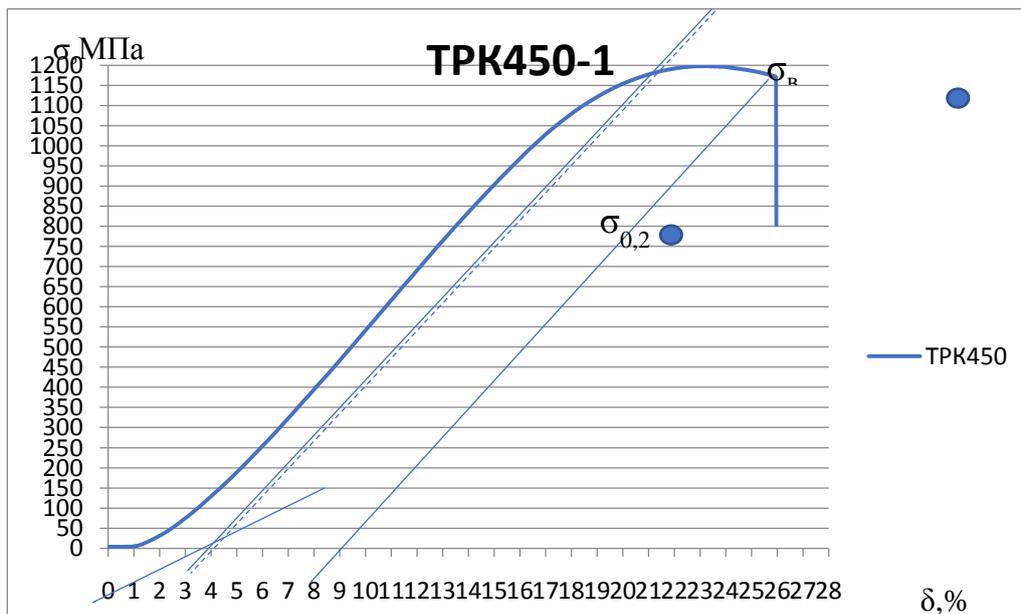


Рисунок 6 - Диаграмма растяжения образца после ТРК450-1

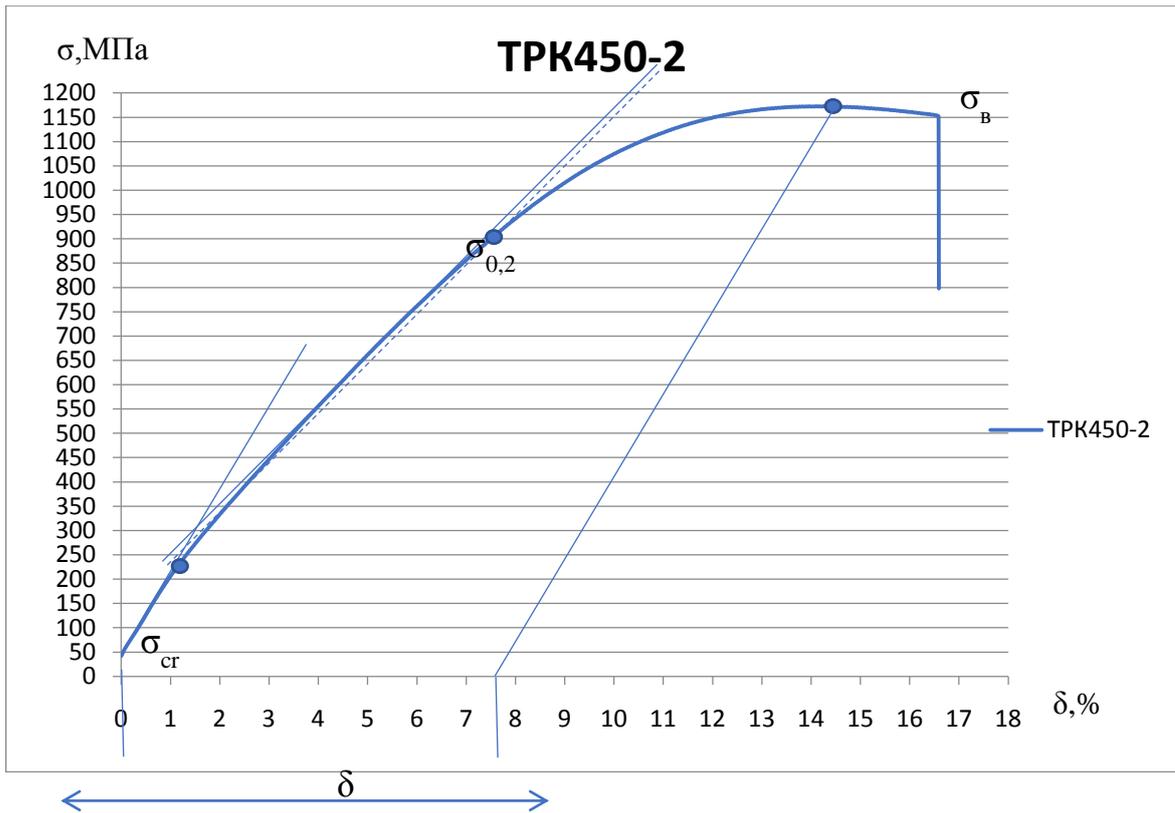


Рисунок 7 - Диаграмма растяжения образца после ТРК450-2

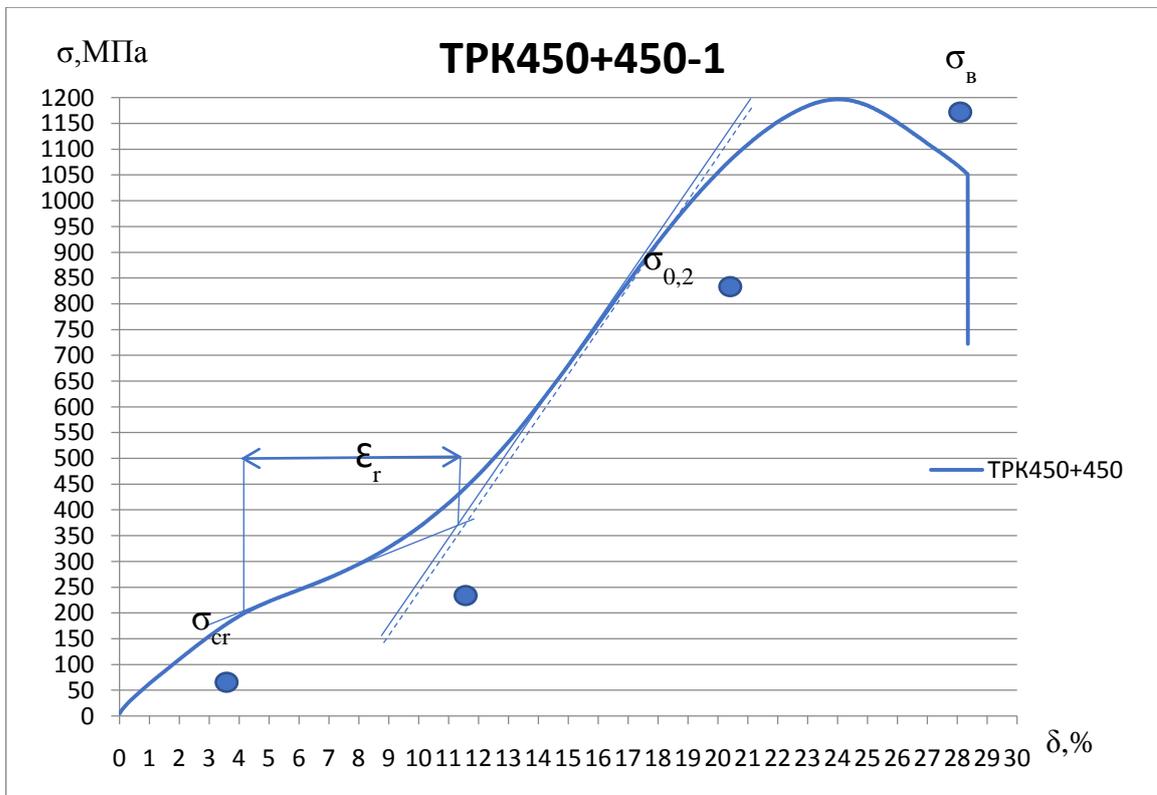


Рисунок 8 - Диаграмма растяжения образца после ТРК450+450-1

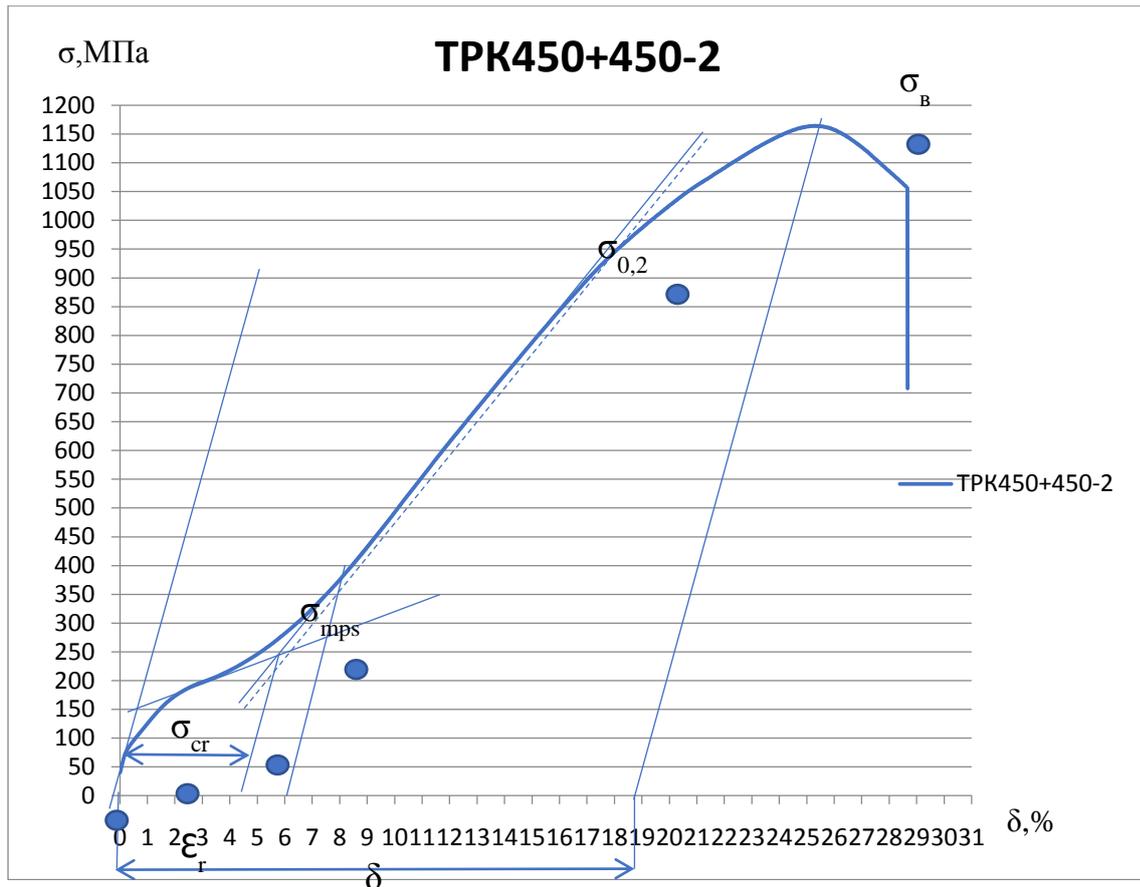


Рисунок 9 - Диаграмма растяжения образца после ТРК450+450-2

Полученные механические и функциональные свойства приведены в Таблице 2.

Таблица 2 - Механические свойства после испытаний на растяжение

ТМО	ϵ_r , ($\epsilon_{пл.}$), %	σ_{cr} , МПа	σ_{mps} , ($\delta = 6\%$) МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	$\Delta\sigma$, МПа	σ_B , МПа	δ , %
ТРК450-1	-	-	-	950	-	1198	- (21)*
ТРК450-2	-	225	-	930	705	1172	7,5 (17)*
ТРК450 + 450-1	4	210	400	870	650	1197	- (28)*
ТРК450 + 450-2	5	180	380	910	730	1165	19 (29)*
ТРК450 + 500-1	5,5	130	235	850	720	1148	24 (31)*
ТРК450 + 500-2	7	110	200	860	750	1111	24 (31)*

*Без скобок указано относительное удлинение, полученное из диаграмм. В скобках указано относительное удлинение, рассчитанное исходя из отношения разницы конечной и начальной длины рабочей области к начальной длине рабочей области ($\frac{l_k - l_n}{l_n}$).

Результаты определение полностью обратимой деформации и температурного интервала восстановления формы ($A_n - A_k$) приведены в Таблицах 3, 4 и 5.

Ход проведения эксперимента по определению полностью обратимой деформации приведен на рисунке 10 на примере образца № 3 ТРК₄₅₀+450 °С, 30 мин.

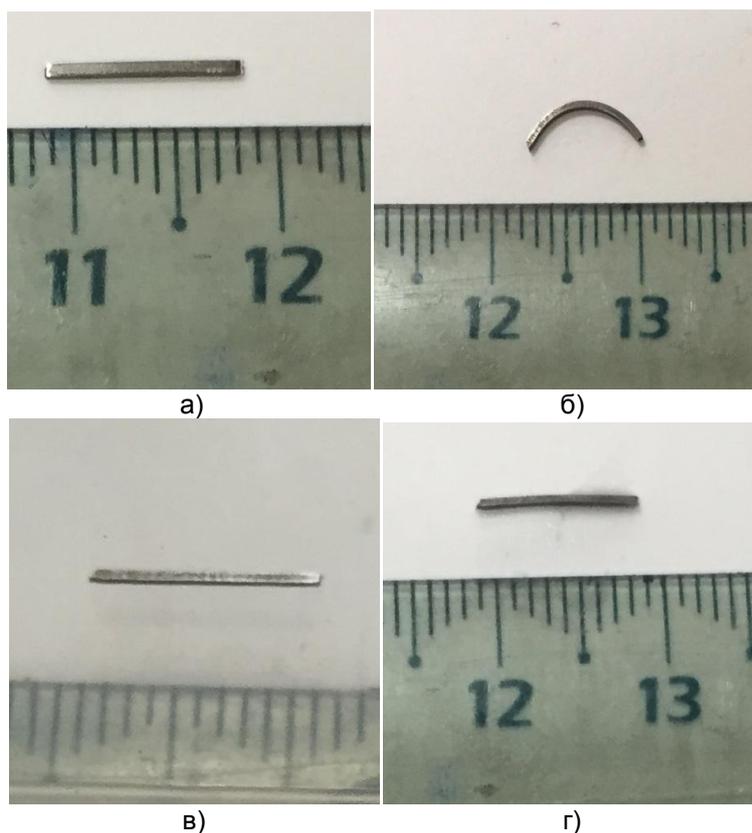


Рисунок 10 - Фотографии образца: а) исходное состояние, б) после наведения деформации, в) после восстановления деформации, г) после появления двустороннего эффекта обратимой деформации.

Таблица 3 - Полностью обратимая деформация и температурный интервал восстановления формы после ТРК₄₅₀

№ обр.	d _{опр} , мм	ε _t , %	ε _i , %	ε _e , %	ε _r , %	ε _f , %	СВФ, %	A _н , °С	A _к , °С
1 h = 0,43 мм b = 0,62 мм l = 20,0 мм	17	2,5	0,5	2,0	0,5	0	100	50	77
	9,5	4,3	0,7	3,6	0,7	0	100	51	79
	4,6	8,6	4,2	4,4	4,0	0,2	95	65	>100*
	3,0	12,5	8,0	4,5	4,6	3,4	57,5	66	>100*
2 h = 0,46 мм b = 0,66 мм l = 10,0 мм	3,5	11,5	5,8	5,7	4,2	1,5	72	68	>100*
3 h = 0,39 мм b = 0,64 мм l = 10,0 мм	3,5	9,8	6,5	3,3	6,0	0,5	92	57	84
4 h = 0,45 мм b = 0,73 мм l = 11,0 мм	3,5	11,2	7,5	3,7	5,7	1,8	76	55	90
5 h = 0,45 мм b = 0,73 мм l = 9,0 мм	4,0	10,1	6,4	3,7	6,0	0,4	94	58	87

* Основное восстановление формы происходит до 100 °С, однако небольшая часть деформации восстанавливается только после нагрева выше 100 °С.

Таблица 4 - Полностью обратимая деформация и температурный интервал восстановления формы после ТРК₄₅₀ + ПДО₄₅₀, 30 мин.

№ обр.	d _{опр} , мм	ε _t , %	ε _i , %	ε _e , %	ε _r , %	ε _f , %	ε _{tw} , %	СВФ, %	A _H , °C	A _K , °C
1 h = 0,45 мм b = 0,71 мм l = 20,0 мм	17	2,2	1,8	0,4	1,8	0	-	100	58	72
	9,5	4,5	2,8	1,7	2,8	0	-	100	58	72
	6,9	6,1	4,4	1,7	4,4	0	-	100	57	73
	6,0	7,0	5,4	2,6	5,4	0	-	100	58	75
	5,0	8,2	6,2	3,0	6,2	0	-	100	58	79
	4,6	8,9	6,8	3,1	6,6	0,2	-	97	58	80
	2,85	13,6	8,3	5,3	6,7	1,6	-	83	61	82
2 h = 0,51 мм b = 0,72 мм l = 10,0 мм	6,0	8,0	5,5	2,5	5,5	0	-	100	58	77
3 h = 0,47 мм b = 0,69 мм l = 10,0 мм	5,0	8,6	6,1	2,5	6,1	0	0,5	100	59	80
4 h = 0,44 мм b = 0,70 мм l = 10,0 мм	5,0	8,3	6,0	2,3	6,0	0	0,4	100	59	80
	5,0	8,3	5,9	2,4	5,9	0	0,5	100	-	-
	5,0	8,3	6,0	2,3	5,8	0,2	0,5	97	-	-
	5,0	8,3	6,0	2,3	5,7	0,3	0,7	95	-	-
	5,0	8,3	6,0	2,3	5,5	0,5	0,9	92	65	83
5 h = 0,45 мм b = 0,77 мм l = 9,0 мм	5,0	8,3	6,0	2,3	6,0	0	0,3	100	57	79
	5,0	8,3	6,0	2,3	6,0	0	0,5	100	-	-
	5,0	8,3	6,0	2,3	5,7	0,3	0,5	97	-	-
	5,0	8,3	6,0	2,3	5,6	0,4	0,7	95	-	-
	5,0	8,3	6,0	2,3	5,5	0,5	1,0	92	63	81

Таблица 5 – Полностью обратимая деформация и температурный интервал восстановления формы после ТРК₄₅₀ + ПДО₅₀₀, 30 мин.

№ обр.	d _{опр} , мм	ε _t , %	ε _i , %	ε _e , %	ε _r , %	ε _f , %	ε _{tw} , %	СВФ, %	A _H , °C	A _K , °C
1 h = 0,44 мм b = 0,65 мм l = 20,0 мм	17	2,5	2,2	0,3	2,2	0	+	100	54	77
	6,0	6,8	5,5	1,3	5,5	0	0,4	100	53	76
	5,0	8,1	6,3	1,8	6,3	0	0,5	100	59	80
	2,85	13,3	8,5	4,8	7,2	1,3	0,8	85	59	90
2 h = 0,44 мм b = 0,60 мм l = 10,0 мм	5,0	8,1	6,1	2,0	6,1	0	0,5	100	60	77
3 h = 0,44 мм b = 0,63 мм l = 10,0 мм	5,0	8,1	6,0	2,1	6,0	0	0,4	100	61	76
	5,0	8,1	6,0	2,1	6,0	0	0,5	100	-	-
	5,0	8,1	6,0	2,1	6,0	0	0,5	100	-	-
	5,0	8,1	6,0	2,1	6,0	0	0,7	100	-	-
	5,0	8,1	6,0	2,1	5,9	0,1	0,9	99	65	79
4 h = 0,44 мм b = 0,71 мм l = 10,0 мм	5,0	8,1	6,0	2,1	6,0	0	0,3	100	63	81
	5,0	8,1	6,0	2,1	6,0	0	0,5	100	-	-
	5,0	8,1	6,0	2,1	6,0	0	0,5	100	-	-
	5,0	8,1	6,0	2,1	6,0	0	0,7	100	-	-
	5,0	8,1	6,0	2,1	6,0	0	1,0	100	63	79

Тёплая ротационная ковка никелида титана и исследования механических и функциональных свойств проводились в рамках изготовления промышленной партии прутков «высокотемпературного» никелида титана марки ТН1 с содержанием никеля 54,93% вес. диаметром 5 мм. Необходимо было получить полуфабрикат соответствующий ТУоп 18.4270 – 004 – 16980791 – 2017 «ПРОВОЛОКА И ПРУТКИ ИЗ СПЛАВОВ С ПАМЯТЬЮ ФОРМЫ МАРКИ ТН-1С ПОВЫШЕННЫМИ ФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ СВОЙСТВАМИ». Механические свойства проволоки и прутков, определяемые на термообработанных образцах, должны соответствовать таблице 6:

Таблица 6

Диаметр прутков и проволоки, мм	Состояние испытываемых образцов	Предел прочности, МПа	Относительное удлинение, %	Предел текучести, МПа *	Напряжение на мартенситном плато при растяжении 6%, МПа	Остаточная деформация при растяжении на 6%, %
от 0,020 до 2,0 включит.	Отожженное. +500 ÷ + 550 °С Выдержка 5÷30 мин. Охлаждение в воде.	не менее			не более	
		850	12	550	250	0,7
от 2,0 до 8,0 включит.	Отожженное. +500 ÷ + 550 °С Выдержка 30÷40 мин. Охлаждение в воде.	850	12	550	250	0,7

Примечание:

* - определяется при смещении 0,2% от линейной части кривой напряжение-деформация, смотри Рис. 11:

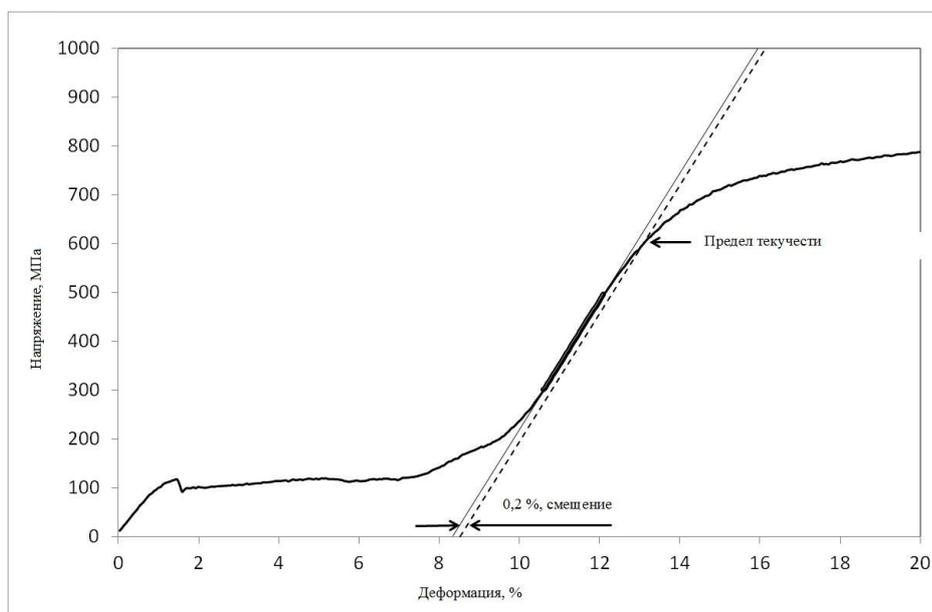


Рисунок 11 - Диаграмма растяжений термообработанных образцов [21]

Пример сертификата на данную продукцию приведен на рис. 12.



House 2A, Bld. 1, Karier str, Moscow, 117499, Russia, phone/fax: (495) 545-42-98
e-mail: matek-sma@matek-sma.ru

MATERIAL CERTIFICATE

MATEK-SMA Certification Number	Certification Date	Customer	Customer P.O. Number	Ship to
30-0171/17YR	12.07.17		PO 21042017	

PRODUCT AND MATERIAL INFORMATION

Type	Product	Diameter, mm	Tolerance, mm	Quantity, kg (m, pieces)	Customer spec/ASTM	Manufacturing Lot Number	Raw Material Lot Number
NITI	Rod	5,00	- /+ 0,25	3,105 (-26 pcs)	CO 711 / ASTM F 2063	17-06	30-06-026

CHEMICAL COMPOSITION (WEIGHT %)

Heat Number	Ni	Ti	C	O	H	N	Total All Others
01-01	54,93	Balance	0,042	0,038	0,001	0,003	<0,2

All Others Are: Co, Cu, Fe, Mn, Nb

THERMO-MECHANICAL PROPERTIES

Conditions	Surface	Active A ₁ , °C (After forging)	Active A ₂ , °C per CO 711	Active A ₃ , °C (500°Cx30min)	UTS, MPa (After forging)	σ _{0.2} , MPa (After forging)	Elongation, % (After forging)
Hot worked + Warm worked	After forging	+ 87	85 ± 10°C	+ 78	1185	940	19

OTHER PROPERTIES

Mechanical Properties (500°Cx30min, WQ)	UTS, MPa	UTS, MPa per CO 711	σ _{0.2} , MPa	σ _{0.2} , MPa per CO 711	Plateau Stress, MPa	Plateau Stress, MPa per CO 711	Elongation, %	Elongation, % per CO 711	Residual Strain, % after 5 times 6% bending	Residual Strain, % after 10times 6% bending per CO 711
	1130	850 min	855	550 min	200	150 max	31	15 min	0,05	0,5 max

MATERIAL CONFORMS TO ASTM F 2063

Signature _____ Date_12/07/2017_____

Рисунок 12 - Сертификат на пруток никелида титана марки ТН1, полученный тепловой ротационной ковкой при температуре +450 °С.

Выводы:

1. Температура конца обратного мартенситного превращения A_k после применения после-деформационного отжига при температурах 450 и 500 °С в течение 30 минут находится в интервале 85 ± 10 °С. В исходном состоянии небольшая часть образцов не попала в заданный интервал.

2. Предел прочности как после TRK_{450} , так и после $TRK_{450} + 450$ °С и $TRK_{450} + 500$ °С, заметно превысил значение 850 МПа (более чем на 300 МПа – 1100-1200 МПа).

3. Дислокационный предел текучести, как после TRK_{450} , так и после $TRK_{450} + 450$ °С и $TRK_{450} + 500$ °С так же заметно превысил значение 550 МПа (более чем на 300 МПа).

4. Относительно удлинение превысило 16 % только после применения после-деформационного отжига $TRK_{450} + 450$ °С и $TRK_{450} + 500$ °С.

5. Остаточная деформация не превысила 0,5% после 5 циклов деформации изгибом (6%) после применения после-деформационного отжига $TRK_{450} + 450$ °С.

6. Остаточная деформация не превысила 0,1% после 5 циклов деформации изгибом (6%) после применения после-деформационного отжига $TRK_{450} + 500$ °С.

7. Значение напряжения на площадке текучести после относительного удлинения 6% превысило значение 150 МПа (примерно на 250 Мпа после $TRK_{450} + 450$ °С и на 50-75 после $TRK_{450} + 500$ °С).

8. Вся партия полученных полуфабрикатов соответствует ТУоп 18.4270 – 004 – 16980791 – 2017 «ПРОВОЛОКА И ПРУТКИ ИЗ СПЛАВОВ С ПАМЯТЬЮ ФОРМЫ МАРКИ ТН-1С ПОВЫШЕННЫМИ ФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ СВОЙСТВАМИ».

9. Возможно понижение температуры «тёплой»ковки в зависимости от назначения исполнительного элемента получаемого из ковального полуфабриката.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИМЕТ РАН № 075-00947-20-00.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ооцука, К. Сплавы с эффектом памяти формы / К.Ооцука, К.Симидзу, Ю. Судзуки - Пер. с японск. М.: Металлургия, 1990.- 260 с.
2. Сплавы с памятью формы: свойства, получение и применение в технике и медицине / Муслев С.А., Шеляков А.В., Андреев В.А. – Москва, 2018, Мозартика, 254 стр. / ISBN: 978-5-6040582-9-9/ DOI:10.18411/a-2018-208/ УДК: 669.017.164/.165:669.046.5:616.
3. Андреев В.А., Юсупов В.С., Перкас М.М., Якушевич Н.В. // Перспективные материалы и технологии: монография. в 2-х т. Т.1/В.А. Андреев [и др]; под ред. В.В. Клубовича. — Витебск: УО «ВГТУ», 2017 — 467 с., Глава 4, с. 61-69 // Горячая ротационная ковка прутков диаметром 2-20 мм из сплавов с памятью формы на основе никелида титана.
4. Brailovski V., Prokoshkin S., Terriault P., Trochu F. Shape Memory Alloys: Fundamentals, Modeling and Applications // ETS Publ. Montreal. 2003. 844 p.
5. Stolyarov V.V., Prokofiev E.A., Prokoshkin S.D., Dobatkin S.V., Trubitsyna I.B., Khmelevskaya I.Yu., Pushin V.G., Valiev R.Z. Structural features, mechanical properties and shape memory effect in TiNi alloys after equal channel angular pressing // Physics of Metals and Metallography. 2005. V.100, P. 2703-2714.
6. Khmelevskaya I.Yu., Prokoshkin S.D., Trubitsyna I.B., Belousov M.N., Dobatkin S.V., Tatyannin E.V., Korotitskiy A.V., Brailovski V., Stolyarov V.V., Prokofiev E.A. Structure and properties of Ti-Ni-based alloys after equal-channel angular pressing and high-pressure torsion // Materials Science and Engineering A. 2008. V.481-482. P.119-122.
7. Прокошкин С.Д., Браиловский В., Коротицкий А.В., Инаекян К.Э., Глезер А.М. Особенности формирования структуры никелида титана при термомеханической обработке, включающей холодную пластическую деформацию от умеренной до интенсивной // Физика металлов и металловедение. 2010. т.110. № 3. С.305-320.
8. Андреев В.А., Юсупов В.С., Перкас М.М., Просвирнин В.В., Бондарева С.А.//Научно-технический и производственный журнал Металловедение и термическая обработка металлов № 2(716), 2015, стр. 19-21// Полуфабрикат длинномерного продукта из сплавов ni-ti с повышенными механическими свойствами.
9. В.А. Андреев, В.С. Юсупов, М.М. Перкас, В.В. Просвирнин, А.Е. Шелест, Р.Д. Карелин, С.Д. Прокошкин, И.Ю. Хмелевская, А.В. Коротицкий, С.А. Бондарева// Журнал цветная металлургия №5, сентябрь-октябрь 2016, С. 8-9// Влияние интенсивной пластической деформации на механические и служебные свойства никелида титана.
10. I. Yu. Khmelevskaya, R. D. Karelin, S. D. Prokoshkin, V. A. Andreev, V. S. Yusupov, M. M. Perkas, V. V. Prosvirnin, A. E. Shelest, and V. S. Komarov // Effect of the Quasi-Continuous Equal-Channel Angular Pressing on the Structure and Functional Properties of Ti–Ni-Based Shape-Memory Alloys // Physics of Metals and Metallography, 2017, Vol. 118, No. 3, pp. 279–287
11. V. A. Andreev, V. S. Yusupov, M. M. Perkas, V. V. Prosvirnin, A. E. Shelest, S. D. Prokoshkin, I. Yu. Khmelevskaya, A. V. Korotitskii, S. A. Bondareva and R. D. Karelin// Mechanical and Functional Properties of Commercial Alloy TN-1 Semiproducts Fabricated by Warm Rotary Forging and ECAP// ISSN 0036-0295, Russian Metallurgy (Metally), Vol. 2017, No. 10, pp. 890–894.
12. Sergey Prokoshkin, Irina Khmelevskaya, Vladimir Andreev, Roman Karelin, Victor Komarov and Alibek Kazakbiev// Manufacturing of Long-Length Rods of Ultrafine-Grained Ti-Ni Shape Memory Alloys //ISSN: 1662-9752, Materials Science Forum//

doi:10.4028/www.scientific.net/MSF.918.71/ Vol. 918, pp 71-76/ © 2018 Trans Tech Publications, Switzerland/Online: 2018-03-20.

13. V. S. Kalashnikov, V.A. Andreev, V. V. Koledov, D. V. Gunderov, A. V. Petrov, V. G. Shavrov, D. V. Kuchin, and R. M. Gizatullin // Functional characteristics and phase transformations in bar semiproducts from shape memory niti alloys // Metal Science and Heat Treatment, Vol. 61, Nos. 7 – 8, November, 2019 (Russian Original Nos. 7 – 8, July – August, 2019 — Translated from Metallovedenie i Termicheskaya Obrabotka Metallov, No. 8, pp. 45 – 51, August, 2019.) – P. 504-510// UDC 669.295.5'24:621.78:621.77 // DOI 10.1007/s11041-019-00453-8.

14. Черняева Е.В., Андреев В.А., Вьюненко Ю.Н.// Радиальное распределение физических свойств в прутках из никелида титана после тепловойковки//Приложение к журналу. ISSN 1810-0198. Вестник Тамбовского университета. Серия Естественные и технические науки, Том 23, № 122, 2018, с. 310-312//УДК 620.179.17:620.181, DOI: 10.20310/1810-0198-2018-23-122p-310-313.

15. Roman D. Karelin, Vladimir A. Andreev, Irina Yu. Khmelevskaya, Sergey D. Prokoshkin, Natalia N. Resnina, Victor S. Komarov, Sofya A. Bondareva, Vladimir S. Yusupov // Mechanical and Functional Properties of Ti48.6Ni49.6Co1.8 Shape Memory Alloy // Materials Research Proceedings 9 (2018) 19-23, Shape Memory Alloys – SMA 2018, Materials Research Forum LLC, doi: <http://dx.doi.org/10.21741/9781644900017-4>.

16. В. С. Калашников, В. А. Андреев, В. В. Коледов, Д. В. Гундеров, В. Г. Шавров, Д. В. Кучин, А. В. Петров, М. С. Быбик, А. В. Несоленов // Термомеханические свойства микропроволок из сплава ni49,9ti50,1, изготовленных из прутков, прошедших теплую ковку и комбинацию ркуп и тепловойковки/ журнал радиоэлектроники/ ISSN 1684-1719/ N12, 2019 / DOI 10.30898/1684-1719.2019.12.16 1 / УДК 621.391, 621.396.

17. Коротницкий А.В. Экспресс-оценка параметров формовосстановления сплавов с памятью формы после наведённой деформации изгибом. Сборник трудов V Евразийской научно-технической конференции «Прочность неоднородных структур». ПРОСТ 2010. М: МИСиС. 2010 С.182.

18. Радюченко Ю.С. Ротационное обжатие, М.: Машиностроение, 1972. – 176 с.

19. Андреев В.А., Юсупов В.С., Перкас М.М.// Перспективные материалы и технологии: Монография. в 2-х т. Т.1 /Автокротова Е.В.[и др.]; под ред. В.В. Рубаника. — Витебск: УО «ВГТУ», 2019 — 325 с., Глава 9, с. 115-128 // Современные технологии обработки давлением сплавов с памятью формы на основе никелида титана. // DOI: 10.26201/ISSP.2019.45.557/Adv.mater.V.1.Ch9.

20. Суан Т.Д., Шереметьев В.А., Кудряшова А.А., Галкин С.П., Андреев В.А., Прокошкин С.Д., Браиловский В. Влияние комбинации радиально-сдвиговой прокатки и ротационной ковки на напряженно-деформированное состояние прутковой заготовки малого диаметра из титановых сплавов. Известия вузов. Цветная металлургия. 2020;(2):22-31. <https://doi.org/10.17073/0021-3438-2020-2-22-31>.

21. ТУоп 18.4270 – 004 – 16980791 – 2017 «ПРОВОЛОКА и ПРУТКИ ИЗ СПЛАВОВ С ПАМЯТЬЮ ФОРМЫ МАРКИ ТН-1 С ПОВЫШЕННЫМИ ФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ СВОЙСТВАМИ».

Глава 36 МАГНИТОПЛАСТИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ В МЕДНО-БЕРИЛЛИЕВЫХ СПЛАВАХ

Покоев А.В., Синеглазов Д.С.

Самарский национальный исследовательский университет
имени академика С.П. Королева

Аннотация

Дан обзор работ в области магнитоэластического эффекта в медно-бериллиевых сплавах. Исследования в области магнитоэластического эффекта в твердых телах имеют фундаментальное значение для физики прочности и пластичности твердых тел, поскольку они вносят вклад в понимание элементарных атомных процессов пластической деформации на основе законов микроскопии.

Введение

На данный момент достоверно установлено, что внешние факторы, такие как статическое и ударное давление, пластическая деформация, ультразвуковое воздействие, облучение частицами и другие, существенно влияют на механические свойства состаренных сплавов. Существует интерес к изучению влияния слабых магнитных полей на микро- и макроскопические свойства диамагнитных материалов [1]. Под слабыми магнитными полями понимаются поля с магнитной энергией порядка $E_m \approx \mu_B B \ll kT$ (μ_B – магнетон Бора, B – индукция магнитного поля, порядка ~ 1 Тл, k – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура). Термин магнитоэластический эффект (МЭЭ) был введен для обозначения влияния слабых магнитных полей на пластичность, микротвердость, внутреннее трение, предел прочности при растяжении и другие макроскопические механические свойства ионных кристаллов, полупроводников, металлов, а также молекулярных кристаллов, полимеров и т.д. [1-3]. В этих работах МЭЭ объясняется в основном для диамагнитных ионных кристаллов на основе квантовой модели взаимодействия их парамагнитных примесных центров с дислокациями [2-4]. Ионные кристаллы не содержат электронов проводимости, поэтому эту теорию нельзя автоматически применять к металлам.

Методика эксперимента

Образцы из медно-бериллиевых сплавов подвергались закалке: одновременно выдерживались в воздушной атмосфере печи GRAFICARBO (производитель Италия) при температуре 800 °С, выдержка 20 мин, затем охлаждались быстрым погружением в воду при температуре 20,0±0,5 °С. Далее закаленные образцы подвергались искусственному старению в динамическом вакууме $\sim 10^{-3}$ Па в вакуумной печи в нестандартной установке [5] МП-2, внешний вид которой представлен на рис. 1, расположенной между полюсами электромагнита ФЛ-1 (производитель Московский государственный университет, Россия).

1. Установка для термических отжигов во внешнем магнитном поле состоит из следующих функциональных узлов и частей:

1) Электромагнита ФЛ-1, обмотки которого питаются стабилизированным по току источником питания СТ-40 (производитель Россия). Такая схема включения обеспечивает необходимую регулируемую напряженность постоянного однородного магнитного поля в диапазоне от 0 до 8 кЭ при зазоре между полюсами 62 мм (толщина вакуумной камеры) в течении всего времени отжига (до ~ 80 часов). Система питания электромагнита выполнена по схеме выпрямления на мощных диодах с емкостным фильтром. Напряженность постоянного магнита контролировали с помощью

микровеберметра Ф-191 (производитель Россия). Точность задания напряженности магнитного поля составляла ± 6 кА/м (70 Э).

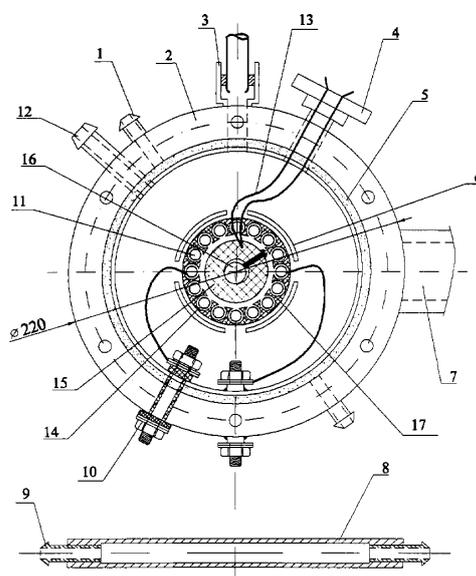


Рисунок 1 - Внешний вид установки и схема вакуумной камеры для искусственного старения образцов в магнитных полях МП-2. 1 – штуцер; 2 – корпус камеры; 3 – ввод для вакуумной лампы; 4 – ввод для термопары; 5 – вакуумная резина; 6 – цилиндрический стакан; 7 – вакуумпровод; 8, 9 – водоохлаждаемые полости; 10 – токовводы печи; 11 – пазы; 12 – штуцер для напуска газа; 13 – термопара; 14 – нагревательная спираль; 15 – держатель образца; 16 – образец; 17 – керамика

2) Вакуумная система собрана на базе высоковакуумного агрегата АПВ-100 и форвакуумного насоса 2НВР-5ДМ (производитель Россия), что обеспечивает в рабочем объеме камеры во время отжига динамический вакуум $\sim 10^{-3}$ Торр. Конструкция установки позволяет производить отжиги в атмосфере инертных газов, напуск которых производится через штуцер 12. Вакуум в системе контролировали термопарным ионизационным вакуумметром ВИТ-3 (производитель Россия).

3) Камера для отжигов (рис. 1) в магнитном поле представляет собой цилиндрический стакан 2 со съемной торцевой крышкой, изготовленной из немагнитной нержавеющей стали 12Х18Н10Т. Герметичность контакта корпуса камеры и крышки обеспечивается болтовым соединением и уплотнением из вакуумной резины 5. Откачка камеры производится через вакуумпровод 7; измерение вакуума – через штуцер 3. Камера и крышка диаметром 220 мм имеют плоские водоохлаждаемые полости 8, 9, что позволяет полностью исключить нагрев и газовыделение уплотнений. Охлаждение осуществляется проточной водой. На оси камеры смонтирован нагреватель, представляющий собой керамический полый цилиндр 17 диаметром 29 мм, по окружности которого расположены пазы 11, с уложенной в них нагревательной спиралью 14 из вольфрамовой или молибденовой проволоки диаметром 0,3 – 0,5 мм. Керамический цилиндр 6 вставляется в стальной стакан, приваренный к корпусу камеры. Образцы фиксируются болтами в оправке из нержавеющей стали (или меди) 13, которая помещается внутрь керамического нагревателя. С торцов нагреватель изолируется от стенок камеры кварцевыми стеклами и керамическими прокладками. Температура образца измеряется платина-платинородиевой термопарой, введенной внутрь камеры через изолированный и герметизированный ввод 4.

4) Температура отжига регулируется с помощью высокоточного регулятора ВРТ-1 (производитель Россия), устройство которого обеспечивает диапазон регулируемых температур от комнатной до 1000 °С при точности регулировки $\pm 1 \div 5$ °С. Камера во время отжигов помещается между полюсами электромагнита, смонтированного на передвижной платформе. Интервал напряженностей постоянного магнитного поля в указанном диапазоне рабочих температур составляет 0-637 кА/м (0-8,0 кЭ). Установка позволяет осуществлять отжиг длительностью до нескольких суток.

Искусственное старение образцов в постоянном магнитном поле (ПМП), в импульсном магнитном поле (ИМП) или в их отсутствии проводилось при следующих режимах: температура – 250÷500 °С, время – 0,17÷6 ч, напряженность – 0÷637 кА/м (8,0 кЭ) с частотой – 1÷20 Гц.

Температура и время старения были выбраны на основании литературных данных или результатов предыдущих предварительных экспериментов.

2. Металлографические исследования

Металлографические исследования проводили для установления микроструктуры сплава, которая характеризуется величиной зерна, его расположением, формой, размером и количеством различных фаз. От этих факторов зависят физико-механические свойства сплавов. Металлографические измерения проводились на оптическом микроскопе МИМ-8М (производство Россия), используя увеличение 400 крат.

Размера зерна определяли тремя методами [6,7]: 1) путем подсчета числа зерен, приходящихся на единицу поверхности шлифа; 2) измерением среднего условного диаметра зерна или количество зерен в 1 мм²; 3) визуальным сравнением видимых под микроскопом зерен с эталонной шкалой микроструктур (ГОСТ 21073.1 – 85).

Для повышения точности измерения проводили на пяти различных участках каждого образца: по краям и в центре шлифа. Измеряли средний размер зерна каждым методом. Результаты измерения усредняли и сравнивали между собой.

3. Измерение микротвердости

Микротвердость по Виккерсу измеряли на микротвердомере ПМТ-3 (производства России) и HAUSER (производства Германии) с погрешностью измерения менее ~2÷3%.

В общем случае микротвердость является многофакторной величиной, зависящей от структуры и состава материала. Микротвердость определяет сопротивление материала пластическому вдавливанию индентора специальной формы [8, 9], который воздействует на материал в течение фиксированного промежутка времени и определенной нагрузки.

В микротвердомере ПМТ-3 индикатором служит алмазная пирамида с основанием квадратной формы четырехугольной, с углом при вершине между противоположными гранями пирамиды 136°. В системе СИ: 1 кг/мм² равно 9.81 МПа.

Такой же принцип измерений реализован на приборе HAUSER. Микротвердость измеряли с помощью микротвердомера HAUSER при нагрузке 50 Г и времени нагружения 15 с.

4. Методика рентгеновского определения фазового состава и параметров решетки сплава

Каждое кристаллическое вещество характеризуется атомным составом, типом кристаллической решетки и ее параметрами (расположением атомов или ионов в кристаллической решетке) и поэтому дает свою специфическую дифракционную картину [10,11]. Интенсивности дифракционных линий различных фаз зависят от многих факторов: количество фазы в образце, типа и параметров ее кристаллической решетки, рассеивающей способности элементов, составляющих данную фазу и т.д.

Дифракционной характеристикой вещества служит спектр значений межплоскостных расстояний d_{hkl} и интенсивностей I отражений от плоскостей (hkl), который легко можно выявить из рентгенограммы поликристалла, полученной в монохроматическом излучении.

Рентгеновский анализ проводили на установке ДРОН-2 в $\text{Cu } K_{\alpha}$ и $\text{Co } K_{\alpha}$ излучении. Режимы рентгеносъемки в $\text{Cu } K_{\alpha}$ и $\text{Co } K_{\alpha}$ излучение: анодный ток – 20 мА; напряжение на рентгеновской трубке – 30 кВ; скорость движения счетчика - $1/8^{\circ}$; щели: 2-1-0,5 (мм).

Расчет межплоскостных расстояний d_{hkl} проводился по формуле Вульфа-Бреггов [12]:

$$2d \sin \vartheta = n\lambda, \quad d/n = \lambda / (2 \sin \vartheta).$$

Зная d/n , можно рассчитать параметр решетки $a = n\lambda(h^2 + k^2 + l^2)^{1/2} / (2 \sin \vartheta)$. Таким образом, были рассчитаны параметры решетки для образцов бериллиевой бронзы БрБ-2, прошедших термическую и термомагнитную обработки, по которым была рассчитана концентрация бериллия в остаточной материнской матрице в зависимости от времени старения и напряженности магнитного поля.

5. Метод гидростатического взвешивания

Плотность является одной из важнейших физико-химических характеристик вещества, так как величина плотности вещества зависит от его внутреннего строения (взаимного расположения молекул, расстояния между ними) [13].

В основе весового метода определения плотности лежит непосредственное взвешивание некоторого количества исследуемого вещества и определение его объема. Так как вещество имеет сложную поверхность, то объем вычисляют следующим образом: тело взвешивают в воде и, пользуясь законом Архимеда, определяют массу воды, вытесненную телом. Далее, зная плотность воды, вычислением находят объем.

В данной работе плотность образцов определяли по следующей методике [14]:

1. Определяют массу m исследуемого тела в воздухе с точностью до 0,01 мг.
2. Подвесив тело на тонкой проволоке соответствующей длины на крючок чашки весов, определяют его массу m_1 вместе с проволокой.
3. Устанавливают скамеечку под чашкой весов, на неё помещают стакан с достаточным количеством дистиллированной воды. При арретированных весах погружают в воду испытуемое тело. При этом наблюдают, чтобы тело не касалось стенок и дна стакана, и чтобы на поверхности тела не было пузырьков воздуха. Сняв часть гирек с другой чаши весов, приводят весы в равновесие и определяют массу тела с проволокой при погружении в воду m_2 [10]. Определив экспериментально все необходимые величины и используя формулу:

$$\rho = m \cdot (\delta - \lambda) / W + \lambda,$$

получили поправленную плотность тела, где $W = m_1 - m_2$ – масса вытесненной образцом воды. Поправкой на потерю веса проволоки в воде ввиду её малости можно пренебречь.

Взвешивание проводили на аналитических весах WA-32 (производитель Польша) с точностью до 0,01 мг. В качестве подвеса использовалась вольфрамовая проволока длиной 10-12 см и диаметром 20 мкм. Плотность воды δ определялась из таблицы в зависимости от температуры воздуха. Плотность воздуха $\lambda = 0,0012 \text{ г/см}^3$ (20°C).

6. Электронно-микроскопический метод исследования структуры состаренных образцов

Взаимодействие электронов с веществом на несколько порядков превосходит взаимодействие рентгеновских лучей и нейтронов. Поэтому при съемке на просвет с помощью электронов можно исследовать очень тонкие объекты (10^{-5} – 10^{-7} см). На электронном изображении кристалла возникает более или менее резкий дифракционный контраст везде, где имеются какие-либо искажения кристаллической решетки или нарушения ее правильной периодичности, вызванные присутствием тех или иных дефектов: дислокаций, дефектов упаковки, границ зерен и блоков, включений или зон Гинье – Престона.

Существует два основных метода исследования в электронном микроскопе: метод тонких фольг на просвет и метод реплик [10, 15]. В данной работе использовался метод тонких фольг на просвет в некоторых случаях.

Микроструктуру поверхности образцов, состаренных при 325, 350 и 400°C, изучали с помощью растрового электронного микроскопа FEI Nova NanoSEM 230 (производитель Голландия), оснащенного детектором дифракции обратно-рассеянных электронов. Поверхность образцов механически полировали с использованием полировальной машины Tegamin (производитель ООО «Мелитэк», Россия) и алмазной пасты с размером частиц 0.5 мкм. Данные по дифракции обратно рассеянных электронов анализировали с использованием программного обеспечения TSL OIM Analysis 5 с индексом достоверности более 0.1. Для оценки размера зерна применяли выборку зерен с типичным разрешением 5 пикселей и максимальной разориентировкой 2°. Так как исследуемые материалы характеризовались сравнительно большим размером зерна, а количество анализируемых зерен в одном измерении было относительно малым, то погрешность оценки размера зерна составляла ~15–30%. Размер зерен измерялся без учета двойных границ. Микроскопические изображения ориентировок зерен получены с использованием изображений обратных полюсных фигур.

7. Метод аппроксимации определения параметров тонкой структуры

Рентгеновский анализ выполняли на аппарате ДРОН-2 с автоматизированной приставкой управления, получения и обработки результатов дифрактограмм (производитель Россия). В процессе съемки образец вращается вокруг оси, перпендикулярной к его поверхности.

Для исследования выбрали линии дифрактограммах исследованных образцов (111) и (222), снятых в Co и Cu-излучениях.

Режим работы: анодный ток – 20 мА; напряжение на рентгеновской трубке – 30 кВ; скорость движения счетчика - 1/8°, щели: 0,25-1-0,5.

В работе для определения истинного физического уширения использовали метод аппроксимации [11, 16].

Кроме того, с помощью рентгеновского дифрактометра ДРОН-2 с использованием Co K_{α} -излучения проводился рентгенофазовый анализ и определение параметров тонкой структуры (параметр решетки, средние блоки когерентного рассеяния, плотность дислокаций, относительную плотность деформации блоков матрицы, а также размеры и плотность выделения новых фаз). Для этого записывались дифрактограммы для линий эталона и образцов бериллиевой бронзы БрБ-2, состаренных в магнитных полях и без него. В качестве эталона использовали закаленный образец бериллиевой бронзы БрБ-2. Это позволило акцентировать внимание на процессах искусственного старения. Затем необходимо было подобрать функцию, которая наиболее точно описывала бы форму экспериментальных кривых распределения интенсивности рентгеновских линий. Подобрав эту функцию можно определить истинное физическое уширение β по интегральной ширине линии B и ширине линии эталона b . На всех этапах обработки данных учитывали дублетность α -линий и вводили соответствующие поправки. Установлено, что профиль рентгеновских линий наилучшим образом описывался функцией типа $\exp(-\alpha x^2)$, соответственно истинное физическое уширение рентгеновских линий различного порядка отражения (111) и (222) сплава БрБ-2 вычисляли по формуле [11]:

$$\beta = (B^2 - b^2)^{1/2}.$$

По величине отношения физических уширений двух дифракционных линий, соответствующих первому и второму порядку отражений линий β_{111}/β_{222} можно судить о физических факторах вызвавших уширение на различных этапах старения. Уширение из-за конечности размеров блоков пропорционально отношению $\sec \vartheta$, а наличие микроискажений, вызывает уширение, которое пропорционально отношению $\tg \vartheta$.

Необходимым условием корректности полученных результатов, является выполнение условия:

$$\sec \vartheta_{222}/\sec \vartheta_{111} \leq \beta_{222}/\beta_{111} \leq \operatorname{tg} \vartheta_{222}/\operatorname{tg} \vartheta_{111}.$$

Согласно литературным источникам [11,17] на уширение линий влияют два основных фактора – дисперсность блоков и микродеформаций, вызванные дислокациями и различным характером их распределения. Для выяснения ситуации по физическим уширениям линий выполнены расчеты каждого из перечисленных факторов.

Таким образом, используя полученные истинные физические уширения определяем параметры тонкой структуры сплава: средний размер блоков когерентного рассеяния ($\langle D \rangle$), плотность дислокаций ($\langle \rho \rangle$) и среднюю относительную деформацию блоков (микродеформацию $\langle \Delta d/d \rangle$) по следующим формулам:

$$\langle D \rangle = \lambda [(\sin^2 \vartheta_{222} - \sin^2 \vartheta_{111}) / (\beta_{111}^2 \sin^2 \vartheta_{222} \cos^2 \vartheta_{111} - \beta_{222}^2 \sin^2 \vartheta_{111} \cos^2 \vartheta_{222})]^{1/2},$$

$$\langle \Delta d/d \rangle = [(\beta_{222}^2 \cos^2 \vartheta_{222} - \beta_{111}^2 \cos^2 \vartheta_{111}) / (\sin^2 \vartheta_{222} - \sin^2 \vartheta_{111})] / 4; \quad \rho = 3 / \langle D \rangle^2,$$

где ϑ_{111} , ϑ_{222} - угол 1-го и 2-го порядков отражения рентгеновских линий от плоскости (111) и (222), β_{111} , β_{222} – физическое уширение соответствующей линии, λ - длина волны CoK_α или CuK_α – излучения.

При больших углах отражения линии сплава в ряде случаев были размыты и детальное изучение распределения интенсивности в их профиле было затруднено или даже невозможно. В таких случаях параметры тонкой структуры рассчитывали по следующим формулам [11]:

$$\langle D \rangle = 0,94 \lambda \sec \vartheta_{111} / \beta_{111}; \quad \langle \Delta d/d \rangle = 0,25 \beta_{111} \operatorname{ctg} \vartheta_{111}; \quad \rho = 3 / \langle D \rangle^2.$$

В некоторых случаях старение сплавов в ПМП приводило к нанозффекту – уменьшению среднего размера когерентно рассеивающих блоков до наноразмеров (менее 100 нм).

Эксперименты по малоугловому рассеянию нейтронов в процессе искусственного старения сплава Cu-Be выполнялись на установке ВЕКТОР (реактор ВВР-М, ПИЯФ им. Б.П. Константинова РАН, Гатчина, Россия) на длине волны $\lambda = 9.2 \text{ \AA}$ ($\Delta\lambda/\lambda = 0,25$).

Магнитоэластический эффект в медно-бериллиевых сплавах

В Самарском университете в 1997 году было экспериментально установлено [18,19], что в процессе искусственного старения закалённой бериллиевой бронзы БрБ-2 (2,08 вес. % Be, (0,2-0,5) вес.% Ni, остальное – Cu со следами примесей) наложение на процесс искусственного старения постоянного магнитного поля (ПМП) с напряженностью 7,0 кЭ (в этом случае система СГСМ введена для удобства) может увеличивать микротвёрдость сплава до 20-30% (отрицательный МПЭ).

В работе [20] мы попытались понять природу магнитоэластического эффекта, используя измерение остаточного намагниченность сплава БрБ-2 с высокочувствительным магнитометром с вибрирующим образцом. Среднее значение микротвёрдости в отпущенном состоянии от образца к образцу изменилось от 1200 до 1340 МПа. Зависимость микротвёрдости от времени старения имеет аналогичный вид при 300, 325, 350, 400 и 450 °С. Зависимость от времени при 350 °С представлена на рис. 2. Видно, что после старения без ПМП в течение 0,17 ч микротвёрдость резко возросла со 1310 до 3360 МПа. При увеличении времени выдержки с 0,17 до 0,5 ч микротвёрдость падает с 3360 до 3250 МПа. Аналогичные результаты получены для температур 300, 325 и 400 °С. Поведение микротвёрдости при старении без ПМП

позволяет сделать вывод, что основная доля процесса старения завершается после первых 10-15 минут старения и имеет несколько стадий.

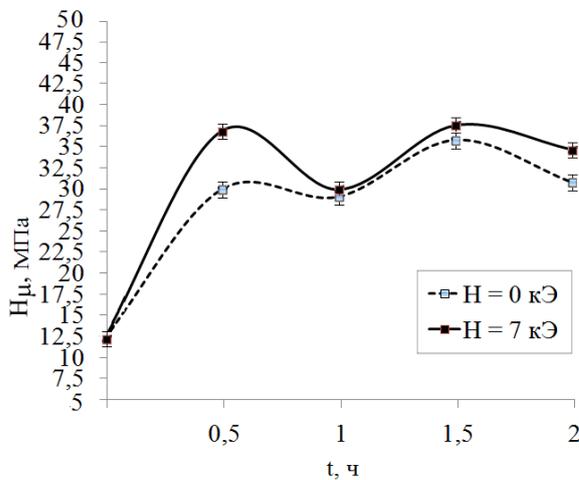


Рисунок 2 - Зависимость микротвёрдости от времени при 350 °С

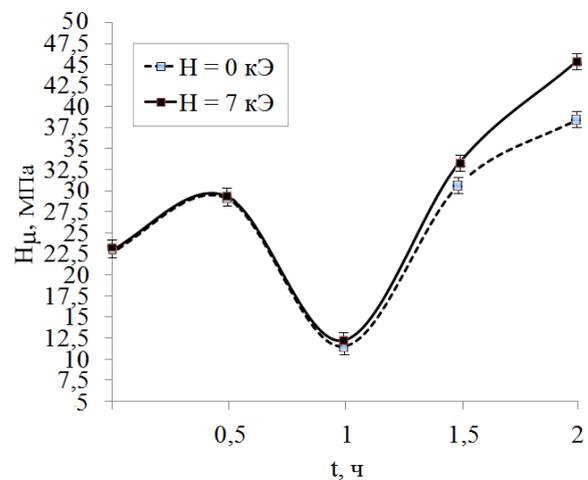


Рисунок 3 - Зависимость микротвёрдости от времени при 250 °С

Таким образом, выбрав кратковременный отжиг, можно установить «тонкую» структуру зависимости микротвёрдости от времени старения. Зависимость от времени при температурах 250 и 500 °С (рис. 3 и 4) отклоняется от зависимости, представленной на рис. 2. Это можно объяснить следующим образом. Процесс старения при 250 °С недостаточно интенсивен, так как эта температура слишком мала для атомных скачков, контролирующихся структурные превращения и образование зон обогащения. Напротив, при 500 °С искусственное старение идёт наиболее интенсивно и завершается уже после кратковременного отжига. Увеличение продолжительности старения до 2 ч при 500 °С приводит только к стабилизации структуры бериллиевой бронзы за счет процессов фазового старения, полигонизации и совершенствования структуры сплава.

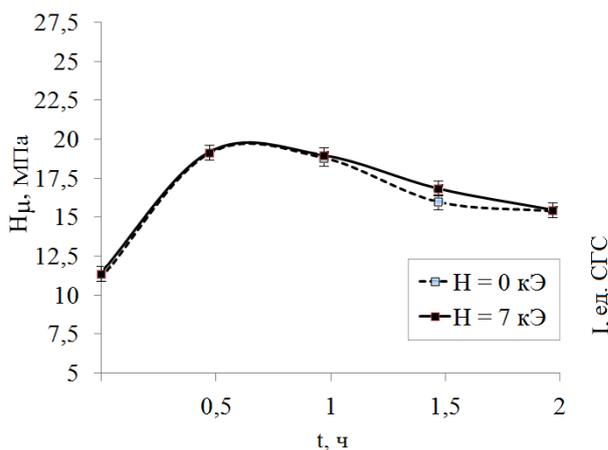


Рисунок 4 - Зависимость микротвёрдости от времени при 500 °С

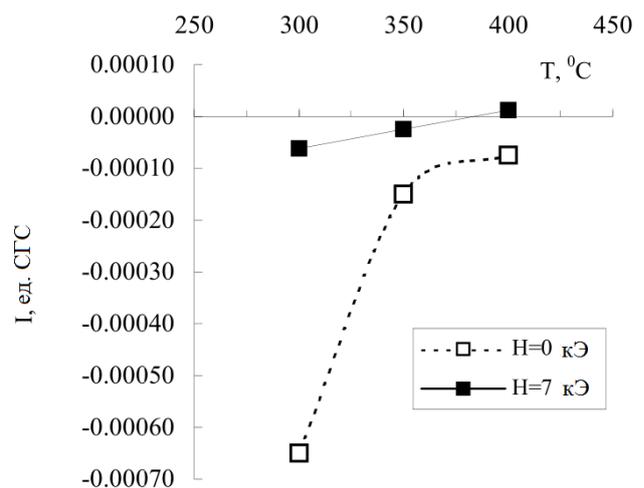


Рисунок 5 - Температурная зависимость намагниченности в анизометре при 8 кЭ

Наложение ПМП напряженностью 7,0 кЭ при одинаковом времени старения всегда приводит к увеличению микротвёрдости образцов по сравнению со старением без ПМП. Качественно временная зависимость не меняется. Это означает, что ПМП не изменяет стадийный процесс старения. Наибольшая абсолютная микротвёрдость

4200 МПа наблюдается при старении в ПМП через 1 ч при 350 °С (рис. 1). Полевые зависимости микротвёрдости показывают, что максимальный эффект ПМП составляет 7 кЭ. Прирост микротвёрдости образцов, состаренных в ПМП, составляет от 39 до 1080 МПа по сравнению с микротвёрдостью после старения без поля. Таким образом, сделан вывод, что оптимальным режимом обработки магнитной обработкой является старение при температуре 350 °С, 1 ч с напряженностью ПМП 557,2 кА/м.

Мы попытались понять природу магнитоэластического эффекта, используя измерение остаточной намагниченности сплава БрБ-2, с помощью высокочувствительного магнитометра с вибрирующим образцом. Его чувствительность к магнитному моменту составляет 10^{-6} Гс·см³ в режиме относительных измерений и 10^{-5} Гс·см³ в режиме абсолютных измерений. Принцип работы анизометра основан на измерении и обработке индукционного тока, возникающего в индукционной катушке устройства изменяющимся образцом, намагниченным в ПМП разной силы и направления. Измерения проводились на образцах, отожженных при температурах 300, 350 и 400 °С, времени старения 1 час с напряженностью ПМП от 0 до 7 кЭ. Результаты измерений обрабатывались компьютерной программой. Удельная магнитная восприимчивость была рассчитана с использованием данных об остаточной намагниченности и массе образца (таблица 1).

Таблица 1 - Результаты измерений остаточной намагниченности

$T, ^\circ\text{C}$	$t, \text{ч}$	$H, \text{кЭ}$	$C_{\text{Be}}^{\text{resid}}, \text{ат.}\%$	$\chi, \text{Гс}\cdot\text{см}^3$	$m, \text{г}$	$I^{\text{кЭ}}, \text{Гс}\cdot\text{см}^3$
Закалка	1	—	12.5	$-2.9\cdot 10^{-6}$	0.018041	-0.00042
300	1	0	—	$-2.6\cdot 10^{-6}$	0.0290932	-0.00065
300	1	7	—	$-0.24\cdot 10^{-6}$	0.33618	-0.000062
350	1	0	6.0	$-0.44\cdot 10^{-6}$	0.040114	-0.00015
350	1	7	4.67	$-0.083\cdot 10^{-6}$	0.044761	-0.000025
400	1	0	4.67	$-0.031\cdot 10^{-6}$	0.028412	-0.000075
400	1	7	3.67	$0.033\cdot 10^{-6}$	0.040051	0.000012

Анализ полученных данных позволил сделать следующие общие выводы:

1. Абсолютная величина магнитной восприимчивости сплава уменьшается с увеличением температуры старения (см. таблицу 1).
2. Наложение ПМП приводит к увеличению восприимчивости.
3. Остаточная намагниченность всех исследованных образцов, подвергнутых комбинированной термической и магнитной обработке, выше, чем у образцов в отпущенном состоянии.
4. Наблюдается тенденция перехода от диамагнитного к суперпарамагнитному поведению образцов (см. табл. 1 и рис. 5).

Последнее может быть связано с наличием (а) дислокаций; (б) образованием комплексов из медно-бериллиево-никелевых пар; (в) наличием примесей. Каждый из указанных объектов может иметь парамагнитный момент, который при включении ПМП реагирует на это и вносит положительный парамагнитный вклад в общую намагниченность.

Таким образом, можно сделать вывод, что наложение ПМП повышает долговечность сплава БрБ-2 из бериллиевой бронзы и не меняет общего характера протекания процесса старения. Однако ПМП только изменяет скорость вывода бериллия из исходного раствора в зоны обогащения и увеличивает полноту процесса старения, то есть ПМП увеличивает количество бериллия в зонах обогащения.

В работе [21] рассматривается МПЭ, возникающий при старении бериллиевой бронзы БрБ-2 в ПМП. Осуществлялись эксперименты по малоугловому рассеянию нейтронов, значительно реагирующее на изменения фазовой структуры при старении сплава. В процессе старения БрБ-2 в решетке сплава образовывались дисперсные кластеры (так называемые зоны Гинье-Престона), которые являются областями, обогащенными одним из компонентов сплава. Они существенно оказывают воздействие на движение дислокаций и тем самым во многом характеризуют пластические и прочностные свойства материалов.

В частности, наложение ПМП на процесс старения сплава бериллиевой бронзы БрБ-2 приводит к изменениям в структуре кластеров и, как следствие, к изменениям в свойствах сплава. Анализ рассеяния нейтронов показал, что магниточувствительными объектами, ответственными за МПЭ в бериллиевой бронзе, являются наноразмерные кластеры $R \sim \lambda \sim 1$ нм (10 Å).

В работе [22, 23] рассматривается МПЭ, возникающий при старении бериллиевой бронзы БрБ-2 в импульсных магнитных полях (ИМП). Так, при старении бериллиевой бронзы БрБ-2 в постоянных [19,20] и импульсных [22] магнитных полях (МП) было обнаружено различное по характеру их влияние на пластические свойства сплава. При старении в ПМП наблюдается возрастание микротвёрдости по сравнению с отжигами без поля на ~10%, т. е. возникает «отрицательный» МПЭ. Наложение импульсного МП всегда приводит к уменьшению микротвёрдости по отношению к отжигу без поля примерно на 20% и, как следствие, к увеличению пластичности [22], что свидетельствует о «положительном» МПЭ. Подобное изменение микротвёрдости образцов в МП обусловлено, возможно, тем, что полученные эффекты связаны с изменением концентрации бериллия в остаточной матрице и размером фазовых выделений, которые являются стопорами для движения дислокаций.

Для выяснения механизмов МПЭ были подготовлены модельные сплавы [23]: а) Cu-Be с разной концентрацией Be 0.5, 1.0, 1.6, 2.7, 3.0 вес.%; б) бинарный сплав Cu-2 вес.% Be с добавками 0.4 и 1.0 вес.% Ni [24].

Начальная концентрация бериллия в сплаве сильно влияет на уровень значений микротвёрдости. При увеличении содержания бериллия в сплаве от 0.5 до 3.0 вес. % Be значение микротвёрдости увеличивается примерно в 4 раза. Возможно, это связано с большим количеством образовавшихся при старении новой фазы и дефектов структуры. А данные параметров тонкой структуры (ПТС), полученные рентгеноструктурным методом, говорят о существенном воздействии наложения МП на ПТС. Значения и ход изменений ПТС в ПМП и без поля хорошо коррелируют с изменениями микротвёрдости.

В работе [23] получены данные по микротвёрдости и малоугловому рассеянию нейтронов образцами из специально выплавленных медно-бериллиевых сплавов (концентрация Be 0.5, 1.0 и 1.6 вес. %, остальное – Cu), состаренных при температуре ~580 К в постоянном магнитном поле ~5.3 и 7.0 кЭ и его отсутствии. Установлено, что магнитное поле существенно влияет на кинетику фазообразования при старении.

Полученные данные показывают существенную зависимость микротвёрдости, малоуглового рассеяния и трансмиссии нейтронов от концентрации бериллия в рассмотренных сплавах, что связано со сложной кинетикой роста новой фазы. Кроме этого, обнаружено влияние МП на кинетику старения медно-бериллиевых сплавов, что проявляется в изменениях наклона кривой трансмиссии в моменты включения-выключения МП, а также в уменьшении микротвёрдости («положительный» МПЭ). При этом установлено, что влиянию МП прежде всего подвержены наноразмерные кластеры новой фазы порядка ~10 Å. Все временные зависимости МПЭ показывают, что эффект поля всегда более значительный на начальных стадиях старения; с ростом времени эффекты ослабевают. Таким образом, начальные стадии процесса агломерации частиц очень важны, а элементарные спиновые процессы в них должны играть заметную роль. Обсуждено взаимодействие постоянного магнитного поля с магнитными моментами наноразмерных выделений кластеров и фаз, структурно-энергетическое состояние которых при старении в постоянном магнитном поле и без него различно.

В работе [24] рассмотрено взаимодействие постоянного магнитного поля с магнитными моментами наноразмерных выделений кластеров и фаз, структурно-энергетическое состояние которых при искусственном старении в постоянном магнитном поле и без него различно. Предложена термодинамическая модель, при которой в выражение для свободной энергии системы, кроме объёмной, поверхностной и упругой составляющих, будет входить и составляющая, отвечающая за магнитное взаимодействие намагниченности фазы с ПМП.

При наложении ПМП на стареющий сплав растущая фаза может приобретать суперпарамагнитные свойства, что наблюдалось, например, в работе [20] для бериллиевой бронзы БрБ-2. В этом случае в выражение для свободной энергии системы ΔG кроме объемной ΔG_v , поверхностной ΔG_s и упругой ΔG_ε составляющих, будет входить и составляющая, отвечающая за магнитное взаимодействие намагниченности фазы с ПМП ΔG_m ; тогда

$$\Delta G = \Delta G_v + \Delta G_s + \Delta G_\varepsilon + \Delta G_m.$$

В этом случае радиус критического зародыша новой фазы, который находится стандартной процедурой минимизации свободной энергии по радиусу фазы, будет равен:

$$R_k = 2\gamma_s / (IB + g_v - \varepsilon_v),$$

где γ_s – поверхностная энергия, g_v – удельное изменение термодинамического потенциала фазы выделения относительно матрицы, ε_v – удельная упругая энергия, I – намагниченность новой фазы, B – индукция магнитного поля, а энергия образования критического зародыша

$$\Delta G_k = 16\pi\gamma_s^3 / [3(IB + g_v - \varepsilon_v)].$$

Таким образом, в рассматриваемом случае включение внешнего ПМП уменьшает размер критического зародыша и энергию его образования.

При фиксированной температуре старения ПМП стимулирует рост новых зародышей. При этом фазы, образовавшиеся при старении без поля, становятся энергетически невыгодными для дальнейшего роста, ввиду их иного структурно-энергетического состояния, и распадаются. Это подтверждается экспериментально [21], так как наложение ПМП приводит к увеличению трансмиссии в моменты включения поля, а это свидетельствует об уменьшении концентрации нанокластеров размером ~ 10 Å.

В работе [25] дан краткий обзор результатов экспериментов по изучению влияния легирующих добавок никеля (0.4 и 1.0 вес. %) на кинетические процессы при искусственном старении Cu-Be-Ni в постоянном магнитном поле. Наложение ПМП всегда приводит к увеличению микротвёрдости до ~ 35 %, т.е. наблюдается «отрицательный» МПЭ. Наличие добавки никеля в сплаве приводит к уменьшению среднего размера блоков когерентного рассеяния и увеличению величины относительной микродеформации и плотности дислокаций. Полученные результаты стимулируют интерес к дальнейшей разработке механизмов формирования МПЭ, в частности, к поиску магнитных корреляций и форм кластеризации примеси никеля в немагнитной матрице медно-бериллиевых сплавов нейтронными методами.

В работе [26] приведены данные по микротвёрдости, среднему размеру зерна, параметрам решетки и фазовому составу металлического сплава $\text{Cu}_{57}\text{Be}_{43}$, отожженного при температуре 350 °С, времени отжига в течение 1 ч, в постоянном магнитном поле напряженностью от 80.0 до 557.0 кА/м. В связи с этим, становится актуальным и практически важным исследовать изменения структурных и структурно-энергетических свойств самой γ -CuBe-фазы, в том числе, магнитного и структурного упорядочения, возникающего при наложении ПМП и в его отсутствии при повышенных температурах.

В работе [27] впервые методом растровой электронной микроскопии исследовано влияние температуры отжига и постоянного магнитного поля на особенности распада закаленной бериллиевой бронзы БрБ-2. Установлено, что распад сплава протекает одновременно по нескольким механизмам, в том числе путем прерывистого (ячеистого) распада. Впервые установлено различное протекание распада вблизи тройных стыков и вблизи границ зерен. При этом активационные барьеры для прерывистого выделения вблизи тройных стыков границ зерен сплава в постоянном магнитном поле уменьшаются, скорость роста заметно увеличивается и размер ячеек уменьшается практически в два раза. Данные по микроструктуре сопоставлены с результатами по микротвёрдости и рентгеноструктурному анализу. Обсуждается возможный механизм воздействия постоянного магнитного поля на прерывистый распад в сплавах на основе меди.

В работе приведен краткий обзор по магнитоэластическому и нано-магнитоэластическому эффектам в алюминиевых, магниевых и титановых сплавах [28].

Физическое объяснение магнитоэластического эффекта в металлических сплавах

Физическое объяснение магнитоэластического эффекта позволит установить условия возникновения и протекания МПЭ в металлических сплавах, критерии зависимости магнитоэластических процессов, роль атомных и электронных дефектов кристаллической решетки в формировании прочностных и пластических свойств твердого тела.

Впервые В.И. Альшицем и его группой сотрудников было обнаружено магнитоэластическое явление (МПЭ) [29]. Такой эффект называется классическим потому, что он проявил себя как в щелочно-галогенидных кристаллах, так и во многих других типах твердых тел. Однако впоследствии рядом других независимых групп существование подобных эффектов было подтверждено не только в NaCl, но и в других материалах – LiF, KCl, KBr, CsI, InSb, Al, Zn, Si, NaNb, ZnS, полимерах и т.д. [1]. Обнаруженные эффекты получили название магнитоэластических эффектов, которые заключаются в изменении характеристик пластичности диамагнитных кристаллов в МП на 10% и более при таких температурах и значениях B . Кроме того, было обнаружено множество родственных явлений, сводящихся к существенному влиянию МП на различные физико-механические и другие свойства немагнитных материалов [2,3]. Спиновая динамика в нанореакторе управляется в магнитном поле и поэтому является причиной магнитоэластичности и проявлением кратковременной магнитной памяти; объединение диффундирующих парамагнитных ионов-стопоров в димеры, тримеры и кластеры, которое также спин-селективно и магнитоэластично [30].

Среди физических механизмов МПЭ, лежащих в основе эффекта, можно отметить спин-зависимые реакции, совершаемые в области оборванных связей краевых и винтовых дислокаций, работу М.И. Молоцкого [4,31], в которой обсужден Δg -механизм (или за счет сверхтонкого взаимодействия электронов с магнитными ядрами) и дальнейшее его развитие [32,33] за счет разницы зеемановских частот электронной пары.

В работе [34] развита микроскопическая теория, описывающая влияние магнитного поля на реакции дефектов в твердом теле. Теория основана на представлении о решеточном магнетизме, согласно которому дефект индуцирует магнитоактивную (магнетную) ветвь в спектре элементарных возбуждений кристалла, лишенного магнитной структуры при отсутствии дефектов. Вероятность распада дефектного комплекса в магнитном поле рассчитана по магнетному механизму реакции.

В работе группы авторов [35,36] проведено компьютерное моделирование прохождения дислокационной линии через кристалл.

Линия дислокации останавливается между двумя точечными дефектами – это центры точечного закрепления. Предполагается, что взаимодействия дислокационных линий с точечными дефектами носят контактный характер. Движение дислокации через «лес» точечных дефектов состоит из отдельных прыжков отдельных её сегментов, зацепленных за препятствия, и порождения новых конфигураций. Отцепление сегмента от препятствия происходит, когда угол между соседними дугами становится меньше определенного критического значения. Алгоритм останавливается, когда линия дислокации проходит через все препятствия или когда между любыми двумя соседними дугами больше нет критических углов. Для каждой остановки линии дислокации подсчитывалось количество активных стопоров. Под активными препятствиями понимаются дефекты, которые готовы отпустить дислокацию из-за некоторых магнитоиндуцированных процессов по истечении времени депиннинга, зависящего от значения магнитной индукции B . Действующая сила пропорциональна $1/R$, где R – радиус кривизны дислокационного сегмента. При действии магнитного поля изменяется спиновая структура точечного дефекта, сила депиннинга становится

меньше, и линия дислокации может перемещаться в направлении следующего точечного дефекта. Весь процесс сильно зависит от плотности точечных дефектов в кристалле и от вида взаимодействия препятствий с кристаллической решеткой. Это взаимодействие моделируется значением критического угла. В работе показано, что с ростом плотности точечных дефектов критический угол ϕ также увеличивается. Полученные в работе результаты очень хорошо согласуются с экспериментальными данными, опубликованными в [36].

Работы Д.А. Молодова и сотр. [37,38] были посвящены МПЭ в сильных полях с индукцией $\mu_B \gg kT$ в сплавах циркония. Они обнаружили МПЭ, объяснявшийся наличием магнитной силой, обусловленной с градиентом магнитной свободной энергии, связанными с различием компонент атомной анизотропии магнитной восприимчивости текстуры прокатки, свойственной с металлам с некубическими решетками. Было исследовано влияние магнитного поля на развитие текстуры и микроструктуры холоднокатаного (80%) технически чистого циркония (Zr701). Специально ориентированные листовые образцы были отожжены при 550 °С в течение разного времени в магнитном поле 19 Тл и 17 Тл соответственно. Для определения текстуры и микроструктуры использовали измерения дифракции рентгеновских лучей и дифракцию отражённых электронов. Результаты показали, что магнитное поле способствует росту зерен исследуемого материала. Во время отжига при 550 °С это особенно заметно по более быстрому развитию специфических (0/180, 35, 30) компонентов текстуры и большему среднему размеру зерна после магнитного отжига. Магнитный отжиг при 700 °С привел к асимметрии двух основных компонентов текстуры. Это связано с магнитной движущей силой роста зерен, возникающей из-за анизотропной магнитной восприимчивости циркония. Во время отжига при 700 °С произошел аномальный рост зерен. Такое поведение объясняется более высокой подвижностью границ зерен между зернами, разориентированными на 30 °С в районе [0001]. Магнитное поле существенно усилило наблюдаемый аномальный рост зерен.

Заключение

Представлен краткий обзор магнитопластического эффекта при искусственном старении закаленных в металлических медно-бериллиевых сплавах в постоянном и импульсном магнитных полях. Сообщается о влиянии термомагнитной обработки на состав, макро- и микроструктуру исследуемых медно-бериллиевых сплавов, а также на их механические свойства, что составляет основу магнитопластического эффекта. Представлены основные существующие на данный момент физические модели магнитопластического эффекта со ссылками.

Физическая модель магнитопластического эффекта в медно-бериллиевых сплавах с добавками никеля должна учитывать атомную и магнитную структуру фазовых выделений, различие в энергиях микроскопического парного атомного и магнитного взаимодействий, фазовый состав сплава (размер, структура, концентрация), процессы роста и величину наведенной магнитной анизотропии сплава, а также механизмы взаимодействия дислокаций с фазовыми составляющими, структурно-энергетическое состояние которых эволюционирует в процессе искусственного старения, и может приводить к смене типов этих механизмов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Alshits V.I., Darinskaya E.V., Koldaeva M.V., and Petrzhik E.A. Magnetoplastic Effect: Basic Properties and Physical Mechanisms, Crystallography Reports, 2003, Vol. 48, pp 768-795.
2. Morgunov R.B. Spin micromechanics in the physics of plasticity, Physics-Uspekhi, 2004, Vol. 47, pp 125-147.
3. Golovin Yu.I. Magnetoplastic Effects in Solids, Physics of the Solid State, 2004, Vol. 46, pp 789–824.
4. Молоцкий М.И. Возможный механизм магнитопластического эффекта. Solid State Physics, 1991, Vol. 33, N10, pp 3112-3114.

5. Миронов В.М. Покоев А.В. Камера для отжигов в магнитном поле//Технология получения и исследования порошковых материалов с особыми свойствами: Межвузовский сборник/Ред. коллегия: Аксенов Г.И. (отв. редактор), Анцифиров В.Н., Дорофеев Ю.Г. и др. – Куйбышев: Куйбышевский авиационный институт, 1983. – С. 98 – 100.
6. Баранова Л.В., Демина Э.Л. Металлографическое травление металлов и сплавов: Справочное издание. – М.: Металлургия, 1986. – 256 с.
7. Гуляев А.П. Металловедение. – М.: Металлургия, 1977. – 647 с.
8. Головин Ю.И. Наноиндентирование и его возможности. – М.: Машиностроение, 2009. – 312 с.
9. Глазов В.М., Вигродович В.Н. Микротвердость металлов и полупроводников. – 2-е изд., испр. и доп. – М.: Металлургия, 1969. – 248 с.
10. Уманский Я.С., Скаков Ю.А., Иванов А.Н., Расторгуев. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия. – М.: Металлургия, 1982. – 631 с.
11. Горелик С.С., Скаков Ю.А., Расторгуев Л.Н. Рентгенографический и электронно-оптический анализ.: Учеб. Пособие для вузов. – 4-е изд. доп. и перераб. – М.: МИСИС, 2002. – 360 с.
12. Миркин Л.И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. Под ред. проф. Уманского Я.С. – М.: Физматгиз, 1961. - 863 с.
13. Савельев И. В. Курс общей физики. В пяти книгах. Книга 1: Механика. Учебное пособие для вузов. – М.: АСТ: Астрель, 2005. - 336 с.
14. Физика металлов. Раздел: Физические свойства металлов и сплавов. Лабораторный практикум // МИСиС. – Москва, 2000. – 202 с.
15. Томас Г. Электронная микроскопия металлов. Прямое исследование металлов в просвечивающем электроном микроскопе/Пер. с англ. Под. ред. Утевского Я.М. – М.: ИЛ, 1963. – 351 с.
16. Иверонова В.И., Ревкевич Г.П. Теория рассеяния рентгеновских лучей: (учеб. пособие для физ. спец. вузов).- 2-е изд., доп. и перераб.- М.: Издательство МГУ, 1978. – 277 с.
17. Кривоглаз М.А. Теория рассеяния лучей и тепловых нейтронов реальными кристаллами. – М.: Наука, 1967. – 336 с.
18. Анисович А.Г., Журавель Л.В., Покоев А.В. Влияние постоянного магнитного поля на старение бериллиевой бронзы БрБ-2 // Взаимодействие излучений с твердым телом // Тезисы докладов II Международной конференции 23-25 сентября 1997 г. - Минск, 1997.- С. 249.
19. Осинская Ю.В., Покоев А.В. Упрочнение бериллиевой бронзы при старении в постоянном магнитном поле. Физика и химия обработки материалов, 2003, № 3, с. 12-17.
20. Osinskaya J.V., Pokoev A.V., and Perov N.S. The Magneto-Plastic Effect at Beryllium Bronze after Aging in the Constant Magnetic Field. Defect and Diffusion Forum, 2006, Vol. 249, pp 111-114.
21. Runov V. V., Pokoev A. V., Runova M. K. and Smirnov O. P. The influence of magnetic field on phase nucleation in Cu–Be alloy. J. Phys.: Condens. Matter, 2008, Vol. 20, 104226 (4pp).
22. Osinskaya J.V., Pokoev A.V. The Ageing of Beryllium Bronze in the Pulse Magnetic Field. Defect and Diffusion Forum, 2008, Vol. 277, pp 81-85.
23. Осинская Ю.В., Петров С.С., Покоев А.В., Раджабов А.К., Рунов В.В.. Кинетика старения сплава Cu–Be с различной концентрацией бериллия во внешнем постоянном магнитном поле. Физика твердого тела, 2012, том 54, вып. 3, с. 531 – 535.
24. Осинская Ю.В., Петров С.С., Покоев А.В. Влияние малых добавок никеля на магнитопластический эффект в состаренных меднобериллиевых сплавах. Известия РАН. Серия физическая, 2013, том 77, № 9, с. 1256–1259.
25. Osinskaya J.V. and Pokoev A.V.. Magnetoplastic Effect in Cu-Be Alloys with Ni Additives. Defect and Diffusion Forum, 2015, Vol. 363, pp 186-189.

26. Osinskaya J.V., Pokoev A.V. Effect of a constant magnetic field on the structure and physical-mechanical properties of $\text{Cu}_{57}\text{Be}_{43}$ alloy. *Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques*, 2017, Vol. 11, №3, pp 544–548.
27. Post R., Osinskaya Yulia V., Divinski S.V., Pokoev A.V. and Willde G. Impact of a Constant Magnetic Field on Decomposition of Cu-Be-Ni-Based Solid Solution. *Defect and Diffusion Forum Submitted*, 2017, Vol. 383, pp 173-179.
28. Pokoev A.V., Osinskaya J.V. Manifestation of Magneto-plastic Effect in Some Metallic Alloys. *Defect and Diffusion Forum*, 2018, Vol. 383, pp 180-184.
29. Альшиц В.И., Даринская Е.В., Перекалина Т.М., Урусовская А.А.. О движении дислокаций в кристаллах NaCl под действием постоянного магнитного поля. *Физика твердого тела*, 1987, том 29, вып. 2, с. 467-471.
30. Моргунов Р.В., Бучаченко А.Л.. Магнитопластичность и магнитная память в твердых телах. *ЖЭТФ*, 2009, том 136, вып. 3(9), с. 505-515.
31. Молоцкий М.И. Отрицательный магнитопластический эффект в немагнитных кристаллах. 1993, том 35, №1, с. 11-14.
32. Molotskii Michel I. Theoretical basis for electro- and magnetoplasticity. *Materials Science and Engineering*, 2000, A287, pp 248–258.
33. Molotskii M. and Fleurov F.. *J. Phys. Chem. B*, 2000, Vol. 104, pp 3812
34. Belyavsky V.I., Levin M.N. *Phys. Rev. B*. Spin effects in defect reactions. 2004, Vol. 70, 104, pp 104101,1-8.34.
35. Nowacki J.P., Alshits V.I., Kotowski R.K., and Tronczyk P.K. Computer simulations of dislocation motion in crystals. 8th. World Congress on Computational Mechanics (WCCM8) 5th European Congress on Computational Methods in Applied Sciences and Engineering (ECCOMAS 2008) June 30 –July 5, 2008 Venice, Italy.
36. Альшиц В.И., Даринская Е.В., Колдаева М.В., Котовский Р.К., Петржик Е.А., Трончик П. Физическая кинетика движения дислокаций в немагнитный кристаллах: взгляд через магнитное окно. *Успехи физических наук*, 2017, том 187, № 3, с. 327-341.
37. Molodov Dmitri A.. Grain Boundary Dynamics in High Magnetic Fields. *Fundamentals and Implications for Materials Processing. Materials Science Forum*, 2004, Vol. 467-470, pp 697-706.
38. Molodov Dmitri A., Bozzolo Nathalie. Magnetically affected texture and microstructure evolution during grain growth in Zirconium. Edited by E.J. Palmiere and B.P. Wynne. 4th International Conference on Recrystallization and Grain Growth, ReX and GG IV, Jule 2010, Sheffield, United Kingdom. 715 - 716, Pages 946-951 - edited by E.J. Palmiere and B.P. Wynne.

Глава 37 НАНОЖИДКОСТИ, МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ГИБРИДНЫМИ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОМАТЕРИАЛАМИ

Овчинников Е.В.¹, Возняковский А.П.², Возняковский А.А.³

¹УО «Гродненский государственный университет им. Я. Купалы»,
г. Гродно, Беларусь, *ovchin_1967@mail.ru*

²Научно-исследовательский институт синтетического каучука
им. академика С. В. Лебедева

г. Санкт-Петербург, Российская Федерация, *voznar@mail.ru*

³Физико-технический институт им. А.Ф.Иоффе,
г. Санкт-Петербург, Российская Федерация, *alexey_inform@mail.ru*

Введение. Применение жидких систем достаточно разнообразно, в частности, они могут применяться в качестве топлива, смазочных материалов, охлаждающих сред для двигателей внутреннего сгорания, теплоносителей для обогрева зданий и т.п. Перспективным направлением является применение жидкостей в IT-технологиях для охлаждения процессоров и видеокарт. Однако большинство жидкостных теплоносителей разработаны во второй половине 20 века. Обычно охлаждающие системы создаются путем смешивания базовой жидкости (обычно вода), компонентов, обеспечивающих высокую стойкость, как к повышенным температурам, так и низким, ингибиторов коррозии. Одной из перспективных методик является создание наножидкостей (nanofluids) – устойчивых суспензий различных частиц (коллоидных растворов) с нужными эксплуатационными характеристиками. В настоящее время в большинстве случаев используются углеродные наноматериалы: детонационные наноалмазы (ДНА), углеродные нанотрубки (УНТ) и графеновые наноматериалы (graphene nanosheets, graphene microsheets (ГНМ), graphene nanoplatelets, graphene oxide и т.д.) [1-15].

Согласно данным [16] углеродные частицы (в частности, наноалмазы (НА)) используются в качестве уникальной топливной добавки. В результате этого достигается улучшение эксплуатационных характеристик двигателя и экономия топлива, а также снижается интенсивность изнашивания, уменьшается коэффициент трения сопрягаемых деталей, уменьшается выброс оксидных частиц и риск самовоспламенения топлива. Основной эффект от применения нанодисперсных углеродных частиц состоит в топливной эффективности, которая заключается в уменьшении расхода топлива на 5 % – 15 %. Уровень эффективности от применения углеродных наночастиц зависит от природы частицы НА, размера частиц, удельной поверхности, концентрации, каталитической активности, функционализации поверхности и содержания примесей.

В работе [17] предложены наноуглеродные частицы в качестве модификаторов жидких смазочных материалов для смазки трущихся частей вакуумных насосов.

Предложена смазочная композиция с улучшенными триботехническими свойствами, содержащая: смазочную жидкость; нанографеновые пластинки (NGP), диспергированные в жидкости, причем нанографеновые пластинки имеют долю от 0,001 % до 60 % по массе в расчете на общий вес жидкости и пластинок графена вместе взятых [18].

Согласно результатам работы [19] введение наноматериалов в базовые смазочные материалы, применяемые для снижения коэффициента трения и уменьшения износа в магнитных дисках, приводит к существенному увеличению эксплуатационных характеристик магнитных дисков.

Жидкая среда, такая как масло или вода, используется в качестве теплоносителя. Для изменения их характеристик необходимо определить и выбрать эффективное количество углеродных наноматериалов, что позволяет повысить теплопроводность жидкости [20-22]. Одним из предпочтительных углеродных наноматериалов является графит с высокой теплопроводностью, превышающей по теплопроводности диспергированной в нем чистой жидкости, измельченный или

полученный естественным путем со средним размером частиц менее 500 нм, а предпочтительнее менее 200 нм и наиболее предпочтительно менее 100 нм. Графит диспергируют в жидкости одним или несколькими способами, включая обработку ультразвуком, измельчение и химическое диспергирование.

Углеродные нанотрубки с графитовой структурой являются одними из перспективных модификаторов углеродного класса наноматериалов, хотя применимость и других углеродных наноматериалов достаточно обоснована. Чтобы обеспечить долгосрочную стабильность получаемых растворов необходимо использовать один или нескольких химических диспергаторов. Установлено, что увеличение теплопроводности модифицируемой жидкости по сравнению с жидкостью без углеродного наноматериала пропорционально количеству добавленных углеродных наноматериалов (углеродных нанотрубок или графита) [22-23].

Таким образом, исходя из проведенного обзора видно, что направление, связанное с исследованием структурных особенностей наножидкостей, модифицированных наноразмерными углеродными частицами, получаемыми по технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, обладают достаточной патентной чистотой.

Настоящая работа посвящена исследованию различных типов многофункциональных добавок на структурные особенности модифицируемых жидкостей различной природы вязкостные, триботехнические характеристики нефтяных масел и их стабильности при различных температурах.

2 Методика эксперимента.

В качестве базовых смазок были использованы следующие жидкости: дистиллированная вода, масло И-20А, этиленгликоль. Базовые жидкости производятся в Беларуси и Российской Федерации.

При разработке новых нанодисперсных модификаторов, а также для их сравнения с ранее известными антифрикционными наполнителями в процессе исследований были использованы следующие материалы. Для модифицирования базовых смазочных основ использовали наномодификаторы, получаемые по различным технологиям синтеза: углеродные частицы получаемые по технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, многослойные графены, нанодисперсные углеродные частицы, получаемые детонационным синтезом. Нанодисперсные кластеры синтетического углеродного вещества получали по взрывной технологии, СВС-синтеза (ДНА, нанотрубки). Дисперсность кластеров составляет 20 – 30 нм, удельная поверхность 350 м²/г. Содержание смесей нанодисперсных кластеров синтетического углерода, в жидкостях составляло 0,001 % мас. – 10 % мас.

Триботехнические исследования проводили на машине трения типа FT-2, которая работает по схеме возвратно-поступательного движения длина хода индентора от 5 – 50 мм, выполненного из стали и отшлифованного на ровной плоской поверхности наждачной шкуркой или шлифовальной пастой до среднего арифметического отклонения профиля поверхности $R_a=0,1 - 0,3$ мкм. Образцы закрепляли в зажиме машины трения, протирали тканью «бязь», отбеленной, смоченной в этиловом спирте, рабочую сферу и рабочую поверхность стального диска (контртела), после чего сушили две минуты при комнатной температуре. Испытания проводили при нормальной нагрузке на образец до 20 Н, линейной скорости скольжения 0,036 м/с, температуре поверхности стали (20±5) °С. Исследования структурных изменений, происходящих в присадках и наносмазках, проводили с помощью инфракрасной спектроскопии методами пропускания и НРВО. ИК-спектры исходных компонентов, присадок, смазок, модельных композиций, а также проб, отобранных после фрикционного воздействия на спектрофотометре Tensor-27. Идентификацию и анализ полученных спектров осуществляли с помощью. Оптическую плотность характеристических полос поглощения рассчитывали по формуле:

$$D_{\nu} = -\lg \frac{I_{\nu}}{I_0}$$

где I_{ν} – интенсивность пропущенного (поглощенного) излучения частоты ν ;

I_0 – интенсивность падающего на образец излучения.

Оценку состояния поверхности трения, топографии разделительного слоя, морфологию частиц, структуры присадок и наполнителей изучали на электронном растровом микроскопе Mira/Tescan (Чехия) и атомно-силовой микроскопе (АСМ) на установке NT-206. Визуализацию изображений осуществляли с помощью оригинальных пакетов в операционной системе «Windows».

Реологические характеристики образцов определялась методом Энглера. Данным методом вязкость определяется по времени истекания исследуемой жидкости из вискозиметра типа ВЗ-4 жидкости объемом 200 мл при определенной температуре при сравнении со временем истекания из вискозиметра такого же типа количества дистиллированной воды при 20 °С (постоянная вискозиметра). В ходе измерений добиваются, чтобы тестируемая жидкость должна вытекать непрерывной струей. Вязкость в единицах Энглера при температуре T определяется по формуле:

$$Et = J_t / J_{t1},$$

где J_t – время (в секундах) истечения 200 мл исследуемого образца жидкости при температуре T ; J_{t1} – время (в секундах) истечения 200 мл контрольной жидкости при температуре T .

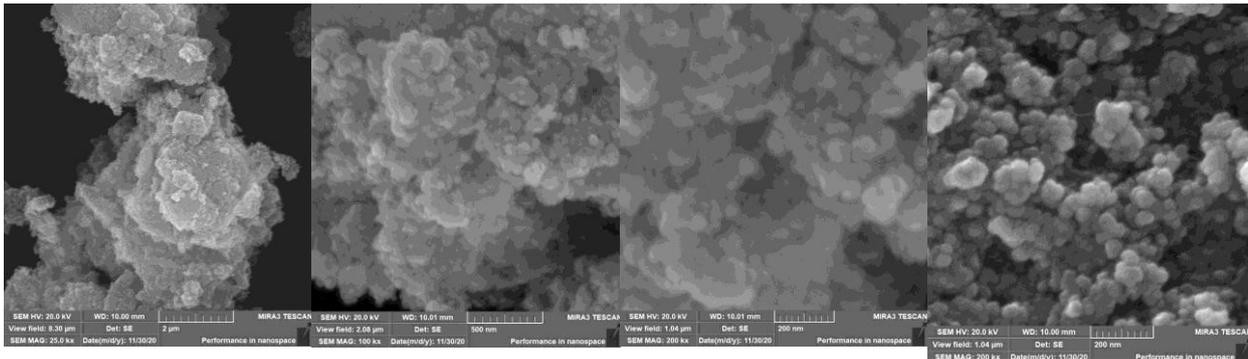
3 Результаты исследований.

Применяемые в машиностроении присадки и смазочные материалы условно классифицированы на пять основных групп: металлоплакирующие, полимерные, химически- и поверхностно-активные, твердосмазочные компоненты, комплексные присадки и наполнители [27] – [31]. Данная классификация не учитывает особенности некоторых видов присадок и модификаторов, например, размерный фактор, однако, является общепринятой и применяемой в триботехнике.

В последние десятилетия интенсивно развивается новое направление в триботехнике, основанное на применении модификаторов нанометровой дисперсности для создания компонентов трибосистем.

Введение в нефтяную основу разнообразных присадок в строго дозированных и сбалансированных концентрациях позволяет значительно изменить свойства исходного масла. Присадки, используемые для легирования масла можно классифицировать следующим образом: антиокислительные, антикоррозионные, моющие антипенные, вязкостные, депрессорные, антиэмульгаторные, адгезионные, многофункциональные присадки. Наибольший интерес из данных присадок представляют собой многофункциональные присадки, так как всякое масло должно содержать как можно меньше наименований присадок. Это обусловлено тем, что усложнение рецептуры затрудняет получение сбалансированных свойств масла, повышает требований к условиям его эксплуатации и может вызвать нежелательные побочные эффекты в виде коррозии и осадков. В результате введения многофункциональных присадок повышаются триботехнические характеристики, стабильность, коррозионные, вязкостные свойства [32-54].

В ходе проведенных исследований изучена морфология углеродных наночастиц, получаемых методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. Результаты морфологических исследований представлены на рисунках 1 – 6. Исходя из полученных данных видно, что углеродные частицы, получаемые по различным технологиям, имеют различную морфологию.



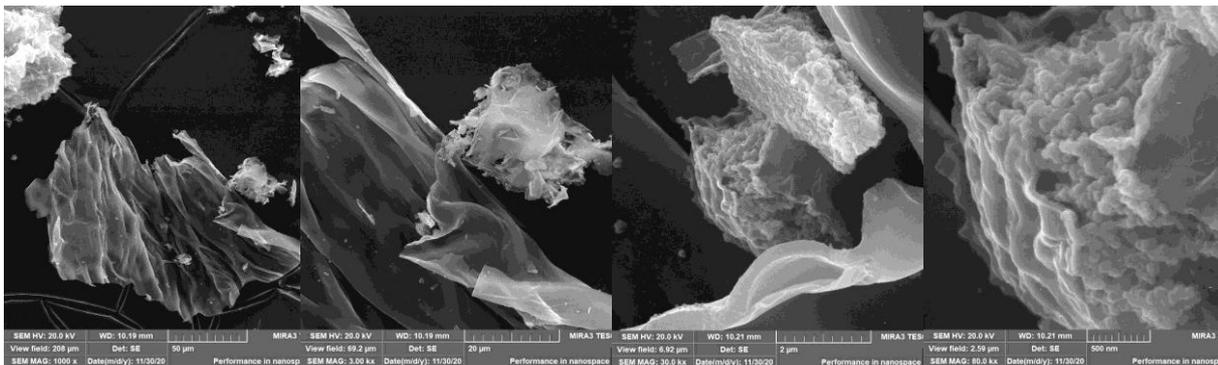
а) б) в) г)
Изображения а – г получены при различных увеличениях РЭМ

Рисунок 1– Морфология нанодисперсных алмазосодержащих частиц графита, полученных по технологии комбината «Электрохимприбор» (г. Лесной)

Согласно данным РЭМ при малых разрешениях для нанодисперсных алмазосодержащих частиц графита, полученных по технологии комбината «Электрохимприбор», характерно образование компактных агломератов, имеющих фрактальную размерность. Увеличение разрешения сканирования показывает наличие кластерных структур, состоящих в среднем из трех – пяти глобул латеральным размером 20 – 50 нм.

Морфология графена марки «ГПС» характеризуется типом «смятой бумаги», в ряде случаев наблюдается наличие отдельных достаточно ровных углеродных листов от 1 до 10 слоев.

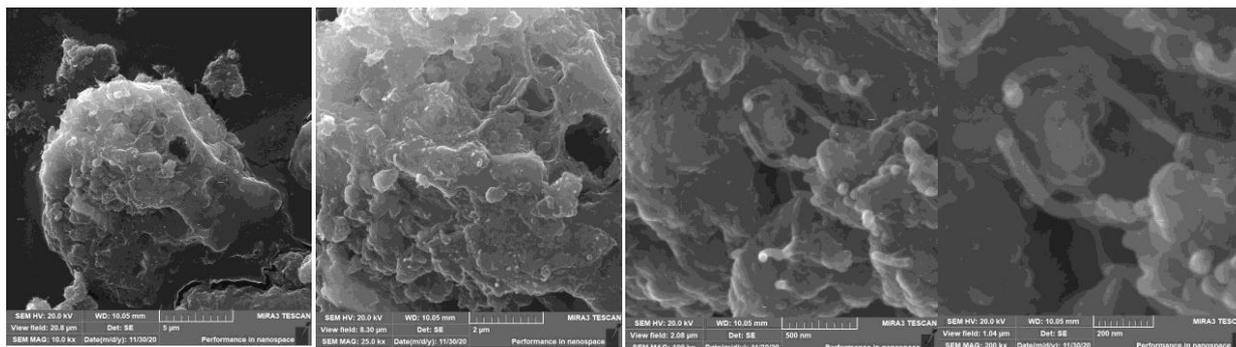
Морфология углеродных частиц, полученных методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза из шихты следующего состава: крахмал 50 % мас./нитрат 50 % мас. характеризуются глобулярной пористой структурой. При увеличении разрешения сканирования в структуре глобулы наблюдается наличие нанотрубок.



а) б) в) г)
Изображения а – г получены при различных увеличениях РЭМ

Рисунок 2 – Морфология углеродных графеноподобных частиц марки «ГПС»

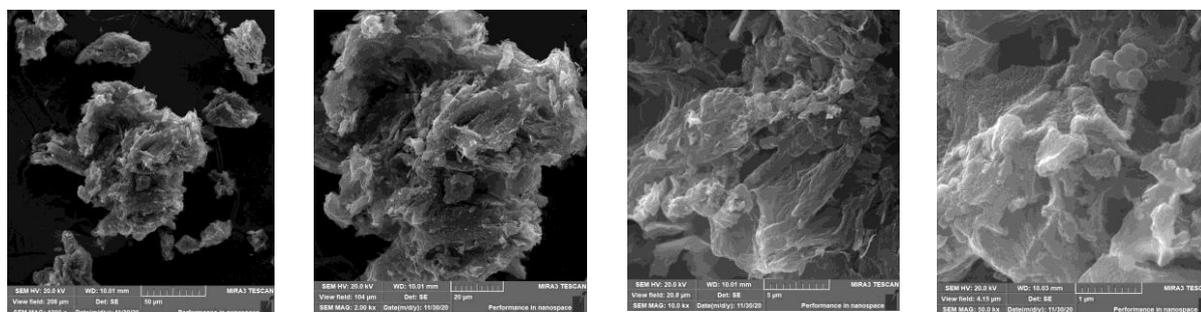
Морфология углеродных частиц, полученных методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза из шихты следующего состава: целлюлоза 50 % мас./нитрат аммония 50 % мас. представляет собой кластерные структуры с развитой поверхностью.



а) б) в) г)
Изображения а – г получены при различных увеличениях РЭМ

Рисунок 3 – Морфология углеродных частиц, полученных методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза из шихты следующего состава: крахмал 50 % мас./нитрат аммония 50 % мас.

При увеличении разрешения путем уменьшения площади сканирования в структуре данного материала наблюдается формирования глобулярных агломератов с латеральным размером 500×500 нм.

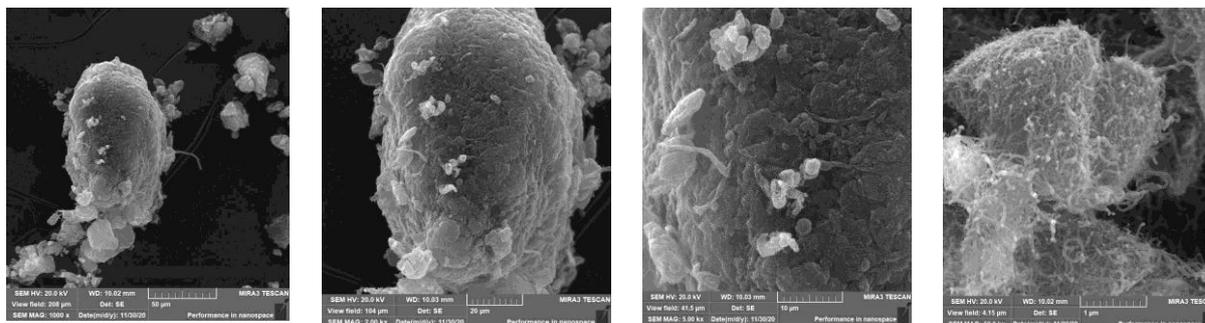


а) б) в) г)
Изображения а – г получены при различных увеличениях РЭМ

Рисунок 4 – Морфология углеродных частиц, полученных методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза из шихты следующего состава: целлюлоза 50 % мас./нитрат аммония 50 % мас.

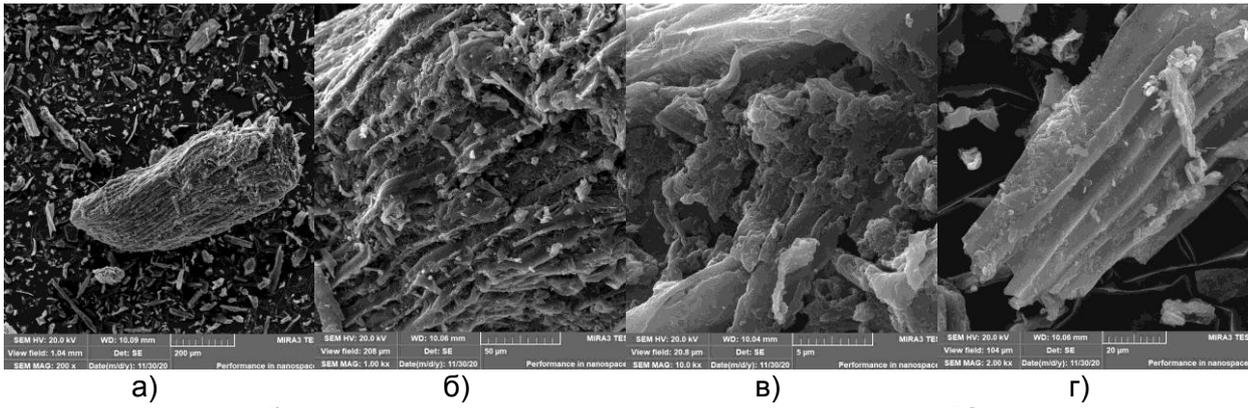
Многослойные углеродные нанотрубки представляют собой большие глобулярные структуры, исходя из морфологии которых не видны сформировавшиеся структуры многослойных нанотрубок. При увеличении разрешения съемки методом РЭМ данные трубчатые структуры визуализируются. Морфология частиц высокодисперсного графита представляет собой в виде «гофрированных листов».

Исследование структурных изменения в наножидкостях проводили с применением методов ИК-спектроскопии. На рисунках 7 – 11 представлены наиболее характерные ИК-спектры исследуемых образцов.



а) б) в) г)
Изображения а – г получены при различных увеличениях РЭМ

Рисунок 5 – Морфология частиц многослойного углеродного нанотрубки



а) б) в) г)

Изображения а – г получены при различных увеличениях РЭМ
Рисунок 6 – Морфология частиц высокодисперсного графита

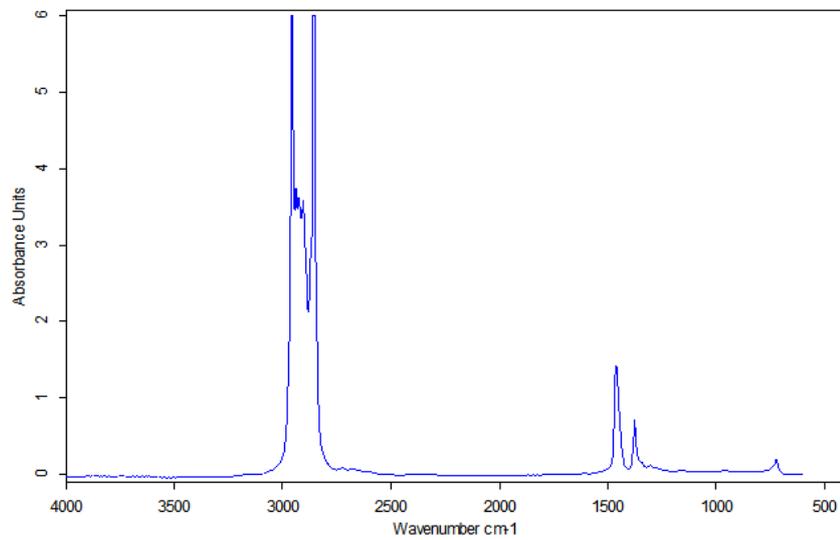


Рисунок 7 – ИК-спектр масла И-20А

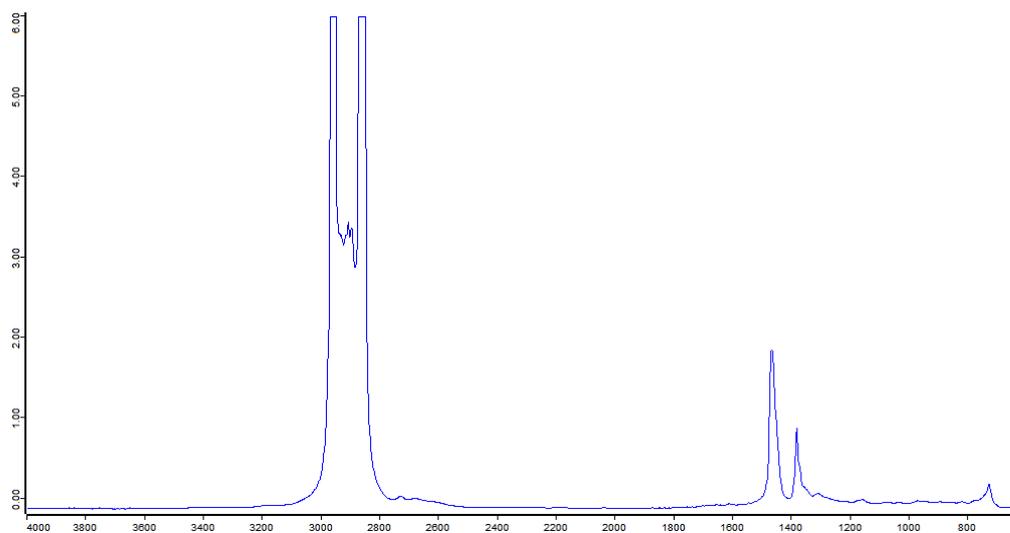


Рисунок 8 – ИК-спектр масла И-20А, модифицированного 0,01 % мас. нанодисперсных алмазосодержащих частиц графита, полученных по технологии комбината «Электрохимприбор» (г. Лесной)

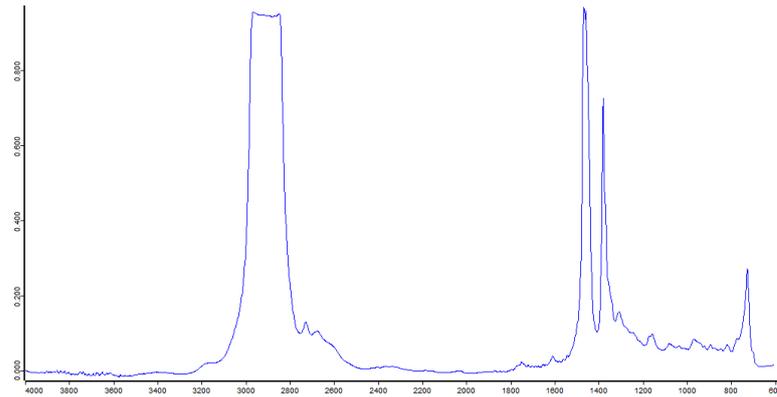


Рисунок 9 – ИК-спектр масла И-20А, модифицированного 5 % мас. нанодисперсных алмазосодержащих частиц графита, полученных по технологии комбината «Электрохимприбор» (г. Лесной)

Проведенные исследования структурных особенностей коллоидных растворов на основе воды, этиленгликоля, индустриального масла, содержащих наноразмерные углеродные частицы, в том числе получаемые по взрывной технологии и их смеси показали, что заметные изменения в спектрах исследуемых коллоидных растворов начинают наблюдаться при концентрации модификатора более 5 % мас. – 10 % мас. в зависимости от типа модифицируемой жидкости и вводимого модификатора.

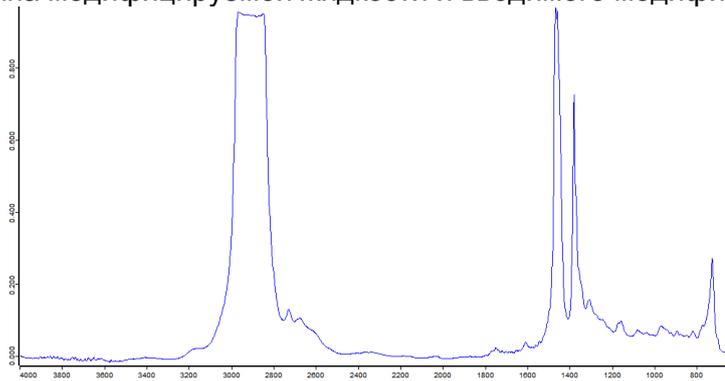


Рисунок 10 – ИК-спектр масла И-20А, модифицированного 0,01 % мас. нанодисперсных углеродных частиц, полученных методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза из шихты следующего состава: крахмал 50 % мас./нитрат аммония 50 % мас.

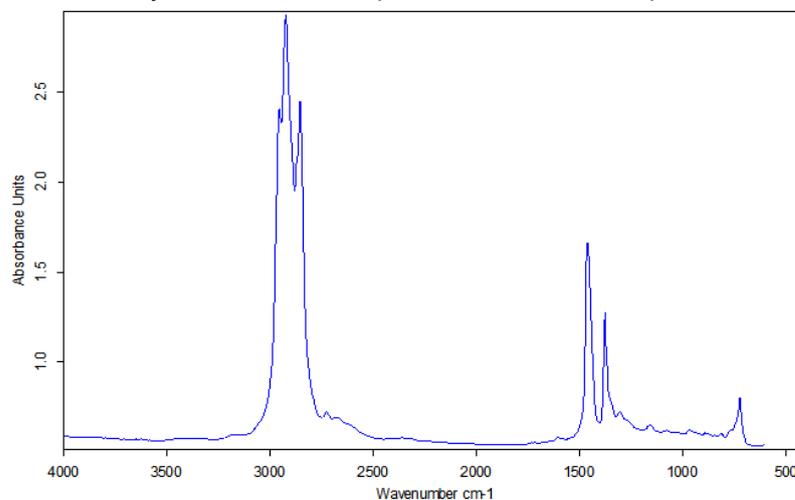


Рисунок 11 – ИК-спектр масла И-20А, модифицированного 10 % мас. нанодисперсными углеродными частицами, полученными методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза из шихты следующего состава: целлюлоза 50 % мас./нитрат аммония 50 % мас.

Исходя из полученных данных установлено, что при модифицировании исследуемыми нанодисперсными углеродными частицами исходных жидкостей не происходит химического взаимодействия между модификатором и жидкой матрицей.

При данных концентрациях модификаторов углеродные частицы скорее всего взаимодействуют между собой с образованием протяженной лабильной сетчатой структуры, что должно приводить к существенному изменению вязкостных характеристик модифицируемых жидкостей.

Исследования вязкостных характеристик различного типа жидкостей показали снижение вязкости модифицируемых жидкостей в диапазоне от 0,01 % мас. до 1 % мас. Увеличение концентрации модификатора выше 1 % мас. приводит к возрастанию значений вязкости исследуемых жидкостей измеренных в градусах Энглера (рисунки 12 – 22).

Основным видом дефектов, приводящим к выходу деталей и изделий в машиностроении являются механические отказы при эксплуатации, связанные с трением и износом. Применение смазочных материалов является высокоэффективным способом повышения энергоэффективности, снижения интенсивности изнашивания. В инженерных приложениях смазочные материалы оказывают значительное влияние на механическую долговечность трибосистемы, при этом позволяют регулировать давление в контакте трущихся тел, выполняют функции охлаждающих систем, повышают стабильность работы трибоузла и минимизируют значение силы трения и износа между контактирующими телами.

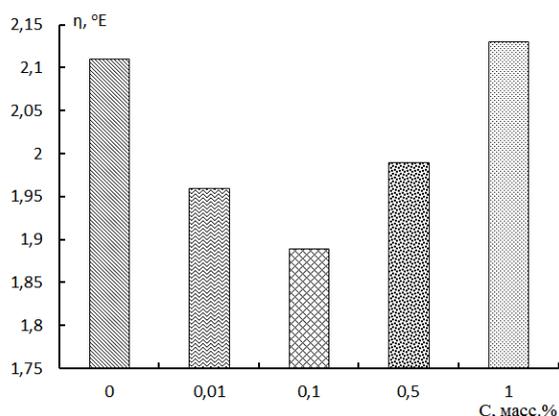


Рисунок 12 – Зависимость вязкости масла И-20А, модифицированного нанодисперсными углеродными графеноподобными частицами марки «ГПС»

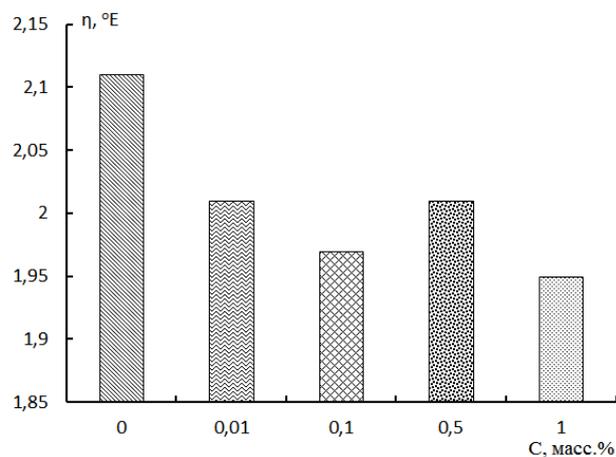


Рисунок 13 – Зависимость вязкости масла И-20А, модифицированного углеродными частицами, полученными методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза из шихты следующего состава: целлюлоза 50 % мас./нитрат аммония 50 % мас., от концентрации модификатора

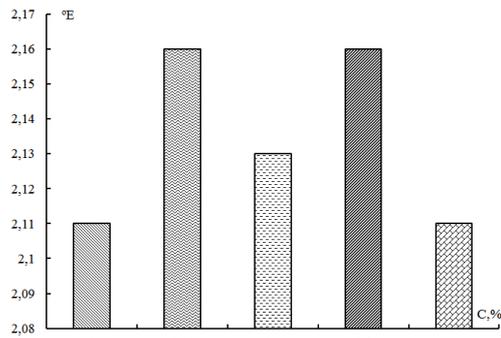


Рисунок 14 – Зависимость вязкости масла И-20А, модифицированного нанодисперсными углеродными частицами, полученными методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза из шихты следующего состава: крахмал 50 % мас./нитрат аммония 50 % мас., от концентрации модификатора

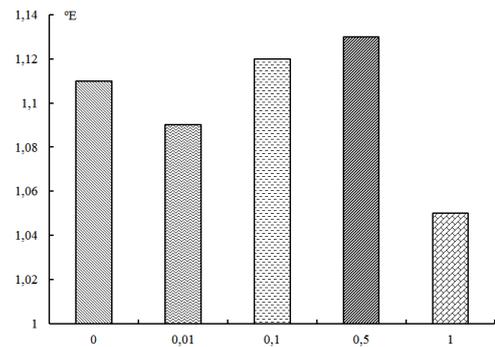


Рисунок 15 – Зависимость вязкости этиленгликоля, модифицированного углеродными частицами, полученными методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза из шихты следующего состава: крахмал 50 % мас./нитрат аммония 50 % мас., от концентрации модификатора

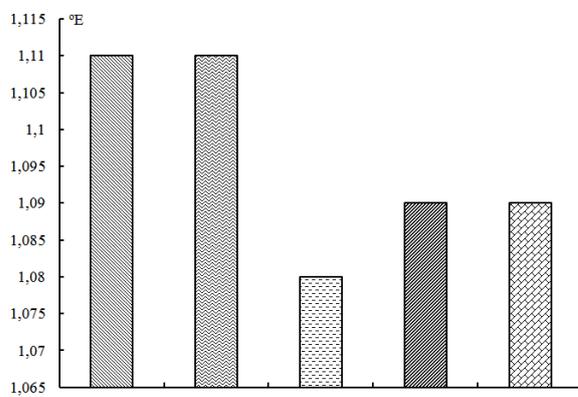


Рисунок 16 – Зависимость вязкости этиленгликоля, модифицированного углеродными частицами, полученными методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза из шихты следующего состава: целлюлоза 50 % мас./нитрат аммония 50 % мас., от концентрации модификатора

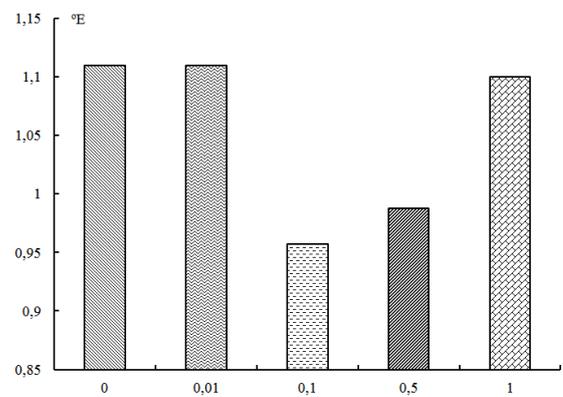


Рисунок 17 – Зависимость вязкости этиленгликоля, модифицированного нанодисперсными углеродными графеноподобными частицами марки «ГПС», от концентрации модификатора

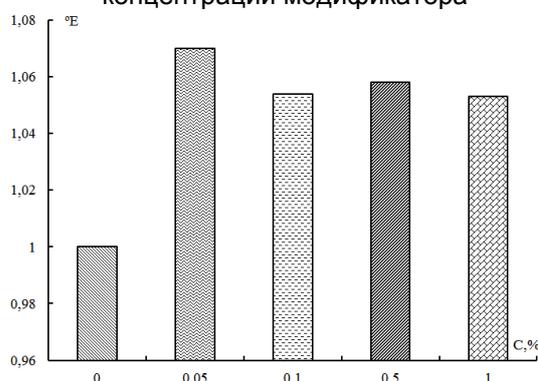


Рисунок 18 – Зависимость вязкости дистиллированной воды, модифицированной углеродными частицами, полученными методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза из шихты следующего состава: целлюлоза 50 % мас./нитрат аммония 50 % мас., от концентрации модификатора

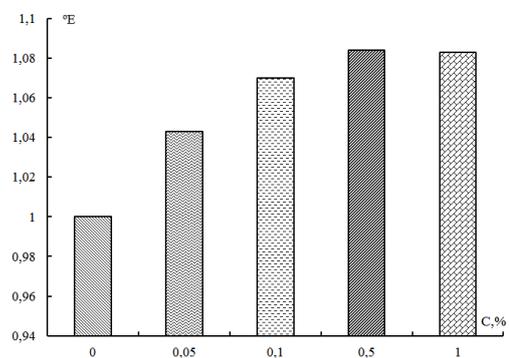


Рисунок 19 – Зависимость вязкости дистиллированной воды, модифицированной углеродными частицами, полученными методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза из шихты следующего состава: крахмал 50 % мас./нитрат аммония 50 % мас., от концентрации модификатора

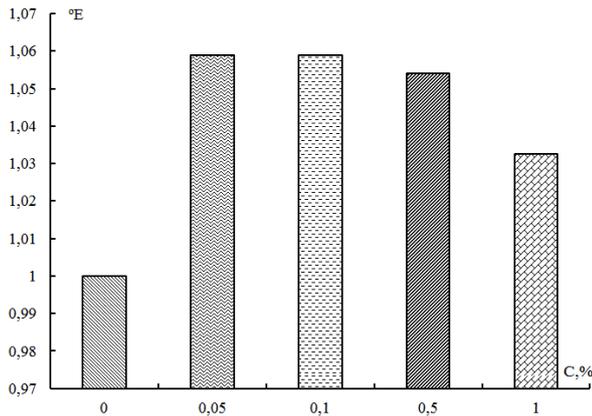


Рисунок 20 – Зависимость вязкости дистиллированной воды, модифицированного нанодисперсными углеродными графеноподобными частицами марки «ГПС», от концентрации модификатора

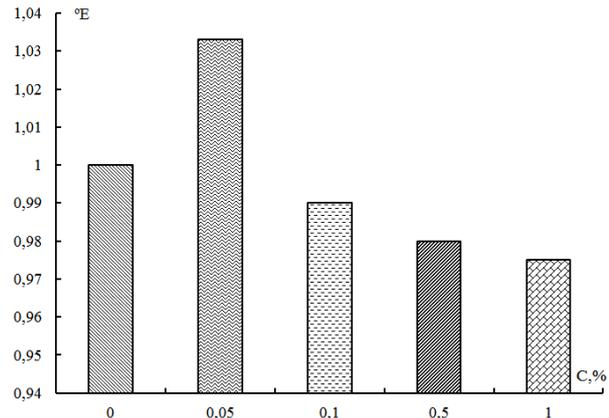


Рисунок 21 – Зависимость вязкости дистиллированной воды, модифицированного нанодисперсными углеродными графеноподобными частицами марки «ГПС», от концентрации модификатора

Применение твердых углеродных наночастиц в качестве присадок к смазочным материалам может значительно увеличить износостойкость трущихся тел, существенно снизить коэффициент трения. Данный эффект может быть объяснен исходя из формирования устойчивого разделительного слоя, способного выдерживать большие контактные нагрузки без разрушения и позволяющего заполнять микронеровности трущихся тел, что приводит к стабилизации процесса трения.

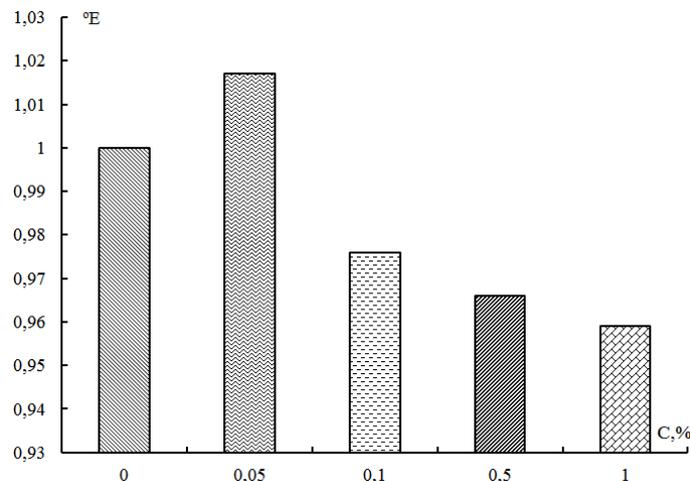


Рисунок 22 – Зависимость вязкости дистиллированной воды, модифицированного нанодисперсными алмазосодержащими частицами графита, полученных по технологии комбината «Электрохимприбор» (г. Лесной), от концентрации модификатора

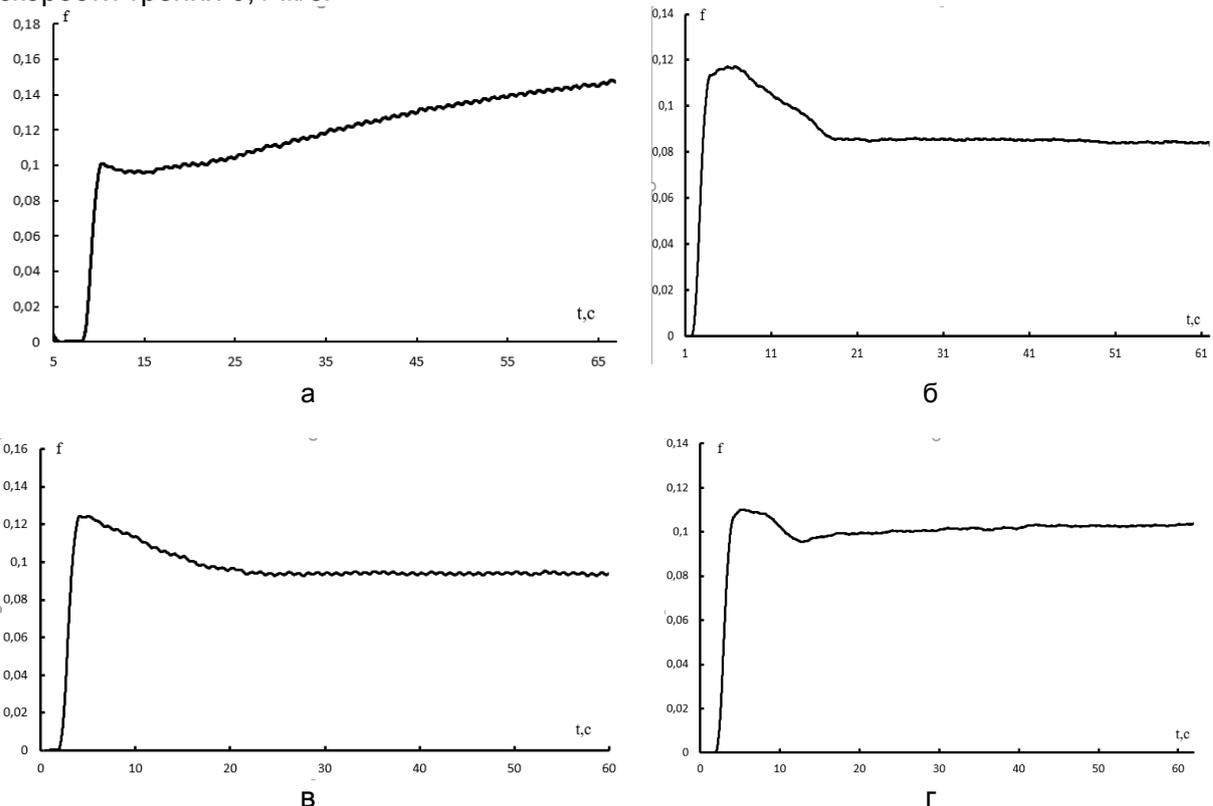
В последние годы много исследований посвящено изучению антифрикционных свойств различных твердых модификаторов таких как: MoS_2 , WS_2 , графен и фуллерен, нанодисперсные алмазы детонационного синтеза, различного типа функционализированные нанодисперсные частицы (глины, алмазы, металлы, оксиды металлов и керамика). В частности, большое количество работ посвящено частицам дисульфида молибдена, применяемого в качестве присадки к различным видам смазки (пластичным, жидким и т.п.). В частности, исследовались частицы MoS_2 диаметром, находящимся в области 1 мкм, причем данные частицы обладали развитой поверхностью. Введение данных частиц в смазочное масло концентрацией ~ 2 % мас. приводит к снижению объемного износа на 10 % – 30 %. Однако, хотя твердые модификаторы приводят к существенному улучшению триботехнических

характеристик, сложность технологии изготовления, экологическая небезопасность, высокая стоимость ограничивают область применения данных модификаторов.

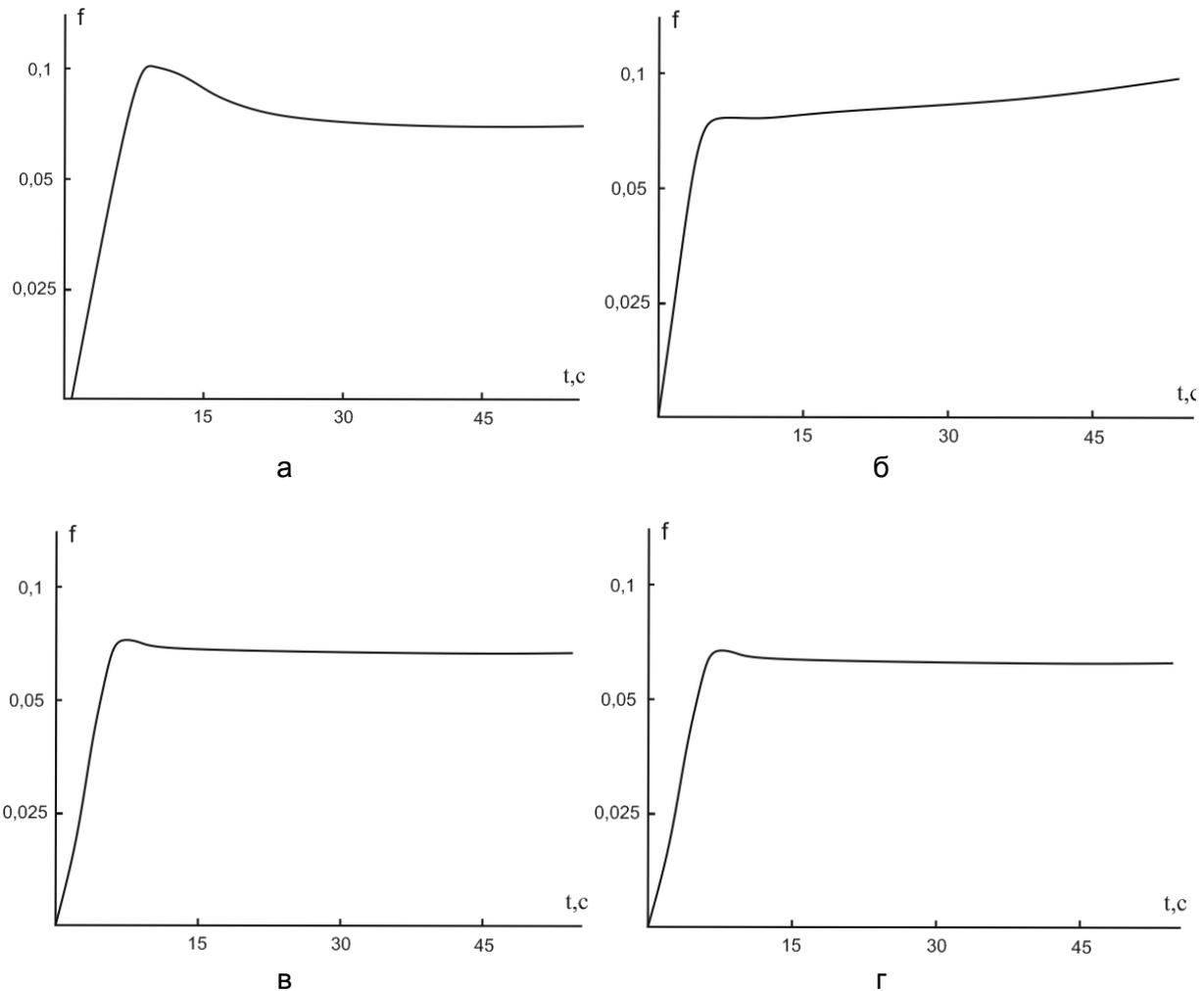
Более того, ограниченная механическая и химическая стабильность в смазочной среде данных модификаторов может привести к ухудшению свойств смазочной композиции при длительной эксплуатации. Например, неорганические модификаторы типа MoS_2 или WS_2 разрушаются при трении в режиме граничной смазки. Кроме того, некоторые добавки, содержащие серу, могут создавать в процессе трения кислотные соединения в смазочной среде, ускоряющие коррозию контактирующих тел.

Таким образом, разработка оптимальных составов присадок к смазочным материалам для улучшения триботехнических характеристик крайне необходима, особенно при экстремальных режимах трения. Углеродные частицы, получаемые СВС-синтезом из природного сырья, представляют интерес как добавки в смазочные материалы различной природы из-за их уникальных свойств, таких как технологическая простота получения, высокая дисперсность, химическая стабильность. Эти характеристики углеродных частиц, полученных СВС-синтезом, делают их весьма перспективным модификатором для получения экологически чистых смазок и могут заменить добавки, содержащие серу и фосфор.

Проведенные предварительные исследования по изучению триботехнических характеристик пары трения ПА6-ШХ15, испытываемых в смазочной среде состава «масло И-20А, содержащее до 10 % мас. углеродных частиц, полученных СВС-синтезом», показали уменьшение коэффициента трения для данной пары трения (рисунки 23 – 24). Испытания проводили на машине трения FT-2 при нагрузке 30 Н и скорости трения 0,1 м/с.



а – пара трения, испытанная без подвода внешней смазки И-20А, б – пара трения, испытанная с подводом внешней смазки И-20А, в – пара трения, испытанная с подводом внешней смазки И-20А и модифицированная 10 % мас. нанодисперсных алмазосодержащих частиц графита, полученных по технологии комбината «Электрохимприбор», г – пара трения, испытанная с подводом внешней смазки И-20А и модифицированная 10 % мас. нанодисперсных углеродных частиц, полученных методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза из шихты следующего состава: крахмал 50 % мас./нитрат аммония 50 % мас.
 Рисунок 23 – Зависимость коэффициента трения от времени триботехнических испытания для пары сталь ШХ-15-полиамид 6 при трении со смазкой



а – исходная пара трения, испытанная с подводом внешней смазки И-20А,
 б – пара трения, испытанная с подводом внешней смазки И-20 и модифицированная 1 % мас. нанодисперсных алмазосодержащих частиц графита, полученных по технологии комбината «Электрохимприбор»,
 в – пара трения, испытанная с подводом внешней смазки И-20А и модифицированная 1 % мас. нанодисперсных углеродных частиц, полученных методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза из шихты следующего состава: крахмал 50 % мас./нитрат аммония 50 % мас., г – пара трения, испытанная с подводом внешней смазки И-20А и модифицированная 1 % мас. нанодисперсных углеродных частиц, полученных методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза из шихты следующего состава: целлюлоза 50 % мас./нитрат аммония 50 % мас.

Рисунок 24 – Зависимость коэффициента трения от времени триботехнических испытания для пары сталь ШХ-15-полиамид 6 при трении со смазкой

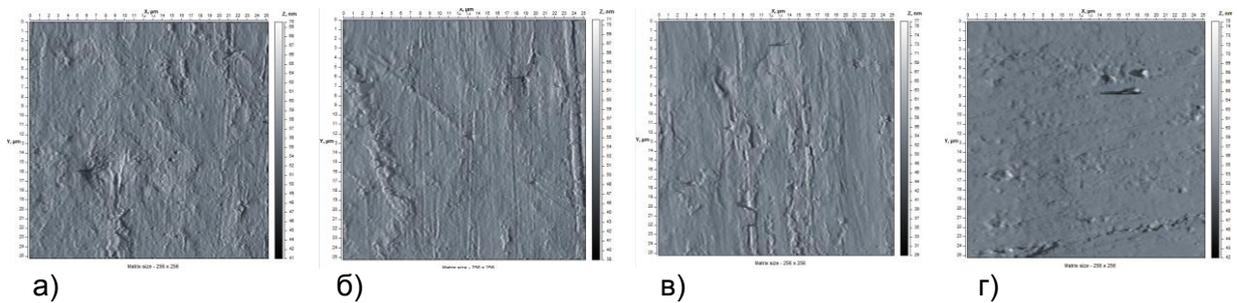
Исходя из полученных данных видно, что введение смазочной среды в зону трения приводит к уменьшению значений коэффициента трения на 30 % – 40 %. Однако, введение в смазочный состав углеродсодержащих частиц различной природы получения приводит к некоторому возрастанию коэффициента трения, что возможно обусловлено наличием твердого алмазного ядра для ультрадисперсного алмазосодержащего графита, а также наличием твердых аллотропных модификаций углерода для нанодисперсных частиц углерода, получаемых СВС-синтезом.

Другим аспектом, влияющим на незначительное возрастание коэффициента трения для нефтяных смазочных материалов, является достаточно высокая концентрация модификатора в композиции (10 % мас.), которая приводит к загущению смазочного материала, т.е. увеличению вязкости модифицируемого жидкого

материала. Проведенные эксперименты по исследованию триботехнических характеристик смазочных материалов при концентрации модификатора в пределах от 0,1 % мас. – 5 % мас. показали уменьшение значений коэффициента трения пары «металл – полимер». Необходимо отметить, что для всех композиций на основе масла И-20А, модифицированного нанодисперсными углеродными частицами, в том числе полученными методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, наблюдается уменьшение интенсивности изнашивания на 14 % –32 %.

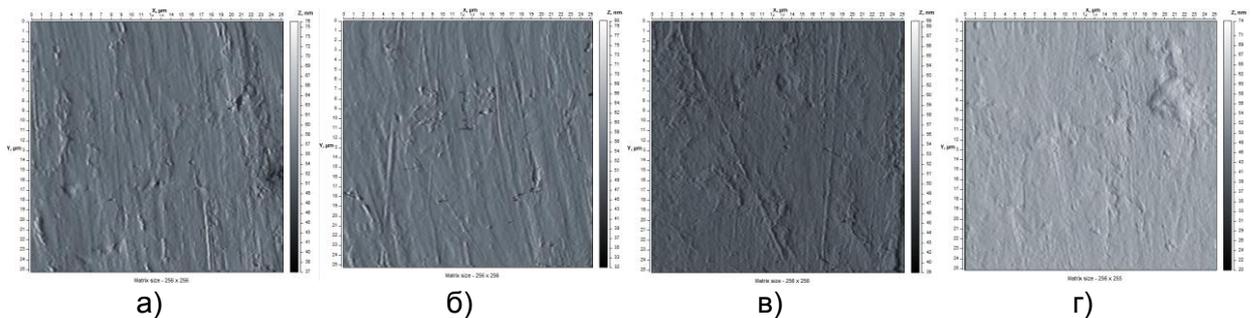
Проведенные исследования по изучению морфологии поверхностных слоев полиамида 6 после проведения триботехнических испытаний показали возможность формирования специфического рельефа (рисунки 25 – 26).

При трении без смазочного материала формируется поверхность с развитой морфологией и достаточно высокими значениями шероховатости. Введение в зону трения смазочного материала приводит к выглаживанию поверхностных слоев.



а – исходная пара трения, испытанная без подвода внешней смазки, б – пара трения, испытанная с подводом внешней смазки И-20А, в – пара трения, испытанная с подводом внешней смазки И-20 и модифицированная 10 % мас. нанодисперсных алмазосодержащих частиц графита, полученных по технологии комбината «Электрохимприбор», г – пара трения, испытанная с подводом внешней смазки И-20А и модифицированная 10 % мас. нанодисперсных углеродных частиц, полученных методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза из шихты следующего состава: крахмал 50 % мас./нитрат аммония 50 % мас.

Рисунок 25 – Морфология поверхности трения полиамида 6 для пары сталь ШХ-15-полиамид 6 при трении со смазкой



а – исходная пара трения, испытанная с подводом внешней смазки И-20А, б – пара трения, испытанная с подводом внешней смазки И-20 и модифицированная 1 % мас. нанодисперсных алмазосодержащих частиц графита, полученных по технологии комбината «Электрохимприбор», в – пара трения, испытанная с подводом внешней смазки И-20А и модифицированная 1 % мас. нанодисперсных углеродных частиц, полученных методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза из шихты следующего состава: крахмал 50 % мас./нитрат аммония 50 % мас., г – пара трения, испытанная с подводом внешней смазки И-20А и модифицированная 1 % мас. нанодисперсных углеродных частиц, полученных методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза из шихты следующего состава: целлюлоза 50 % мас./нитрат аммония 50 % мас.

Рисунок 26 – Морфология поверхности трения полиамида 6 для пары сталь ШХ-15-полиамид 6 при трении со смазкой

На поверхности возможно наличие глобулярных углеродных структур (рисунок 26). Использование смазочных материалов с малой концентрацией углеродных наночастиц позволяет получить более значимый эффект выглаживания поверхностных слоев полимера при трении, что может приводить к снижению значений коэффициента трения для исследуемой пары трения ШХ-15-полиамид 6. Проведенные исследования по изучению смазочных материалов после проведения триботехнических испытаний не показали существенного наличия продуктов износа пары ШХ-15-полиамид 6 в наносмазках.

Заключение. Проведенные исследования структурных особенностей коллоидных растворов на основе воды, этиленгликоля, индустриального масла, содержащих смеси наноразмерных частиц, показали, что заметные изменения в спектрах исследуемых коллоидных растворов начинают наблюдаться при концентрации модификатора более 3 % мас. – 5 % мас. При данных концентрациях модификаторов углеродные частицы, скорее всего, взаимодействуют между собой с образованием протяженной лабильной сетчатой структуры, что должно приводить к существенному изменению вязкостных характеристик модифицируемых жидкостей. Показано, что введение нанодисперсных углеродных частиц приводит к изменению вязкостных характеристик исследуемых жидкостей. В зависимости от типа модификатора, концентрации, он может приводить как к тиксотропному эффекту в исследуемой жидкости, так и к увеличению значений вязкости. Исходя из полученных данных видно, что введение смазочной среды в зону трения приводит к уменьшению значений коэффициента трения на 30 % – 40 %. Однако, введение в смазочный состав углеродсодержащих частиц различной природы получения приводит к некоторому возрастанию коэффициента трения, что, возможно, обусловлено наличием твердого алмазного ядра для ультрадисперсного алмазосодержащего графита, а также наличием твердых аллотропных модификаций углерода для нанодисперсных частиц углерода, получаемых СВС-синтезом.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и БРФФИ в рамках научных проектов № 20-51-00001 и №Т20Р – 352.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 7832 С1, 2006.
- 2 BY 18073 С1, 2013.
- 3 RU 173887 С1, 2017.
- 4 RU 2009109710 С1, 2009.
- 5 RU 2414693 С1, 2009.
- 6 RU 84562 С1, 2009.
- 7 RU 84548 С1, 2009.
- 8 RU 209109713548 С1, 2009.
- 9 RU 2006140050 С1, 2006.
- 10 RU 2004121953 С1, 2006.
- 11 RU 2399581 С1, 2008.
- 12 RU 2008143153 С1, 2010.
- 13 RU 2584276 С1, 2015.
- 14 Дьяченко С.В. Исследование зависимости константы Кюри суспензии суперпарамагнитных наночастиц от индукции магнитного поля // Научное приборостроение. – 2012. – Т. 22, № 3. – С. 58 – 60.
- 15 RU 2369410 С1, 2008.
- 16 US 10793795 В1, 2015.
- 17 US 10662955 В2, 2015.
- 18 US 8222190 В2, 2009.
- 19 US 20090033164 А1, 2007.
- 20 US 20080302998 А1, 2007.
- 21 US 20070158609 А1, 2006.
- 22 US 7348298 В2, 2003.

- 23 US 6828282 B2, 2001.
- 24 US 5591382 A, 1993.
- 25 US 5643502 A, 1993.
- 26 US 5958849 A, 1997.
- 27 Ищук Ю.Я. Технология пластичных смазок. – Киев: Наукова думка. – 1986. – 248 с.
- 28 Фукс И.Г. Добавки к пластичным смазкам. – М: Химия, 1982. – 248 с.
- 29 Кламан Д. Смазки и родственные продукты / Пер. с англ. Под ред. Проф. Ю.С. Заславского. – М.: Химия, 1988. – 488 с.
- 30 Онищук Н.Ю. Разработка медьсодержащих пластичных смазок с комплексообразующими присадками: дис. ... канд. техн. наук: 05.02.01. – Новочеркасск, 1983. – 122 с.
- 31 Лебедев В.М., Акейчик А.А., Смирнов Н.А. Применение металлоплакирующих смазок для повышения износостойкости тяговых цепей // Вестник машиностроения. – 1980. – №9. – С. 23 – 29.
- 32 Витязь П.А. Перспективные нанозафазные материалы на основе ультрадисперсных алмазов // Теоретические и технологические основы упрочнения и восстановления изделий машиностроения: Сб. ст. – Новополоцк, 2001. – С. 4 – 8.
- 33 Низкоразмерные системы: Сб. науч. тр. / БГУ; под ред. В.Ф. Стельмаха и А.К. Федотова. – Мн., 2000. – 100 с.
- 34 Фуллерены и фуллереноподобные структуры: Сб. науч. тр. / Под ред. В.А. Пилипенко, А.Н. Поклонного – Мн.: БГУ, 2000 – 210 с.
- 35 Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е. Наночастицы металлов в полимерах. – М.: Химия, 2000 – 672 с.
- 36 Чвалун С.Н. Полимерные нанокмозиты // Природа. – 2001. – №1. – С. 1 – 12.
- 37 Витязь П.А. Нанокристаллические алмазы и перспективы их использования // Наноструктурные материалы: получения и свойства. – Мн.: НАНБ, 2000. – С. 8 – 20.
- 38 Сакович Г.В., Брыляков В.М., Губаревич В.Д. Получение композиционных кластеров взрывом и их практическое использование // Журнал Всесоюзного химического общества им. Д.И. Менделеева. – 1996. – Т.35, №5. – С. 600 – 602.
- 39 Соболев В.В., Бусыгин Е.Л. Электронная структура фуллерита C60 // Физика твердого тела. – 1999. – Т.41, вып.6. – С. 365 – 375.
- 40 Натансон Э.М., Ульберг З.Р. Коллоидные металлы и металлополимеры. – Киев: Наукова думка, 1971. – 386 с.
- 41 Свиридов В.В. [и др.] Химическое осаждение металлов из водных растворов. – Мн.: Университетское, 1987. – 286 с.
- 42 Ермоленко И.Н. [и др.] Волокнистые высокотемпературные керамические материалы. – Мн.: Навука і тэхніка, 1991. – 225 с.
- 43 Khaibullin R.I. [et al.] Ion synthesis of Fe and Ag granular films in viscous and solid state polymers // Vacuum. – 1998. – Vol. 51, №2. – P. 289 – 294.
- 44 Khaibullin I.B., Khaibullin R.I., Abdullin S.N. Ion metal synthesis in viscous organic matter // Nuclear Instrumente and methods in physics research. – 1997. – В. 127/128 – P. 665 – 690.
- 45 Рогачев А.В. Кинетические и физико-химические закономерности процессов тепло- и массопереноса при формировании тонкопленочных металлополимерных систем в вакууме: дис. ... д-ра. хим. наук: 05.17.06. – Гомель, 1989. – 250 с.
- 46 Охлопкова А.А. Физико-химические принципы создания триботехнических материалов на основе полимеров и ультрадисперсных керамик: дис. ... д-ра. техн. наук: 05.02.01, 05.02.04. – Якутск, 2000. – 269с.
- 47 Доклад Европейской экономической комиссии по новым материалам. – Женева, 1999. – 50 с.
- 48 Кудина Е.Ф. Разработка органосиликатных связующих и гибридных наполнителей для композиционных материалов машиностроительного назначения:

автореф. ...дис. канд. техн. наук:05.02.01 / ИММС им. В.А. Белого НАН Беларуси. – Гомель, 2000 – 24 с.

49 Stekrac D., Neslusan M., Stancekova D. Influence of friction on plastic deformation in a cuttiryzone and surface qualitywhen grinding. / Intertribo'99: Tribological Problems in Exposed Friction Systems: proceedings, Bratislava, 27-30 April 1999. – DOM TECHNIKY ZSVTS Bratislava, 1999. – P. 101 – 104.

50 Коробко Е.В. Электроструктурированные (электрореологические) жидкости: особенности гидромеханики и возможности использования. – Мн.: АНК «ИТМО им. А.В. Лыкова» НАН Беларуси, 1996. – 189 с.

51 Волнянко Е.Н. [и др.] Особенности влияния керамического наполнителя на эксплуатационные характеристики смазочных композиций // Материалы, технологии, инструмент. – 1996. – №2. – С. 66 – 67.

52 Витязь П.А. [и др.] Влияние материала фрикционной пары на триботехнические свойства консистентной смазки, модифицированной ультрадисперсными алмазами // Трение и износ. – 2000. – Т.21, №5. – С. 527 – 533.

54. Овчинников Е.В. [и др.] Применение наноразмерных модификаторов в технологии получения композиционных смазочных материалов // Инновационные технологии в машиностроении: материалы междунар. науч.-техн. конф., Новополоцк, 29-30 окт. 2013 г. / Полоц. гос. ун-т; / под общ. ред. В. К. Шелег, А. И. Гордиенко. – Новополоцк: 2013. – С. 196 – 199.

Глава 38 ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ В СПЛАВАХ С ЭФФЕКТОМ ПАМЯТИ ФОРМЫ ПРИ ТЕРМОУПРУГИХ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЯХ

Петрова-Буркина О.А., Рубаник В.В., Рубаник В.В. мл.

Институт технической акустики НАН Беларуси,

г. Витебск, Республика Беларусь, ita@vitebsk.by

Введение

Наряду с классическими термоэлектрическими явлениями на границе раздела между различными металлами, такими как эффекты Пельтье, Зеебека, Томсона, возможны и термоэлектрические явления, наблюдаемые в однородных металлических образцах. К таким явлениям относится возникновение термоЭДС при нестационарном нагревании однородного металлического участка разомкнутой электрической цепи, вызванной движением границы раздела фаз в материале, названной термокинетической. Обязательным условием возникновения такого рода термоЭДС является реализация фазового превращения в локальной зоне температурного воздействия. Например, в результате инициирования аллотропных фазовых превращений в железе при температуре 700-800°C воздействия [1]. Так же известно явление возникновения термокинетической ЭДС в высокотемпературном никелиде титана, находящегося при комнатной температуре в аустенитном фазовом состоянии, за счет движения участка охлаждения вдоль проволочного образца в результате прямого термоупругого фазового превращения из аустенита в мартенсит [2,3]. К термоэлектрическим явлениям в однородных материалах, также можно отнести эффект Бенедикса [4]. Суть этого явления заключается в возникновении потенциала между двумя точками образца, находящимися при одинаковой температуре, но отделенных двумя различными и противоположно направленными температурными градиентами. Более детальные исследования этого явления проводились для полупроводниковых материалов. Это связано с тем что, для металлов величина этого эффекта порядка 7мкВ, когда для полупроводниковых материалов величина эффекта Бенедикса на порядок выше и составляет десятки мВ [4,5].

В данной работе будут рассмотрены явления инициирования термокинетической ЭДС и ЭДС Бенедикса в материалах с памятью формы, находящихся в мартенситном фазовом состоянии в нормальных условиях окружающей среды. Установлены внешние факторы, влияющие на величину наведенной ЭДС, и рассмотрены примеры возможного практического применения данных явлений.

Оборудование и методика исследования

Исследовали проволочные образцы поликристаллического никелида титана Ti-50ат.%Ni, изготовленные в промышленном центре ООО «Промышленный центр МАТЭК-СПФ» (г. Москва, Россия) [6], длиной 40 см, диаметром 0,6 мм. Для данных образцов предварительно проводили рекристаллизационный отжиг при 700 °С в течение 30 минут, как наиболее часто используемый при производстве изделий из этого сплава и позволяющий обеспечить полную гомогенизацию структуры сплава после различных технологических операций при производстве [7, 8]. Испытания проводили также на профилированном монокристалле CuAlNi диаметром 2,5 мм и длиной 200 мм, выращенном в ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН методом Степанова путем вытягивания из расплава [9], закаленном от температуры 950 °С в воду и выдержанном в течение 1 ч при температуре 100 °С.

Кинетику мартенситных превращений исследовали методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на калориметре DSC822e METTLER TOLEDO при скоростях нагрева и охлаждения 10° С/мин. По калориметрическим кривым определяли температуры начала (A_n , M_n) и окончания (A_k , M_k) мартенситных переходов методом касательных по стандарту ASTM F2004-00 (Standard Test Method for Transformation Temperature of Nickel-Titanium Alloys by Thermal Analysis: ASTM F2004-00, ASTM, 100 BarrHarbor Drive, West Conshohocken, PA, 19428). После термообработки образцы сплава Ti-50ат.%Ni и монокристалла CuAlNi

находились в мартенситной фазе. Характеристические температуры сплава Ti-50ат.%Ni составляли $M_H=45$ °С, $M_K=33$ °С, $A_H=57$ °С, $A_K=78$ °С. Фазовые переходы реализовывались по схеме $B2 \leftrightarrow B19'$. Для образца монокристалла CuAlNi температуры фазовых переходов составили $M_H = 99$ °С, $M_K = 77$ °С, $A_H = 99$ °С, $A_K = 119$ °С.

Для изучения термокинетической ЭДС и ЭДС Бенедикса использовали прямой способ измерения цифровым милливольтметром МНИПИ В7-72. Испытания проводили на разработанном измерительном комплексе [10], конструкция которого позволяет перемещать область нагрева по образцу со скоростью от 0,02 до 10 см/с. Рабочая длина образца, по которой перемещали область нагрева, составляла до 30 см. Источником нагрева служила термовоздушная станция Lukey 702 с возможностью регулировки температуры потока воздуха с точностью ± 1 °С, обдувающего локальный участок образца. При измерении ЭДС Бенедикса, с ее помощью в центральной части образца создавали зону нагрева, так, что существовало два градиента температуры противоположного направления. Места контакта с подводными проводами термоизолировали. Температуру на поверхности образца контролировали тепловизором Thermo Tracer TH9100WV (NEC San-ei Instruments) с точностью ± 2 °С. Предварительно проводили чернение поверхности проволоки. Последовательность изображений, полученных в процессе нагрева области образца и записанных тепловизионной камерой, подвергалась компьютерному анализу при помощи специализированного пакета программ Image Processor.

В случае измерения термокинетической ЭДС (рис. 1), одним из условий инициирования которой является протекание фазового превращения в зоне нагрева в процессе ее перемещения с постоянной скоростью вдоль протяженного TiNi образца, температурный фронт представляет собой участок нагрева длиной 1,8 см (А) по обе стороны от которого протекают фазовые превращения ($M+A$). На переднем фронте за счет нагрева – обратное фазовое превращение, на заднем фронте в результате охлаждения нагретого участка, посредством теплообмена с окружающей средой, – прямое фазовое превращение. Так, для образца Ti-50ат.%Ni диаметром 0,6мм при скорости перемещения зоны нагрева 0,4 см/с участок, в которой образец претерпевает фазовый переход, т.е. существует фаза В2, отвечающая аустенитному состоянию, составляла 1,8 см. Максимальной температуре в зоне нагрева 100 °С.

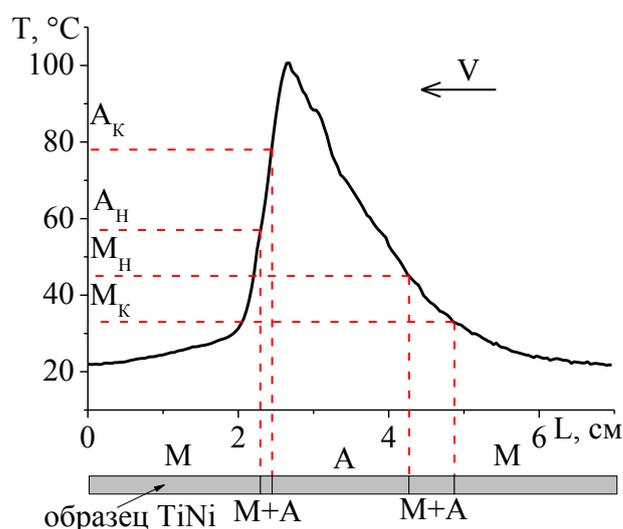


Рисунок 1 - Распределение температур в области нагрева образца Ti-50ат.%Ni при инициировании термокинетической ЭДС

В случае измерения ЭДС Бенедикса (рис. 2), условием появления которой является асимметричное распределение температур вдоль образца TiNi, температурный фронт представляет собой два разных по значению противоположно направленных градиента температур ∇T и $\nabla_1 T$ в центре образца, а область нагрева не перемещается вдоль образца. Таким образом, для образца Ti-50ат.%Ni диаметром

0,6 мм существовало два градиента температуры противоположного направления: $\nabla T \approx 50 \text{ }^\circ\text{C}/\text{см}$ и $\nabla_1 T \approx 30 \text{ }^\circ\text{C}/\text{см}$. Зона нагрева, в которой температура образца выше температуры фазового перехода, т.е. область в которой образец находится в фазе B2 (A), составляла около 0,5 см.

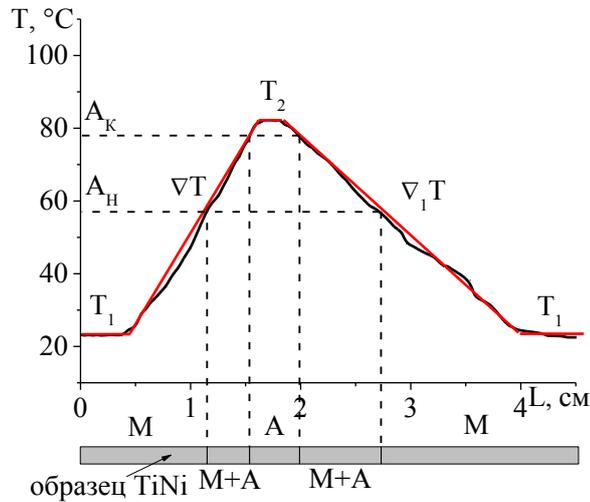


Рисунок 2 - Распределение температуры по образцу Ti-50ат.%Ni при инициировании ЭДС Бенедикса

Элементный состав образцов Ti-50ат.%Ni определяли на сканирующем электронном микроскопе CamScan 4 с энергодисперсионным микрорентгеноспектральным анализатором INCA 350 фирмы Oxford Instruments.

Рентгеноструктурный анализ сплава проводили на дифрактометре ДРОН-2 в FeK_α -излучении при температуре 20 °С.

Закономерности наведения термокинетической ЭДС в материалах с памятью формы при обратном фазовом переходе

При движении области нагрева вдоль проволочного образца никелида титана состава Ti-50ат.%Ni, при условии протекания в зоне нагрева обратного фазового превращения, возникает постоянная по величине и направлению термокинетическая ЭДС, которая составляет до 0,22 мВ (рис. 3, а). Явление возникновения термокинетической ЭДС наблюдали и в монокристалле CuAlNi. Однако, полученные значения ЭДС достигали только 0,015 мВ (рис. 3, а). Наведение термокинетической ЭДС в материалах с памятью формы обусловлено протеканием термоупругих фазовых превращений в области нагрева, и, как следствие, возникновением контактной разности потенциалов между участками материала, находящимися в разных фазовых состояниях. Знак наводимой ЭДС зависит от направления перемещения зоны нагрева [3, 10].

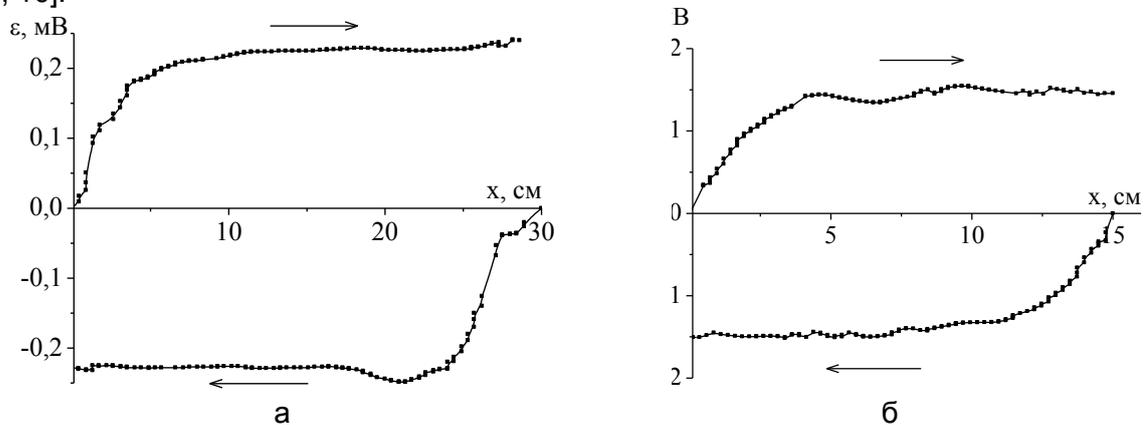


Рисунок 3 - Изменение термокинетической ЭДС в зависимости от местоположения зоны нагрева для образца Ti-50ат.%Ni (а) и для монокристалла CuAlNi (б) (стрелкой указано направление перемещения зоны нагрева)

Поскольку в материалах на основе никелида титана количество мартенситной фазы определяется температурой образца [11], то и величина термокинетической ЭДС должна зависеть от температуры в зоне нагрева (рис. 4). Действительно при движении области нагрева с температурой ниже температуры начала обратного фазового перехода ($T \geq A_n$), термокинетическая ЭДС не возникает, так как образец Ti-50ат.%Ni находится полностью в мартенситной фазе. При увеличении температуры в зоне нагрева в интервале температур от A_n до A_k – термокинетическая ЭДС постепенно возрастает, достигая своего максимального значения 0,22 мВ. Дальнейшее увеличение температуры не приводит к изменениям термокинетической ЭДС, т.е. не вызывает ее роста.

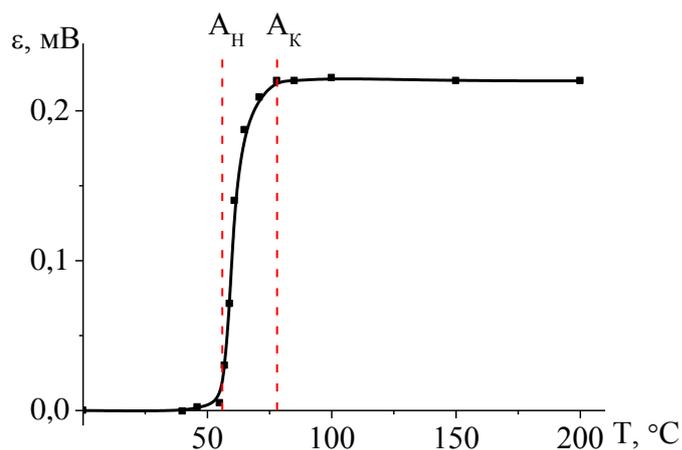


Рисунок 4 - Зависимость термокинетической ЭДС от температуры в зоне нагрева

Таким образом, в материалах с памятью формы при термоупругих фазовых превращениях возможно инициирование термокинетической ЭДС, как в поликристаллическом, так и в монокристаллическом состоянии. Величина термокинетической ЭДС определяется структурой материала и полнотой фазовых превращений в зоне нагрева, т.е. долей материала, претерпевающей обратный фазовый переход.

Влияние термоциклирования на термокинетическую ЭДС в никелиде титана при обратном фазовом переходе

Как известно, мартенситные превращения в сплавах с памятью формы сопровождаются необратимыми процессами, связанными с пластической релаксацией внутренних локальных напряжений, возникающих во время превращения [12-14]. Увеличение плотности дефектов, которые являются источником внутренних напряжений, во время термоциклирования через интервал мартенситных превращений приводит к изменению кинетики мартенситных превращений в сплаве, смещению температур и стадийности превращений [15-18]. В связи с этим были проведены исследования по установлению закономерностей наведения термокинетической ЭДС при термоциклировании.

Термоциклирование образцов Ti-50ат.%Ni в интервале температур 20 °C ÷ 100 °C в течение 70-и термоциклов уменьшает термокинетическую ЭДС с 0,22 до 0,04 мВ (рис. 5) [10]. Тогда, как термоциклирование в интервале температур 0 °C ÷ 100 °C приводит к падению термокинетической ЭДС только за 15 термоциклов до 0,16 мВ (рис. 5). Далее термокинетическая ЭДС стабилизируется по своему значению и составляет 0,16 мВ.

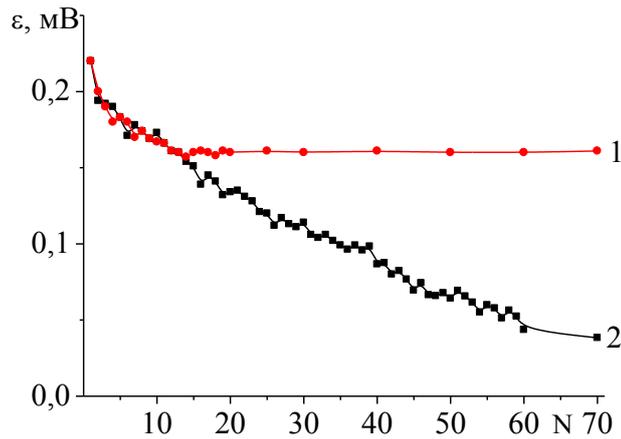


Рисунок 5 - Изменение термокинетической ЭДС при термоциклировании в интервале температур: 1 – 0 °С ÷ 100 °С; 2 - 20 °С ÷ 100 °С

Калориметрические исследования показали, что термоциклирование образцов Ti-50at.%Ni в обоих температурных интервалах приводит к изменению кинетики и смещению характеристических температур фазового перехода в сторону более низких значений (рис. 6). В 15-ом термоцикле наблюдается два пика, т.е. прямой переход идет с образованием промежуточной мартенситной R-фазы. Это приводит в обоих случаях к снижению термокинетической ЭДС к 15-ому термоциклу до 0,16 мВ. Дальнейшее термоциклирование в интервале температур 0 °С ÷ 100 °С не сильно влияет на кинетику и температуры фазовых переходов, а термокинетическая ЭДС остается постоянной по своему значению 0,16 мВ. Тогда как, при термоциклировании в интервале температур 20 °С ÷ 100 °С, начиная с 15-ого термоцикла, температура окончания прямого фазового перехода M_k становится ниже 20 °С, т.е. материал при охлаждении не переходит полностью в мартенситное состояние. К 70-ому термоциклу при нагреве на графике уже различимы два пика, т.е. меняется кинетика и обратного фазового превращения. Фазовый переход реализуется по схеме $B2 \leftrightarrow R \leftrightarrow B19'$, т.е. с образованием промежуточных мартенситной и аустенитной R-фазы. Таким образом, термоциклирование в интервале температур 20 °С ÷ 100 °С, начиная с 15-ого термоцикла, проходит через интервал неполного прямого перехода, а доля материала, претерпевающая мартенситное превращение уменьшается по мере роста количества теплосмен. Что обуславливает дальнейшее уменьшение термокинетической ЭДС.

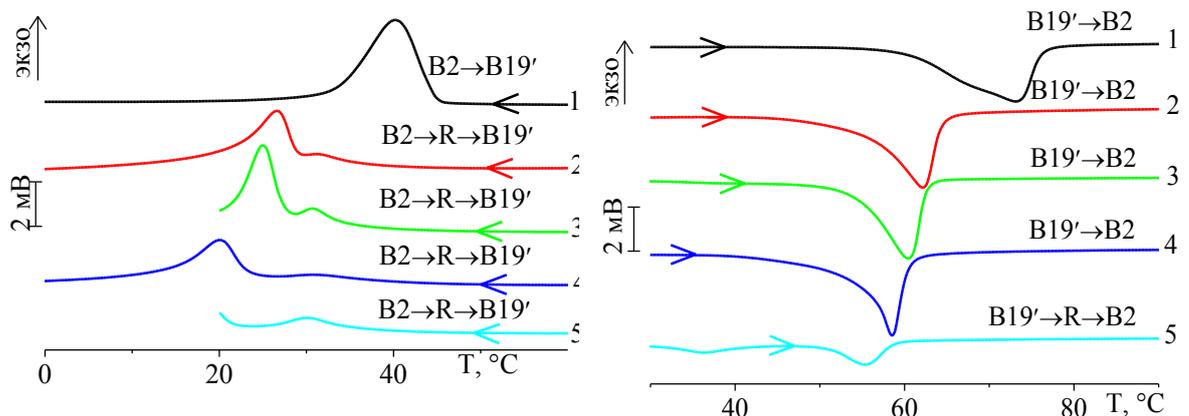


Рисунок 6 - Калориметрические кривые после термоциклирования: 1 - 1-ый термоцикл; 2,4 – 15-ый, 70-ый термоциклы через интервал 0 °С ÷ 100 °С, соответственно; 3,5 – 15-ый, 70-ый термоциклы через интервал 20 °С ÷ 100 °С, соответственно

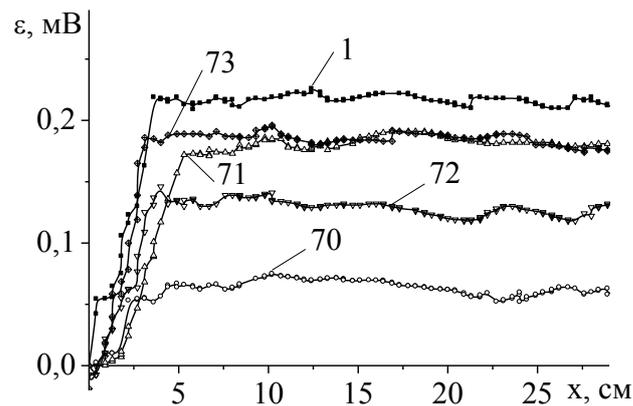


Рисунок 7 - Изменение термокинетической ЭДС от местоположения области нагрева: 1 – 1-ый цикл; 70, 72 – 70-ый, 72-ой термоциклы; 71, 73 – 71-ый, 73-ий термоциклы после охлаждения образца до 0°C

Охлаждение образца ниже температуры окончания прямого фазового перехода M_k после термоциклирования в интервале температур $20\text{ °C} \div 100\text{ °C}$ в течение 70-и теплосмен позволяет в следующем 71-ом термоцикле восстановить значение термокинетической ЭДС до 0,16 мВ, что соответствует термокинетической ЭДС в 15-ом термоцикле (рис. 7). Дальнейшее наведение термокинетической ЭДС при неполном фазовом переходе образца приводит к резкому падению ее величины до 0,1 мВ. Если же образец опять охладить ниже M_k , величина термокинетической ЭДС восстанавливает свое значение до 0,16 мВ.

Как известно [19-21], повышение температуры в никелида титана Ti-50ат.%Ni оказывает влияние на дефектную структуру и на параметры мартенситных переходов. При высоких температурах дефектная структура должна изменяться необратимо, как это наблюдается в обычных сплавах [22]. Это также должно влиять на величину термокинетической ЭДС. Действительно, увеличение температуры в локальной зоне нагрева восстанавливает значение термокинетической ЭДС до 0,22 мВ (рис. 8).

После уменьшения термокинетической до 0,04 мВ в течение 70-и термоциклов в интервале температур неполного мартенситного превращения, в следующем 71-ом термоцикле температура нагрева была увеличена до 240 °C. После чего в 72-ом термоцикле наблюдалось восстановление ЭДС до начального значения 0,22 мВ. Задавая температуру зоны нагрева в 71-ом термоцикле 160, 180, 220 и 240 °C, получили, что при температуре 160 °C термокинетическая ЭДС в последующем термоцикле составила 0,14 мВ, при температуре 180 °C – 0,18 мВ, при температуре 220 °C – 0,2 мВ.

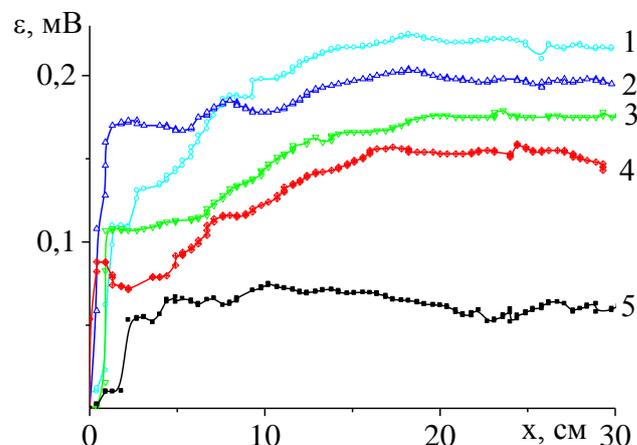


Рисунок 8 – Зависимость термокинетической ЭДС от местоположения области нагрева: 1,2,3,4 - 72-ой термоцикл после нагрева до 240 °C, 220 °C, 180 °C и 160 °C в 71-ом термоцикле, соответственно; 5 - 70-ый термоцикл

Калориметрические исследования образцов после разных температур зоны нагрева в 71-ом термоцикле показали, что увеличение температуры в зоне нагрева приводит к смещению температур и изменению стадийности фазового перехода (рис. 9). Однако, при температурах нагрева 160, 180 и 220 °С материал при охлаждении полностью не переходит в низкотемпературное мартенситное состояние. Обратный переход идет с образованием промежуточной R-фазы по схеме $B2 \rightarrow R \rightarrow B19'$. При температуре нагрева 240 °С температура окончания обратного фазового перехода M_k становится выше комнатной. Фазовые переходы реализуются по схеме $B2 \leftrightarrow B19'$, как и в исходном образце, что позволяет восстановить значение термокинетической ЭДС до максимального значения.

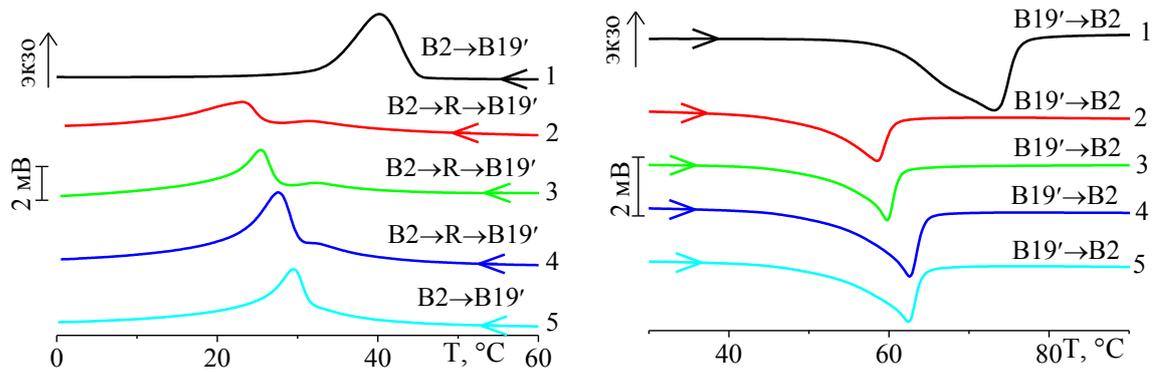


Рисунок 9 - Калориметрические кривые: 1 – исходный образец; 2,3,4,5 - после нагрева в 71-ом термоцикле до 240 °С, 220 °С, 180 °С и 160 °С, соответственно

Таким образом, термоциклирование образцов Ti-50ат.%Ni в интервале температур полного мартенситного превращения приводит к стабилизации к 15-ому термоциклу значения термокинетической ЭДС равным 0,16 мВ. При термоциклировании в интервале температур неполного мартенситного превращения величина термокинетической ЭДС уменьшается и к 70-ому термоциклу составляет всего 0,04 мВ. Повышение температуры в локальной зоне нагрева до 240 °С позволяет восстановить значение термокинетической ЭДС до максимального значения 0,22 мВ, как и для случая отжига при температурах 400÷800 °С. Термоциклирование в интервале температур полного и неполного фазового превращения, максимальная температура в зоне нагрева изменяют функциональные свойства никелида титана и величину термокинетической ЭДС.

Влияние термообработки на величину термокинетической ЭДС в никелиде титана при обратном фазовом переходе

Так как термокинетическая ЭДС зависит от структурного состояния TiNi сплава, представляет интерес выяснить, как влияет температура и длительность отжига на величину термокинетической ЭДС при реализации обратного фазового превращения в локальной области нагрева проволочных образцах из никелида титана Ti-50ат.%Ni [23]. Отжиг образцов был проведён в интервале температур 400÷800 °С с шагом 50 °С в печи в течение 30 мин на воздухе. Для снятия с поверхности оксидного слоя после отжига применяли химическое травление в растворе $\text{HF} + 3\text{HNO}_3 + 6\text{H}_2\text{O}_2$. Длительность отжига 20 ч была выбрана исходя из того, что при таком режиме происходят наиболее существенные изменения структуры и толщины оксидного слоя [24].

Как видно на рис. 10, при температурах отжига ($T_{\text{отж}}$) 500 и 800 °С наблюдается рост термокинетической ЭДС до 0,25 мВ. То есть при таких режимах термообработки происходят более существенные изменения физико-механических свойств сплава,

обеспечивающих максимальные значения термокинетической ЭДС. В других случаях величина термокинетической ЭДС составляет порядка 0,22 мВ.

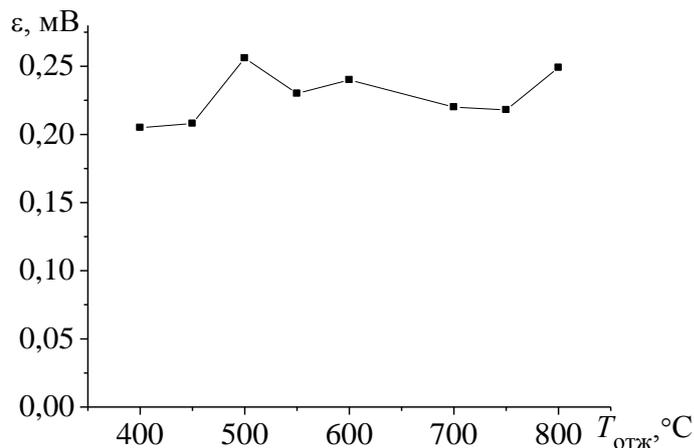


Рисунок 10 - Зависимость термокинетической ЭДС от температуры отжига

Известно, что в сплавах, близких к эквиаtomному составу, наблюдается слабая зависимость температур мартенситных превращений от режимов термообработки, что обусловлено видом диаграммы состояния TiNi [7]. Исследования характеристических температур методом ДСК при различной температуре термообработки (рис. 11) показали, что фазовые переходы во всех случаях реализуются по схеме B2↔B19'. При этом наблюдается уменьшение характеристических температур фазового перехода после отжига при 500 °C. Отжиг при T_{отж} = 700-800 °C приводит к расширению температурного интервала обратного фазового перехода B19'→B2. В остальных случаях характеристические температуры изменяются незначительно.

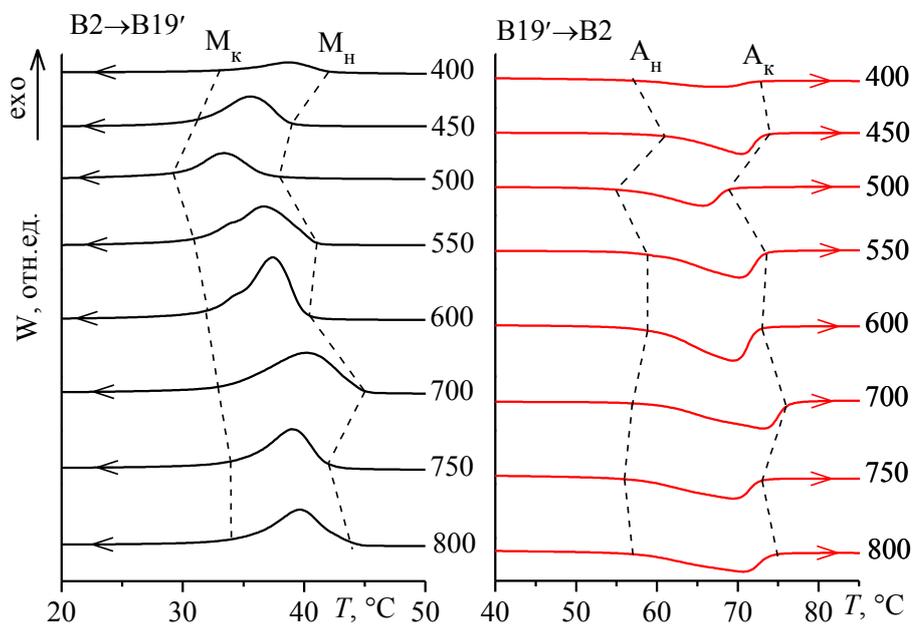


Рисунок 11 - Калориметрические кривые после отжига в интервале температур 400÷800 °C (указаны справа) в течение 30 мин

Химическое травление образцов в растворе HF + 3HNO₃ + 6H₂O₂ после отжига при T_{отж} = 700 °C в течение 0,5 ч приводит к увеличению термокинетическую ЭДС до 0,26 мВ (рис. 12), однако последующая термическая обработка в течение 30 мин на воздухе снижает величину термокинетической ЭДС к 0,22 мВ. Отжиг в течение 20 ч на воздухе приводит к понижению ее величины до 0,16 мВ.

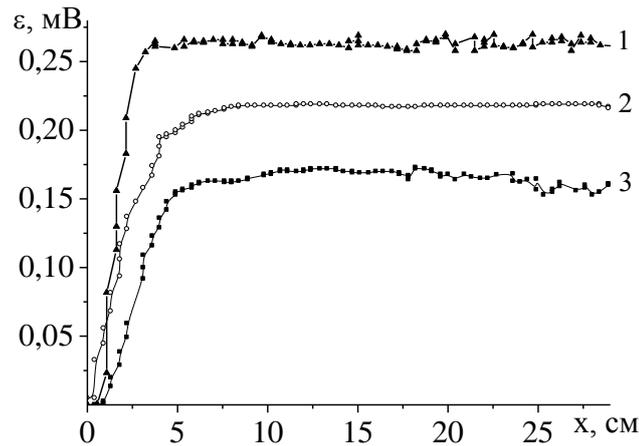


Рисунок 12 - Изменение термокинетической ЭДС в зависимости от местоположения области нагрева: 1 - после химического травления; 2, 3 - после отжига при температуре 700 °С в течение 30 мин и 20 ч, соответственно

Калориметрические исследования образцов после разных режимов термообработки показали (рис. 13), что фазовые переходы для всех режимов термообработки реализуются по схеме $B2 \rightarrow B19' \rightarrow B2$. Химическое травление и отжиг в течение 20 ч уменьшают температуры начала A_H и конца A_K обратного фазового перехода $B19' \rightarrow B2$. Химическое травление сужает интервалы прямого $B2 \rightarrow B19'$ фазового перехода.

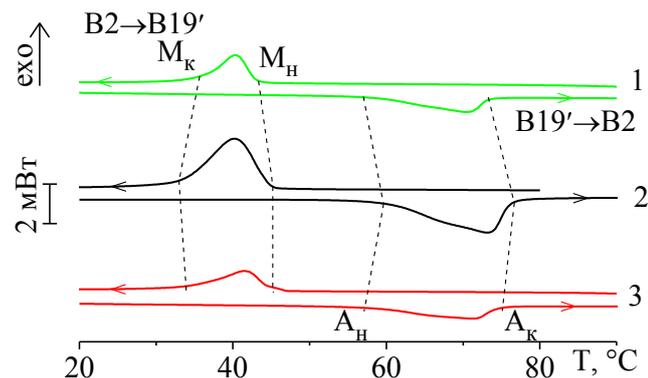


Рисунок 13 - Калориметрические кривые: 1 - после химического травления; 2, 3 - после отжига при температуре 700 °С в течение 30 мин и 20 ч, соответственно

Как известно [25, 26], при термообработке в результате взаимодействия с воздухом на поверхности никелида титана образуется оксидный слой. Химический состав оксидного слоя зависит от режимов термообработки (температуры отжига, закалки; времени отжига, закалки) [27]. В соответствии с диаграммой состояния TiO [28] при температуре 700 °С титан образует с кислородом следующий ряд оксидов: Ti_3O_2 , TiO_2 , αTiO , βTi_2O_3 , βTiO . Между соединениями Ti_2O_3 - TiO_2 существует гомологический ряд оксидов Ti_nO_{2n-1} при $4 \leq n \leq 10$. В него входят оксиды типов Ti_4O_7 , Ti_5O_9 , Ti_7O_{13} , Ti_8O_{15} , Ti_9O_{17} , получившие название фаз Магнели [28]. В то же время согласно [28], в интервале температур 400-800 °С титан образует с кислородом только один оксид TiO_2 со структурой рутила. При этом 80 % кислорода взаимодействует с титаном и никелем с образованием оксидного слоя, а 20 % растворяется в материале. После высокотемпературного отжига при 700 °С состав зон, обогащенных титаном и никелем, практически однороден: наружный темный слой состоит преимущественно из диоксида титана TiO_2 со структурой рутила, а светлый, граничащий с матрицей, – преимущественно из NiO с примесями состава TiO_2 и Ti_3Ni .

Рентгеноструктурные исследования показали (рис. 14), что на поверхности образцов присутствуют только окислы титана: TiO , TiO_2 , Ti_4O_7 , Ti_2O_3 , $Ti_{17}O_9$. При этом более длительный отжиг приводит к увеличению количества и интенсивности пиков

оксидов титана. После химического травления на поверхности образца еще наблюдаются пики диоксида титана TiO_2 со структурой рутила.

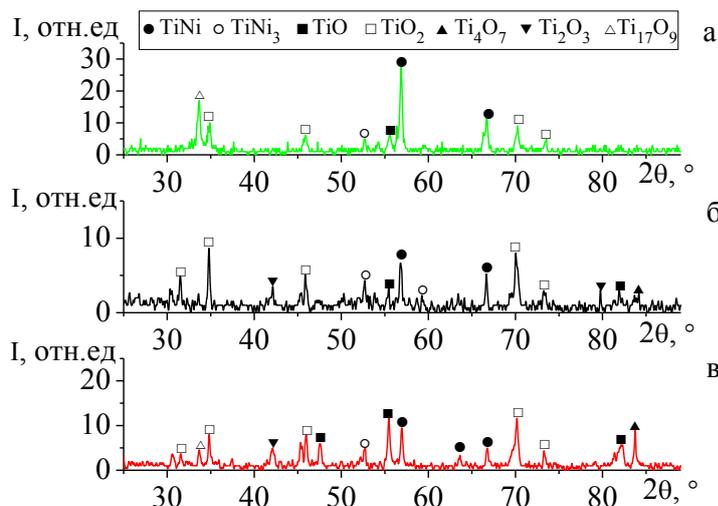


Рисунок 14 - Рентгенограммы сплава $Ti-50at.\%Ni$ после химического травления (а) и после отжига при температуре $700\text{ }^{\circ}C$ в течение 30 мин (б) и 20 ч (в)

В ходе изучения микроструктуры поперечного среза (рис. 15) образцов $Ti-50at.\%Ni$ установлено, что высокотемпературный рекристаллизационный отжиг при $700\text{ }^{\circ}C$ приводит к образованию оксидного слоя, который расслаивается на две зоны: темную приповерхностную и светлую, граничащую с матрицей. Однако после отжига в течение 0,5 ч темная зона оксидного слоя имеет неоднородную структуру. Распределение Ni и Ti в оксидном слое носит довольно хаотичный характер: на разных участках съемки на одинаковой глубине оксидного слоя содержание этих химических элементов значительно колеблется как в сторону уменьшения, так и в сторону увеличения концентрации. При повышении длительности отжига до 20 ч наблюдается четкое разделение распределения Ti и Ni по глубине окисленного слоя. Толщина оксидного слоя в обоих случаях составляет примерно 18 мкм. Кривые распределения содержания Ni и Ti (рис. 16) в полной мере подтверждают визуальную оценку содержания исследуемых элементов в оксидном слое. Темный слой обогащен титаном, а содержание никеля в этом слое приближается к нулю. Светлый слой, напротив, обогащен никелем, с увеличением продолжительности отжига до 20 ч его толщина увеличивается. В самой матрице после всех режимов отжига видны темные области, предположительно, обогащенные титаном (рис. 16).

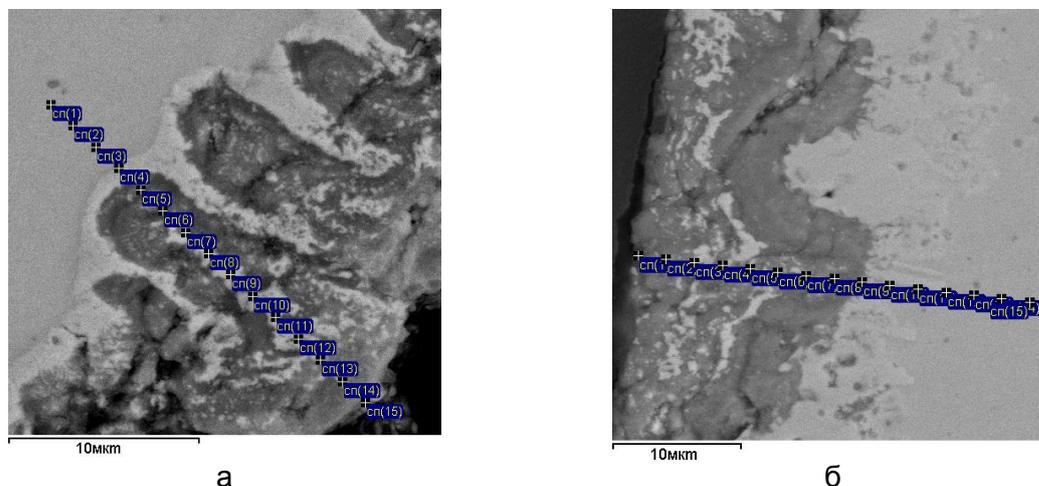


Рисунок 15 - Электронно-микроскопическое изображение структуры сплава $Ti-50at.\%Ni$ после отжига при температуре $700\text{ }^{\circ}C$ в течение 30 мин (а) и 20 ч (б)

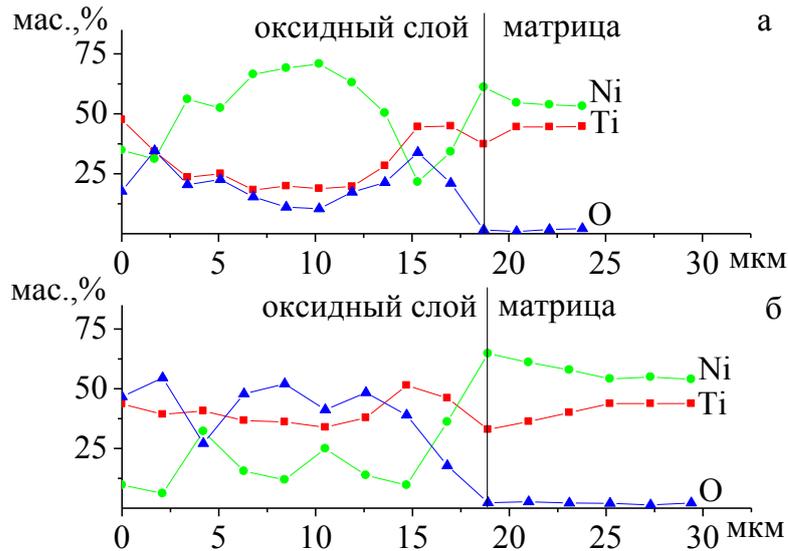


Рисунок 16 - Распределение химических элементов вблизи поверхности образца после отжига при температуре 700 °С в течение 30 мин (а) и 20 ч (б) (точки на кривых соответствуют точкам спектрального анализа на рис. 15)

Спектральный микроанализ (рис. 17) подтвердил, что в матрице действительно присутствуют области, обогащенные титаном и никелем. Структура этих зон практически однородна: наружный темный слой состоит преимущественно из диоксида титана TiO_2 , а светлый, граничащий с матрицей, – большей частью из NiO с примесями TiO_2 и Ti_3Ni . То есть продолжительность отжига в Ti-50ат.%Ni влияет на структуру оксидного слоя.

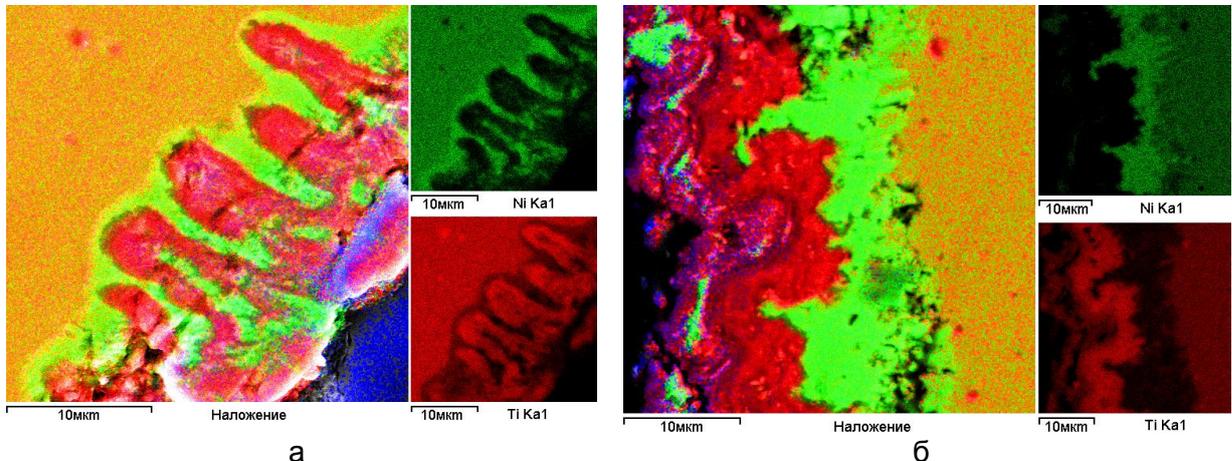


Рисунок 17 – Распределение никеля и титана в оксидном слое сплава Ti–50ат.%Ni после отжига при температуре 700 °С в течение 30 мин (а) и 20 ч (б). Снимки сделаны с тех же полей, что и на рис. 15

Таким образом, отжиг при температуре 500 и 800 °С приводит к росту термокинетической ЭДС с 0,22 до 0,25 мВ. Удаление оксидного слоя с поверхности образца после отжига при 700 °С в течение 0,5 ч приводит к росту величины термокинетической ЭДС в первом термоцикле с 0,22 до 0,26 мВ. Увеличение времени отжига при 700 °С до 20 ч приводит к снижению термокинетической ЭДС до 0,16 мВ. Температура и длительность термообработки, варьирование концентрации титана и никеля и структуры оксидного слоя приводят, в свою очередь, к изменению свойств никелида титана и термокинетической ЭДС, а также к смещению характеристических температур [7, 29].

Влияние деформации на термокинетическую ЭДС в никелиде титана при обратном фазовом переходе

Известно [30], что механические свойства материалов с термоупругими мартенситными превращениями существенным образом зависят от температуры деформирования, точнее, её расположения относительно характеристических температур обратимых фазовых переходов. При исследовании термокинетической ЭДС в высокотемпературных сплавах никелида титана при прямом фазовом переходе выявлено, что на её значение влияют приложенные деформация и механическое напряжение [29, 31]. В связи с этим представлял интерес исследование поведения термокинетической ЭДС в образцах, содержащих локальные участки, подвергнутые деформации.

Деформирование одноосным растяжением локальных участков проволоочных образцов Ti-50ат.%Ni проводили на испытательной машине ИП 5158-5 со скоростью 30 мм/мин при нормальных условиях окружающей среды, когда материал находился в мартенситном состоянии. Прямолинейный образец TiNi крепили в захваты разрывной машины. Расстояние между зажимами соответствовало зоне деформации ~5 см. Для исключения деформирования проволоки в зажимах захвата образец помещался между двумя деревянными пластинами. После в образце наводили термокинетическую ЭДС.

Установлено, что в сплаве никелида титана Ti-50ат.%Ni значение термокинетической ЭДС зависит от заданной предварительной деформации. При величине относительной деформации $\varepsilon \approx 11\%$ в 1-ом термоцикле в процессе движения области нагрева вдоль образца, в зоне деформации, резко возрастает величина термокинетической ЭДС на 0,26 мВ (рис. 18). В последующих 2-ом и 3-ем термоциклах на участке деформации её величина падает на 0,1 мВ [32].

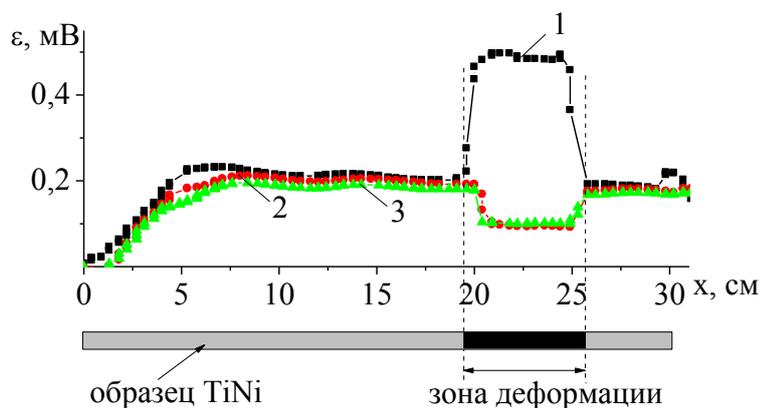


Рисунок 18 – Изменение термокинетической ЭДС от местоположения области нагрева образца (в зоне деформации $\varepsilon \approx 11\%$):

1 – 1-ый термоцикл; 2 – 2-ой термоцикл; 3 – 3-ий термоцикл

Зависимости изменения термокинетической ЭДС ($|\Delta E|$) в зоне деформирования от величины относительной деформации растяжением (ε) показывают (рис. 19), что в 1-ом термоцикле увеличение относительной деформации с 1 до 30 %, приводит к росту термокинетической ЭДС на $0,01 \div 0,37$ мВ. Во 2-ом термоцикле величина изменения термокинетической ЭДС зависит от значения первоначально заданной относительной деформации. Если образец испытывал деформацию до 2 %, то термокинетической ЭДС возвращается к первоначальному значению 0,22 мВ, т.е. её значение остается одинаково на всех участках образца. При деформировании образца от 2 до 10 %, когда в материале происходит переориентация мартенситных пластин, величина изменения термокинетической ЭДС ($|\Delta E|$) составляет $0,02 \div 0,1$ мВ. При дальнейшем увеличении относительной деформации до 30 %, когда в образце происходит пластическое деформирование мартенситной фазы, величина изменения термокинетической ЭДС ($|\Delta E|$) остается постоянной порядка 0,1 мВ.

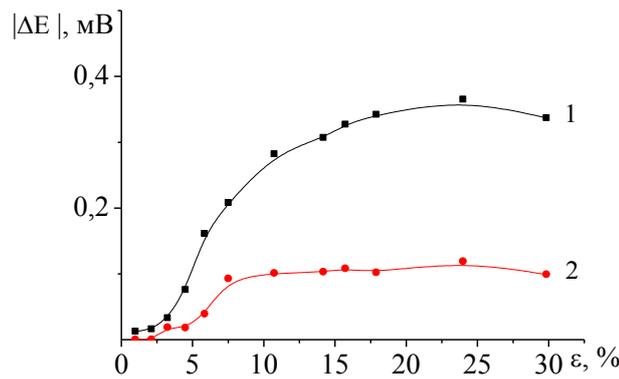


Рисунок 19 – Зависимость изменения термокинетической ЭДС от величины относительной деформации растяжением: 1 – 1-ый термоцикл; 2 – 2-ой термоцикл

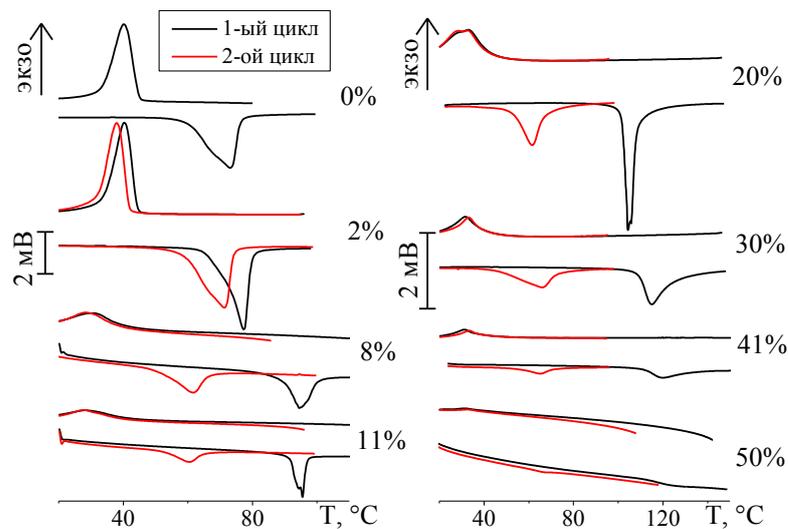


Рисунок 20 - Калориметрические кривые после деформирования на различную величину для 1-ого и 2-ого термоциклов (величина деформации указана сбоку в %)

Как известно [15, 30, 33, 34], в результате деформирования никелида титана возникают различного рода дефекты (дислокации, мартенситный наклеп и т.д.), которые в свою очередь влияют на термоэлектрические характеристики материала. В нашем случае, согласно калориметрическим кривым (рис. 20), в 1-ом термоцикле деформация образцов Ti-50at.%Ni приводит к смещению температурного интервала обратного фазового перехода (нагрев) в сторону более высоких температур, кроме этого, меняется форма пиков. Увеличение относительной деформации до 30% приводит к росту температур обратного фазового перехода ($A_{н1}$, $A_{к1}$) на 50 °C (рис. 21). Также деформирование образцов Ti-50at.%Ni от 11 % до 30 % влияет на кинетику фазового перехода при нагреве, переход осуществляется по двух стадийной схеме (рис. 20).

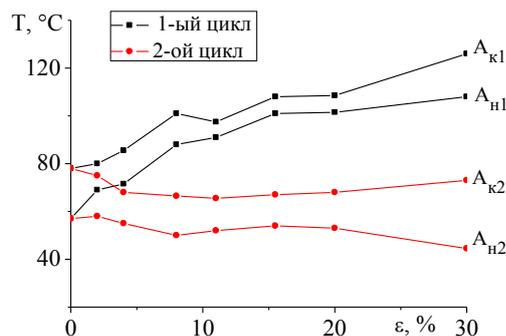


Рисунок 21 – Зависимость характеристических температур фазовых переходов образцов от деформации

Во 2-ом цикле, если участок образца был деформирован до 2 %, происходит возврат температур фазового перехода к первоначальным значениям, т.е. как в недеформированном образце. При предварительном деформировании от 2 до 10 % температуры обратного фазового перехода уменьшаются на $5\div 10$ °С. Дальнейшее увеличение предварительной деформации до 30 % не значительно влияет на температуры обратного фазового перехода. При этом, согласно калориметрическим кривым, характеристические температуры прямого фазового перехода в интервале степеней деформации $2\div 30$ % не изменяются, т.е. остаются такими как в 1-ом термоцикле.

Таким образом, можно констатировать, что изменения термокинетической ЭДС при прохождении области нагрева через зону деформации связаны с изменением свойств сплава в этой области, что влечет за собой смещение характеристических температур фазового перехода. Возникновение термокинетической ЭДС обусловлено наличием контактной разности потенциалов между нагретым и ненагретыми участками TiNi, находящимися в разных фазовых состояниях [28]. В 1-ом термоцикле, при перемещении участка нагрева через зону деформации происходит восстановление формы образца, т.е. инициированию эффекта памяти формы в материале. Возникает еще одна составляющая термокинетической ЭДС, связанная с возникновением разности потенциалов на границах деформированной зоны в результате изменения температур фазового перехода на деформированном и недеформированном участке проволочного TiNi образца. Все это приводит к росту термокинетической ЭДС в 1-ом цикле нагрева.

Во 2-ом термоцикле, при предварительной деформации до 2 %, температуры фазового перехода в зоне деформации такие же, как температуры на остальных участках образца. Естественно, термокинетическая ЭДС остаются в этом случае одинаковыми на всех участках образца. При локальной деформации более 2 %, температуры фазового перехода сначала уменьшаются, затем стабилизируются по своему значению. При этом температура окончания прямого фазового перехода становится ниже комнатной, т.е. материал при охлаждении не полностью переходит в мартенситное состояние. Все это, в отличие от 1-ого термоцикла, приводит к уменьшению и дальнейшей стабилизации значений термокинетической ЭДС в зоне деформации.

Закономерности наведения термоЭДС при стационарном нагреве в никелиде титана

Представленные выше явления описывают только закономерности поведения термоЭДС при нестационарном нагреве в материалах с памятью формы, однако явление возникновения устойчивой во времени термоЭДС возможно и при стационарном нагреве проволочных образцов Ti-50ат.%Ni.

Установлено, что существование в зоне нагрева образца двух градиентов температуры противоположного направления: 50 °С/см и 30 °С/см, приводит к возникновению постоянной по величине термоЭДС (ЭДС Бенедикса) 140 мкВ (рис. 22). Можно отметить, что существует зона роста термоЭДС от 0 до некоторого установившегося значения, что связывается с инерционностью процесса нагрева (участок 0А). На участке АБ максимальная температура образца и значения градиентов постоянны, при этом и величина ЭДС также постоянна и в первом цикле составляет порядка 140 мкВ. После прекращения нагрева значение термоЭДС уменьшается до нуля. Термоциклирование, как и в случае с термокинетической ЭДС, приводит к уменьшению значения термоЭДС, и в 15 термоцикле составляет 70 мкВ. При этом прекращение нагрева сопровождается двумя резкими пиками значения термоЭДС (участки БВ и ГД). Термоциклирование образцов Ti-50ат.%Ni через интервал мартенситных превращений приводит к увеличению плотности дефектов [15-18], которые являются источником внутренних напряжений, что приводит к изменению кинетики мартенситных превращений в сплаве, смещению температур и стадийности превращений, а также влечет изменение термоЭДС. К 15 термоциклу в материале появляется R-фаза, и образец при охлаждении до комнатной температуры

полностью не переходит в низкотемпературную мартенситную фазу B19', т.е. не происходит полного фазового превращения. Максимальная температура в образце в момент времени, соответствующий точке С составляет 50 °С. Участок БГ отвечает за реализацию в материале прямого фазового превращения B2→R, при этом температура в зоне нагрева образца понижается до 30 °С. Точка D соответствует температуре, при которой начинается прямое фазовое превращение R→B19'. Дальнейшее уменьшение температуры образца вызывает падение значения термоЭДС до нуля.

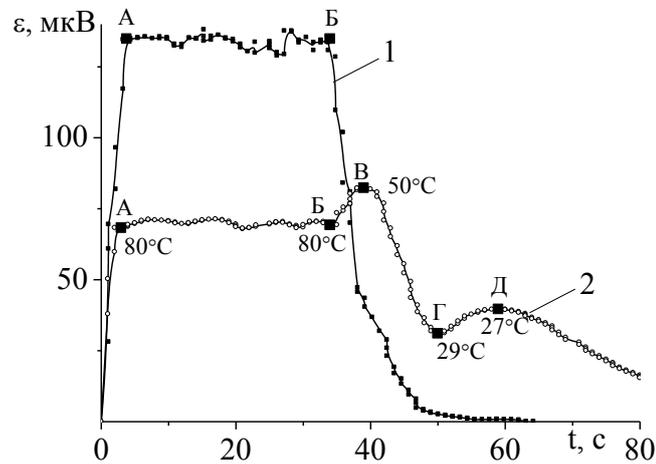


Рисунок 22 – Изменение ЭДС Бенедикса от времени нагрева:
1 – 1-ый термоцикл; 2 – 15-ый термоцикл

Явление возникновения устойчивой во времени термоЭДС наблюдается и в локально деформированном в мартенситном состоянии проволочном образце никелида титана, при нагреве его вблизи области деформации [35]. Проволочный образец Ti-50ат.%Ni длиной 20 см был деформирован изгибом на 2% в центре. Локальный нагрев проволоки до температуры выше A_k , в точках, отстоящих от области деформации, вызывал возникновение устойчивой во времени термоЭДС до 100 мкВ (рис. 23). Нагрев области деформации до температуры A_k вызывал восстановление формы образца. Причем знак ЭДС менялся в зависимости от расположения нагреваемого участка по отношению к месту деформации. Наибольшее значение ЭДС наблюдалось при приближении зоны нагрева к границе деформированного участка образца. Термоциклирование, как и в случае с термокинетической ЭДС и ЭДС Бенедикса, приводит к уменьшению значения термоЭДС в каждой точке.

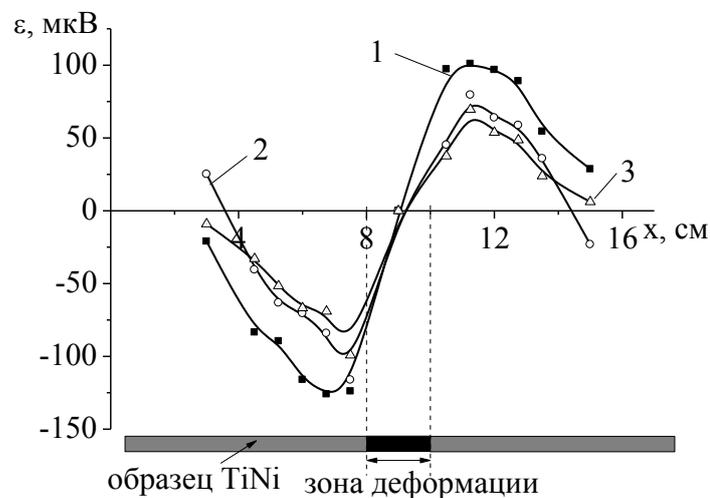


Рисунок 23 – Изменение термоЭДС в зависимости от местоположения зоны деформации образца: 1 – 1-ый термоцикл; 2 – 2-ой термоцикл; 3 – 3-ий термоцикл

Таким образом, наведение термоЭДС в никелиде титана, обладающего эффектом памяти формы, возможно и при стационарном нагреве. Эти явления обусловлено не только протеканием термоупругих фазовых переходов, но и существованием зон деформаций в образце или температурных градиентов в зоне нагрева, что способствуют созданию неравновесной концентрации носителей электрического заряда в материале и формированию разности потенциалов на концах образца, находящихся при одинаковой температуре.

Основные направления практического применения

На основе полученных результатов по исследованию влияния внешних факторов на величину термокинетическую, предложен метод и устройство контроля однородности функциональных свойств протяженных TiNi изделий [36]. Метод заключается в непрерывной регистрации в процессе перемотки проволоки значений термокинетической ЭДС при нагреве ее участка выше температур обратного фазового перехода. По изменению термокинетической ЭДС определяют участки материала, которые отличаются физическими свойствами и подлежат выбраковке.

Устройство (рис. 24) работает следующим образом: изделие 6 сматывают с подающего блока 1 и наматывают на принимающий блок 7. Между блоками расположена термостатная камера 4, в которой поддерживается постоянная заданная температура с помощью известных систем регулирования. Два роликовых контакта 2 и 5 для измерения термоЭДС подключают к изделию, соответственно, на входе и выходе из термостатной камеры 4, где изделие находится при одинаковой температуре, меньшей температуры окончания прямого фазового перехода. ТермоЭДС непрерывно регистрируют с помощью вольтметра 3 в режиме реального времени.

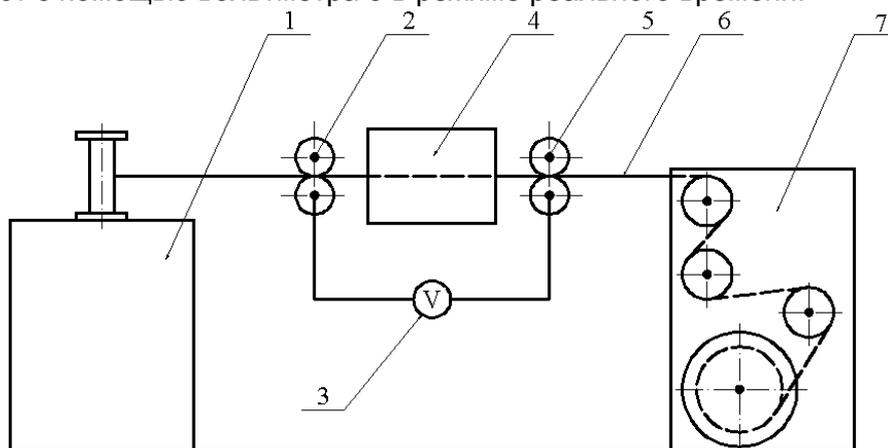


Рисунок 24 - Устройство контроля качества протяженного изделия из сплава с памятью формы: 1,7 – принимающие блоки; 2,5 – роликовые контакты; 3 – вольтметр; 4 – термостатная камера; 6 – изделие (в нашем случае проволока)

Из анализа результатов исследований по наведению термокинетической ЭДС следует, что используя различные способы воздействия термоциклирование, деформирование, изменение температуры в зоне нагрева, можно целенаправленно задавать различные значения термокинетической ЭДС (от 0 до 0,6 мВ) на отдельных участках протяженного TiNi образца, например, проволоки. Длина таких участков ограничена только длиной всего изделия.

Так, термоциклирование отдельных участков образца Ti-50ат.%Ni, приводит к ступенчатому изменению термокинетической ЭДС в пределах $0 \div 0,22$ мВ (рис. 25). Для этого образцы обрабатывали следующим образом: сначала нагреву (термоциклированию) подвергался участок ВГ ≈ 4 см, затем – участок БД ≈ 13 см и далее – участок АЕ ≈ 23 см (рис. 25,а,в). При этом, участок ВГ термоциклировали три раза, участки БВ и ГД – два раза, участки АБ и ДЕ – один раз. Последующее перемещение зоны нагрева вдоль всего образца вызывает наведение термокинетическая ЭДС разного значения (рис. 25,б).

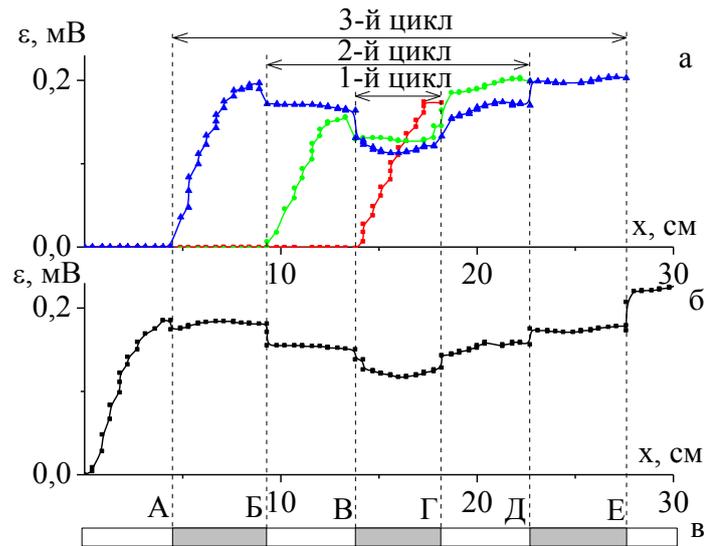


Рисунок 25 - Изменение термокинетической ЭДС от местоположения области нагрева:
 а – 1-3-й термоциклы; б – 4-ый термоцикл для всего образца;
 в - схематичное изображение образца

На рис. 26,б представлен график на котором задана область АБ с значением термокинетической ЭДС в 2 раза меньше начальной. Для этого участок АБ образца Ti-50at.%Ni длиной ≈ 10 см термоциклировали в течение 50-и теплосмен в интервале температур 20 °С ÷ 100 °С (рис. 26,а). Что привело в последующем термоцикле к падению величины термокинетической ЭДС на этом участке до 0,1 мВ. Таким образом, термоциклируя только отдельный участок образца можно задать область, где не будет наводиться термокинетическая ЭДС или ее величина будет близка к 0.

Описанный выше способ иллюстрирует возможность задания величины термокинетической ЭДС в пределах 0 ÷ 0,22 мВ и зависит от количества теплосмен, т.к. термоциклирование в интервале температур полного мартенситного превращения приводит к стабилизации термокинетической ЭДС, а в интервале неполного - к ее вырождению.

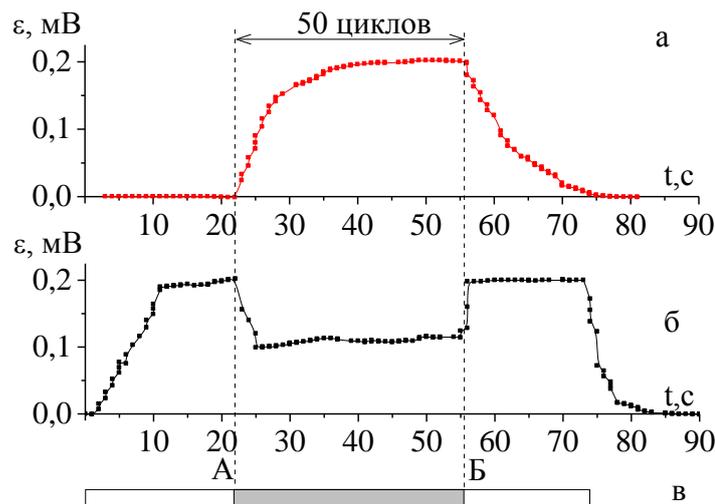


Рисунок 26 - Распределение термокинетической ЭДС: а – 1-ый цикл для области АБ;
 б – 51-ый цикл для всего образца; в - схематичное изображение образца

Последовательная деформация участков образца на различную величину также приводит к ступенчатому изменению термокинетической ЭДС (рис. 27). Например, участки образца были поочередно деформированы на 16, 10, 6, 3 и 1,5 %. После этого зону нагрева перемещали вдоль образца и наблюдали рост термокинетической ЭДС на 0,03 ÷ 0,29 мВ. Термокинетическая ЭДС на каждом участке деформации постоянна

и зависит от значения заданной деформации: при 16 % - 0,51 мВ, при 10% - 0,42 мВ, при 6% - 0,37 мВ, при 3% - 0,28 мВ и при 1,5% - 0,26 мВ. Во 2-ом термоцикле значение термокинетической ЭДС в зоне деформации от 3 до 16% уменьшается и составляет при 16% - 0,09 мВ, при 10% - 0,11 мВ, при 6% - 0,16 мВ, при 3% - 0,21 мВ и при 1,5% - 0,22 мВ.

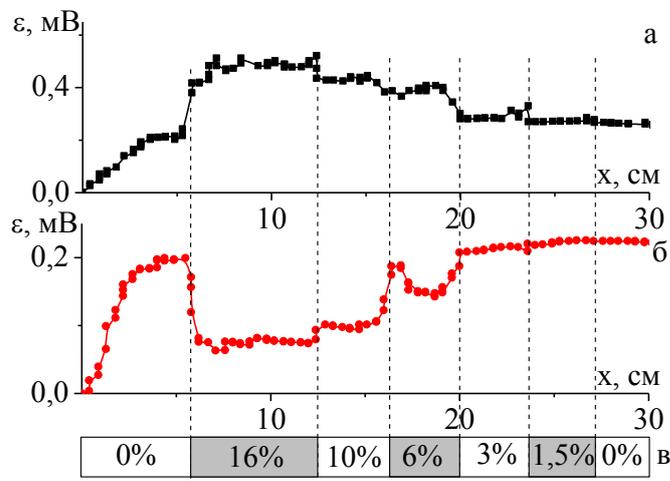


Рисунок 27 - Изменение термокинетической ЭДС от местоположения области нагрева образца при разной величине деформации в зоне нагрева: а – 1-ый цикл; б – 2-ой цикл; в – схематичное изображение образца (указан процент деформации)

Такой способ также подходит для задания достаточно протяженным участкам определенных значений термокинетической ЭДС. Например (рис. 28, б), представлен график на котором задана область АБ $\approx 18,5$ см со значением термокинетической ЭДС 0,49 мВ в 1-ом термоцикле и 0,1 мВ во 2-ом термоцикле. Предварительно, указанный участок образца, был продеформирован на 15 %.

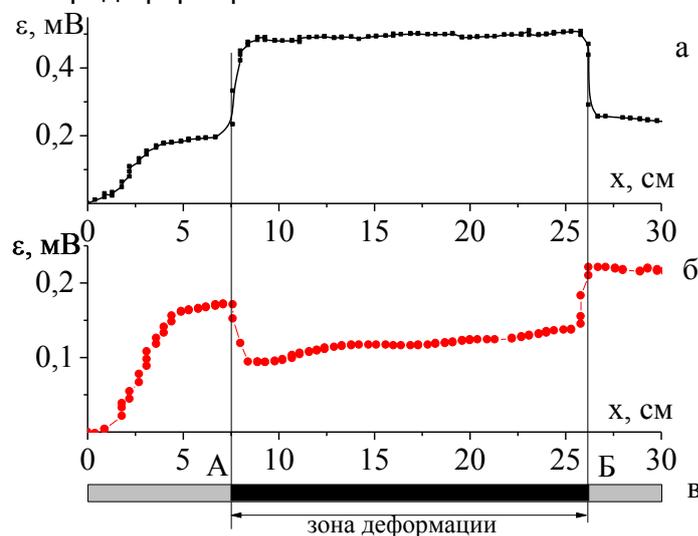


Рисунок 28 - Изменение термокинетической ЭДС от местоположения области нагрева образца (в зоне деформации $\varepsilon \approx 15\%$): а – 1-ый цикл; б – 2-ой цикл; в – схематичное изображение образца

Таким образом, комбинируя различные способы воздействия можно задавать участки в проволоке Ti-50ат.%Ni, генерирующие термокинетическую ЭДС в интервале от 0 до 0,6 мВ. Длина информационных участков соответствует размеру области воздействия. Предлагаемое техническое решение может быть использовано как способ записи информации в виде термогальванического носителя [37]. Для возврата

изделия в исходное состояние, т.е. стирания информации, достаточно нагреть необходимую область изделия выше 240 °С.

Разработано и запатентовано [38] устройство преобразования термомеханической энергии в электрическую (рис. 29). Оно состоит из двух вращающихся валов разного диаметра 4 и 6, соединенных петлеобразными элементами из материала с эффектом памяти формы 5, помещенные в один или более окружные каналы 2. Поверхность валов выполнена из электропроводящего материала и снабжена контактными парами в виде системы роликов 1 и 7. Петлеобразные элементы 5 имеют прямолинейную форму и соединены в кольцо с помощью диэлектрических соединителей 3, для получения разомкнутой цепи.

Принцип работы заключается в возникновении разности потенциалов во время движения петлеобразных элементов 5 при нестационарном нагреве однородного металлического участка разомкнутой электрической цепи. При нагреве вала 6 до температуры выше температуры фазового перехода материала с памятью формы происходит передача тепловой энергии на петлеобразные элементы 5. В месте их контакта с валом 6 петлеобразные элементы деформированы изгибом, т.к. огибают вал, и соответственно стремятся вернуть свою преимущественно прямолинейную форму, за счет этого приводят в движение вал 4, что приводит к возникновению разности потенциалов, следовательно, происходит преобразование термомеханической энергии в электрическую. Полученную таким образом разность потенциалов снимают с валов и с системы роликов 1 и 7. В качестве источника тепловой энергии можно использовать солнечную энергию, тепловую энергию, произведенную двигателями внутреннего сгорания, паровыми турбинами, и атомными электростанциями, разницу температур в океане.

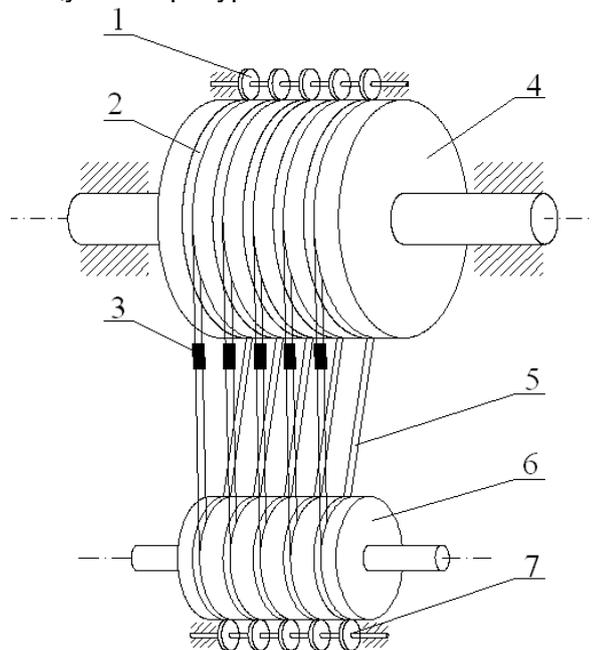


Рисунок 29 - Устройство преобразования термомеханической энергии в электрическую:
1,7 – системы роликов; 2 – окружные каналы; 3 – диэлектрические соединители; 4,6 – валы;
5 – петлеобразные элементы

Данное устройство может быть использовано в качестве низкопотенциального источника энергии для питания приборов, которые должны работать без замены источника питания, а также беспроводных датчиков, переключателей, разнообразных электронных устройств.

Заключение

В материалах с памятью формы при термоупругих фазовых превращениях возможно инициирование термокинетической ЭДС, как в поликристаллическом, так и в

монокристаллическом состоянии. При этом, величина термокинетической ЭДС определяется структурой материала и полнотой фазовых превращений, т.е. долей материала, претерпевающей обратный фазовый переход.

Термокинетическая ЭДС в поликристаллических образцах Ti-50ат.%Ni возникает при температуре начала обратного фазового превращения и достигает максимального значения 0,22мВ при температуре окончания обратного фазового превращения. В профилированном монокристалле CuAlNi значение приведенной термокинетической ЭДС составляет только 0,015 мВ.

Термоциклирование образцов Ti-50ат.%Ni в интервале температур термоупругого фазового превращения приводит к снижению значения термокинетической ЭДС. При термоциклировании в интервале температур полного мартенситного превращения к 15-ому термоциклу значение термокинетической ЭДС стабилизируется на 0,16 мВ. Тогда как термоциклирование в интервале температур неполного мартенситного превращения приводит к вырождению термокинетической ЭДС: к 70-ому термоциклу она составляет 0,04 мВ. Увеличение температуры в зоне нагрева до 240 °С позволяет восстановить значение термокинетической ЭДС до 0,22 мВ, как и для случая отжига при температурах 400÷800 °С.

Температура отжига в интервале 400÷800 °С и его длительность влияют на величину наводимой термокинетической ЭДС в образце Ti-50ат.%Ni. Ее рост до 0,25 мВ наблюдается при температуре отжига 500 и 800 °С. При отсутствии оксидного слоя термокинетическая ЭДС достигает значения 0,26 мВ. При длительном отжиге 700 °С в течение 20 ч, когда наружный темный слой образца состоит преимущественно из диоксида титана TiO₂, значение термокинетической ЭДС снижается до 0,16 мВ.

Наличие в образцах Ti-50ат.%Ni деформационных участков влияет на значение термокинетической ЭДС. В 1-ом термоцикле в процессе перемещения области нагрева вдоль образца, на участке деформации резко возрастает величина термокинетической ЭДС. Увеличение относительной деформации от 1 до 30% приводит к изменению термокинетической ЭДС ($|\Delta E|$) от 0,01 до 0,37мВ. Во 2-ом термоцикле, если образец испытывал деформацию до 2%, величина термокинетической ЭДС в области деформации соответствует значению на недеформированных участках. При деформации от 2 до 10% значение $|\Delta E|$ увеличивается до 0,1мВ и при увеличении деформации до 30% не изменяется.

Термоциклирование в интервале температур фазового превращения, температура и длительность термообработки, варьирование концентрации титана и никеля и структуры оксидного слоя, деформирование образцов Ti-50ат.%Ni приводят к изменению свойств сплава, что влечет за собой смещение характеристических температур фазового перехода, изменение кинетики мартенситных превращений и изменение термокинетической ЭДС.

Наведение термоЭДС в никелиде титана, обладающего эффектом памяти формы, возможно и при стационарном нагреве. Эти явления обусловлено не только протеканием термоупругих фазовых переходов, но и существованием зон деформаций в образце или температурных градиентов в зоне нагрева, что способствуют созданию неравновесной концентрации носителей электрического заряда в материале и формированию разности потенциалов на концах образца, находящихся при одинаковой температуре. Термоциклирование, как и в случае с термокинетической ЭДС, приводит к уменьшению значения такой термоЭДС.

На основе полученных экспериментальных данных разработан метод и устройство контроля однородности физико-механических свойств протяженных изделий из сплава с памятью формы, в исходном состоянии находящихся в мартенситной фазе. Предложенные способ и устройства относятся к методам неразрушающего контроля термомеханических характеристик. Предлагаемое техническое решение может быть использовано для контроля не только изделий из сплава с памятью формы, но и других сплавов, испытывающих в зоне нагрева фазовое (аллотропное) превращение.

Разработано и запатентовано устройство преобразования термомеханической энергии в электрическую, за счет явления возникновения термокинетической ЭДС,

работающее на основе эффекта памяти формы. Предложенное устройство может быть использовано в качестве низкопотенциального источника энергии для питания приборов, которые должны работать без замены источника питания, а также беспроводных датчиков, переключателей, разнообразных электронных устройств.

Предложен метод целенаправленного изменения термокинетической ЭДС (от 0 до 0,6мВ) на отдельных участках проволочных TiNi изделий, за счет их термоциклирования, деформирования, изменения температуры в зоне нагрева этих участков. Данное техническое решение может быть использовано при проектировании устройств для записи и считывания информации.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Фурмаков, Е.Ф. Электрический ток, вызванный движением поверхности раздела фаз в металле / Е.Ф. Фурмаков // *Фундаментальные проблемы естествознания*. – Санкт-Петербург, 1999. – Т. 1, вып. 21. – С. 377-378.
2. Рубаник, В.В. Термокинетическая ЭДС в сплаве TiNi при инициировании прямого фазового перехода // В.В. Рубаник, В.В. Рубаник мл., А.В. Лесота // *Вестник Тамбовского государственного университета имени Г.П. Державина. Естественные и технические науки*. – 2015 г. – Т.20, вып.2. – С. 490-493.
3. Rubanik, V.V. Thermokinetic EMF under direct phase transformation / V.V. Rubanik, A.V. Lesota, V.V. Rubanik Jr. // *Materials today proceedings*. – V.4, Iss.3. – Part B, 2017. – P. 4712-4716.
4. Benedicks, C. Tetziger Stand grundlegenden Keuntrisse der Thermoelektrizität / C. Benedicks // *Erg. Exact. Naturwiss.* - 1929. - Bd. 8. - P. 26-67.
5. Anatyshuk, L.I. Thermoelectric Phenomena under Large Temperature Gradients / L.I. Anatyshuk, L.P. Bulat // *Thermoelectrics Handbook: Macro to Nano-Structured Materials* / D.M. Rowe; editor by D.M. Rowe. – CRC Press: New York, London, Tokyo, 2005. – Chapter 3. – С. 3-1–3-11.
6. Андреев, В.А. Разработка технологии производства и исследование функционально-механических свойств проволоки из сплавов TiNi с эффектом памяти формы: дис. ... канд. техн. наук: 05.16.01 / В.А. Андреев. – СПб., 2008. – 136 с.
7. Пушин, В.Г. Сплавы с памятью формы. Структура, фазовые превращения, свойства, применение / В.Г. Пушин, Л.И. Юрченко, Н.Н. Куранова // *Труды школы-семинара «Фазовые и структурные превращения в сталях»*. – 2001. - Вып. 1. - С. 135-191.
8. Functional properties of nanocrystalline, submicrocrystalline and polygonized Ti–Ni alloys processed by cold rolling and post-deformation annealing / V. Brailovski [et al.] // *J. Alloys Compd.* – 2011. – V. 509, №5. – P. 2066-2075.
9. Antonov, P.I. New advances and developments in the stepanov method for the growth of shaped crystals / P.I. Antonov, V.N. Kurlov // *Crystallography Reports*. – 2002. - V. 47, Suppl. 1. - P. S43-S52.
10. Рубаник, В.В. Термокинетическая ЭДС в никелиде титана / В.В. Рубаник, В.В. Рубаник мл., О.А. Петрова-Буркина // *Материалы, технологии, инструменты*. – Гомель: ИММС НАН Беларуси, 2012. – Т.17, №1. – С. 25-27.
11. Хачин, В.Н. Никелид титана: Структура и свойства / В.Н. Хачин, В.Г. Пушин, В.В. Кондратьев. – М.: Наука, 1992. – 160 с.
12. Chang, L.C. Plastic deformation and diffusionless phase changes in metals-the Gold-Cadmium beta phase / Chang L.C., Read T.A. // *Trans. AIMS, J. Met.* 1951. – V. 191. – P. 47-52.
13. Курдюмов, Г.В. Микроструктурное исследование кинетики мартенситных превращений в сплавах медь олово / Курдюмов Г.В. // *Журнал технической физики*. – 1949. – V. 7. – P. 32-36.
14. Ерофеев, В.Я. Фазовый наклеп при мартенситном превращении никелида титана / В.Я. Ерофеев, Л.А. Монасевич, В.А. Павская, Ю.И. Паскаль // *Физика металлов и металловедение*. - 1982. - Т. 53, №5. - С. 963-965.
15. Otsuka, K. Physical metallurgy of Ti–Ni-based shape memory alloys / Otsuka K., Ren X. // *Prog. Mater. Sci.* Elsevier Ltd, 2005. – V. 50, № 5. – P. 511-678.

16. Miyazaki, S. Effect of thermal cycling on the transformation temperatures of TiNi alloys / Miyazaki S., Igo Y., Otsuka K. // *Acta Met.* – 1986. – V. 34. – P. 2045-2051.
17. Furuya, Y. Thermal cyclic deformation and degradation of shape memory effect in Ti-Ni alloy/ Furuya Y., Park Y.C. // *Nondestruct. Test. Eval.* – 1992. – V. 8-9, № 1-6. – P. 541-554.
18. Amengual, A. An experimental study of the partial transformation cycling of shape-memory alloys / A. Amengual, A. Likhachev, E. Cesari // *Scr. Mater.* – 1996. – V. 34, № 10. – P. 1549-1554.
19. Belyaev, S. Variation in kinetics of martensitic transformation during partial thermal cycling of the TiNi alloy / S. Belyaev, N. Resnina, A. Sibirev, I. Lomakin // *Thermochimica Acta.* – 2014. – V. 582. – P. 46-52.
20. Uchil, J. Effect of thermal cycling on R-phase stability in a NiTi shape memory alloy / J. Uchil, K.G. Kumara, K.K. Mahesh // *Mater. Sci. Eng., A.* – 2002. – V. 332. – P. 25-28.
21. Belyaev, S. Peculiarities of residual strain accumulation during thermal cycling of TiNi alloy / S. Belyaev, N. Resnina, A. Sibirev // *Journal of Alloys and Compounds.* – 2012. – V. 542. – P. 37-42.
22. Возврат и рекристаллизация металлов: [Сборник статей] / перевод с англ. Г.В. Инденбаум и В.Ю. Новикова; под ред. В.М. Розенберга. - Москва: Металлургия, 1966. - 326 с.
23. Петрова-Буркина, О.А. Влияние термообработки на величину термокинетической ЭДС при обратном фазовом переходе в никелиде титана/ О.А. Петрова-Буркина, В.В. Рубаник мл., В.В. Рубаник, Т.В. Гамзелева // *Весці НАН Беларусі. Серыя фізіка-тэхнічных навук.* – Минск, 2020. – Т. 65, № 4. – С. 413-421.
24. Беляев, С. П. Исследование процессов окисления и сегрегации на поверхности никелида титана / С.П. Беляев, Ф.З. Гильмутдинов, О.М. Канунникова // *Письма в ЖТФ.* – 1999. – Т. 25, вып. 13. – С. 89-94.
25. Surface oxidation of NiTi shape memory alloy / G. S. Firstov [et al.] // *Biomaterials.* – 2002. – V. 23, Iss. 24. – P. 4863-4871.
26. Исследование влияния состояния поверхности изделий из сплавов TiNi на параметры эффектов памяти формы / С.Д. Прокошкин [и др.] // *Металлы.* – 2009. – № 6. – С. 76-84.
27. Свойства элементов: справ. изд. в 2-х кн. / под ред.: М.Е. Дрица. - Москва: Металлургия ГУП, 1997. – Кн.1. – 446 с.
28. Диаграммы состояния двойных металлических систем: справочник в 3 т. / под общ. ред.: Н.П. Лякишева. – Москва: Машиностроение, 1996. - Т.1. - 992 с.
29. Lesota, A.V. Calculation of the effect of plastic deformation on thermo-kinetic electromotive force in TiNi alloy / A.V. Lesota, V.V. Rubanik, V.V. Rubanik Jr. // *Letters on Materials.* – 2018. – V. 8, №4. – P. 401-405.
30. Гюнтер, В.Э. Медицинские материалы и импланты с памятью формы / В.Э. Гюнтер [и др.]. – Томск: Издательство Томского университета, 1998. – 487 с.
31. Рубаник, В.В. мл. Влияние пластической деформации TiNi проволоки на термокинетическую ЭДС / В.В. Рубаник мл., А.В. Лесота // *Вектор науки ТГУ.* – 2017. – №3 (41). – С. 97-102.
32. Петрова-Буркина, О.А. Использование термокинетической ЭДС и электросопротивления для контроля качества протяженных изделий из сплава с памятью формы / О.А. Петрова-Буркина, В.В. Рубаник мл., В.В. Рубаник // *Письма о материалах.* – Уфа, 2020.- Т. 10, №2. - С. 422-426.
33. Karolik, A.S. Calculations of electrical properties due to dislocations in metals / A.S. Karolik // *proceed. intern. conf. computer methods and inverse problems in nondestructive testing and diagnostics, Belarus, Minsk, 1995.* – P. 210-214.
34. Hanlon, J.E. Effect of martensitic transformation on the electrical and magnetic properties of TiNi / J.E. Hanlon, S.R. Butler, R.J. Wasilewski // *Trans. Metallurg. Soc. AIME.* – 1967. – V. 239, №9. – P. 1323-1327.

35. Шушкевич, В.Л. Термоэлектронные явления в TiNi / В.Л. Шушкевич, В.В. Рубаник, В.В. Рубаник мл. // 43-й Международный научный симпозиум «Актуальные проблемы прочности»: сборник материалов / УО «ВГТУ». – Витебск, 2004. - С. 345-346.

36. Устройство для измерения термоЭДС на участке протяженного изделия из сплава с памятью формы и способ определения неоднородных участков протяженного изделия из сплавов с памятью формы : пат. 19012 Респ. Беларусь: МПК G 01 N 25/16 / В.В. Рубаник, В.В. Рубаник мл., О.А. Петрова - Буркина; дата публ.: 28.02.15.

37. Method for recording analog and digital information onto thermogalvanic carrier: pat. 2 239 241 C2 Russian Federation, Int. Cl. G 11 B 9/00 / А.М. Gorovoj, М.А. Portnov; date of publication: 27.10.04.

38. Устройство преобразования термомеханической энергии в электрическую : пат. 8747 Респ. Беларусь, МПК F 03 G 7/06 / В.В. Рубаник, В.В. Рубаник мл., О.А. Петрова-Буркина; дата публ. 30.12.12.

Глава 39 ТРЕЩИНОСТОЙКОСТЬ И ХЛАДОСТОЙКОСТЬ ВЫСОКОПРОЧНЫХ КОНСТРУКЦИОННЫХ СТАЛЕЙ В РАЗЛИЧНОМ СТРУКТУРНОМ СОСТОЯНИИ

Чевская О.Н.¹, Мишетьян А.Р.¹, Филиппов В.Г.²

¹ ФГУП «ЦНИИЧермет им. И.П.Бардина», Москва, Россия,

² АО «НИКИЭТ им. Н.А.Доллежала», Москва, Россия,
mishetyan@bk.ru

Аннотация

Одними из основных свойств стали, позволяющих обеспечить безопасность работы конструкции, является трещиностойкость и способность противостоять хрупкому разрушению при отрицательных температурах (хладостойкость). Известно, что сопротивление хрупкому разрушению зависит как от степени чистоты металла по неметаллическим включениям, вредным примесям, так и от типа структуры стали и определяется степенью ее дисперсности, микронеоднородности.

В данной работе представлены результаты сравнительного исследования стандартных механических свойств и хладостойкости низкоуглеродистых и среднеуглеродистых сталей с различным типом структуры (феррито-перлит, бейнит, мартенсит) в зависимости от соотношения структурных составляющих.

Определен вклад работы зарождения и распространения трещины в общей энергии удара. Для низкоуглеродистой стали с ферритно-перлитной структурой установлено, что значительную долю в энергии разрушения занимает работа зарождения трещины, а для сталей со структурой низкоуглеродистого мартенсита значения работы зарождения и распространения трещины сопоставимы.

Проведено исследование сопротивления разрушению низкоуглеродистой и среднеуглеродистой стали в зависимости от количественного соотношения мартенсита, бейнита и феррита. Описаны характерные особенности структуры верхнего и нижнего бейнита, влияющие на сопротивление стали разрушению. Сопротивление разрушению таких структурных смесей определяется свойствами составляющих, а также их количеством и расположением. Наиболее неблагоприятное влияние на уровень вязкости и хладостойкости оказывает полигональный феррит, выделившийся по границам бывших аустенитных зерен.

Ключевые слова: низкоуглеродистая сталь; среднеуглеродистая легированная сталь; ферритно-перлитная структура; мартенсит; бейнит; сопротивление разрушению; хладостойкость.

Введение

Обеспечение надежности и долговечности эксплуатации стальных конструкций является важной задачей для производителей, поэтому к металлу, используемому при их изготовлении, предъявляется множество требований: помимо соответствия уровню стандартных механических свойств должен обладать высокой вязкостью и хладостойкостью. Склонность стали к хрупкому разрушению обусловлена воздействием как внутренних факторов, связанных с состоянием структуры (тип структуры, дисперсность, степень неоднородности, соотношение структурных составляющих), так и внешних, действующих на этапах производства и/или при эксплуатации конструкции и формирующих структуру – известно, что высокая скорость нагружения, низкие температуры эксплуатации способствуют переходу металла из вязкого состояния в хрупкое [1, 2]. Т.е. основным фактором, определяющим характер разрушения материала, является его структурное состояние. Определенный химический состав и особенности технологии термомеханической обработки, обеспечивающие высокие показатели прочности и вязкости современных сталей, формируют целый спектр структур, не характерных для сталей предыдущих поколений: мелкозернистый мартенсит, бейнит, игольчатый феррит, бейнитный феррит и др. [3–9].

О склонности стали к хрупкому разрушению судят, прежде всего, по порогу хладноломкости (критическая температура хрупкости $T_{кр}$), определяемому по

характеру излома или изменению ударной вязкости при снижении температуры испытания. Для оценки сопротивления разрушению также используют критический коэффициент интенсивности напряжений K_{1C} , характеризующий способность материала сопротивляться распространению трещины и определяемый по критической длине трещины. Физический смысл K_{1C} определяется величиной критического раскрытия вершины трещины CTOD, температурой перехода материала в хрупкое состояние, т.е. критической температурой хрупкости $T_{кр}$, оцениваемой по доле вязкого разрушения в изломе образцов, и т.д. [2, 7].

Процесс разрушения металла происходит поэтапно в результате зарождения и роста трещин, причем особенности структуры по-разному влияют на различные стадии разрушения, поэтому еще одними критериями, позволяющими также надежно оценить способность материала сопротивляться разрушению как при статическом, так и динамическом нагружениях, являются структурно чувствительные характеристики: работа зарождения $A_з$ и работа распространения трещины A_p , в сумме составляющие энергоемкость разрушения.

Стали, имеющие одинаковый уровень ударной вязкости, при наличии в металле концентраторов напряжений (крупные неметаллические включения, микротрещины, поры и другие трещиноподобные дефекты) могут отличаться энергоемкостью разрушения: большим сопротивлением разрушению будет обладать металл с большей величиной работы распространения трещины. Задача повышения работы распространения трещины весьма сложная, поскольку, в отличие от работы зарождения, зависит, в основном, от исходного структурного состояния материала и в меньшей степени – от металлургического качества.

Материал и методы испытаний

Проведено исследование природы различного сопротивления разрушению сталей в зависимости от типа структуры (феррито-перлитная полосчатая; феррито-перлитная с участками бейнита; бейнитная, более однородная, мелкодисперсная с преимущественно низкоуглеродистым бейнитом и небольшой долей M/A-составляющей; мартенситная со структурой низкоуглеродистого речного мартенсита) [3, 4].

В качестве объекта исследования выступали образцы листового проката низколегированных сталей, химический состав и механические свойства которых представлены в табл. 1, 2.

Таблица 1 – Химический состав исследуемых сталей

Номер стали	Элементы, масс. %					
	C	Si	Mn	Cr	Микролегирование	Другие элементы
1	0,11	0,42	1,60	–	Nb–Ti–V	–
2	0,09	0,35	1,68	–	Nb–Ti–V	Ni
3	0,06	0,22	1,75	–	Nb–Ti	Cu–Ni–Mo
4	0,04	0,25	1,9	2,0	Nb–Ti	Ni–Mo

Таблица 2 – Механические свойства исследуемых сталей

Номер стали	σ_b , МПа	$\sigma_{пц}$, МПа	$\sigma_T(\sigma_{0,2})$, МПа	$\sigma_{0,2}/\sigma_b$	δ , %
1	614	470	531	0,86	22
2	637	385	552	0,87	24
3	712	517	619	0,87	18
4	1060	787	831	0,78	14,0

На рис. 1 показана микроструктура исследуемых сталей.

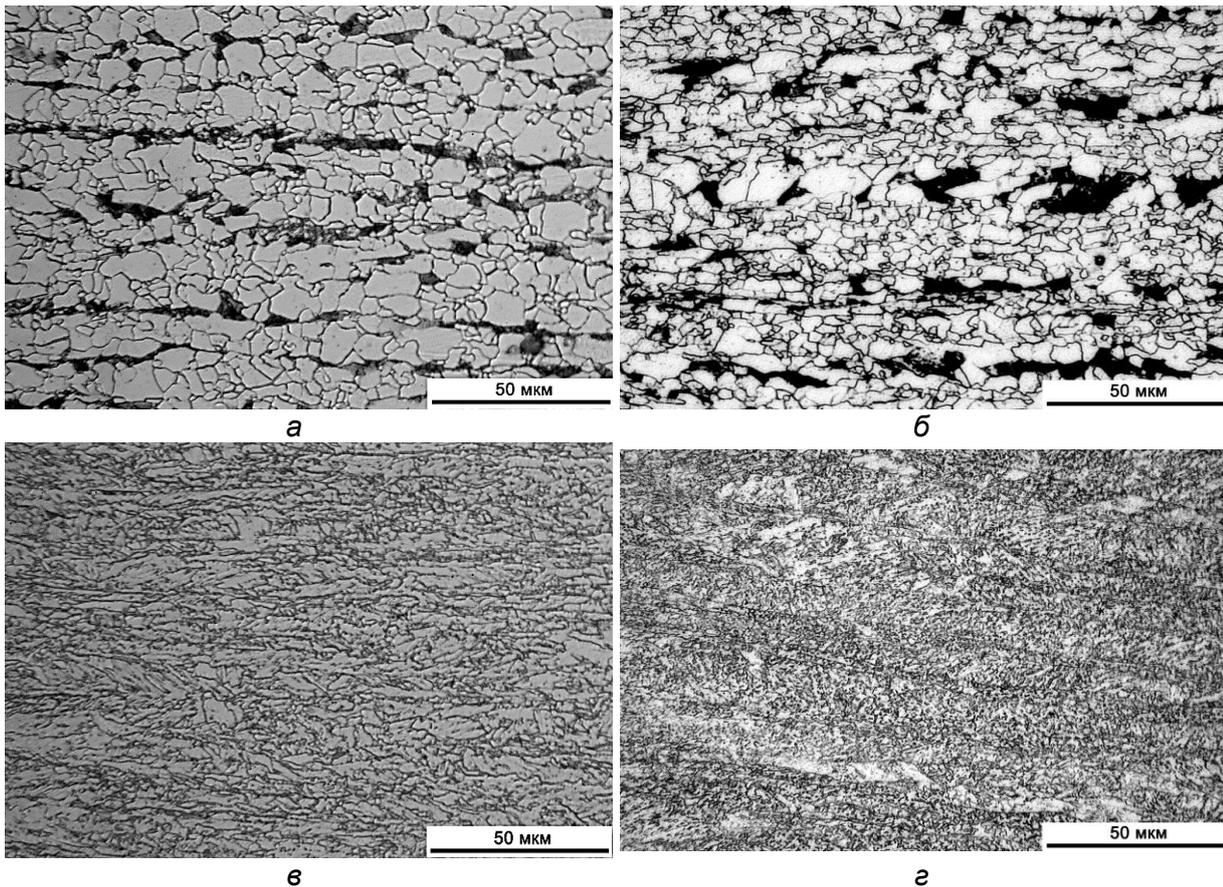


Рисунок 1 – Характерная микроструктура исследуемых сталей, х400
 а – феррито-перлитная; б – феррито-перлитная с участками бейнита;
 в – бейнитная; г – низкоуглеродистый реечный мартенсит

В работе также приведены экспериментальные данные для среднеуглеродистых и высоколегированных сталей.

Ударную вязкость определяли на поперечных образцах с острым надрезом (*KCV*) и образцах с острым надрезом с заранее нанесенной усталостной трещиной (*KCT*) в интервале температур от -20 до -100 °С. Испытания на ударный изгиб проводили с помощью маятникового копра ПСВ-30 по ГОСТ 9454 [3].

Параметры сопротивления зарождению, распространению трещины и трещиностойкости листового проката из разных сталей оценивали также по результатам испытаний при статическом изгибе образцов размерами $10 \times 10 \times 55$ мм с острым надрезом и заранее созданной усталостной трещиной. Сравнение температурной зависимости ударной вязкости на образцах *KCV* и *KCT* позволяет выделить долю работы зарождения и долю работы распространения трещины при ударе в общей удельной энергии разрушения в зависимости от температуры испытания образцов.

Результаты экспериментов и их обсуждение

На рис. 2 приведены результаты серийных испытаний ударных образцов конструкционных сталей разной прочности в разном структурном состоянии: 1 – феррит+перлит, с пределом прочности $\sigma_b = 614$ МПа; 2 – феррит+перлит с участками бейнита – $\sigma_b = 637$ МПа; 3 – бейнита – $\sigma_b = 712$ МПа; 4 – низкоуглеродистый реечный мартенсит – $\sigma_b = 1060$ МПа.

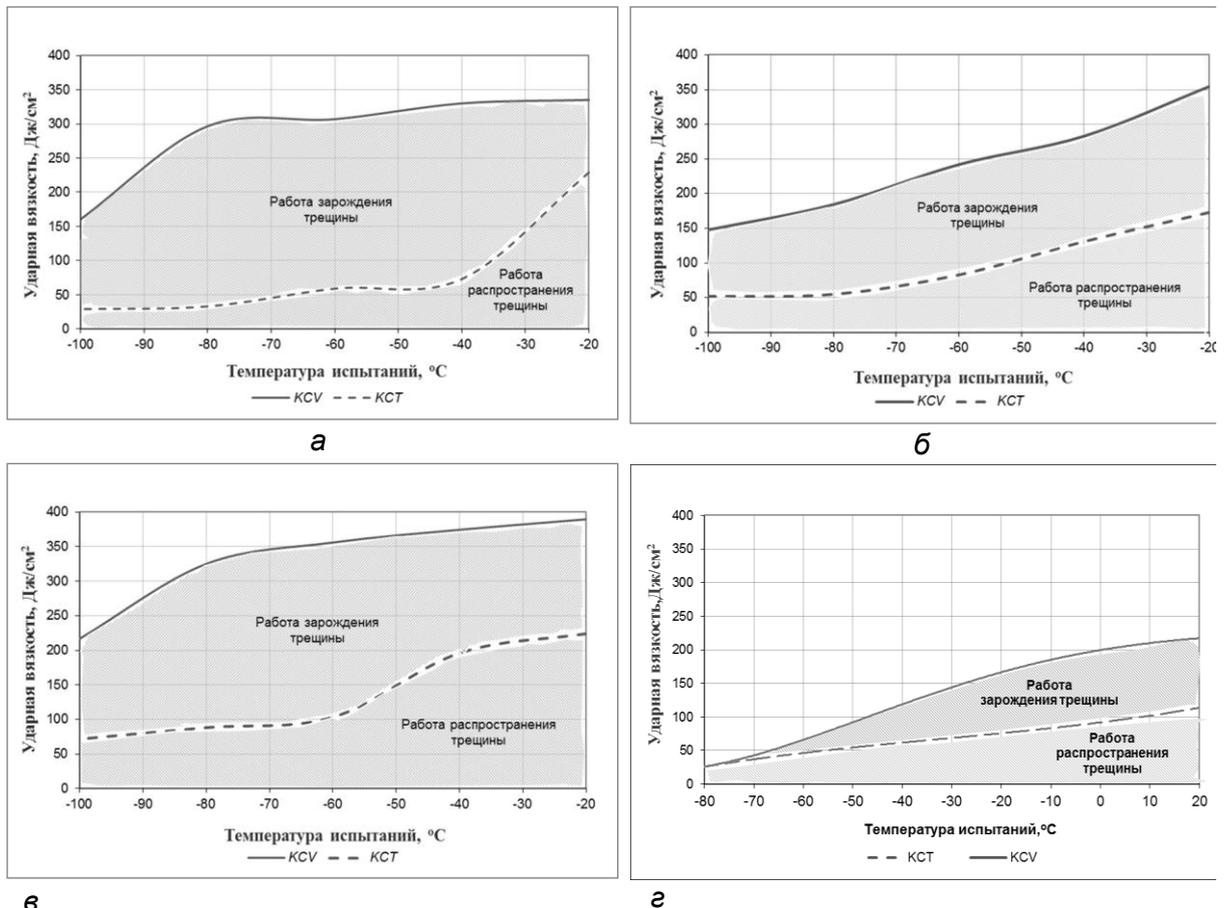


Рисунок 2 – Температурная зависимость ударной вязкости низкоуглеродистых сталей с разной структурой, определенная на образцах с острым надрезом (KCV) и образцах с заранее нанесенной усталостной трещиной (KCT):
 а – феррит+перлит; б – феррит+перлит+бейнит; в – бейнит; г – мартенсит

Результаты испытаний показали, что уровень энергоемкости образцов неодинаков. Самые высокие значения ударной вязкости во всем интервале температур наблюдаются у бейнитной стали, уровень прочности которой составляет 712 МПа (общая энергия разрушения составляет 200–380 Дж/см², см. рис. 2, в).

Основную долю в энергии разрушения составляет работа зарождения трещины, особенно это проявляется в феррито-перлитных сталях (стали 1, 2). Сталь 3 с бейнитной структурой, более прочная по сравнению со сталями 1 и 2, характеризуется наиболее высокими значениями работы распространения трещины, что наиболее выражено при понижении температуры испытаний: так, при температуре –80 °C величина работы распространения трещины для исследуемых сталей 3, 2, 1 составила, соответственно, 100, 50 и 30 Дж/см².

Сталь со структурой низкоуглеродистого мартенсита имеет более низкий уровень ударной вязкости по сравнению с ферритно-перлитными сталями. При этом с понижением температуры испытания величина ударной вязкости KCV при –20 °C составляет 75–85% от величины ударной вязкости при комнатной температуре. Сравнивая значения ударной вязкости образцов с надрезом и с трещиной, видно, что работа зарождения трещины при температурах испытания в интервале от +20 до –20 °C приблизительно равна работе распространения трещины. При более низких температурах работа распространения превышает работу зарождения трещины.

Результаты испытаний при статическом изгибе образцов с острым надрезом и заранее созданной усталостной трещиной из тех же сталей показали, что работа распространения трещины A_p для стали 1 (с феррито-перлитной структурой) составила 155 Дж/см²; для стали 2 (с феррито-перлитно-бейнитной структурой) – 72 Дж/см², для

стали 3 (с бейнитной структурой) – 228 Дж/см², для стали 4 (со структурой низкоуглеродистого мартенсита) – 173 Дж/см², соответственно.

Существенное отличие сталей со структурой низкоуглеродистого мартенсита от хорошо известных и значительно менее прочных низколегированных ферритно-перлитных и ферритно-бейнитных конструкционных сталей, высокие значения ударной вязкости которых связаны в основном с высокими значениями работы зарождения трещины, заключается в наблюдаемой примерно равной величине составляющих работы разрушения A_z и A_p как при ударных, так и при статических испытаниях. По величине работы распространения трещины, т.е. по трещиностойкости, стали со структурой низкоуглеродистого мартенсита, обладающие значительно более высокой прочностью (в 1,7 раза) сопоставимы, а иногда и превосходят низколегированные феррито-перлитные и феррито-бейнитные стали.

То же можно сказать о среднелегированных сталях мартенситного класса: работа, затраченная на образование трещины, и работа на ее распространение в материале, находящемся в вязком состоянии, примерно равны [10].

Наибольшим значением работы развития трещины обладают стали аустенитного класса: по данным [11] в сталях со структурой аустенита соотношение работы зарождения к работе развития трещины составляет 1:5.

Таким образом, наглядно показано, что структурное состояние оказывает существенное влияние на сопротивление зарождению и распространению трещины, поэтому, воздействуя на тип структуры и меняя (оптимизируя) соотношение структурных составляющих, можно повысить сопротивление хрупкому разрушению стали даже в жестких условиях ударного воздействия.

Сопротивление хрупкому разрушению закаленно-отпущенных сталей мартенситного класса с гетерогенным типом структуры. Другой очень важной, универсальной характеристикой, позволяющей оценить сопротивление хрупкому разрушению стали, является температура вязко-хрупкого перехода (критическая температура хрупкости) T_{50} или T_{80} , определяемая по количеству вязкой составляющей в изломе ударных образцов при различных температурах испытания. Структура стали, формирующаяся на основе выбранного химического состава (зависит от содержания углерода, системы легирования) и в процессе термической (термомеханической) обработки, определяет сопротивление хрупкому разрушению [6–9]. Оптимальная структура высокопрочной стали должна обеспечивать релаксацию локальных напряжений, возникающих в результате пластической деформации. Эти условия соблюдаются при формировании однородной мелкодисперсной структуры, способствующей повышению сопротивления стали хрупкому разрушению [10, 11]. Чем грубее и неоднороднее структура, тем в большей мере проявляется локальность внутренних напряжений и склонность к разрушению [12].

В процессе закалки стали в результате $\gamma \rightarrow \alpha$ -превращения наряду с мартенситом могут образовываться различные структурные составляющие: феррит, перлит, бейнит. Это, по-видимому, вызвано уменьшением скорости охлаждения при закалке или понижением мартенситной прокаливаемости (химический состав или химическая неоднородность). Структурная неоднородность не полностью закаленной стали сохраняется даже после высокого отпуска. Сопротивление разрушению таких структурных смесей определяется свойствами составляющих, а также их количеством и расположением. Особенно неблагоприятное воздействие на уровень вязких свойств оказывает выделение полигонального феррита по границам бывших аустенитных зерен, что связано с большой неоднородностью пластической деформации структурных составляющих стали: при средней степени деформации растяжением (15%) зерна феррита вытягивались на 18–20%, а колонии перлита – всего на 7%. В результате в феррите возникают высокие локальные напряжения, приводящие к хрупкому разрушению [13].

Установлено повышение склонности к хрупкому разрушению с увеличением степени гетерогенности микроструктуры легированных сталей с содержанием 0,15% углерода. Наличие грубых зерен феррита наряду с отпущенным мартенситом в структуре этих сталей повысило температуру вязко-хрупкого перехода на 80 °С.

Промежуточные (бейнитные) структуры охрупчивают закаленную на мартенсит сталь в меньшей степени по сравнению с ферритом. Критическая температура хрупкости отпущенной на равную прочность стали типа 30Х3М со структурой отпущенного мартенсита на 50 °С ниже, чем со структурой бейнита, и на 150 °С ниже, чем у этой же стали с ферритно-перлитной структурой [14].

Особенности структуры верхнего и нижнего бейнита также определяют сопротивление стали разрушению. В верхнем бейните карбидные частицы расположены между (по границам) ферритными пластинами. Такие условия для образования карбидных частиц возникают в результате возможности диффузии углерода при температурах образования верхнего бейнита. При снижении температуры образования и замедлении скорости диффузии углерода образуется более пересыщенная углеродом α -фаза с выделившимися частицами цементита внутри пластин бейнитного феррита – нижний бейнит [6, 15]. Последующие процессы коагуляции карбидов при отпуске не изменяют характер их распределения. Вследствие этого карбидная фаза более дисперсна и относительно равномерно распределена в нижнем бейните по сравнению с верхним бейнитом, что обуславливает меньшую склонность нижнего бейнита к хрупкому разрушению. Установлено, что с повышением температуры бейнитного превращения от 350 до 450 °С в стали с 0,25–0,45% углерода, легированной хромом и молибденом, температура вязко-хрупкого перехода T_{50} возрастает на 75 °С.

Структура верхнего бейнита резко повышает склонность стали к хрупкому разрушению. Так, критическая температура хрупкости (T_{50}) среднеуглеродистой стали типа 30ХМФ со структурой отпущенного верхнего бейнита лежит на 180 °С выше по сравнению со структурой отпущенного мартенсита, что объясняется неоднородным, ветвистым расположением больших по величине карбидов при однородном распределении мелких карбидов в отпущенном мартенсите.

По имеющимся данным, структура отпущенного мартенсита стали с более низким содержанием углерода (0,15%), легированной хромом, марганцем, молибденом и бором, имеет более низкую (на 30 °С) критическую температуру хрупкости, чем структура отпущенного бейнита. Это связывают с тем, что при мартенситном превращении бывшее аустенитное зерно фрагментируется с образованием пакетов реек со значительной взаимной разориентировкой. В то же время рейки бейнитного феррита простираются от границы до границы аустенитного зерна, что облегчает развитие разрушения и приводит к снижению работы распространения трещины A_p . Все это повышает склонность сталей с бейнитной структурой к хрупкому разрушению.

Вместе с тем имеющиеся данные относительно влияния нижнего бейнита на сопротивление разрушению стали с еще более низким содержанием углерода показывают, что для легированной стали с содержанием углерода 0,10–0,12%, закаленной от 1200 °С на мартенсит, нижний бейнит или смесь мартенсита и нижнего бейнита (отпущенной по разным режимам на $\sigma_T = 700$ –1200 МПа), наиболее низкой температурой вязко-хрупкого перехода T_{50} обладает двухфазная мартенситно-бейнитная структура, затем нижний бейнит (на 20 °С выше) и отпущенный мартенсит (на 80 °С выше) (рис. 3) [16].

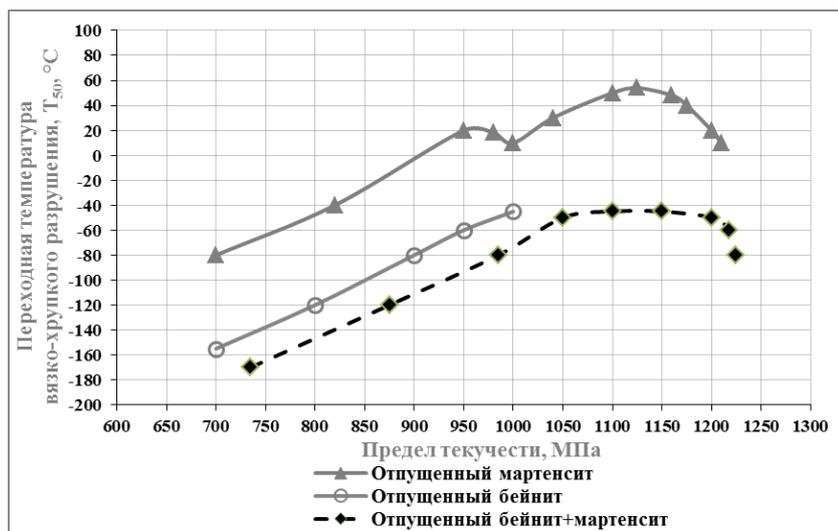


Рисунок 3 – Связь между пределом текучести и критической температурой хрупкости (T_{50} , °C) стали типа 12ХН2МФ в зависимости от структурного состояния

Таким образом, бейнитные и гетерогенные мартенситно-бейнитные структуры по-разному влияют на сопротивление высокопрочных конструкционных сталей хрупкому разрушению в зависимости от содержания углерода и легирующих элементов [17–20].

Окончательное формирование структуры закаленной стали происходит в процессе отпуска. Известно, что образующиеся при отпуске закаленных среднеуглеродистых сталей мелкодисперсные и равномерно распределенные карбонитридные частицы, особенно сферической формы, облегчают возможность обхода дислокациями препятствий, в результате чего повышается сопротивление стали хрупкому разрушению. При исследовании вязких свойств и сопротивления хрупкому разрушению среднеуглеродистых сталей (0,38–0,40% C), легированных хромом и молибденом, закаленных и высокоотпущенных (600–680 °C), была найдена оптимальная температура отпуска, при которой достигается наибольшее сопротивление хрупкому разрушению – 640 °C.

При этом имеются данные о противоположном влиянии высокого отпуска на сопротивление разрушению стали с меньшим содержанием углерода. Сталь 20ХН4ФА после закалки и низкого (200 °C) отпуска имеет температуру перехода в хрупкое состояние $T_{кр} = -80$ °C, после высокого (600 °C) отпуска $T_{кр} = -20$ °C, что связывается с большей однородностью структуры низкоотпущенного мартенсита. Отпуск при 600 °C, очевидно, совпадает с максимумом выделения специальных карбидов ванадия (дисперсионного твердения).

Исследовали также влияние содержания углерода на сопротивление разрушению в зависимости от температуры отпуска высоколегированной никелем, кобальтом и закаленной на мартенсит стали Н9К4 [18]. В табл. 3 приведены результаты определения ударной вязкости KCU , работы зарождения A_3 , работы распространения трещины A_p и критической температуры хрупкости T_{50} (при комнатной температуре) при различном содержании углерода – от 0,10 до 0,46% в высоколегированной стали, содержащей 9% никеля и 4% кобальта, отпущенной при двух температурах: 200 °C (низкий) и 480–600 °C (высокий, в зависимости от содержания углерода) на равную прочность (≈ 25 HRC).

Таблица 3 – Влияние содержания углерода и температуры отпуска на сопротивление разрушению стали Н9К4, закаленной на мартенсит

Содержание углерода	Температура отпуска, °С	HRC	A _з +20	A _р +20	KCU+20	T ₅₀ , °С
			Дж/см ²			
0,10	200	36	48	69	117	< -196 °С
	480	24	27	167	194	< -196 °С
0,19	200	43	49	34	83	-150
	500	25	34	127	161	-196
0,28	200	46	53	27	80	-110
	570	25	29	113	142	-130
0,36	200	51	45	18	63	-20
	580	26	35	54	89	-80
0,46	200	55	42	15	57	+100
	600	25	24	31	55	-30

Из приведенных данных видно, что повышение содержания углерода от 0,10 до 0,46% в закаленной на мартенсит и отпущенной при 200 °С стали приводит к монотонному повышению твердости от 36 до 55 HRC. При этом сопротивление хрупкому разрушению снижается – температура перехода в хрупкое состояние T₅₀ повышается на ≈250 °С. Одновременно более чем в 4 раза снижается работа развития трещины – с 69 до 15 Дж/см² при уменьшении величины ударной вязкости с 117 до 67 Дж/см². Поскольку с повышением содержания углерода работа зарождения трещины меняется незначительно – с 48 до 42 Дж/см², то при низком содержании углерода (0,10–0,19%) величины работы зарождения A_з и работы распространения трещины A_р сопоставимы. При содержании углерода ≥0,28% доля работы распространения трещины снижается, и при 0,46% доля A_р составляет только 1/4 часть величины ударной вязкости.

После закалки и высокого отпуска на одинаковую твердость (≈25 HRC) закономерность влияния содержания углерода на характеристики сопротивления хрупкому разрушению сохраняется, но абсолютные значения несколько выше. При повышении содержания углерода от 0,10 до 0,46% ударная вязкость уменьшается с 194 до 55 Дж/см², работа распространения трещины снижается с 167 до 31 Дж/см², температура вязко-хрупкого перехода повышается от -196 до -30 °С.

Как и для закалки с низким отпуском, работа зарождения трещины после высокого отпуска практически не зависит от содержания углерода в стали – разница не превышает 10 Дж/см². При этом работа зарождения трещины после высокого отпуска по абсолютной величине меньше, чем после отпуска при 200 °С: 24–35 и 42–53 Дж/см², соответственно, что, по-видимому, связано с уменьшением прочности стали в результате высокого отпуска.

С увеличением содержания углерода на каждую 0,1% вызывает повышение критической температуры хрупкости стали Н9К4 по-разному, в зависимости от температуры отпуска: после закалки и низкого отпуска – в среднем на 90 °С, после закалки и высокого отпуска – на 60 °С.

Таким образом, сопротивление хрупкому разрушению закаленной легированной конструкционной стали зависит от температуры отпуска, которую следует подбирать в зависимости от состава стали. Для низкоуглеродистой и среднеуглеродистой легированной стали влияние температуры отпуска на сопротивление хрупкому разрушению существенно отличается, что связано с особенностями структурного

состояния отпущенного низкоуглеродистого речного и высокоуглеродистого мартенсита.

Из анализа полученных данных следует, что основными факторами, которые влияют на структурное состояние, повышая сопротивление хрупкому разрушению среднеуглеродистых сталей мартенситного класса, работающих в условиях упругопластической деформации, являются химический состав и высокое металлургическое качество. Оптимальное соотношение углерода и легирующих элементов, благодаря использованию рациональных схем обработки давлением и температурно-скоростных режимов термической обработки (закалки и отпуска), формирует заданное структурное состояние (тип и соотношение структурных составляющих, размер зерна, степень однородности). Минимальное содержание вредных примесей в металле, в том числе серы, фосфора, сурьмы, мышьяка и газов (кислорода, водорода, азота) и неметаллических включений (оксидов, сульфидов, оксисульфидов и т.д.) снижает общую дефектность материала (трещины, трещиноподобные дефекты и др. концентраторы напряжений).

Оценка сопротивления закаленной стали разрушению в зависимости от количественного соотношения структур мартенсита, бейнита и феррита. Известны случаи хрупкого разрушения изделий из среднеуглеродистой стали типа 40ХМА в термоулучшенном состоянии ($\sigma_b = 1000$ МПа) при напряжениях ниже предела текучести. Снижение сопротивления разрушению, приводящее к преждевременному хрупкому разрушению, связано с наличием в структуре металла участков верхнего бейнита (неполная прокаливаемость на мартенсит). Критическая температура хрупкости T_{50} в зависимости от режима закалки изменялась от -50 °С для верхнего бейнита до -86 °С для нижнего бейнита, и до -106 °С для мартенсита (закалка в воду). В связи с этим, в работе [9] был разработан режим, позволяющий получать структуру отпущенного мартенсита с минимальным содержанием бейнита, однако не были выявлены количественные закономерности влияния немартенситных структур на сопротивление разрушению. Поэтому была проведена оценка влияния доли немартенситных продуктов превращения, полученных в закаленной стали при непрерывном и изотермическом охлаждении, на сопротивление стали разрушению. Для исследования были выбраны конструкционные стали с низким и средним содержанием углерода марок 18ХНМФА и 42ХМФА.

Количественное соотношение мартенситных и немартенситных типов структуры определяли в заготовках образцов сечением 11×11 мм при непрерывном охлаждении от температуры закалки (900 °С для стали 18ХНМФА и 860 °С для стали 42ХМФА) с регламентированными скоростями, выбранными исходя из их термокинетических диаграмм превращения аустенита. В результате были получены соотношения структур от 100% мартенсита до 100% бейнита, которые затем подвергали отпуску для достижения равной прочности или твердости $300 HV$. Количественное соотношение микроструктур было определено с помощью структурных диаграмм и уточнено с помощью метода электронной микроскопии.

Структура закаленной стали 18ХНМФА, полученная при охлаждении со скоростью 150 °С/с, характеризуется наличием игольчатого мартенсита с небольшой угловой разориентировкой. С уменьшением скорости охлаждения до $45-35$ °С/с в структуре, наряду с мартенситом, появляются участки нижнего бейнита (температурный интервал образования равен $500-400$ °С), для которого характерно выделение карбидов внутри бейнитных игл. Дальнейшее снижение скорости охлаждения до $3,5$ °С/с приводит к образованию бейнитной структуры, в которой появляются участки верхнего бейнита, температурный интервал образования которого составляет $575-500$ °С. Т.е. структура состоит из смеси верхнего и нижнего бейнита.

Сталь 42ХМФА, закаленная со скоростью охлаждения 45 °С/с, имеет структуру, представляющую собой мартенсит с более короткими иглами и более значительной разориентировкой между ними по сравнению с мартенситом стали 18ХНМФА. При уменьшении скорости охлаждения до $5-3$ °С/с в структуре увеличивается число участков нижнего бейнита (температурный интервал образования нижнего бейнита

375–310 °С), и при скорости охлаждения до 3 °С/с структура стали состоит полностью из нижнего бейнита. На рис. 4 показана структура сталей 18ХНМФА и 42ХМФА, полученная в результате закалки с разной скоростью охлаждения.

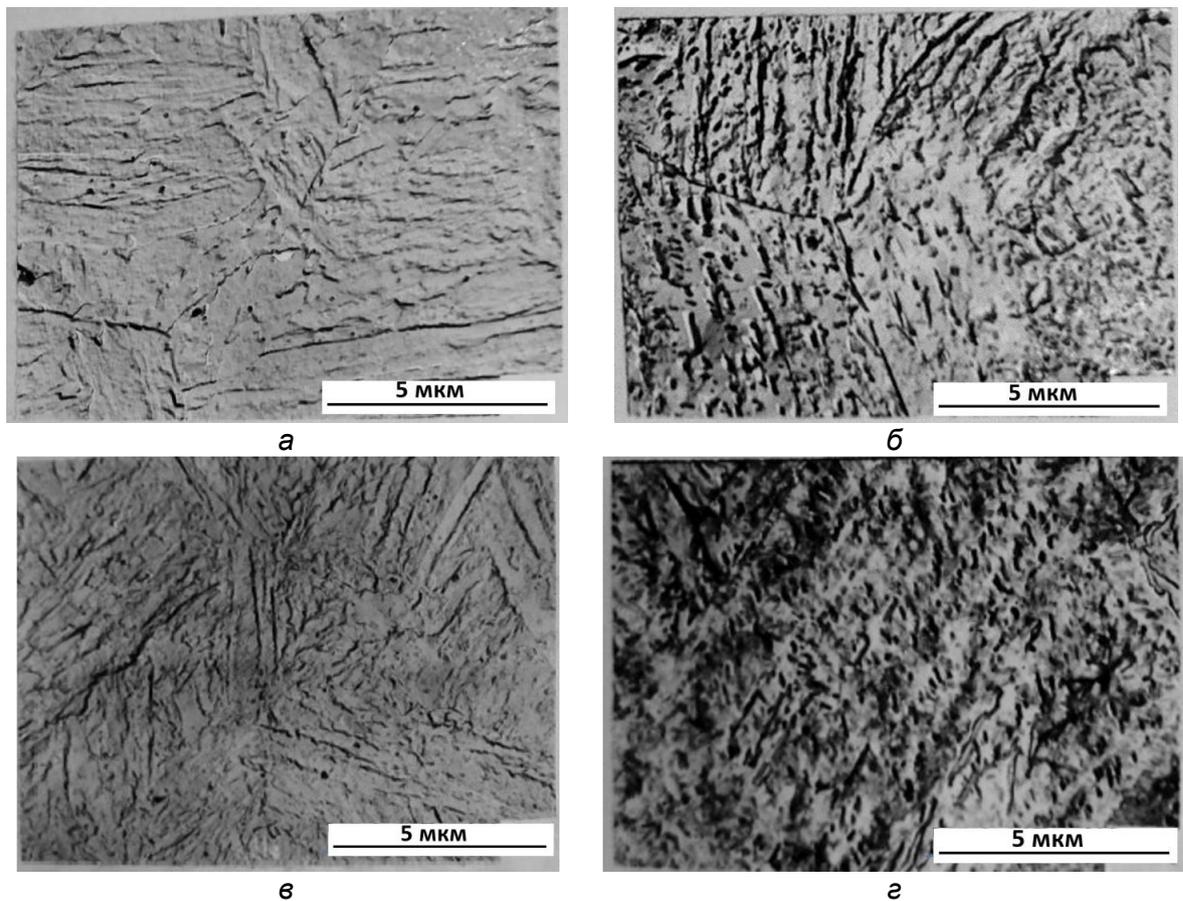


Рисунок 4 – Структура сталей 18ХНМФА (а, б) и 42ХМФА (в, г) в зависимости от скорости охлаждения при закалке, х7700
 а – 150 °С/с (100% М); б – 35 °С/с (50% М + 50% Б);
 в – 45 °С/с (100% М); г – 3 °С/с (100% Б)

Структура отпущенного мартенсита низкоуглеродистой стали характеризуется однородным распределением мелких карбидов по границам игл и внутри них, в нижнем бейните наблюдается некоторое укрупнение карбидной фазы. В отличие от нижнего, в верхнем бейните после высокого отпуска имеются крупные неоднородно распределенные участки карбидной фазы [18–20].

В стали с большим содержанием углерода (0,42%) при высоком отпуске происходит выделение карбидов в мартенситной матрице и укрупнение карбидной фазы в нижнем бейните.

При оценке стандартных механических свойств сталей после отпуска на одинаковую твердость влияния структуры на эти свойства выявлено не было.

Наиболее структурно-чувствительными являются характеристики сопротивления разрушению стали. В табл. 4 и рис. 5, а показано, что увеличение доли нижнего бейнита до 50% в закаленной низкоуглеродистой стали вызывает некоторое снижение критической температуры вязко-хрупкого перехода (T_{50}), причем интенсивность снижения составляет 0,6 °С на 1% бейнита.

Таблица 4 – Влияние скорости охлаждения на структуру сталей 18ХНМФА и 42ХМФА и их характеристики сопротивления разрушению

Марка стали	Охлаждающая среда	Скорость охлаждения, °C/с	Структура после закалки	T_{50} , °C	Работа развития трещины A_p +20 °C, Дж/см ²
18ХНМФА	Вода холодная	150	100% М	-90	180
	Масло веретенное (20°)	45	75% М +25% Б	-110	190
	Масло машинное (80°)	35	50% М +50% Б	-120	170
	Воздух спокойный	3,0	100% Б	+35	30
42ХМФА	Масло веретенное (20°)	45	100% М	-75	60
	Обдув воздухом	5,0	10% М +90% Б	-65	70
	Воздух спокойный	3,0	100% Б	-40	80
	Стакан керамический	1,2	95% Б + 5% ФП	+60	55

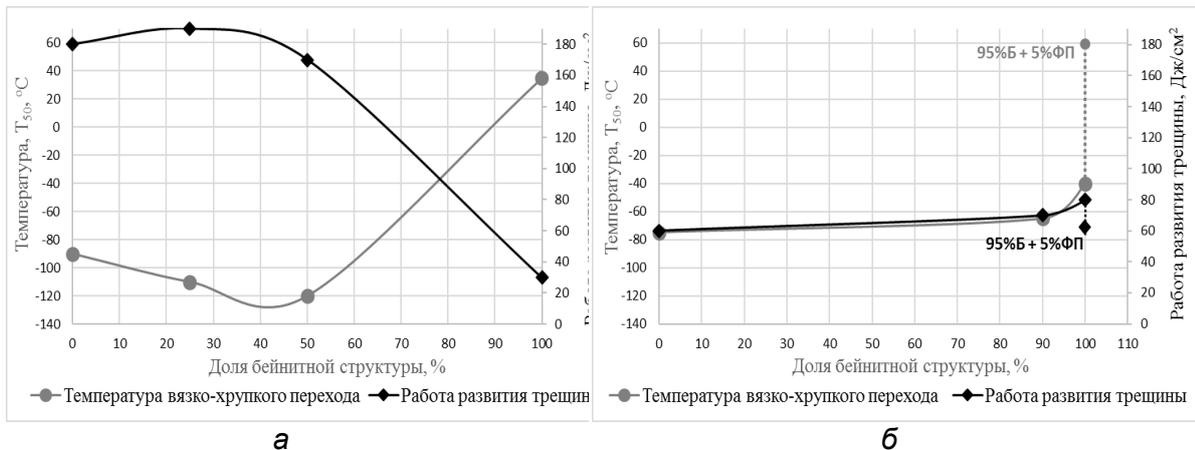


Рисунок 5 – Влияние доли немартенситной составляющей на критическую температуру хрупкости T_{50} и работу развития трещины A_p в закаленной на мартенсит низкоуглеродистой 18ХНМФА (а) и среднеуглеродистой 42ХМФА (б) сталях

Дальнейшее увеличение доли бейнита в структуре (в основном, верхнего) до 100% приводит к снижению сопротивления хрупкому разрушению, интенсивность его влияния на T_{50} возрастает и составляет $\approx 3,0$ °C на 1% бейнита. Положительное влияние структуры нижнего бейнита на T_{50} связано с тем, что в низкоуглеродистой стали при закалке бывшее аустенитное зерно фрагментируется с образованием пакетов реек. Образовавшиеся границы раздела реек и пакетов требуют увеличения затрат энергии для распространения разрушения. Исследование показало, что для мартенситно-бейнитной структуры размер пакетов составляет 28 мкм и реек – 2 мкм, для мартенситной структуры – 47 и 4 мкм, соответственно, для бейнитной – 60 и 9 мкм, т.е. наибольшие. Изменение работы развития трещины A_p в зависимости от содержания немартенситных структур в низкоуглеродистой стали полностью аналогично изменению критической температуры хрупкости T_{50} (см. рис. 5, а).

Влияние нижнего бейнита на сопротивление хрупкому разрушению для среднеуглеродистой стали с 0,42% С такое же, как и для низкоуглеродистой стали – наличие до 80% нижнего бейнита в структуре стали практически не ухудшает сопротивления хрупкому разрушению и лишь при полностью бейнитной структуре T_{50} заметно повышается. Следует отметить, что интенсивность повышения T_{50} при больших содержаниях бейнита для низко- и среднеуглеродистых сталей примерно одинакова. При этом появление в бейнитной структуре первых порций (5%) ферритно-перлитной структуры вызывает дальнейшее повышение T_{50} , интенсивность которого составляет 20 °С на 1% ФП (см. рис. 5, б).

Работа развития трещины A_p , в отличие от T_{50} , для низко- и среднеуглеродистой стали изменяется по-разному, в зависимости от доли немартенситных (бейнитных) структур. Нижний бейнит (до 50%) в стали 18ХНМФА практически не вызывает снижения работы развития трещины A_p (табл. 4, см. рис. 5). Только появление в структуре верхнего бейнита и увеличение его содержания до 100% приводит к резкому снижению A_p с 170–190 до 30 Дж/см².

В среднеуглеродистой стали 42ХМФА, структура которой состоит из мелкодисперсного нижнего бейнита, работа развития трещины A_p возрастает с увеличением его содержания. Появление в структуре первых порций ферритно-перлитной составляющей провоцирует снижение A_p .

Таким образом, структура нижнего бейнита (при объемной доле до 50%), имеющая однородное распределение мелкодисперсной карбидной фазы в теле зерна, способствует повышению сопротивления хрупкому разрушению низкоуглеродистой и среднеуглеродистой высокопрочной стали. Структура верхнего бейнита с грубыми карбидными включениями и ферритно-перлитная структура (при ее появлении в мартенситной матрице) резко снижают сопротивление хрупкому разрушению. Сопротивление распространению трещины при наличии в структуре закаленной стали нижнего бейнита не ухудшается, верхний бейнит и даже небольшие участки ферритно-перлитной структуры снижают работу развития трещины до 3 Дж/см² на 1% немартенситной составляющей.

Заключение. Структурное состояние стали оказывает существенное влияние на ее сопротивление разрушению: воздействуя на тип структуры и меняя соотношение структурных составляющих, можно повысить сопротивление хрупкому разрушению стали даже в жестких условиях ударного воздействия. Высокие значения ударной вязкости хорошо известных менее прочных низколегированных ферритно-перлитных и ферритно-бейнитных конструкционных сталей обусловлены высокими значениями работы зарождения трещины.

Более прочные стали со структурой низкоуглеродистого реечного мартенсита имеют существенно меньшую ударную вязкость, но по величине работы распространения трещины эти стали сопоставимы с менее прочными низколегированными ферритно-перлитными и ферритно-бейнитными сталями. То же можно сказать о среднелегированных сталях мартенситного класса: работа, затраченная на образование трещины и работа на ее распространение в материале, находящемся в вязком состоянии, примерно одинаковы.

Бейнитные и гетерогенные мартенситно-бейнитные структуры по-разному влияют на сопротивление высокопрочных конструкционных сталей хрупкому разрушению в зависимости от содержания углерода и легирующих элементов. Сопротивление разрушению таких структурных смесей определяется свойствами составляющих, а также их соотношением, степенью дисперсности и расположением. Установлено, что чем больше степень гетерогенности и грубее микроструктура, тем больше склонность низкоуглеродистых легированных сталей к хрупкому разрушению.

Исследование влияния количества немартенситных продуктов превращения, полученных в закаленных на мартенсит конструкционных сталях и на сопротивление разрушению показало, что структура нижнего бейнита, имеющая однородное распределение мелкодисперсной карбидной фазы при ее объемной доле до 50%, способствует повышению сопротивления хрупкому разрушению как низкоуглеродистой, так и среднеуглеродистой высокопрочной стали. Структура

верхнего бейнита, имеющая грубые карбидные включения, и ферритно-перлитная структура при ее появлении в мартенситной матрице резко снижают сопротивление хрупкому разрушению. Особенно неблагоприятное влияние на уровень вязких свойств оказывает выделение полигонального феррита по границам бывших аустенитных зерен.

Показано, что изменение работы распространения трещины A_p в зависимости от содержания немартенситных структур в низкоуглеродистой стали полностью аналогично изменению критической температуры хрупкости T_{50} .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Зикеев В.Н., Морозов Ю.Д., Шаров Б.П., Матросов М.Ю. Перспективы производства особохладостойкой экономнолегированной никелем ферритной стали для хранилищ и резервуаров транспортировки сжиженного природного газа // *Металлург*. 2020. № 2. С. 34–37.
2. Мишин В.М., Филиппов Г.А. Физика замедленного разрушения стали. Монография. Минеральные Воды : Полиграфпром, 2013. 455 с.
3. Мишетьян А.Р., Шабалов И.П., Чевская О.Н., Филиппов Г.А. Влияние структурного состояния и температуры на сопротивление зарождению и распространению трещины трубных сталей различной категории прочности // *Металлург*. 2017. № 12. С. 43–50.
4. Шабалов И.П., Филиппов В.Г., Баева Л.А., Чевская О.Н. Структурное состояние и хладостойкость сверхнизкоуглеродистых мартенситных сталей после контролируемой прокатки и отпуска // *Сталь*. 2017. № 11. С. 44–48.
5. Филиппов Г.А., Ливанова О.В., Соловьев Д.М., Шабалов И.П. Сравнительный анализ влияния способа формовки на комплекс механических свойств и сопротивление разрушению металла электросварных труб большого диаметра // *Проблемы черной металлургии и материаловедения*. 2017. № 3. С. 56–65.
6. Матросов М.Ю., Лясоцкий И.В., Кичкина А.А., Дьяконов Д.Л., Ефимов А.А. Особенности и классификация структур низкоуглеродистых низколегированных высокопрочных трубных сталей // *Сталь*. 2012. № 1. С. 65–74.
7. Шабалов И.П., Мишетьян А. Р., Филиппов Г.А. Хладостойкость и склонность к деформационному старению сталей для газопроводных труб в зависимости от структурного состояния. Монография «Перспективные материалы и технологии». Т. 1. Витебск : Беларусь. 2017. С. 430–452.
8. Матросов М.Ю., Сахаров М.С., Сычев О.Н., Мишнев П.А. и др. Сталь для труб класса прочности K60 с микроструктурой феррита, мартенсита и М/А-составляющей для участков магистральных трубопроводов, пересекающих зоны активных тектонических разломов // *Металлург*. 2021. № 1. С. 43–54.
9. Зикеев В.Н., Гусейнов Р.К., Гуляев А.П. Влияние углерода на механические свойства никель-кобальтовой стали // *Специальные стали и сплавы*. 1975. № 4. С. 24–29.
10. *Металловедение и термическая обработка стали*. Справ. / Под ред. М.Л.Бернштейна, А.Г.Рахштадта. 4-е изд. М. : Металлургия, 1991–1995.
11. Гуляев А.П. Чистая сталь. М. : Металлургия, 1975. 184 с.
12. Саррак В.И., Шубин Б.Н., Этин Р.И. Неоднородное распределение внутренних напряжений и склонность стали к хрупкому разрушению // *ФММ*. 1970. Т. 29, вып. 1. С. 143–150.
13. Сахин С.И. О роли промежуточных структур при термической обработке среднелегированной конструкционной стали. В сб. «Металловедение». Л. : Судпромгиз, 1959. № 3. С. 88–105.
14. Pickering F.V. Some aspects of the relationships between the mechanical properties of steels and their microstructures // *TISCO*. 1980. Vol. 27, No. 1–4. P. 105–132.
15. Morton M.E. Property-structure relations in quenched and tempered 2% Mn steel – strength metals and alloys // *Proc. 6th Int. Conf. Melburn*. 16–20 Aug. 1982. Vol. 1. P. 153–159.

16. Гуляев А.П., Голованенко Ю.С., Зикеев В.Н. Влияние количества немартенситных продуктов превращения на сопротивление разрушению улучшаемой конструкционной стали // МиТОМ. 1987. № 7. С. 60–67.
17. Bain E. *Alloying Elements in Steel*. Pergamon Press, 1961. 2nd ed. 260 p.
18. Матросов М.Ю., Кичкина А.А., Головин С.В., Эфрон Л.И. и др. Управление структурой и свойствами трубной стали, легированной хромом, в процессе охлаждения после термомеханической прокатки // *Металлург*. 2019. № 1. С. 36–44.
19. Ohmori J., Ohtani H., Kunetake T. Duplex martensite-beinite structure // *Metal Science*. 1974. Vol. 8, No. 11. P. 357–366.
20. Мартынов П.Г., Матросов М.Ю., Митрофанов А.В., Барабаш К.Ю. и др. Исследование влияния режимов термической обработки на микроструктуру и механические свойства высокопрочного листового проката (400–450 НВ) из низколегированной стали // *Проблемы черной металлургии и материаловедения*. 2017. № 4. С. 46–52.

Глава 40 ИОННО-ЛУЧЕВОЙ СИНТЕЗ НАНОКРИСТАЛЛОВ В КРЕМНИИ И ДИОКСИДЕ КРЕМНИЯ ДЛЯ ОПТО- И НАНОЭЛЕКТРОНИКИ

Пархоменко И.Н.¹, Власукова Л.А.¹, Комаров Ф.Ф.^{2,3}

¹Белорусский государственный университет, г. Минск, Республика Беларусь, vlasukova@bsu.by

²Институт прикладных физических проблем им. А.Н.Севченко БГУ г. Минск, Республика Беларусь, komarovf@bsu.by

³Научно-исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва, Россия

Введение

Интерес к созданию и изучению свойств нанокристаллов соединений $A^{III}B^V$ и $A^{II}B^{VI}$, объединенных единой кремниевой платформой, вызван необходимостью создания гибридных интегральных схем, объединяющих элементы с различными функциональными свойствами. Кремний - основной полупроводниковый материал для производства интегральных микросхем. Кремниевые чипы с ультравысоким уровнем интеграции образуют основу современной микроэлектроники и обеспечивают экспоненциальный рост производительности вычислительной техники. Для дальнейшего повышения быстродействия интегральных схем наиболее многообещающим решением является оптическая передача данных внутри кремниевого чипа. Фундаментальной проблемой, однако, является то, что кремний – непрямозонный полупроводник и вследствие этого имеет низкую квантовую эффективность межзонной излучательной рекомбинации. В последние годы специалисты в области микро- и оптоэлектроники усиленно работают над разработкой высокоэффективных излучателей в ближней- (от ~ 0,8 до ~ 2 мкм) и средней-ИК (от ~ 2 до ~ 25 мкм) области, а также видимой области (от ~ 0,3 до ~ 0,8 мкм), волноводов, модуляторов и приемников излучения на кремнии, создание которых позволило бы объединить электронные и оптические приборы в единой интегральной схеме. Усилия направлены на модификацию люминесцент-ных свойств кремния, а также на создание альтернативного свето-излучающего материала, производство которого вписывалось бы в существующий технологический процесс кремниевой микроэлектроники. Оптические свойства кремния можно улучшить за счет формирования оптически активных центров в матрицах кремния или диоксида кремния. С этой точки зрения субмикронные слои Si или SiO_2 с квантовыми точками прямозонных полупроводниковых соединений $A^{III}B^V$ и $A^{II}B^{VI}$ имеют хорошие перспективы в качестве материалов для создания оптоэлектронных приборов новых поколений, таких как лазеры, ИК-фотодетекторы и эмиттеры. Основным методом получения полупроводниковых структур с квантовыми точками является молекулярно-лучевая эпитаксия. Однако огромная стоимость данного метода и несовместимость с планарной кремниевой технологией заставляет искать другие подходы к созданию композитов типа «Si + $A^{III}B^V$ нанокристаллы (НК)» и « SiO_2 + $A^{II}B^{VI}$ НК». Альтернативой молекулярно-лучевой эпитаксии для создания слоев на основе кремния с квантовыми точками прямозонных полупроводников является метод ионной имплантации, который используется в кремниевой технологии для модификации электронных параметров кремния. Для ионно-лучевого синтеза нанокристаллов сначала в приповерхностной области матрицы создается пересыщенный раствор одной или нескольких примесей посредством высокодозной имплантации. Последующий отжиг приводит к преципитации примесей в виде нанокластеров. Изменяя режимы имплантации или отжига, можно в определенной степени управлять размерами и структурным качеством преципитатов. К настоящему времени опубликован целый ряд работ, в том числе нашей научной группой из НИИПФП им. А. Н. Севченко и БГУ, посвященных ионно-лучевому синтезу наноструктур прямозонных полупроводниковых соединений в матрицах на основе кремния [1 - 17]. Для слоев на основе кремния с нанокристаллами $A^{III}B^V$ характерно наличие в спектре ФЛ широкой полосы в области длин волн 1,2 – 1,6 мкм [3, 8, 10], что соответствует окнам прозрачности оптоволокна (1,3 и 1,5 мкм) и

открывает перспективы применения таких нанокompозитов для оптоэлектронных приборов ближнего ИК-диапазона.

Второе возможное применение таких нанокompозитов связано с высокими электрическими характеристиками полупроводников $A^{III}B^V$. Если удастся на основе метода ионной имплантации разработать технические приемы «встраивания» наноструктур $A^{III}B^V$ в качестве материала канала транзистора в кремний, это позволит использовать их преимущество высокой подвижности электронов и дырок в сравнении с кремнием. Уже продемонстрирована возможность локального упорядоченного формирования нанокристаллов InAs в кремниевых нанопроволоках или массивных подложках методом маскированной ионной имплантации и лампового отжига [11, 15]. Сообщается также о гибридных $A^{III}B^V$ /КНИ (кремний-на-изоляторе) структурах, полученных методом ионно-лучевого синтеза, которые могут стать платформой для будущих наноэлектронных технологий [12, 16, 17].

Нанокристаллы широкозонных полупроводников $A^{II}B^{VI}$ (CdSe, CdS, ZnSe, CdTe, ZnO) характеризуются люминесценцией в видимой области спектра, интенсивность которой в большинстве случаев превышает таковую для объемных материалов. Также показано, что наноструктуры ZnSe и ZnO проявляют люминесценцию в красной области за счет глубоких уровней внутри запрещенной зоны, обусловленных высокой плотностью дефектов [19, 22]. Для создания массивов нанокластеров широкозонных полупроводников $A^{II}B^{VI}$ в слоях диоксида кремния, выращенных на кремнии, успешно используется метод ионной имплантации с последующим отжигом [1, 2, 14, 19-22].

Методы эксперимента

Для создания структуры с нанокристаллами $A^{III}B^V$, излучающей в ИК области использовались пластины кремния (100) n-типа (КЭФ 4,5) и (111) p-типа (КДБ 10). Вырезанные из пластин образцы размером $1 \times 1 \text{ см}^2$ или $2 \times 2 \text{ см}^2$ последовательно имплантировались ионами In+As, In+Sb, Ga+Sb с энергиями в диапазоне (170–350) кэВ и дозами $(2,8-5,0) \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$ в Институте физики твердого тела Йенского университета им. Ф. Шиллера. Для подавления аморфизации кремния в процессе высокодозной имплантации тяжелыми ионами температура имплантации составляла 500 °С. Режимы имплантации выбирались на основе результатов моделирования с помощью программы SRIM (The Stopping and Range of Ions in Matter) с таким расчетом, чтобы максимумы концентраций внедренных примесей третьей и пятой групп Периодической системы в имплантированном слое находились примерно на одной глубине. После имплантации часть образцов отжигалась в аргоне при температурах (900 – 1050 °С) в течение 30-60 мин в печи сопротивления или в течение 3 мин в установке быстрого термического отжига (БТО).

Для создания структуры с нанокристаллами $A^{II}B^{VI}$ (ZnSe, ZnO), излучающей в видимой области спектра, пластины кремния с выращенным термическим окислением слоем SiO_2 (600 нм) имплантировались последовательно ионами Zn+Se, Zn или Zn+O с энергиями в диапазоне (50–170) кэВ и дозами $(2,5-10) \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$. Имплантация осуществлялась как при комнатной (25 °С), так и при повышенной температуре (550 °С). После имплантации часть образцов, имплантированных Zn+Se, отжигались в установке БТО в аргонной среде (1000 °С, 3 мин), тогда как образцы, имплантированные Zn или Zn+O, отжигались в печи на воздухе при температурах 700 и 750 °С в течение 60 и 120 мин.

Распределение внедренных примесей контролировались методом резерфордского обратного рассеяния (РОР) ионов гелия. Структурно-фазовые превращения изучались с помощью метода просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на микроскопе Hitachi H-800 с ускоряющим напряжением 200 кэВ в

геометрии планарного и поперечного сечения, электронной дифракцией (ЭД), а также спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС) с помощью микрорамановского спектрометра «Nanofinder HighEnd (LOTIS TII)». Спектры фотолюминесценции (ФЛ) в ИК области образцов с нанокристаллами $A^{III}B^V$ возбуждались аргоновым лазером ($\lambda = 514,5$ нм) и регистрировались при температуре 4,2 К. Спектры ФЛ в видимой области образцов с нанокристаллами $A^{II}B^{VI}$ возбуждались He-Cd лазером ($\lambda = 325$ нм) при комнатной температуре.

Результаты экспериментов и их обсуждение

Синтез нанокристаллов $A^{III}B^V$ в матрице кремния

В данном разделе представлены результаты формирования в матрице кремния НК ряда соединений $A^{III}B^V$, а именно InAs, InSb, GaSb. Это прямозонные узкозонные полупроводники. В сравнении с шириной запрещенной зоны кремния ($E_g(\text{Si}) = 1,12$ эВ) ширина их запрещенной зоны меньше ($E_g(\text{InAs}) = 0,35$ эВ, $E_g(\text{InSb}) = 0,17$ эВ, $E_g(\text{GaSb}) = 0,726$ эВ), что должно способствовать активной рекомбинации носителей заряда в таких нанокристаллах. Данные кристаллы преимущественно кристаллизуются в кубической решетке типа сфалерита.

Отметим характерные особенности при ионно-лучевом синтезе НК $A^{III}B^V$ в кристаллической матрице кремния. Сравнительный анализ каналированного и случайного спектров РОР показал, что значительное количество имплантированной примеси после имплантации и последующего отжига находится в узлах кристаллической кремниевой решетки (до 50 %). Выбором оптимального режима термообработки, удастся синтезировать кристаллические кластеры $A^{III}B^V$, встроенные в матрицу Si, что подтверждается данными КРС, а также регистрацией на снимках ПЭМ муарового контраста на преципитатах, вызванного наложением двух кристаллических решеток с близкими параметрами: нанокристаллов ($a_{\text{НК InAs}} \sim 0,6 - 0,65$ нм) и кремния Si ($a_{\text{Si}} \sim 0,357$ нм) (рис. 1). В случае образцов, имплантированных ионами Ga+Sb, методом КРС удалось зарегистрировать формирование не только НК GaSb, но и НК Sb. Образование кристаллической сурьмы, вероятно, связано с ее миграцией к поверхности и образованию преципитатов сурьмы в процессе отжига. Также образование фазы кристаллической сурьмы было зарегистрировано для образца, имплантированного ионами In+Sb после БТО (1100 °С, 3 мин). При более длительном отжиге в течение 30-60 мин на спектрах КРС сигнал от Sb не регистрировался. Отметим также, что в случае образцов, имплантированных In+As и In+Sb, методом РОР зарегистрировано присутствие In на поверхности, также вызванное диффузией примеси в процессе термообработок.

Методом КРС показано, что из-за рассогласования параметров решеток НК/Si формирование нанокристаллов приводит к появлению механических напряжений растяжения в кремниевой матрице от -480 до -980 МПа, уровень которых можно снизить с помощью постимплантационной термообработки (остаточные напряжения составляют от -100 до -300 МПа). Кроме ожидаемого синтеза нанокристаллов в процессе постимплантационного отжига происходит формирование дефектных слоев в имплантированном слое кремния (рис.2). В приповерхностной области часто наблюдается дефектный слой с микродвойниками, обусловленной диффузией и накоплением атомов примеси у поверхности. Под слоем с НК иногда наблюдается слой дислокационных петель (рис.2).

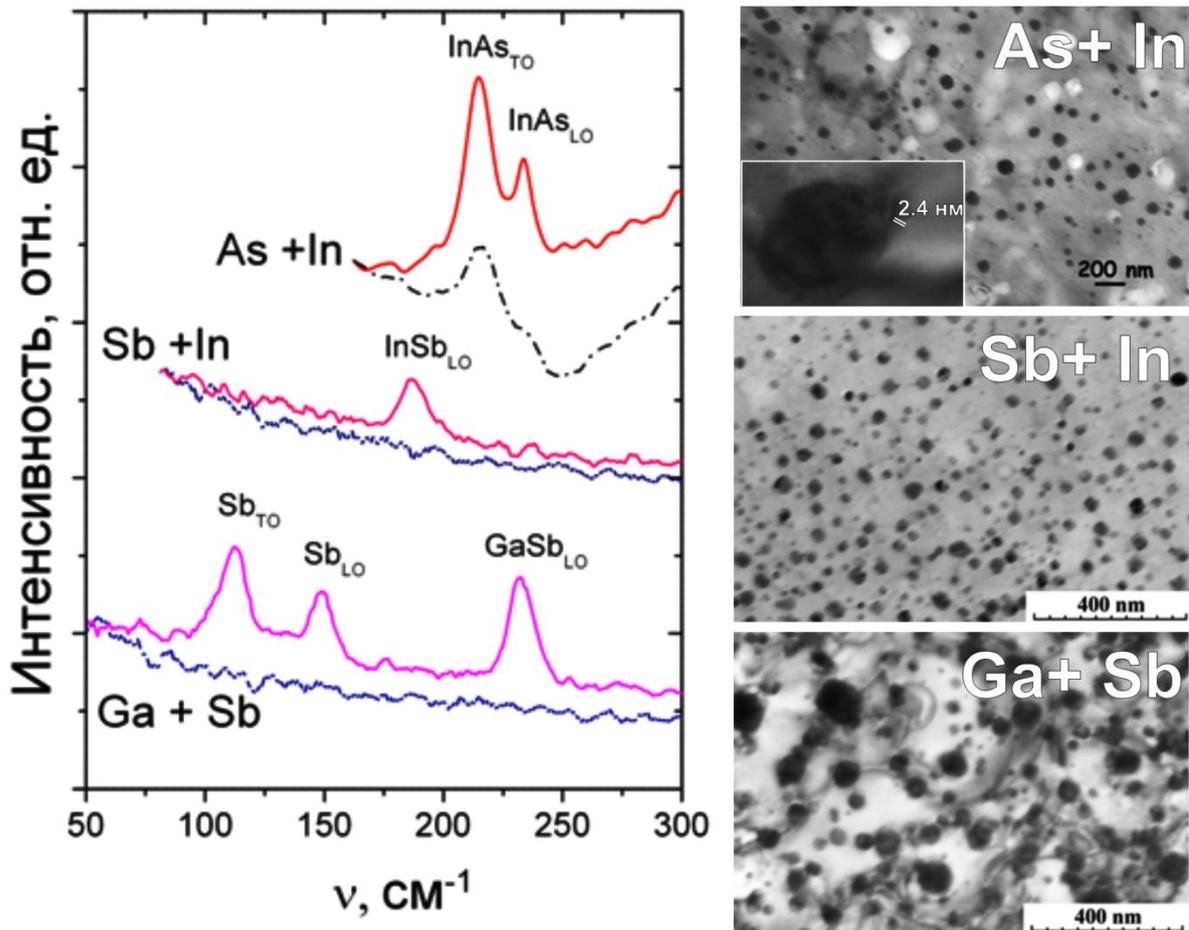


Рисунок 1- Спектры КРС и ПЭМ-микрофотографии в режиме планарного сечения образцов кремния, имплантированных ионами As+In после отжига (900 °С, 60 мин) (на вставке увеличенное изображение НК с муаровым контрастом), Sb+In после отжига (1100 °С, 30 мин) и Ga+Sb после отжига (1100 °С, 30 мин). Спектры разнесены по вертикали для наглядности.

На рисунке 2 также представлены характерные спектры ФЛ в ИК области образцов с нанокристаллами InAs, InSb и GaSb. В высокоэнергетической области спектров ФЛ регистрируются узкие полосы с фоновыми репликами, обусловленные экситонно-примесными комплексами. Характерной для всех образцов является доминирующая широкая полоса в области 0,9 – 1,0 эВ. Форма спектров ФЛ образцов, имплантированных In+As и In+Sb практически идентична. Такое сходство для двух разных систем дает основания предположить одинаковые механизмы рекомбинации, ответственные за появление свечения в этой области. Вероятнее всего, основной вклад в свечение вносят примеси, находящиеся в узлах кристаллической решетки кремния. В результате становится возможной рекомбинация на примеси индия и донорно-акцепторная рекомбинация As–In, Sb–In, которые и являются основными механизмами свечения в данной области. В системе «Si + GaSb» отсутствует примесь индия. Очевидно, этим обусловлено отличие формы основной полосы ФЛ и узких полос в высокоэнергетической области. Отметим, что спектр ФЛ образца «Si + GaSb» немного смещен в высокоэнергетическую область по сравнению со спектрами для образцов «Si + InAs» и «Si + InSb». Вероятнее всего это связано с тем, что энергия ионизации Ga (0,074 эВ) меньше, чем, энергия ионизации In (0,157 эВ), что в свою очередь увеличивает энергию перехода «зона проводимости - акцептор».

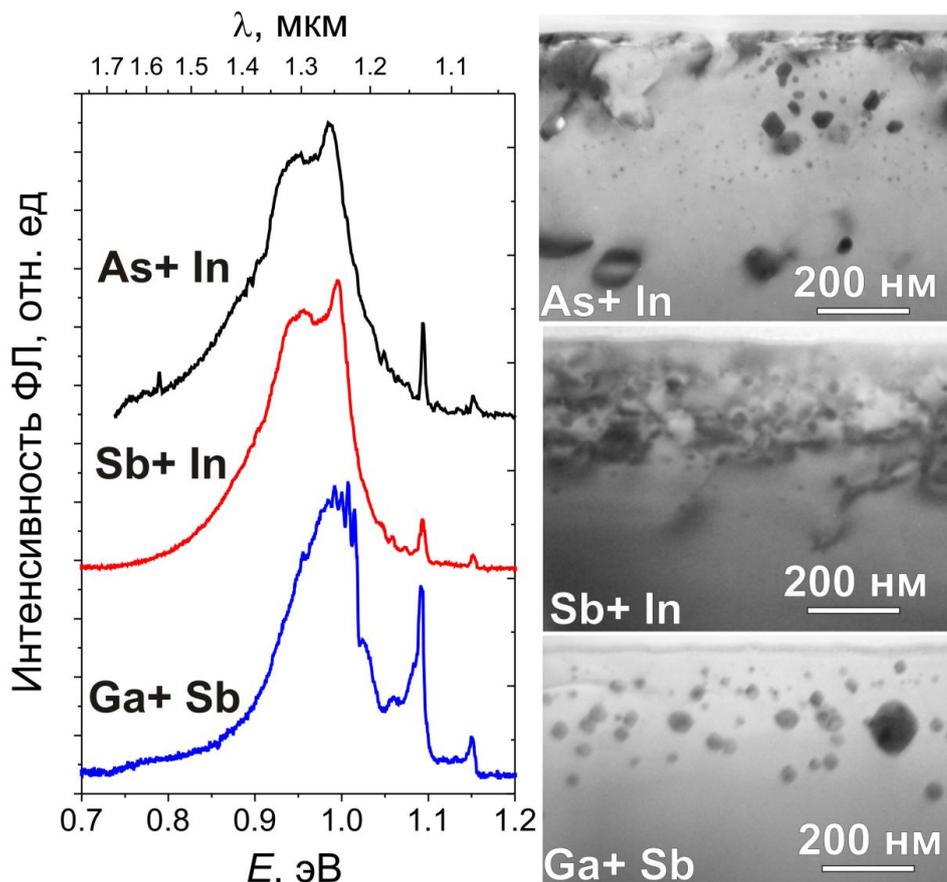


Рисунок 2 - Спектры ФЛ и ПЭМ-микрофотографии в режиме поперечного сечения образцов кремния, имплантированных при 500 °С ионами As+In после отжига (900 °С, 45 мин), Sb+In после отжига (1100 °С, 30 мин) и Ga+Sb после отжига (1100 °С, 30 мин). Спектры разнесены по вертикали для наглядности.

На примере образцов, имплантированных In+As, отметим влияние режимов отжига на их структурные и люминесцентные свойства. Для формирования нанокристаллов InAs были апробированы различные режимы отжига: БТО (950 – 1050 °С, 3 мин) и длительный печной отжиг (900 °С, 45 и 60 мин). Для образца после БТО при 950 °С наблюдаются скопления дислокаций со встроенными в них преципитатами, образующие фрагменты ячеистой структуры (рис. 3 а). После отжига при 1050 °С области с дислокациями на снимках ПЭМ практически исчезают (рис. 3 б). Соответствующие изменения происходят и на спектрах ФЛ (рис. 3 в).

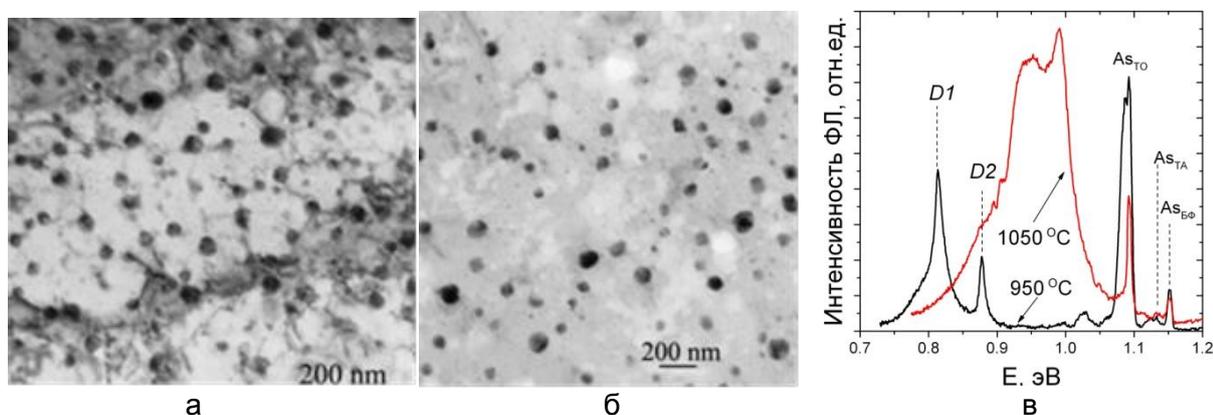


Рисунок 3 - ПЭМ-микрофотографии в режиме планарного сечения образцов кремния, имплантированного ионами As (170 кэВ; $3,2 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$) и In (250 кэВ; $2,8 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$) после БТО (3 мин) при 950 °С (а) и 1050 °С (б) и соответствующие спектры ФЛ (в).

После отжига при 950 °С наблюдается характерный спектр дислокационной люминесценции с интенсивными узкими полосами при 0,814 и 0,878 эВ, положение которых соответствуют известным дислокационным линиям D1 и D2 [4]. При повышении температуры отжига до 1050 °С дислокационные полосы исчезают, а в области 0,88 – 1,0 эВ регистрируется широкая полоса ФЛ. Основной вклад в появление данной полосы вносит, как уже упоминалось, вносит рекомбинация носителей на примесях In и As, встроенных в решетку кремния. Однако нужно учитывать и рекомбинацию носителей в нанокристаллах InAs. Результаты расчета квантово-размерного эффекта в нанокристаллах InAs показывают, что вклад в наблюдаемую полосу люминесценции могут давать кластеры с размерами, не превышающими 4–7 нм. Для образцов имплантированных In и As и прошедших длительную печную обработку при 900 °С показано, что увеличение длительности отжига приводит к росту средних размеров сформированных кластеров InAs (рис.4). При отжиге в течение 45 мин размеры преципитатов варьировались от 2 до 50 нм, однако размер большинства включений не превышал 6 нм (рис. 4 а). Увеличение температуры отжига до 60 минут привело к появлению ограненных преципитатов с размерами до 70 нм и к увеличению количества крупных (свыше 20 нм) включений (рис.4 б). Данный эффект проявляется на спектрах ФЛ уширением в длинноволновую область по сравнению с образцом, отожженным в течение 45 мин (рис. 4 в). Таким образом, методом «горячей» высокодозной ионной имплантации с последующей термообработкой в кристаллическом кремнии сформированы нанокристаллы InAs, InSb и GaSb, локализованные в приповерхностном слое кремния на глубинах до 300 нм. Выявлено, что при данном методе синтеза приповерхностный слой кремния представляет собой область сильных механических повреждений.

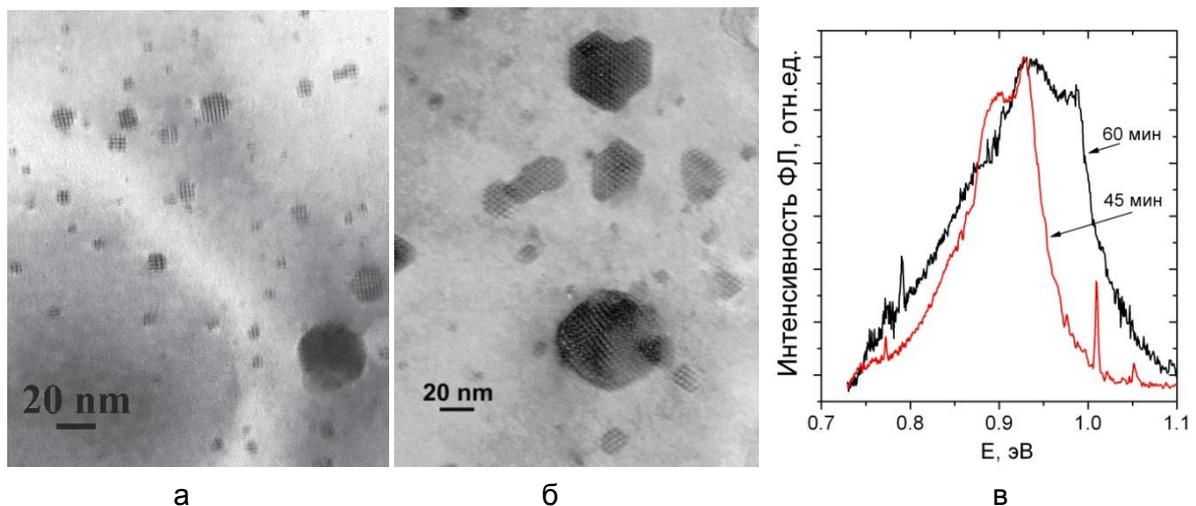


Рисунок 4 - Снимки ПЭМ образцов Si, имплантированных ионами As и In и отожженных при 900 °С в течение 45 мин (а) и 60 мин (б) и соответствующие спектры ФЛ (в).

В этой области кроме нанокристаллов можно различить микро-двойники и дефекты дислокационного типа, что отражается на люминесцентных свойствах сформированных структур. Показано, что в регистрируемой ИК области (0,7 – 1,2 эВ) сигнал ФЛ в основном обусловлен рекомбинацией экситонно-примесных комплексов, оптическими переходами «зона – примесь» и донорно-акцепторной рекомбинацией. Также не стоит исключать вклад в регистрируемый сигнал ФЛ от синтезированных нанокристаллов с размерами меньше соответствующего радиуса экситона Бора вследствие проявления квантово-размерного эффекта.

Синтез нанокристаллов $A^{II}B^{VI}$ в матрице диоксида кремния

В данном разделе представлены результаты формирования в матрице аморфного диоксида кремния ($E_g=8,2$ эВ) цинксодержащих нано-кристаллов $A^{II}B^{VI}$, а именно ZnSe и ZnO методом ионной имплантации. Бинарные соединения ZnSe и ZnO - прямозонные полупроводники с шириной запрещенной зоны ~2,7 эВ и ~3,3 эВ

соответственно. Селенид цинка существует в кубической кристаллической форме цинковой обманки (сфалерит), реже в форме гексагонального вюрцита. В отличие от ZnSe, наиболее устойчивая кристаллическая форма оксида цинка – гексагональный вюрцит. Вторая – кубический сфалерит, которая чаще всего стабилизируется при выращивании на подложках с кубической структурой. Еще реже встречается кубическая модификация поваренной соли, наблюдаемая при относительно высоких давлениях ~10 ГПа. Тем не менее, как будет показано ниже, в ионно-имплантированных слоях синтезируемые НК ZnSe и ZnO обладали преимущественно кубической кристаллической структурой типа цинковой обманки.

При формировании в матрице диоксида кремния НК ZnSe были апробированы различные режимы имплантации, при которых варьировались температура имплантации (25 °С и 550 °С) и порядок вводимых ионов. Имплантация при повышенной температуре 550 °С проводилась с целью уменьшения количества радиационных дефектов и формирования нанокластеров уже в процессе имплантации. Методом спектроскопии РОР было показано, что повышенная температура имплантации приводит к сдвигу максимумов концентрации обеих примесей к поверхности вследствие радиационно-ускоренной диффузии. Как показали данные ПЭМ, нанокластеры формировались как в образцах после имплантации при комнатной температуре, так и в образцах после «горячей» имплантации. Однако в случае имплантации при 550 °С кластеры формировались более крупные (2-10 нм), чем при 25 °С (4-5 нм) (рис.5). Кроме того, методами ЭД и КРС показано, что в процессе «горячей» имплантации формируется кластеры ZnSe с кубической кристаллической структурой. В образцах, имплантированных при комнатной температуре, кристаллизация кластеров происходила только при последующей термообработке.

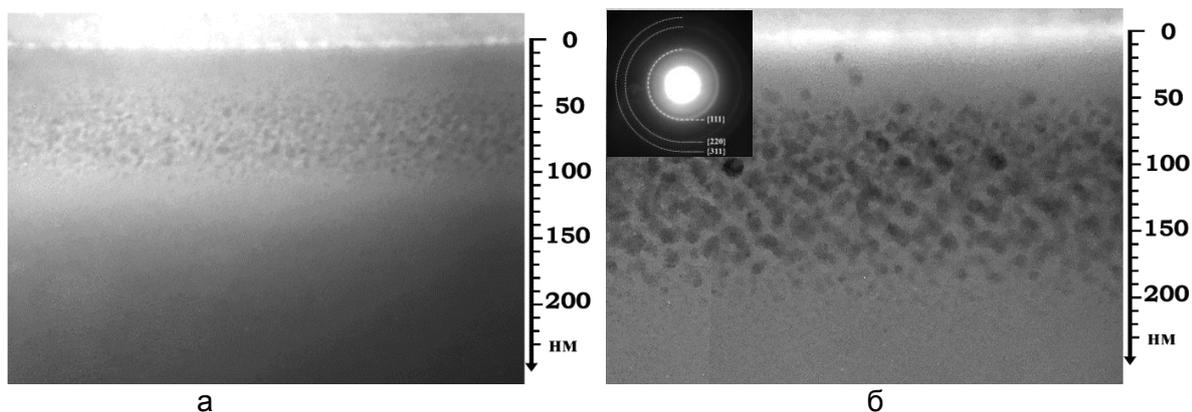


Рисунок 5 - ПЭМ-микрофотографии в режиме поперечного сечения для структур SiO₂/Si, имплантированных ионами в последовательности Zn и Se при 25 °С (а) и 550 °С (б). На вставке показана картина ЭД, демонстрирующая формирование кристаллической фазы ZnSe в процессе «горячей имплантации».

Последующий быстрый термический отжиг образцов, имплантированных как при комнатной, так и при повышенной температуре, приводил к формированию крупных НК ZnSe (до 60 нм) кубической фазы (рис. 6). Для всех образцов на картинах электронной дифракции наблюдалось шесть концентрических колец, соответствующих плоскостям {111}, {220}, {311}, {331}, {442} и {511} фазы кубического ZnSe типа цинковой обманки. Рассчитанная постоянная решетки составляет 5,668 Å, что довольно близко к табличным данным 5,667 Å [23]. Отметим, что характерной особенностью для всех образцов после отжига является формирование вторичных дефектов нанокристаллов (двойниковые границы), а также «микропор» (рис.6).

На процессы кластерообразования также влияет порядок вводимых ионов. Во-первых, в случае образцов, имплантированных при 25 °С, потери внедренной примеси обоих типов при последующей термообработке выше для случая, когда цинк имплантировался первым (Zn↓+Se↓). Таким образом, для уменьшения потери примесей в случае имплантации при комнатной температуре следует первой

имплантировать тяжелую примесь (селен). Во-вторых, как показали данные КРС и ЭД, в случае образцов, имплантированных сначала цинком, а потом селеном, после БТО формируются нанокристаллы с более совершенной структурой, чем в случае обратного порядка имплантации (Se+Zn) (рис. 7).

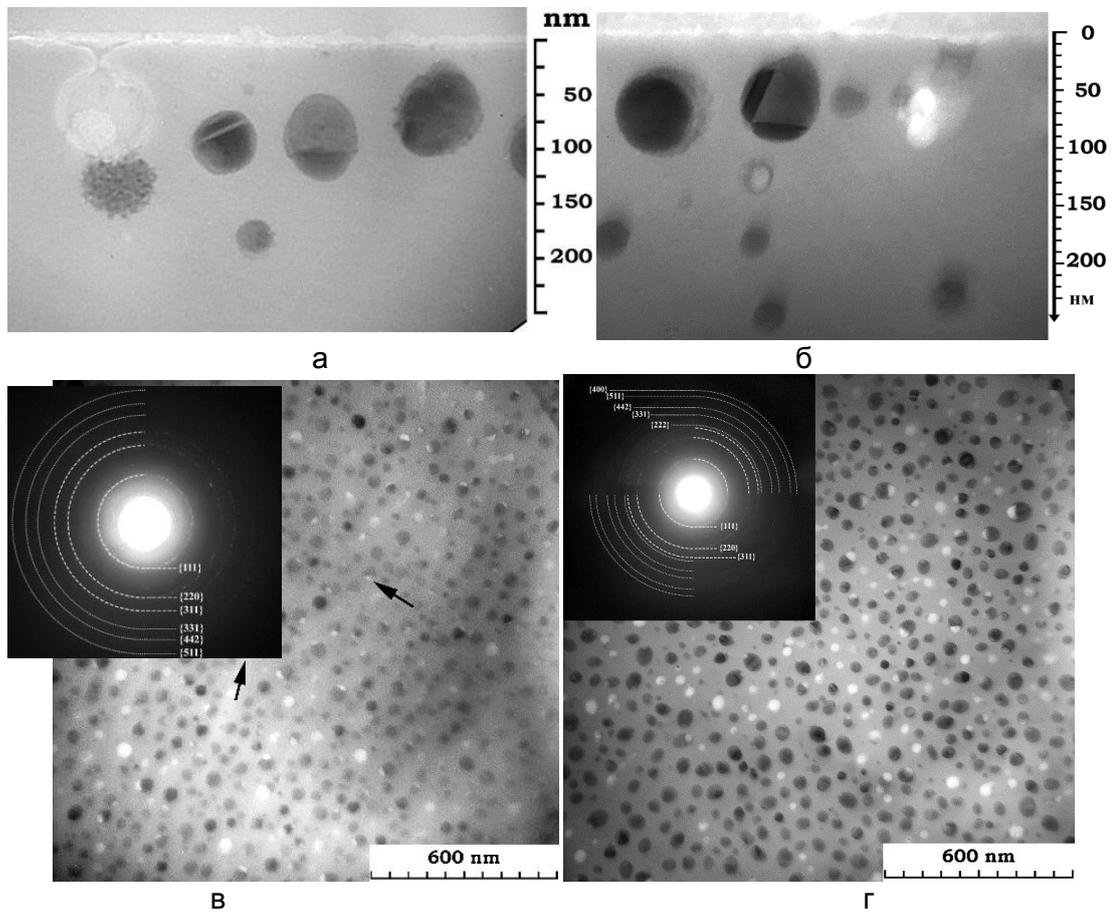


Рисунок 6 - ПЭМ-микрофотографии в режиме поперечного (а, б) и планарного (в, е) сечения для структур SiO₂/Si, имплантированных ионами в последовательности Zn и Se при 25 °С (а, в) и 550 °С (б, е) после БТО. Стрелками указаны микропоры.

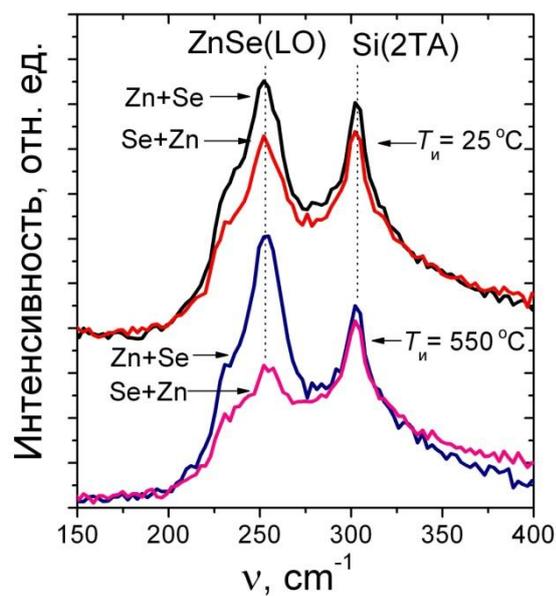


Рисунок 7 - Спектры КРС образцов SiO₂/Si, имплантированных ионами Zn и Se при 25 °С и 550 °С в последовательности (Zn, Se) и (Se, Zn) после БТО. Спектры разнесены по вертикали для наглядности.

Люминесцентные свойства структур, сформированных методом ионной имплантации, зависят от многих факторов. Во-первых, от фазы и дефектного состава нанокристаллов. Во-вторых, сама матрица диоксида кремния играет важную роль в излучательной рекомбинации. В процессе имплантации в матрице создаются различные радиационные дефекты, кроме того часть примеси остается в растворенном состоянии, тем самым создавая новые излучательные и/или безызлучательные центры рекомбинации.

Для серии образцов SiO_2/Si , имплантированных ионами $\text{Zn}+\text{Se}$, показано, что порядок, температура имплантации и последующая термообработка оказывают существенное влияние на интенсивность и форму спектров люминесценции полученных нанокондитных слоев (рис. 8). Так, спектры образцов, имплантированных как при комнатной, так и при повышенной температуре, характеризуются наличием двух широких полос ФЛ с максимумами в синей (2,7 – 2,8 эВ) и зеленой (2,2 – 2,3 эВ) областях спектра. Несмотря на то что, по данным ЭД и КРС, в образцах, имплантированных при 550 °С, уже в процессе имплантации были сформированы нанокристаллы ZnSe , интенсивность ФЛ для этих образцов ниже. Следовательно, природа ФЛ в неотожженных образцах, вероятнее всего, связана с дефектами в самой матрице SiO_2 . В пользу этого утверждения говорит нестабильность люминесценции и падение ее интенсивности при длительном воздействии возбуждающего УФ He-Cd лазера. Последующий БТО приводит к снижению интенсивности ФЛ для образцов, имплантированных при 25 °С, и увеличению для образцов, имплантированных при 550 °С. Кроме того, усложняется спектральная форма спектра ФЛ в синей области спектра: можно выделить отдельные максимумы при 2,67 эВ, 2,8 эВ и ~3 эВ. Вероятнее всего для отожженных образцов «синее свечение» обусловлено краевой эмиссией НК ZnSe . В частности, максимум при 2,67 эВ совпадает с краевой эмиссией объемного ZnSe ($E_g = 2,7$ эВ). Можно сделать вывод, что за данную полосу излучения ответственны крупные нанокристаллы, тогда как за полосы в высокоэнергетической области (2,8-3 эВ) – мелкие нанокристаллы в результате проявления квантово-размерного эффекта. В длинноволновой области также происходят изменения спектральной формы сигнала ФЛ: вместо полосы в области 2,7-2,8 эВ доминирует красная-оранжевая полоса с максимумом при 1,9-2,0 эВ, по-видимому, обусловленная дефектами в синтезируемых нанокристаллах ZnSe . Отметим также, что для отожженных образцов отношение интенсивности краевой эмиссии ZnSe к интенсивности «дефектной» полосы выше для образцов, имплантированных в порядке (Zn, Se), чем при порядке имплантации (Se, Zn). Это согласуется с данными КРС о более совершенной кристаллической структуре НК ZnSe в случае имплантации первым Zn.

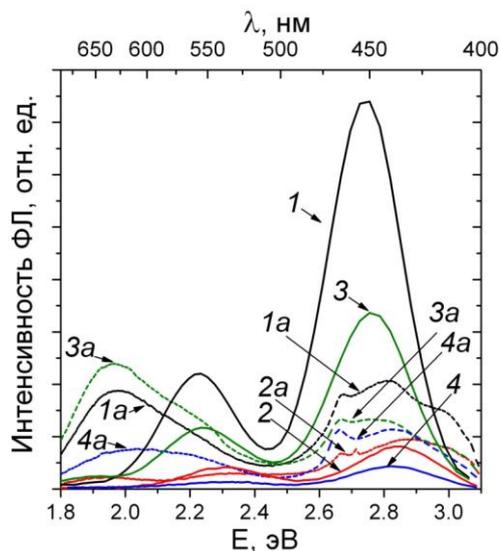


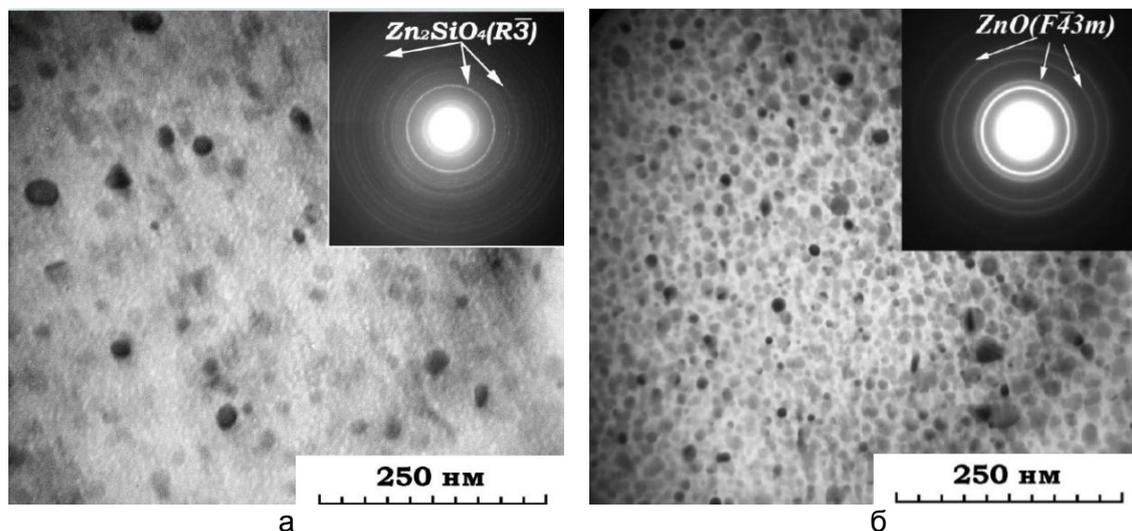
Рисунок 8 - Спектры ФЛ образцов SiO_2/Si , имплантированных ионами Zn и Se при 25 °С (1, 1а, 3, 3а) 550 °С (2, 2а, 4, 4а) в порядке имплантации (Zn, Se) (1, 1а, 2, 2а) и (Se, Zn) (3, 3а, 4, 4а) до (1-4) и после термообработки (1а - 4а).

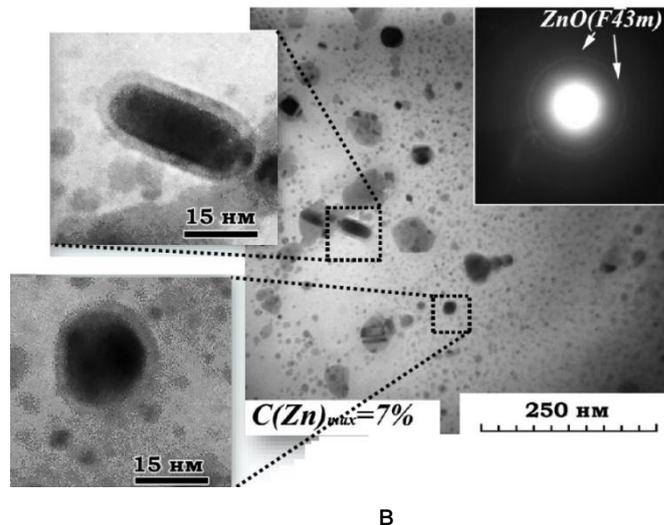
При формировании в матрице диоксида кремния нанокристаллов ZnO были апробированы режимы, при которых варьировалась температура имплантации (25 °С и 550 °С) и дозы вводимых ионов Zn или Zn+O, а также режимы последующего отжига. Показано, что в матрице диоксида кремния можно сформировать различные цинкосодержащие фазы (Zn₂SiO₄, ZnO с различной кристаллической структурой), а также структуры «ядро-оболочка».

Первые попытки синтезировать нанокристаллы ZnO основывались на имплантации в оксидную матрицу только ионов Zn с последующим отжигом в окисляющей среде (воздух). Необходимый для формирования оксидных фаз кислород может высвобождаться в результате разрыва кислородно-кремниевых связей в SiO₂ при имплантации ионов цинка. При последующем отжиге высвобожденные атомы кислорода диффундируют к преципитатам цинка с образованием фаз оксида или силиката цинка. Кроме того, кислород может поступать из окисляющей атмосферы в процессе отжига. Впоследствии для активизации формирования фазы ZnO была апробирована совместная имплантация цинка и кислорода.

При имплантации ионов Zn с энергией 130 кэВ при комнатной температуре формировались преимущественно аморфные нанокластеры Zn с размерами 2-8 нм и 4-10 нм в случае флюенсов 5×10^{16} и 1×10^{17} см⁻² соответственно. Равновесный печной отжиг при температурах 700 и 750 °С в течение 1-2 часа приводил к укрупнению кластеров (2 – 30 нм). Методом ЭД показано, что печной отжиг на воздухе (750 °С, 2 часа) образцов, имплантированных меньшим флюенсом, приводит к преимущественному формированию нанокристаллов силиката цинка Zn₂SiO₄ ромбической сингонии (R $\bar{3}$). В образцах, имплантированных большим флюенсом, формируются нанокристаллы ZnO кубической сингонии (F $\bar{4}3m$ сфалерит) (рис. 9 а-б). Однако в случае меньшего флюенса Zn(140 кэВ, 5×10^{16} см⁻²) дополнительная имплантация ионов O (50 кэВ, 5×10^{16} см⁻²) последующий отжиг (750 °С, 2 часа) приводил также к формированию фазы кубического ZnO (рис. 9 в). Рассчитанное значение для фазы кубического ZnO $a = 0,3575$ нм существенно меньше табличных данных 0,437 – 0,462 нм [24, 25], что может быть связано с механическими напряжениями на границе нанокристалл/матрица SiO₂. На рисунке 9 в приведены увеличенные изображения структур типа «Zn ядро- ZnO оболочка». Более подробно механизм формирования таких структур обсуждается в нашей работе [22].

При имплантации Zn с энергией 150 кэВ флюенсом $7,5 \times 10^{16}$ см⁻² при 550 °С формировались нанокристаллы размером 3-8 нм. Отжиги при 700 и 750 °С приводили к укрупнению кластеров (2-50 нм) и формированию оксидной фазы Zn. Однако кристаллическая структура нанокристаллов ZnO в данном случае зависела от температуры отжига. По данным ЭД, при двухчасовом отжиге при 700 °С формировалась фаза гексагонального оксида цинка, тогда как при температуре 750 °С – фаза кубического ZnO типа цинковой обманки (рис.10).





В

Рисунок 9 - ПЭМ-микрофотографии для структур SiO_2/Si , имплантированных при 25°C ионами Zn (130 кэВ) и флюенсами 5×10^{16} (а) и 1×10^{17} cm^{-2} (б) и Zn(140 кэВ, 5×10^{16} cm^{-2}) + O(50 кэВ, 5×10^{16} cm^{-2}) (в) после отжига (750°C , 2 ч.).

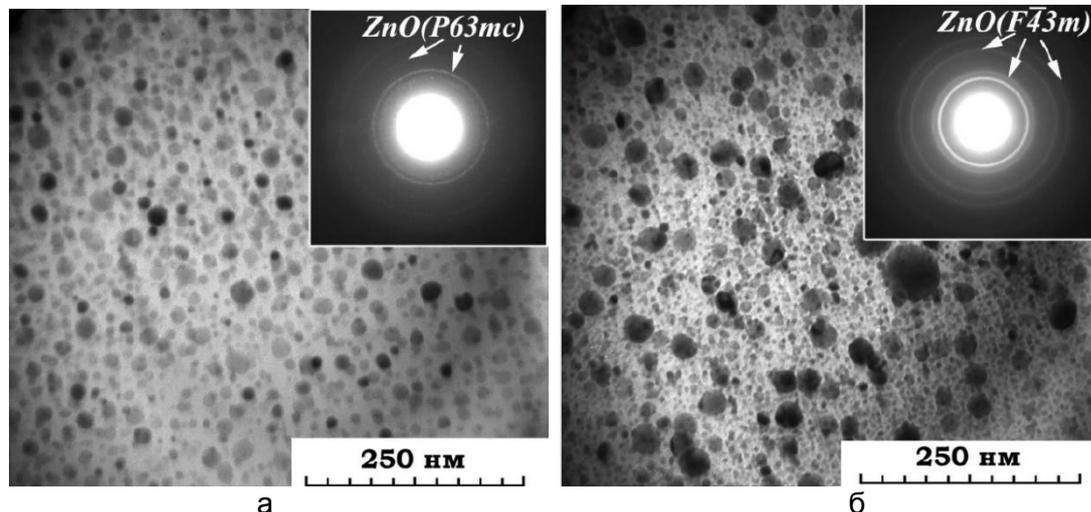


Рисунок 10 - ПЭМ-микрофотографии в режиме планарного сечения для структур SiO_2/Si , имплантированных при 500°C ионами Zn с энергией 150 кэВ и флюенсами $7,5 \times 10^{16}$ после отжига (2 ч) при 700°C (а) и 750°C (б).

Образцы, имплантированные цинком, также проявляли люминесцентные свойства в видимом диапазоне спектра. Форма и интенсивность спектра ФЛ зависела как от режимов имплантации, так и от режимов последующих термообработок. Однако для всех образцов, имплантированных как при комнатной, так и при повышенной температуре, наблюдалась общая негативная тенденция: последующий отжиг приводил к интегральному уменьшению интенсивности ФЛ несмотря на формирование фазы оксида цинка. Для некоторых образцов все же наблюдались характерные полосы от ZnO, однако вклад их в сигнал ФЛ был незначительный. Другая картина наблюдается для образцов, имплантированных совместно ионами цинка и кислорода при 25°C . В данном случае термообработка (750°C , 2 часа) приводила к увеличению интенсивности ФЛ для образцов, имплантированных меньшим ($2,5 \times 10^{16}$ cm^{-2}) и большим (5×10^{16} cm^{-2}) флюенсами (рис. 11 а). Причем в случае меньшего флюенса образец интенсивно излучает в синей области спектра, тогда как для образца, имплантированного большим флюенсом, доминирует полоса в красно-оранжевой области спектра. По-видимому, дополнительная имплантация кислорода не только активизирует формирование НК оксида цинка, но и уменьшает концентрацию центров тушения ФЛ в матрице диоксида кремния. В случае большего флюенса в спектре ФЛ

отожженного образца наблюдается полоса в УФ-области с максимумом при 3,28 эВ, характерная для оксида цинка. Для детального анализа свечения этого образца был зарегистрирован спектр низкотемпературной (4,2 К) ФЛ (рис. 11 б).

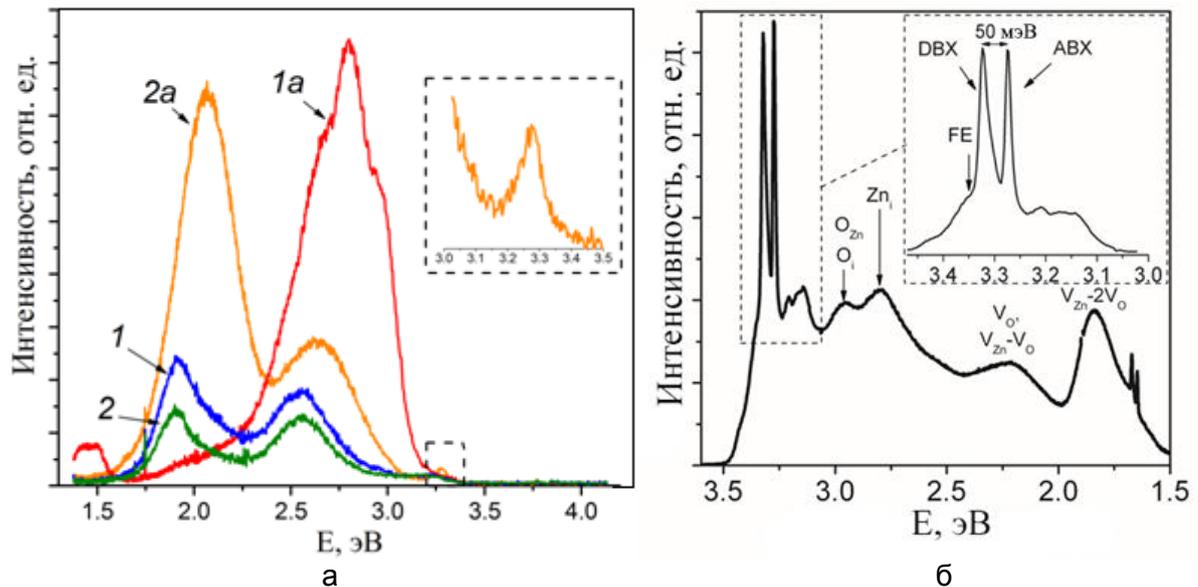


Рисунок 11 - Снятые при комнатной температуре спектры ФЛ образцов SiO₂/Si, имплантированных Zn (140 кэВ) и O (50 кэВ) при 25 °С флюенсами $2,5 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$ (1, 1a) и $5 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$ (2, 2a) до (1, 2) и после отжига при 750 °С в течение 2 ч. (1a, 2a) (а). Спектр низкотемпературной ФЛ (4,2 К) отожженного образца, имплантированного (Zn+O) флюенсом $5 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$ (б).

В отличие от спектров ФЛ, зарегистрированных при комнатной температуре, в низкотемпературной люминесценции доминирует УФ полоса, состоящая из двух отдельных узких полос при 3,27 эВ и 3,32 эВ, природа которых обусловлена рекомбинацией экситонов, локализованных на доноре и акцепторе. При этом межузельные атомы цинка (Zn_i) могут выступать в качестве доноров, а вакансии цинка (V_{Zn}) – в качестве акцепторов. Кроме того, в спектре низкотемпературной ФЛ проявляются полосы с максимумами при 2,79, 2,95, 1,84, 2,22 эВ. Данные полосы можно связать с образованием антиструктурных дефектов (O_{Zn}), межузельных атомов цинка (Zn_i), кислородных однократно ионизированных вакансий (V_O⁺), дивакансий V_{Zn}-V_O и сложных вакансионных комплексов V_{Zn}-2V_O [26-30].

Таким образом, показано, что варьируя режимы имплантации и последующего отжига, в аморфной матрице диоксида кремния можно синтезировать светоизлучающие нанокристаллы ZnSe и ZnO. Показано, что при данном методе синтеза нанокристаллы имеют преимущественно кубическую кристаллическую структуру типа цинковой обманки. Размер кластеров варьируется от 2 до 60 нм в зависимости от глубины залегания. В процессах излучательной рекомбинации играют роль не только синтезируемые НК, но и дефекты в самой матрице диоксида кремния, в которой, как следует отметить, остается часть примеси в растворенном состоянии. Кроме того, сами синтезируемые НК характеризуются наличием дефектных состояний. Разнообразие дефектных центров рекомбинации можно объяснить особенностями режима ионной имплантации. Прежде всего, ионная имплантация – это неравновесный процесс при котором увеличивается вероятность образования собственных дефектов. Кроме того, в нанокластерах в процессе ионной имплантации образуются ионно-индуцированные дефекты, а постимплантационная термообработка может оказаться

недостаточной для их устранения. Образование «пустот» и структур типа «ядро-оболочка» приводит к дополнительному формированию центров рекомбинации.

Заключение

Методом имплантации высокими флюэнсами ионов III и V и II и VI групп Периодической системы с последующими термообработками в матрицах кристаллического Si и аморфного SiO₂ синтезированы нанокристаллы A^{III}B^V (InAs, InSb и GaSb) и A^{II}B^{VI} (ZnSe и ZnO). Размер нанокристаллов варьируется в зависимости от режимов имплантации и отжига, а также от глубины залегания в имплантированном слое.

В случае системы «Si + A^{III}B^V нанокристаллы» значительное количество имплантированной примеси после имплантации и отжига находится в узлах кристаллической кремниевой решетки (до 50 %). Из-за рассогласования параметров решеток НК/Si формирование нанокристаллов приводит к появлению механических напряжений в кремниевой матрице от –480 до –980 МПа, уровень которых можно снизить с помощью термообработки (остаточные напряжения составляют от –100 до –300 МПа). Кроме синтеза нанокристаллов в имплантированном слое в ходе постимплантационного отжига формируются дефектные области. Вблизи поверхности вследствие диффузии и накопления атомов примеси формируется слой с микродвойниками. Под слоем с нанокристаллами иногда наблюдается слой дислокационных петель. В образцах с дислокациями регистрируется характерный спектр дислокационной люминесценции с интенсивными узкими полосами при 0,814 и 0,878 эВ, положение которых соответствует дислокационным линиям D1 и D2. В остальных образцах сигнал ФЛ в ИК области (0,7 – 1,2 эВ) в основном обусловлен рекомбинацией экситонно-примесных комплексов, оптическими переходами «зона – примесь» и донорно-акцепторной рекомбинацией. Вследствие проявления квантово-размерного эффекта возможен вклад в сигнал ФЛ от нанокристаллов с размерами меньше соответствующего радиуса экситона Бора.

В случае системы «SiO₂ + A^{II}B^{VI} нанокристаллы» синтезированные преципитаты ZnSe и ZnO кристаллизуются преимущественно в кубической структуре типа цинковой обманки. Люминесцентные свойства наноконпозитов зависят от ряда факторов. Во-первых, от фазы и дефектного состава нанокристаллов. Во-вторых, сама матрица диоксида кремния играет важную роль в излучательной рекомбинации. В процессе имплантации в матрице SiO₂ создаются различные радиационные дефекты, кроме того часть примеси остается в растворенном состоянии в матрице, тем самым создавая новые излучательные и/или безызлучательные центры рекомбинации. В снятых при комнатной температуре спектрах ФЛ отожженных образцов «SiO₂ + A^{II}B^{VI} нанокристаллы» доминируют полосы в синей (2,8 - 3,2 эВ) и красно-оранжевой (1,8 – 2,1 эВ) областях спектра. Свечение в синей области обусловлено краевой эмиссией нанокристаллов ZnSe и ZnO, свечение в красной области связано с формированием глубоких «дефектных» уровней внутри запрещенной зоны материала нанокристаллов.

Перспективы применения синтезированных наноконпозитов при разработке новых приборов опто- и наноэлектроники

Кроме потенциала для создания светоизлучающих элементов на кремниевой платформе и встраивания наноструктур A^{III}B^V в качестве материала канала транзистора в кремний, представляется перспективным изучение способности наноконпозитов типа «Si + A^{III}B^V НК» и «SiO₂ + A^{III}B^V НК» поглощать излучение в ИК-области. В последние десятилетия кремниевая фотоника привлекает пристальное внимание из-за ее низкой стоимости, а также сверхплотной и компактной упаковки элементной базы. Реализация оптоэлектронной пары (излучатель – приемник) требует создания эффективного широкополосного кремниевого фотоприемника. В течение последних лет разрабатывались различные стратегии создания фотодетекторов ближнего и среднего ИК-диапазонов на кремнии с эффективной фоточувствительностью. Многообещающим подходом решения проблемы представляется принцип создания примесных подзон в запрещенной зоне Si путем введения примесей, создающих глубокие уровни. Такие фотоприемники ближнего и среднего ИК-диапазонов способны эффективно работать при комнатных температурах.

Благодаря узкой запрещенной зоне ($E_g(\text{InAs}) = 0,35$ эВ, $E_g(\text{InSb}) = 0,17$ эВ) нанокристаллы данных соединений в системах «Si + InAs нанокристаллы» и «Si + InSb нанокристаллы», предположительно, могут работать как центры, поглощающие излучение в ближнем и среднем ИК-диапазоне.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. A. Meldrum, L. A. Boatner, C. W. White. Nanocomposites formed by ion implantation: Recent developments and future opportunities // *Nuclear Instruments and Methods B.* – 2001. – Vol. 178. – P. 7 – 16.
2. I. D. Desnica-Frankovic, P. Dubcek, M. Buljan [et al.] Influence of stoichiometry deviations on properties of ion-beam synthesized CdSe QDs // *Nuclear Instruments and Methods B.* - 2005. – Vol. 238. - P. 302–305.
3. F. Komarov, L. Vlasukova, W. Wesch [et al.] Formation of InAs nanocrystals in Si by high-fluence ion implantation // *Nuclear Instruments and Methods B.* – 2008. –Vol. 266. – P. 3557 – 3564.
4. F. Komarov, L. Vlasukova, O. Milchanin [et al.] Nanocrystal and dislocation-related luminescence in Si matrix with InAs nanocrystals // *Acta Physica Polonica A.* – 2011. – Vol. 120. – P.204 – 207.
5. F. Komarov, L.Vlasukova, O. Milchanin [et al.] Structure and optical properties of silicon layers with GaSb nanocrystals created by ion-beam synthesis // *Physica Status Solidi A.* – 2012. - Vol. 209. – P.148 - 152.
6. F. Komarov, A. Togambayeva, L. Vlasukova [et al.] Ion-Beam Synthesis of InSb Nanocrystals in Si Matrix // *Advanced Materials Research.* - 2013. – V. 679. – P. 9-13.
7. F. Komarov, L. Vlasukova, M. Greben [et al.] Structural and optical properties of silicon layers with InSb and InAs nanocrystals formed by ion-beam synthesis // *Nuclear Instruments and Methods B.* – 2013. – Vol. 307. – P. 102–106.
8. Ф.Ф. Комаров, И.А. Романов, Л.А. Власукова, Комаров Ф.Ф. [и др.] Оптические и структурные свойства кремния с ионно-синтезированными нанокристаллами InSb // *Журнал прикладной спектроскопии.* –2016. – Т. 83, № 6. – С. 906–912.
9. Ф. Ф. Комаров, О. В. Мильчанин, В. А. Скуратов [и др.] Ионно-лучевое формирование и трековая модификация нанокластеров InAs в кремнии и диоксиде кремния // *Известия РАН. Серия физическая.* – 2016. – Т. 80, № 2. – С. 165–169.
10. F. Komarov, L. Vlasukova, O. Milchanin [et al.] Ion-beam synthesis and characterization of narrow-gap A3B5 nanocrystals in Si: Effect of implantation and annealing regimes // *Materials Science and Engineering B.* – 2013. – Vol. 178, I. 18. – P. 1169 – 1177.
11. S. Prucnal, M. Glaser, A. Lugstein [et al.] III-V semiconductor nanocrystal formation in silicon nanowires via liquid-phase epitaxy // *Nano Research.* – 2014. – Vol. 7. – P. 1769 – 1776.
12. S. Prucnal, S. Q. Zhou, X. Ou [et al.] III-V/Si on silicon-on-insulator platform for hybrid nanoelectronics // *Journal of Applied Physics.* – 2014. – Vol. 115. - P. 074306.
13. M. A. Sortica, B. Canut, M. Hatori [et al.] Optical and structural properties of InAs nanoclusters in crystalline Si obtained through sequential ion implantation and RTA // *Physica Status Solidi A.* – 2015. – Vol. 212. – P. 2686–2691.
14. D. A. Zatsepin, A. F. Zatsepin, D. W. Boukhvalov [et al.] Electronic structure and photoluminescence properties of Zn-ion implanted silica glass before and after thermal annealing // *Journal of Non-Crystalline Solids.* - 2016. – Vol. 432. P. 183–188.
15. L. Rebohle, R. Wutzler, S. Prucnal [et al.] Formation of InAs Nanocrystals in Si by Masked Ion Implantation and Flash Lamp Annealing // *Physica Status Solidi C.* - 2017. – P. 16
- 16 I. E. Tyschenko, V. A. Volodin, A. G. Cherkov [et al.] Raman shifts and photoluminescence of the InSb nanocrystals ion beam-synthesized in buried SiO₂ layers // *Journal of Luminescence.* – 2018. – V. 204. – P. 56 – 662.
17. И. Е. Тыщенко, Ж. Чжан. Свойства структуры и оптических фононов в нанокристаллах InSb, синтезированных в Si и SiO₂ // *Физика и техника полупроводников.* – 2021. -Т. 55, вып. 1. – С. 59 – 68.

18. M. Makhavikou, I. Parkhomenko, L. Vlasukova [et al.] Raman monitoring of ZnSe and ZnS_xSe_{1-x} nanocrystals formed in SiO_2 by ion implantation // *Nuclear Instruments and Methods B*. – 2018. – Vol. 435. – P. 56–60.
19. M. Makhavikou, F. Komarov, I. Parkhomenko [et al.] Structure and optical properties of SiO_2 films with ZnSe nanocrystals formed by ion implantation // *Surface & Coatings Technology*. - 2018. – Vol. 344. – P. 546-600.
20. I. Romanov, F. Komarov, O. Milchanin [et al.] Structural Evolution and Photoluminescence of SiO_2 Layers with Sn Nanoclusters Formed by Ion Implantation // *Journal of Nanomaterials*. – 2019 – Vol. 2019. – Article ID 9486745 (9 pages).
21. F. F. Komarov, M. A. Makhavikou, L. A. Vlasukova [et al.] Structural Transformation of “Silica+Zn” Nanocomposite after Annealing in Oxidizing Atmosphere // *Semiconductors*. - 2018. - Vol. 52. – P. 2109–2111.
22. I. Parkhomenko, L. Vlasukova, F. Komarov [et al.] Luminescence of ZnO nanocrystals in silica synthesized by dual (Zn, O) implantation and thermal annealing // *Journal of Physics. D: Applied Physics*. – 2021. - Vol. 54. – P. 265104 (9pp).
23. H. E. Swanson, R. K. Fuya. Standard x-ray diffraction powder patterns // Washington, National Bureau of Standards. – 1954. – No., Vol. 3. – P. 23.
24. V. L. Solozhenko, O. O. Kurakevich, P. S. Sokolov, A. N. Baranov. Kinetics of the Wurtzite-to-Rock-Salt Phase Transition in ZnO at High Pressure // *Physical Chemistry A*. – 2011. – Vol, 115, № 17. – P. 4354–4358.
25. P. S. Sokolov, A. N. Baranov, Z. V. Dobrokhotov, V. L. Solozhenko. Synthesis and Thermal Stability of Cubic ZnO in the Salt Nanocomposites // *Russian Chemical Bulletin*. – 2010. – Vol. 59, № 2. – P. 325–328.
26. B. Pandey, P. R. Poudel, A. K. Singh [et al.] Ion beam synthesis and carrier dynamics of ZnO nanoparticles embedded in a SiO_2 matrix // *Journal of Applied Physics A*. – 2013. -Vol. 112. – P. 801–806.
27. S. Pal, T. Rackshit, S. S. Singha [et al.] Shallow acceptor state in ZnO realized by ion irradiation and annealing route // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2017. – Vol.703. – P. 26–33.
28. S. Vempati, J. Mitra, P. Dawson. One-step synthesis of ZnO nanosheets: a blue-white fluorophore // *Journal of Nanoscale Research Letters*. – 2012. – Vol. 7. – Art. № 470.
29. B. Cao, W. Cai, H. Zeng. Temperature-dependent shifts of three emission bands for ZnO nanoneedle arrays // *Applied Physics Letters*. – 2006. – Vol. 88, № 16. – P. 161101-1–161101-3.
30. J. D. Ye [et al.] Correlation between green luminescence and morphology evolution of ZnO films // *Journal of Applied Physics A*. – 2005. – Vol. 81, №4. – P. 759–762.

Глава 41 ПОЛУЧЕНИЕ НАНОСТРУКТУРНЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ НИТРИДОВ КРЕМНИЯ, БОРА И ТИТАНА СПЕКАНИЕМ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ И ИХ СВОЙСТВА

Урбанович В.С.

ГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению»,
г. Минск, Республика Беларусь, urban@physics.by

Введение

Тугоплавкие соединения являются основой различных марок твердых сплавов групп ВК (на основе карбида вольфрама), а также ТК (титановольфрамовая группа) и ТТК (титанотанталовольфрамовая группа), до сих пор еще использующихся в режущем инструменте [1,2]. На смену им пришли безвольфрамовые твердые сплавы на основе карбида и карбонитрида титана с никель-молибденовой связкой [2]. Однако потребности машиностроения, увеличение скоростей резания обусловили появление более высокотемпературных и окалиностойких минералокерамических режущих материалов с более высокой твердостью. Согласно классификации по стандарту DIN ISO 513 к основным типам режущей керамики относятся материалы на основе оксида алюминия и нитрида кремния [3,4]. В отличие от твердых сплавов эта керамика не содержит в своем составе связующих металлических компонентов. Поэтому она не так сильно разупрочняется при нагреве, как твердые сплавы, за счет чего достигается более высокая (до 2,5 раз) скорость резания. Однако такая керамика имеет более низкую трещиностойкость, прочность и сопротивляемость циклическим нагрузкам. Поэтому ее используют для чистовой обработки.

Керамика на основе оксида алюминия представляет собой композит с добавками карбида, нитрида или карбонитрида титана, либо армирующих нитевидных кристаллов карбида кремния. Она отличается достаточной химической инертностью к углеродистым сталям и при их обработке имеет более высокую стойкость, чем нитридная керамика.

Однако нитридная керамика на основе нитрида кремния имеет более высокую стойкость к термоударам, прочность и вязкость, что позволяет использовать ее при высоких скоростях резания на операциях обработки серого чугуна. В ее составе используются добавки оксида и нитрида алюминия. Добавка сиалона позволяет использовать ее для высокоскоростной получистовой и чистовой обработки чугуна [4].

Отдельную группу режущих материалов представляют сверхтвердые материалы (СТМ) на основе плотных модификаций нитрида бора и алмаза, к которым относят материалы с твердостью выше 40 ГПа [5]. Такие материалы имеют наиболее высокую твердость по сравнению с остальными режущими материалами на основе тугоплавких соединений, однако уступают им по трещиностойкости. Наиболее широкое распространение получили композиционные СТМ на основе микропорошков кубического нитрида бора (сBN) для чистовой и получистовой обработки деталей из чугунов, закаленных сталей и других труднообрабатываемых материалов взамен традиционных твердых сплавов. Такие композиционные материалы изготавливаются, как правило, спеканием микропорошковых композиций на основе сBN и других тугоплавких соединений зернистостью не более 10-20 мкм при высоких давлениях до 7-8 ГПа и температурах до 2300 °С в специальной аппаратуре с использованием гидравлических прессов.

Развитие машиностроения и появление новых материалов требует создания новых режущих материалов для их обработки с более высокими физико-механическими и эксплуатационными характеристиками. Это относится как к режущей керамике на основе оксида алюминия и нитрида кремния, так и к СТМ на основе сBN. В настоящее время основные ожидания повышения свойств этих материалов связаны с исследованиями и разработками в области наноструктурного материаловедения [6]. Наноструктурные материалы обладают повышенной твердостью, прочностью, износостойкостью, которые в значительной степени зависят от размера зерна и

состояния зеренных границ в этих материалах. Многие вопросы взаимосвязи структуры и свойств нанокристаллических материалов на основе тугоплавких соединений остаются пока неизученными. Анализ современного состояния и проблематика в этой быстро развивающейся области знания представлены в монографиях [6-8]. Большое внимание уделяется методам получения консолидированных наноструктурных материалов на основе тугоплавких нитридов кремния, титана и алюминия [7, 8]. Основной проблемой консолидации таких керамических материалов является достижение беспористого состояния и сохранение наноразмерной зеренной структуры в процессе спекания, параметры которой во многом определяются технологическим процессом их получения.

Одним из эффективных методов получения нанокристаллических материалов на основе тугоплавких соединений с сильной ковалентной связью и низкой диффузионной подвижностью является спекание керамических нанокомпозитов под высоким давлением, которое относится к основным видам структурообразующих процессов консолидации нанодисперсных и наноструктурных порошков по классификации [9]. Этот метод позволяет получать высокоплотную керамику без существенного роста зерна в процессе спекания и сохранить наноструктуру исходного порошка в спеченном изделии за счет высокой степени уплотнения материала под давлением и короткого времени спекания. Поэтому разработка способов и аппаратуры высокого давления для спекания режущих нанокомпозитов на основе тугоплавких соединений и исследование их свойств является актуальной и важной задачей в научном и практическом отношении.

В данной главе описаны разработанная аппаратура для спекания керамики на основе тугоплавких соединений при высоких давлениях 2,5-5 ГПа, представлены результаты исследования влияния параметров термобарического спекания под высоким давлением до 5 ГПа на микроструктуру, фазовый состав и физико-механические свойства наноструктурной керамики из нитрида кремния и нано-/микрокомпозитов на его основе. Показана перспектива использования указанных композитов, обладающих высокой трещиностойкостью в качестве новых режущих материалов, а также в качестве связующего компонента в составе нового сверхтвердого наноструктурного материала «Беланит» на основе тугоплавких нитридов кремния, бора и титана. Разработаны неперетачиваемые режущие пластины с напайными элементами из указанного СТМ.

1. Оборудование и технологическая оснастка для спекания тугоплавкой керамики под высоким давлением

Оборудование для спекания тугоплавкой керамики и сверхтвердых материалов включает гидравлический пресс, систему управления мощностью тока нагрева и аппарат высокого давления (АВД) (рис. 1), в котором непосредственно создаются высокие давления и температуры спекания, необходимые для формирования требуемой структуры спекаемых композитов с высокими физико-механическими свойствами.



Рисунок 1 - Основные функциональные элементы прессовой установки для спекания материалов под высоким давлением

Прессовые установки для спекания керамических материалов на основе тугоплавких соединений при высоких давлениях, оснащенные нами контроллерами спекания КС-5 [10], с помощью которых осуществлялись все эксперименты по спеканию высокоплотных керамических материалов, и регулировка *PT*-режимов в реакционной ячейке АВД, представлены на рис. 2.

Они позволяют производить синтез и спекание керамических материалов при давлениях до 8 ГПа и температурах до 2500 °С при наличии соответствующих АВД. Вид разработанных нами АВД ВС-021 и ВС-021а соответственно на давления 4 и 5 ГПа и конструкция реакционной ячейки показаны на рис. 3.

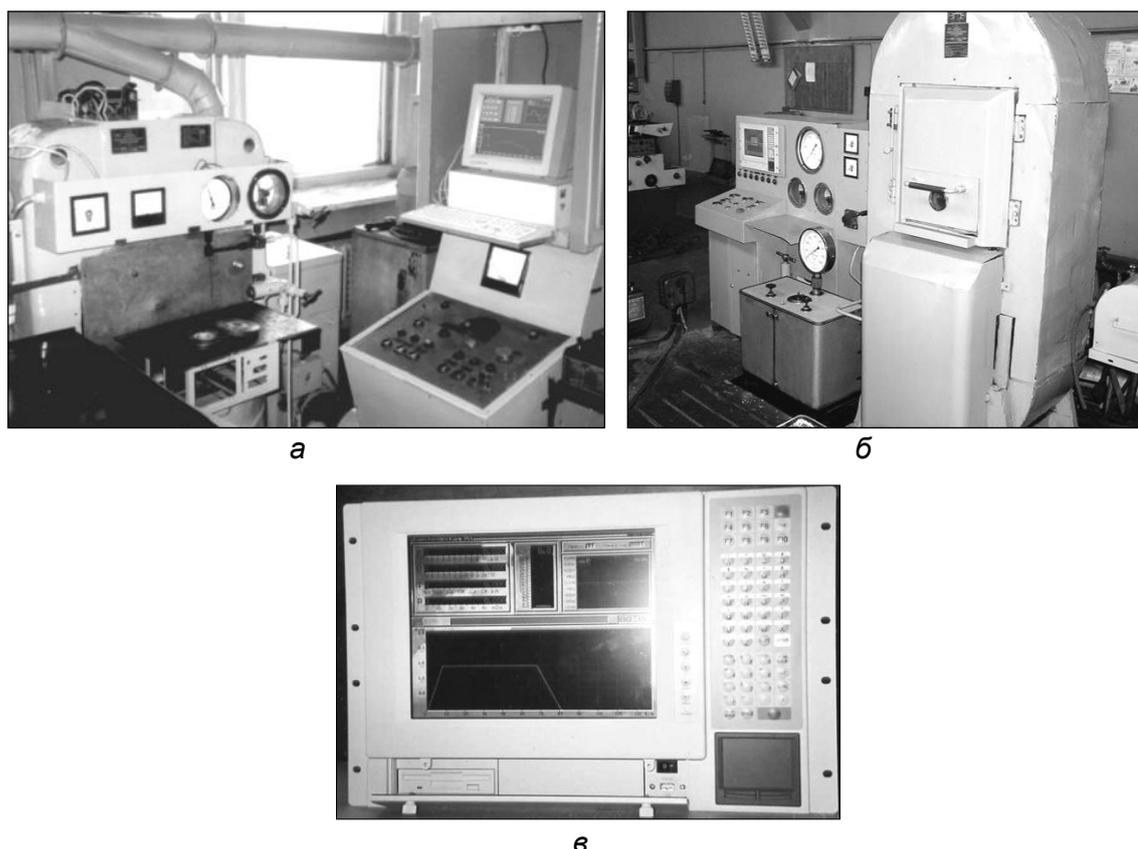


Рисунок 2 - Прессовые установки для спекания керамики на основе тугоплавких соединений при высоких давлениях на опытном участке синтеза сверхтвердых материалов в ГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению»: а – пресс ДО137А усилием 5 МН; б – пресс ДО 043 усилием 20 МН; в - контроллер спекания КС-5.

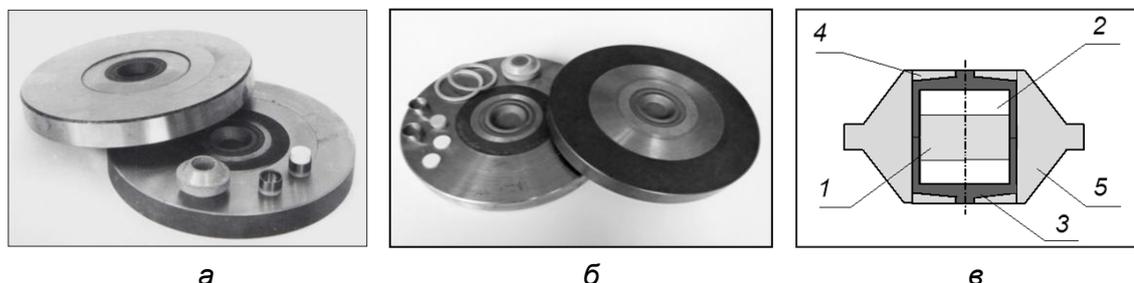


Рисунок 3 - Вид блок-матриц АВД ВС-021(а) и ВС-021а (б) для работы на прессовой установке усилием 5 МН и реакционной ячейки (в) для спекания сверхтвердых нанокompозитов на основе тугоплавких соединений: 1 - спекаемый образец \varnothing 5-10 мм х 2-5 мм; 2 - торцевые прокладки из гексагонального нитрида бора; 3 - графитовый нагреватель; 4 - теплоизолирующие прокладки; 5 – контейнер

В состав реакционной ячейки входят контейнер из литографского камня, нагреватели-токовводы из графита, торцевые прокладки из гексагонального нитрида

бора и спекаемая заготовка (рис. 3в). Внешний вид контейнеров для АДВ и тоководов-нагревателей из графита вместе с торцевыми изолирующими прокладками из гексагонального нитрида бора представлены на рис. 4. Все элементы реакционной ячейки изготавливаются методами порошковой металлургии, поэтому процесс их прессования поддается автоматизации. Прессование производится в стальных пресс-формах из твердо закаленной стали ШХ-15, либо ХВГ.

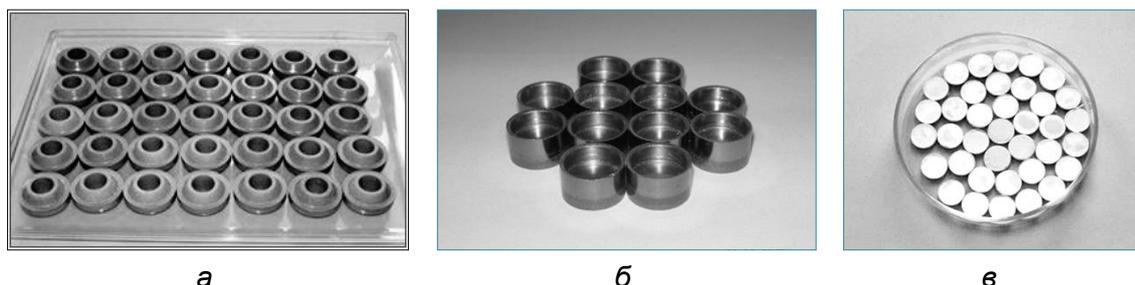


Рисунок 4 - Внешний вид контейнеров (а), тоководов-нагревателей (б) и торцевых прокладок из гексагонального нитрида бора (в) для спекания наноструктурных сверхтвердых композитов на основе тугоплавких соединений.

Калибровка АДВ по давлению (рис. 5а) осуществлялась по общепринятой методике при комнатной температуре по фазовым переходам в металлах-реперах Bi_{I-II} , Bi_{II-III} , Yb_{I-II} , и соединении $PbTe_{II-III}$, происходящим соответственно при давлениях 2,55; 2,65; 4,0 и 5,0 ГПа [11, 12]. Указанные вещества в виде проволочек располагали в осевом отверстии фторопластового диска диаметром 13 мм и толщиной 2 мм, с обоих торцов которого устанавливались графитовые пробки. При сжатии устройства фиксировалось изменение электрического сопротивления металлов реперов. Калибровка по температуре (рис. 5б) производилась по показаниям термопары хромель-алюмель, вводимой внутрь реакционной ячейки через отверстия в контейнере в зазор между матрицами, и по точкам плавления Ni и Pt [11].

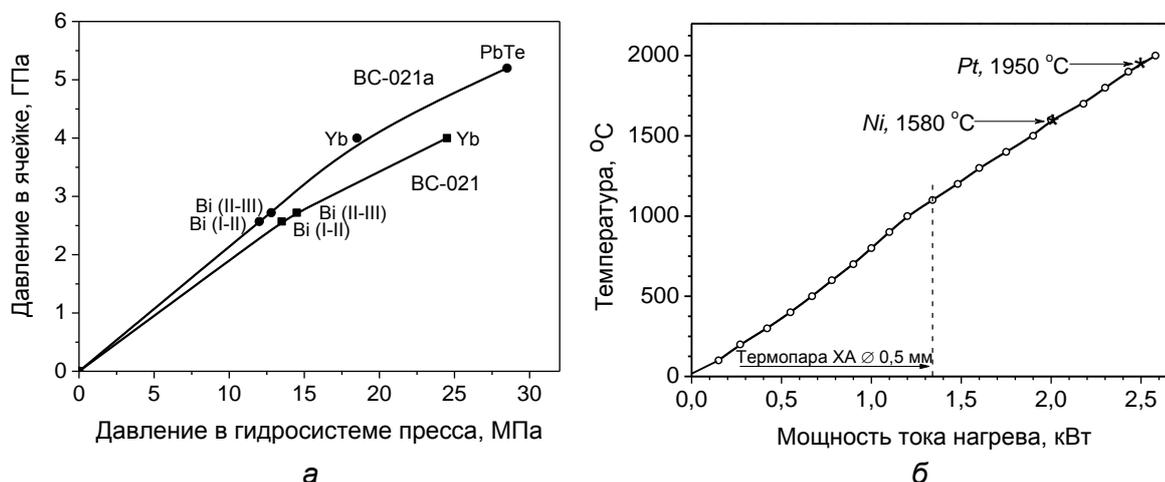


Рисунок 5 - Калибровочные кривые АДВ BC-021 и BC-021a по давлению (а) и температуре (б). Пресс ДО 137А усилием 5 МН

Для спекания образцов большего размера и расширения функциональных возможностей таких материалов нами разработано АДВ А-105 типа "наковальни с углублениями" с увеличенным реакционным объемом, предназначенное для работы на прессовых установках усилием 20 МН [13]. Общий вид устройства и конструкция реакционной ячейки представлены на рис. 6. Устройство состоит из двух матриц, изготовленных из стали Р6М5, диаметром 96 мм и высотой 47 мм. На обращенных торцах матриц выполнены осевые углубления трапецеидальной формы диаметром на кромке 54 мм и глубиной 8,5 мм. Матрицы скреплены трехслойной обоймой из стальных (35ХГСА) поддерживающих колец с внешним диаметром 350, 230, 145 мм и высотой соответственно 45, 45 и 47 мм, обработанных до твердости соответственно

35-40, 40-44, 48-52 HRC. Среднее кольцо запрессовано во внешнее с осевым натягом 7,5 мм. Угол конусности сопрягаемых колец здесь и далее составлял 1,5°. Внутреннее кольцо запрессовано в двухслойную обойму с осевым натягом 16 мм. Матрица запрессована в трехслойную обойму с осевым натягом 15,5 мм.

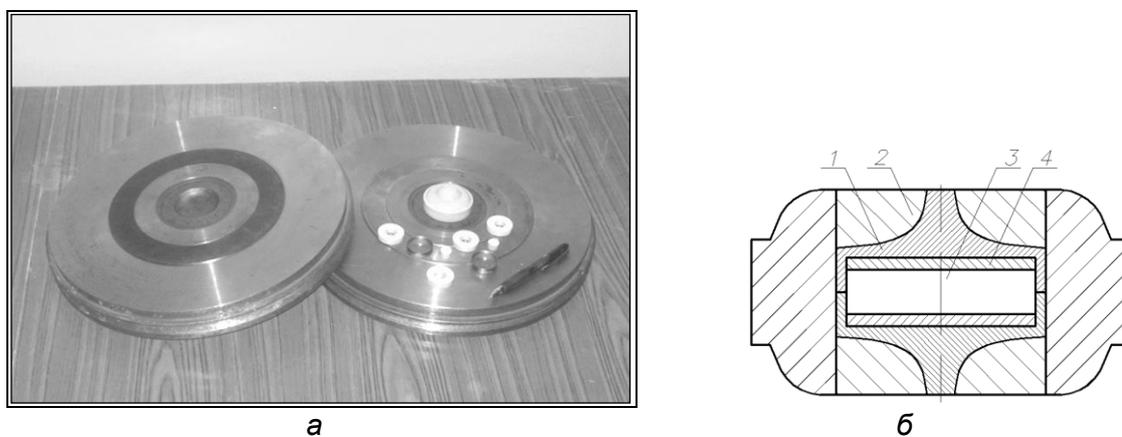


Рисунок 6 - Общий вид АДВ А-105 для спекания образцов тугоплавкой керамики в виде дисков диаметром до 26 мм и толщиной до 5 мм (а) и осевое сечение контейнера с образцом (б):
 1- составной нагреватель из графита; 2 - тепловые заглушки из литографского камня;
 3 - спекаемый образец; 4 - прокладки из гексагонального нитрида бора.

Контейнер АДВ (рис. 6б) изготовлен из прессованного литографского камня с бакелитовой связкой. Графитовый нагреватель 1 состоит из двух чашеобразных элементов, которые прессуются совместно с тепловыми заглушками 2 в одной прессформе.

Калибровочные кривые АДВ А-105 по давлению и температуре представлены на рис. 7. Устройство позволяет спекать керамику на основе микро- и нанопорошков тугоплавких соединений при давлении 4 ГПа и температурах до 1800 °С. На рис. 8 представлены образцы высокоплотной керамики из нитрида алюминия, спеченной без использования активирующих добавок в виде дисков диаметром 23-26 мм и толщиной до 5 мм, а также показан вид образцов на различных стадиях приготовления высокоплотной керамики на основе нитрида кремния и титана от заготовки до спеченного изделия в виде прямоугольной режущей пластины с размерами 12,5X12,5 мм.

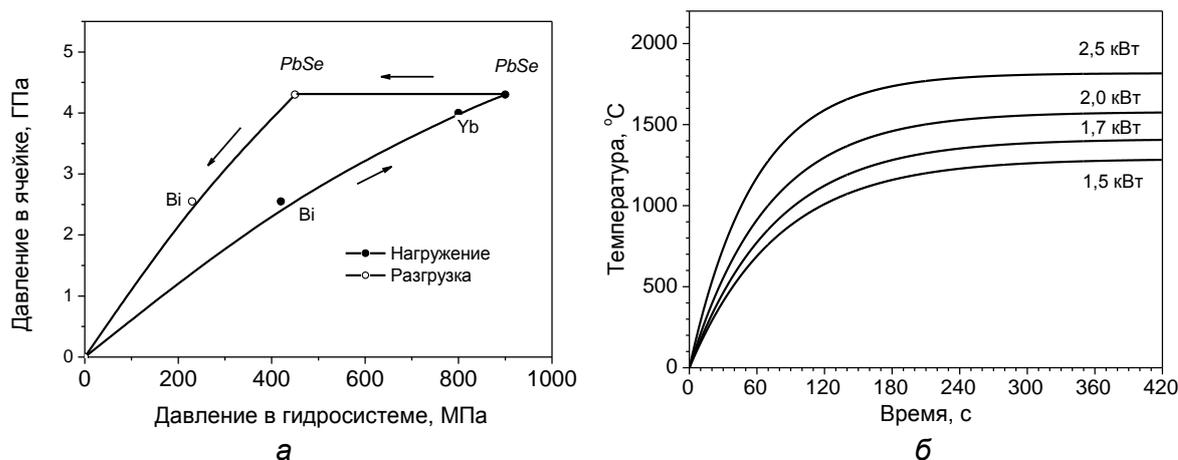


Рисунок 7 - Зависимость давления (а) и температуры (б) в АДВ А-105 соответственно от усилия пресса (а) и мощности тока нагрева (б) 1,5; 1,7; 2,0 и 2,5 кВт.
 Пресс ДО 043 усилием 20 МН. Термопара Pt/Pt-10Rh

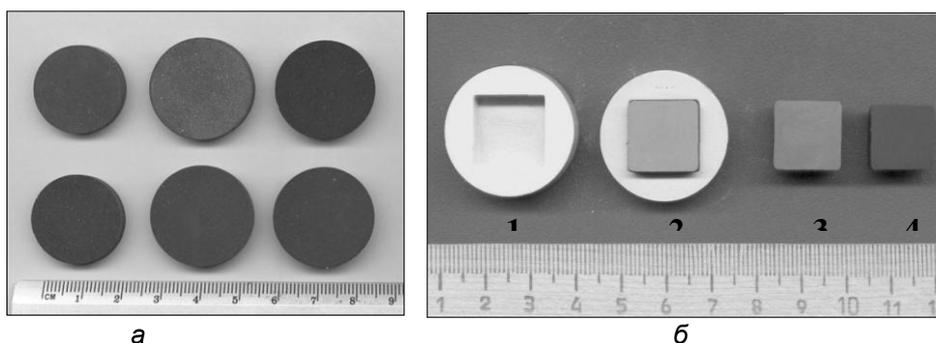


Рисунок 8 - Образцы керамики на основе нитрида алюминия (а) и нитрида кремния на различных стадиях приготовления (б): 1 - капсула из нитрида бора; 2 – заготовка из композита на основе нитрида кремния в капсуле; 3 – заготовка после компактирования в АД под давлением 4 ГПа; 4 – образец после спекания при давлении 4 ГПа.

2. Фазовый состав, структура и свойства нанокристаллического нитрида кремния, спеченного под высоким давлением

Нитрид кремния относится к материалам, сохраняющим хорошие физико-механические характеристики при высоких температурах. Наряду с оксидом алюминия он наиболее широко используется для изготовления керамических изделий различного назначения, в том числе и для режущих инструментов. Наиболее плотные керамические материалы на его основе можно получать обычным спеканием с использованием активирующих добавок [14], электроразрядным спеканием [15], или спеканием под высоким давлением без активирующих добавок [16-18].

Нанокристаллические материалы на основе нитрида кремния представляют большой интерес в связи с ожиданием их более высоких физико-механических характеристик и термостабильности [19, 20]. Эффективность использования высоких давлений для получения объемных высокотвердых нанокристаллических материалов на основе тугоплавких соединений была показана нами ранее на примере нитрида титана [21]. В частности, было установлено повышение его микротвердости в 1,5-2 раза за счет формирования нанозеренной микроструктуры в условиях высоких статических давлений и температур. Для нитрида кремния такая возможность недостаточно изучена, особенно с учетом наличия полиморфного $\alpha \rightarrow \beta$ превращения и различных свойств обеих гексагональных модификаций [19, 22].

В развитие этих исследований в работах [23, 24] изучено уплотнение субмикронного порошка нитрида кремния марки *SN-E10* производства UBE Industries Co (Токуо, Япон) с содержанием α -фазы 94-96 % и размером частиц 60-200 нм при давлении 4 ГПа в зависимости от температуры спекания в интервале 1300-1900 °С. Исследованы плотность, микроструктура, фазовый состав, тонкая кристаллическая структура и твердость полученных образцов (рис. 9-11, табл. 1, 2). Расчет параметров микронапряженного состояния (относительной среднеквадратичной микродеформации - ОСМД, плотности дислокаций и размеров областей когерентного рассеяния (ОКР) производился с помощью пакета программ "Gor" [25].

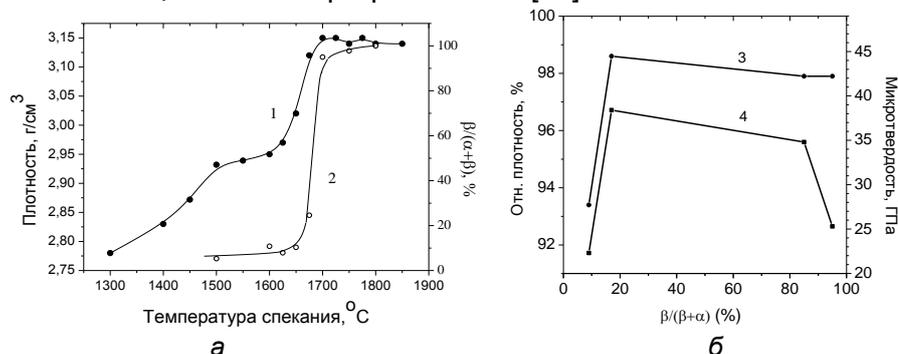


Рисунок 9 - Зависимость плотности (1) и фазового состава (2) образцов Si_3N_4 от температуры спекания (а) и относительной плотности (3) и микротвердости (4) от фазового состава (б) при давлении 4 ГПа [19, 23, 24]

Было установлено, что с увеличением температуры термобарической обработки плотность спеченных образцов нитрида кремния изменяется немонотонно (рис. 9). Ее увеличение в интервале температур 1300-1500 °С связано с уплотнением исходного порошка. С увеличением температуры от 1500 °С до 1630 °С величина плотности и фазовый состав спеченных образцов почти не изменяются. Образцы, полученные при температуре 1625 °С, содержат в основном α-фазу нитрида кремния. Наблюдается лишь существенное уменьшение интенсивности и уширение дифракционных линий Si₃N₄ по сравнению с исходным порошком (рис. 10).

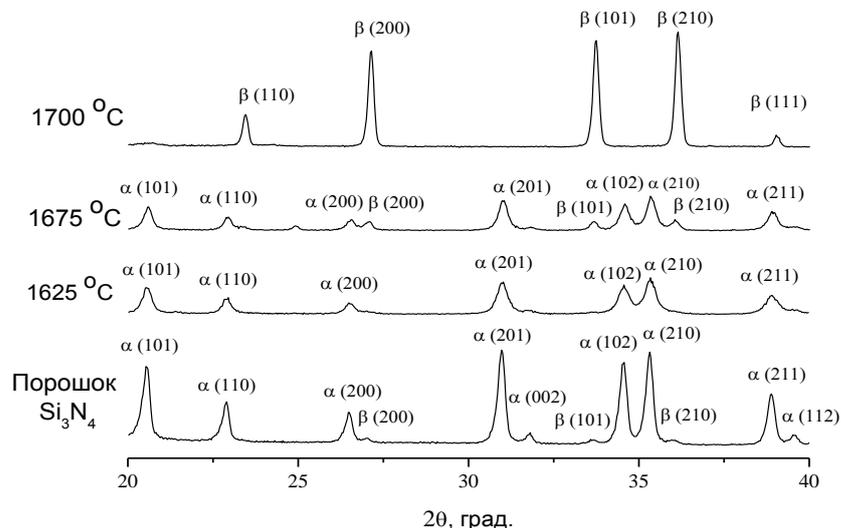


Рисунок 10 – Рентгенограммы порошка Si₃N₄ (а) и образцов, спеченных при давлении 4 ГПа и температурах 1625, 1675 и 1700 °С [23, 24]

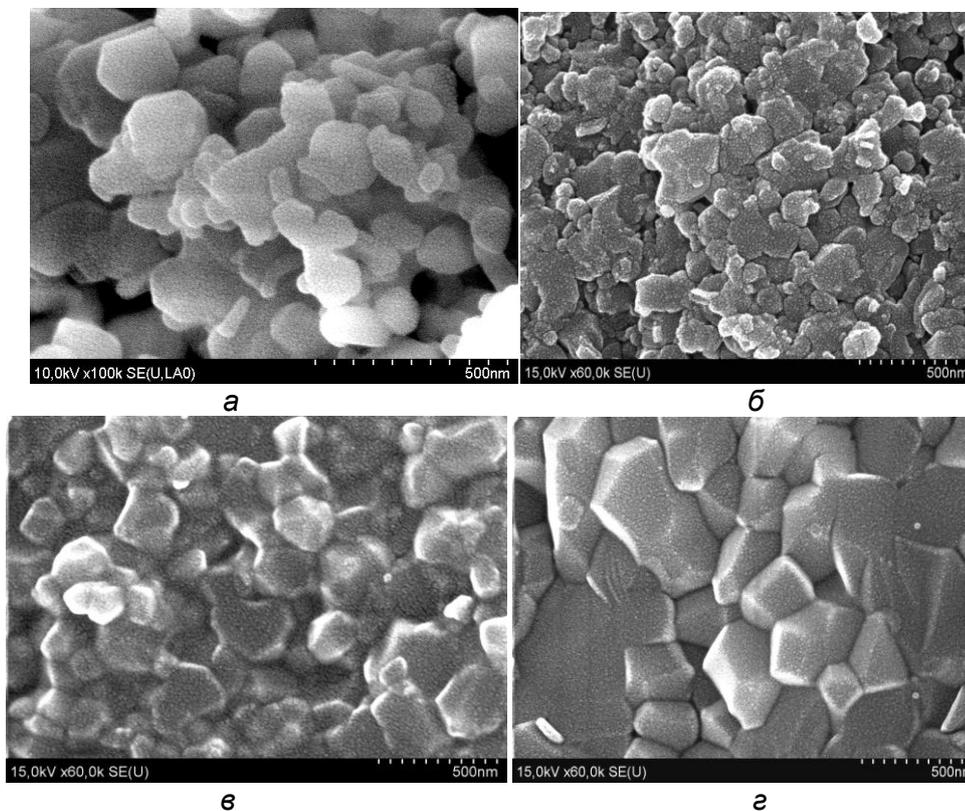


Рисунок 11 - Морфология исходного порошка Si₃N₄ UBE 10 (Япония) (а) и фрактограммы изломов образцов, спеченных при температурах, °С: б – 1625; в – 1700; г – 1800, полученные с помощью СЭМ [24]

Следует отметить, что начало $\alpha \rightarrow \beta$ превращения Si_3N_4 при температуре спекания 1625-1650 °С (рис. 9) активирует уплотнение спекаемого материала. В результате величина плотности достигает 3,15 г/см³ при температуре 1700 °С, когда почти заканчивается фазовый переход. При этом $\alpha \rightarrow \beta$ превращение в Si_3N_4 под высоким давлением происходит в достаточно узком интервале температур 1650-1720 °С, что вероятно, связано с монодисперсностью порошка (рис. 11). Образцы, полученные при температурах 1700 °С и выше, содержат в основном β -фазу. При этом наблюдается увеличение интенсивности рентгеновских рефлексов по сравнению с более низкой температурой термобарической обработки (рис.10). Повышение температуры спекания сопровождается рекристаллизацией материала (рис. 11 г) с незначительным изменением плотности и небольшим увеличением размера зерна.

Анализ полученных образцов нитрида кремния с помощью электронной просвечивающей микроскопии высокого разрешения (рис.12-14) показал наличие аморфной фазы в межзеренных границах (рис. 12) и в тройных стыках (рис. 13), а также уширение межзеренных аморфных пленок вблизи тройных стыков (рис. 14). Средняя ширина межзеренной стекловидной пленки составляет около 0,3 нм (табл. 1).

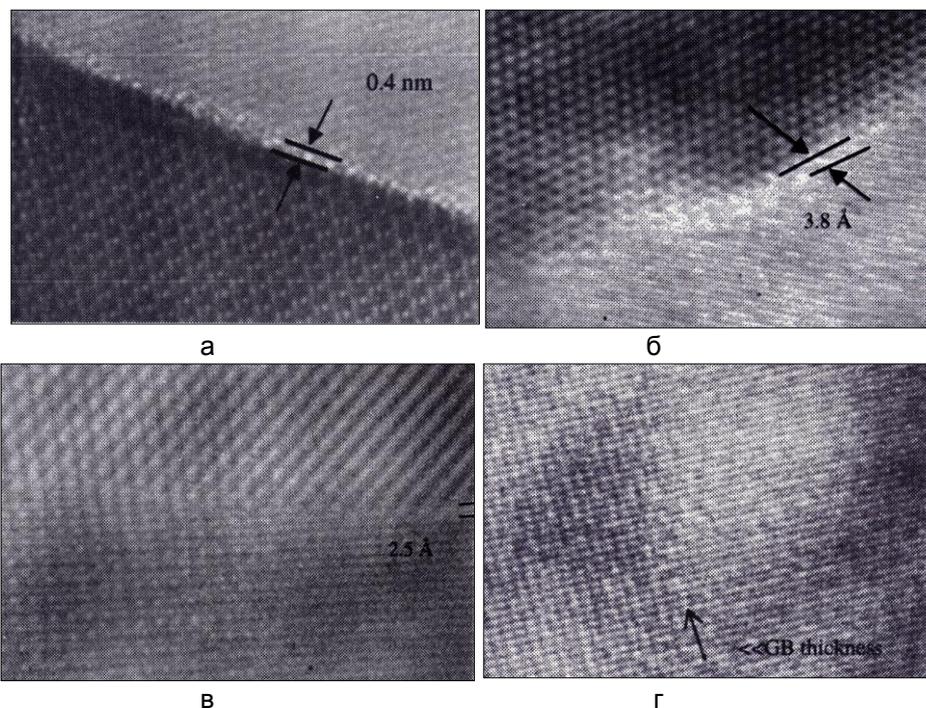


Рисунок 12 - Микроструктура образцов Si_3N_4 при различных температурах спекания, °С: а -1610; б -1635; в - 1680; г - 1720

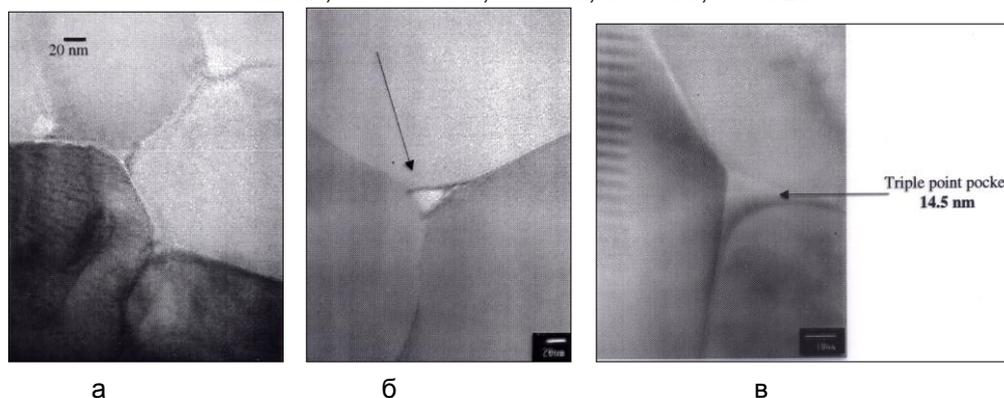


Рисунок 13 - Увеличение ширины аморфной зернограничной пленки в процессе спекания: а, б – 1610 °С, аморфный тройной стык до 45 нм; в - 1680 °С, аморфная фаза, смачивающая зерно нитрида кремния

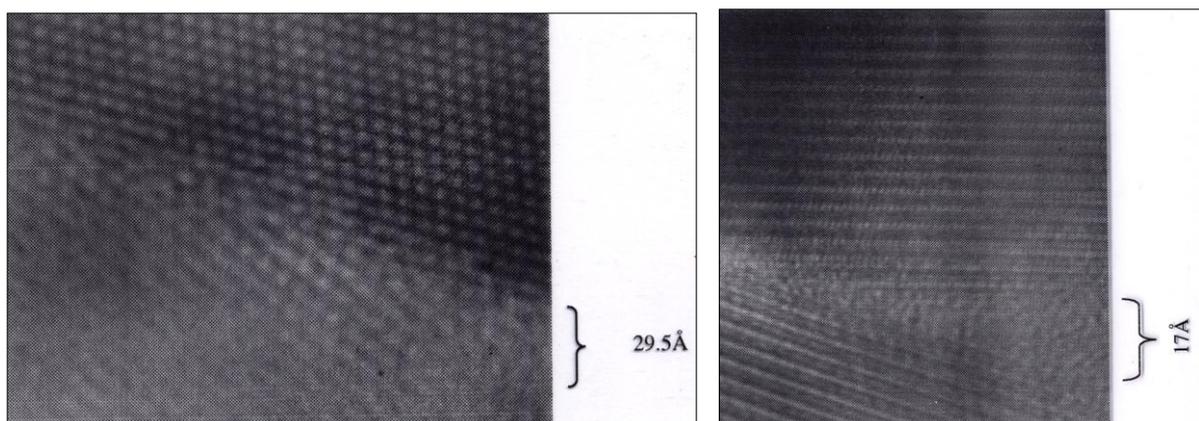


Рисунок 14 - Уширение границы зерен вблизи тройного стыка: а – T=1635 °С, (α+β)-Si₃N₄; б – T=1720 °С (β-Si₃N₄)

Таблица 1 - Свойства керамики Si₃N₄, спеченной под давлением 4 ГПа [22]

Температура спекания °С	Отн. плотность, %	Аллотропное соотношение α / β	Средний размер зерна, нм	Ширина зернограницных аморфных пленок, нм
1610	94,3	9,1	500	0,4
1635	97,0	4,6	400	0,35
1680	97,4	0,2	350	0,25
1720	97,8	0,04	300	<0,2

Результаты исследования параметров тонкой кристаллической структуры образцов нитрида кремния (табл.2) свидетельствуют, что для разных кристаллографических направлений значения параметров тонкой кристаллической структуры различаются.

Таблица 2 - Параметры тонкой кристаллической структуры образцов Si₃N₄ в зависимости от температуры спекания под давлением 4 ГПа

Температура, °С	(hkl)	Плотность дислокаций ρ, см ⁻² ×10 ⁸	Средняя ОСМД по Селякову <ε ² > ^{1/2} , ×10 ⁻⁴	Размер ОКР по Селякову, нм
Порошок исходный	(412)	13,1	12,2±5,4	–
	(201)	–	–	41,9±2,1
1650 °С α-Si ₃ N ₄	(313)	28,8	19,7±7,6	–
	(412)	96,9	46,3±26,3	–
	(101)	–	–	27,2±4,1
	(201)	–	–	19,1±1,3
1700 °С β-Si ₃ N ₄	(202)	3,9	7,4±2,6	–
	(212)	5,1	8,5±2,6	–
	(330)	4,1	8,3±2,5	–
	(110)	–	–	51,4±2,1
	(101)	–	–	62,2±1,7
1800 °С β-Si ₃ N ₄	(202)	4,2	8,1±2,7	–
	(212)	3,0	6,4±2,5	–
	(330)	3,3	7,1±2,9	–
	(110)	–	–	89,8±6,1
	(101)	–	–	64,5±3,6

Параметры микронапряженного состояния α - Si_3N_4 с увеличением температуры термобарической обработки возрастают, достигая максимального значения при температуре 1650 °С. При этом величина среднеквадратичной микродеформации $\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2}$ составляет $(2,0-4,6) \cdot 10^{-3}$. Как следует из анализа рентгенограмм, термобарическая обработка при этой температуре приводит к существенному уменьшению интенсивности рефлексов α - Si_3N_4 и возрастанию их физического уширения. Это связано с процессом пластического течения в поликристаллах нитрида кремния, сопровождающимся деформацией кристаллической решетки Si_3N_4 в условиях высоких давлений и температур и накоплением линейных дефектов. Плотность дислокаций возрастает от $1,3 \cdot 10^9$ до $9,7 \cdot 10^9$ см⁻², а размер ОКР уменьшается до 19-27 нм по сравнению с исходным порошком (42 нм), что свидетельствует и об измельчении структуры материала.

С увеличением температуры от 1650 до 1700 °С и выше в образцах наблюдается уменьшение величины среднеквадратичной микродеформации $\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2}$ до $(6-8) \cdot 10^{-4}$, плотности дислокаций до $(3-5) \cdot 10^8$ см⁻² и увеличение размера ОКР до 50-90 нм в процессе уплотнения и фазового перехода (табл. 1). Значительное снижение плотности дислокаций связано с уменьшением объема в процессе $\alpha \rightarrow \beta$ превращения в Si_3N_4 и кристаллизацией более плотной и менее дефектной β -фазы, количество которой растет с увеличением температуры термобарической обработки. При этом характер разрушения образцов интеркристаллитный (рис. 11), что характерно для нанокристаллических керамических материалов.

Образцы с α - и β -модификацией Si_3N_4 показали значения плотности и твердости, близкие к теоретическим. Наилучшие показатели для керамики из α - Si_3N_4 - относительная плотность 97,2 % и микротвердость 33,9 ГПа (оболочка из ZrO_2); для керамики из β - Si_3N_4 относительная плотность достигала 98,1 % и микротвердость 25,3 ГПа. Наиболее высокую твердость 34,8-38,4 ГПа, в зависимости от содержания α - Si_3N_4 , показала керамика, содержащая обе фазы α и β (рис. 9б).

Использование оболочки из ZrO_2 вместо BN для изоляции заготовок от графитового нагревателя позволило увеличить плотность образцов α - Si_3N_4 при температуре обработки 1525 °С до 3,09-3,10 г/см³ и микротвердость до 34 ГПа. Полученная керамика из α - Si_3N_4 показала в несколько раз более высокую коррозионную стойкость, чем β - Si_3N_4 [22]. Она может применяться для изготовления жаростойких изделий. В случае использования порошка нитрида кремния с длительным сроком хранения образование на поверхности частиц оксинитридной фазы приводит к снижению твердости спеченных образцов до 18-20 ГПа, что характерно для керамики на основе нитрида кремния с обычной микрокристаллической структурой.

Таким образом, также, как и для нитрида титана, установлена возможность повышения твердости керамического материала из трудноспекаемого нанопорошка нитрида кремния за счет формирования его нанокристаллической структуры под высоким давлением с преобладанием более твердой α -модификации Si_3N_4 .

3. Физико-механические свойства композитов на основе нитридов кремния и титана

Керамика на основе нитрида кремния является весьма распространенным материалом для высокотемпературного применения: деталей двигателей внутреннего сгорания, газовых турбин, подшипников, а также в металлообрабатывающем инструменте, поскольку обладает низким коэффициентом термического расширения, высокой износостойкостью и термостойкостью к окислению. Наличие сильных ковалентных связей затрудняет получение плотных изделий на основе нитрида кремния без использования активирующих добавок, в качестве которых обычно используют оксиды магния, иттрия и алюминия, а в качестве армирующих элементов – нитриды титана алюминия, карбид кремния и оксид циркония [3].

Использование высоких давлений позволяет интенсифицировать процесс спекания нитрида кремния и за счет формирования плотной мелкозернистой структуры материала повысить его твердость [19, 24]. При этом важную роль в процессе

спекания играет необратимый фазовый $\alpha \rightarrow \beta$ переход в нитриде кремния из менее плотной модификации в более плотную, который активизирует уплотнение. Однако такая керамика является хрупким материалом. Поэтому для уменьшения ее хрупкости и практического применения в режущем инструменте целесообразно использовать в качестве связующих фаз оксиды иттрия и алюминия.

В работах [26-32] исследовано влияние температуры спекания в интервале 1500-1900 °С при давлении 4 ГПа на структуру и физико-механические свойства нано-/микрокомпозитов системы $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ различного состава, в том числе и с добавками AlN, CeO₂, и TiN (табл. 3). Установлено, что с увеличением температуры спекания твердость и трещиностойкость керамики K_{IC} возрастают (рис. 15а). Наиболее высокие значения получены для композитов, содержащих 10 масс. % связки Al₂O₃-Y₂O₃. При этом трещиностойкость композита MIN-4 (Q) с добавкой нитрида титана достигает $\sim 9 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$, а твердость HV30 составляет $\sim 17 \text{ ГПа}$ (нагрузка 300 Н) (рис. 15б) [29-32].

Таблица 3 - Составы нано-/микрокомпозитов на основе Si₃N₄, вес. %

Компоненты / Обозначение смеси	MIN-1	MIN-2	MIN-3	MIN-4 (Q)
Si ₃ N ₄	92,75	90,0	71,8	63,0
Al ₂ O ₃	1,0	4,0	11,5	3,0
Y ₂ O ₃	6,25	6,0	6,0	7,0
AlN	-	-	4,7	-
CeO ₂	-	-	6,0	-
TiN	-	-	-	27,0

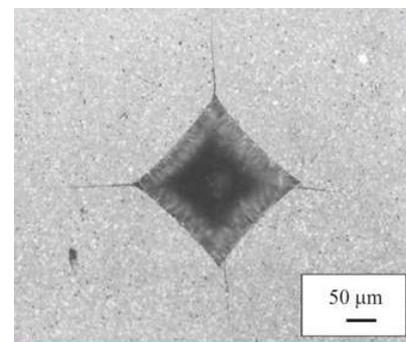
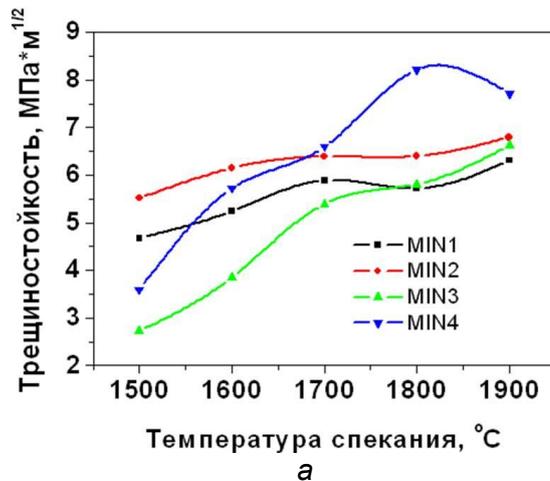


Рисунок 15 -Зависимость трещиностойкости керамики на основе Si₃N₄-TiN (а) от температуры спекания и вид отпечатка индентора (б) для образца состава MIN-4 (Q), Нагрузка 300 Н. $K_{IC}=8,95 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$ [29-32]

Результаты исследования свойств и фазового состава указанного композита Q в зависимости от давления, температуры и времени спекания представлены на рис. 16-19. Как следует из рис. 16а, более высокую плотность во всем интервале температур имеют образцы, спеченные при более высоком давлении 4 ГПа. Увеличение плотности композита связано с переходом от твердофазного к жидкофазному спеканию за счет плавления эвтектики Y₂O₃-Al₂O₃. Фазовый состав композита Q изменяется за счет полиморфного превращения в нитриде кремния и за счет его взаимодействия с расплавом эвтектики (рис. 16б, 17).

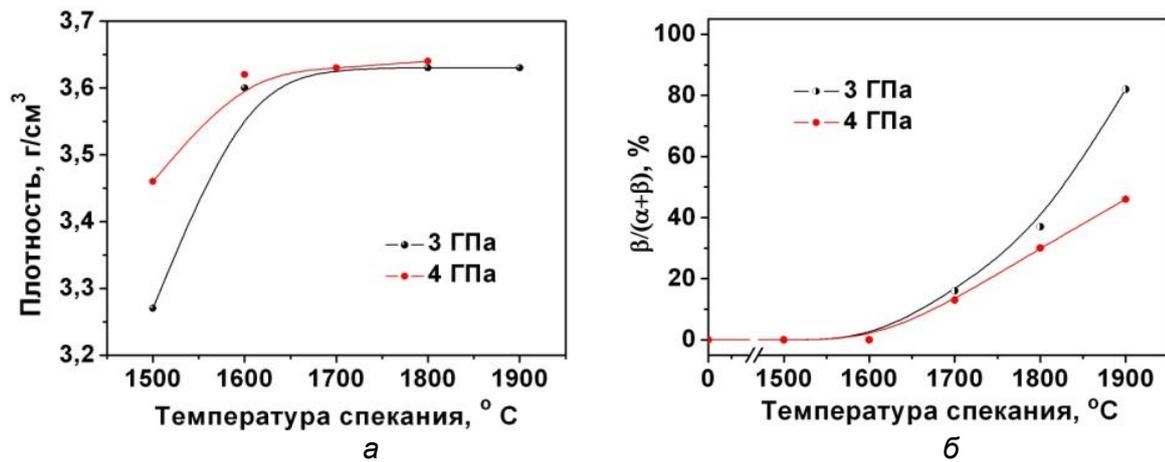


Рисунок 16 - Зависимость плотности (а) и фазового состава (б) композитов Q на основе Si_3N_4 -TiN от температуры спекания [28, 32]

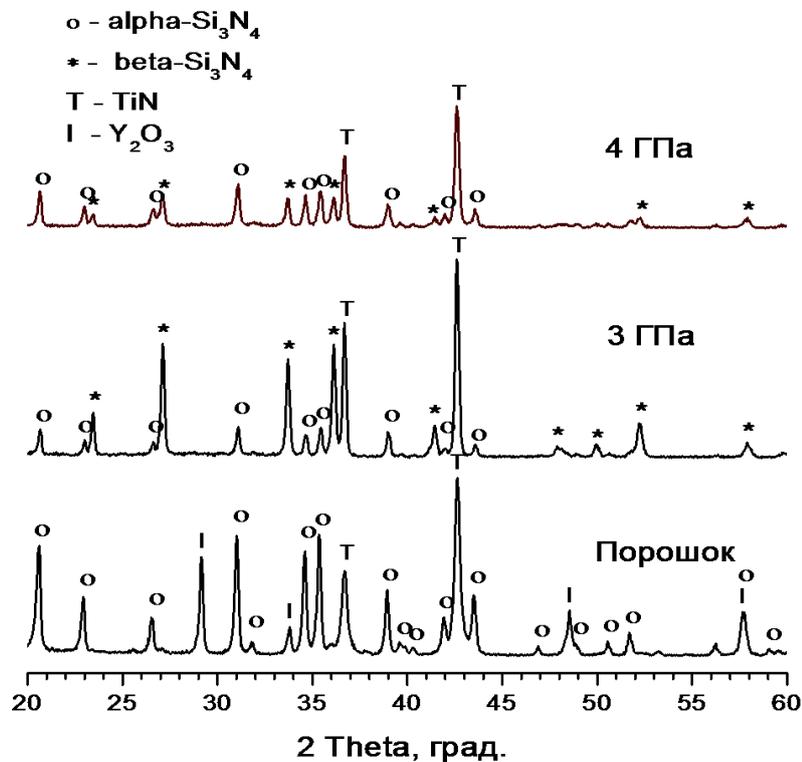


Рисунок 17 - Дифрактограммы порошка и образцов композитов, спекленных при $T=1900^\circ\text{C}$ и давлениях 3 и 4 ГПа [28,32]

С увеличением температуры спекания выше 1600°C образование менее твердой β -фазы Si_3N_4 идет менее активно при более высоком давлении 4 ГПа, что позволяет увеличить твердость спекаемого материала за счет увеличения содержания более твердой α -фазы Si_3N_4 .

Наиболее высокие показатели плотности, твердости, трещиностойкости композита Q достигнуты при более высоком давлении 4 ГПа и малом времени спекания 40-60 с (рис. 18, 19).

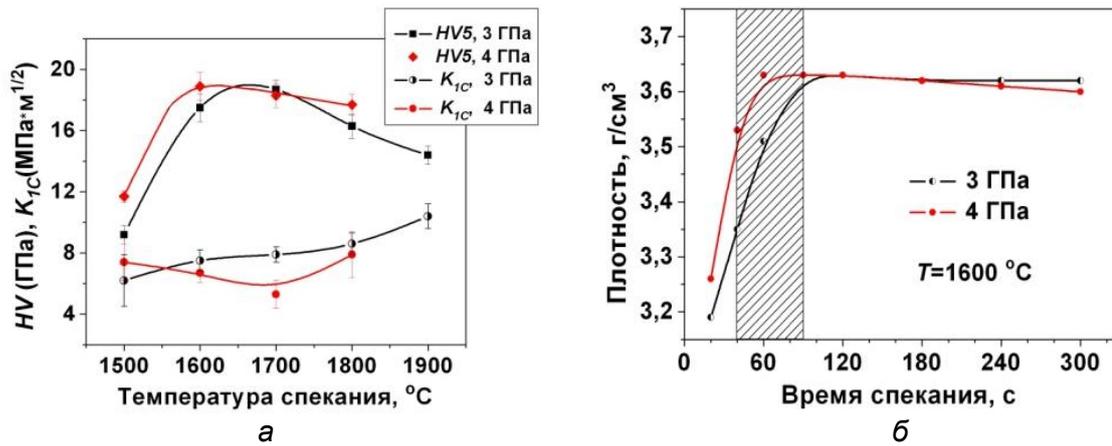


Рисунок 18 - Зависимость твердости $HV5$ и трещиностойкости K_{1c} (а) композитов Q на основе Si_3N_4-TiN от температуры спекания; зависимость плотности (б) композитов на основе Si_3N_4-TiN от времени спекания при давлениях 3 и 4 ГПа [29, 31, 32]

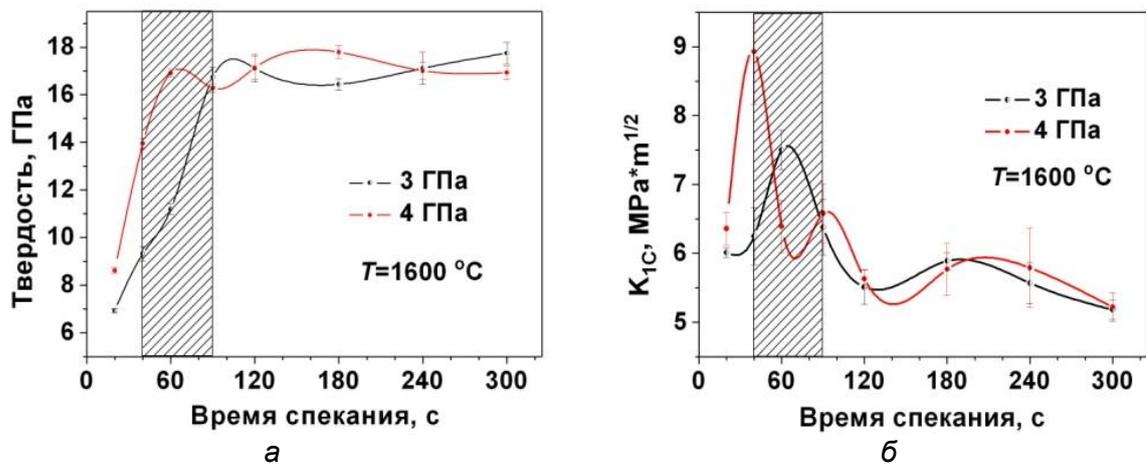


Рисунок 19 - Зависимость твердости $HV5$ (а) и трещиностойкости K_{1c} (б) композитов Q на основе Si_3N_4-TiN от времени спекания при давлениях 3 и 4 ГПа [29, 31, 32]

Высокая трещиностойкость нано- /микрокомпозита состава Q делает его перспективным режущим керамическим материалом для чистового и получистового точения. При этом за счет добавки в исходную шихту состава Q кубического нитрида бора и повышения давления спекания твердость композита может быть повышена. Полученные результаты явились основой для разработки нового сверхтвердого материала «Беланит» группы BL (согласно ISO 513) - микро-/нанокомпозита состава Q-cBN на основе нитридов кремния, бора и титана.

4. Сверхтвердые микро-/нанокомпозиты на основе нитридов кремния, бора и титана

Исследовано влияние дисперсности порошка cBN и температуры спекания на физико-механические свойства микро-/нанокомпозитов Q-cBN. В качестве добавки в исходную шихту состава Q использовали субмикронный и нанопорошок cBN в соотношениях Q:cBN как 70:30 и 50:50 масс. %. На рис. 20-22 приведены зависимости плотности, твердости, модуля Юнга и коэффициента Пуассона композитов различного состава от температуры спекания при давлении 5 ГПа. Для спекания использовался АДВ ВС-021а.

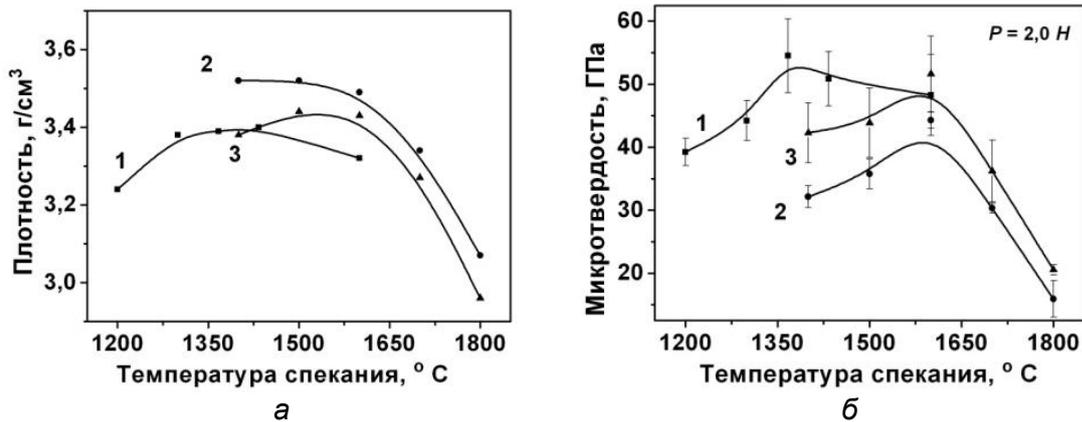


Рисунок 20 - Зависимости плотности (а) и микротвердости (б) от температуры спекания композитов различного состава: 1 – Q-50 % cBN (нано); 2 – Q-30 % cBN (субмикро); 3 – Q-50 % cBN (субмикро) [33, 35-37]

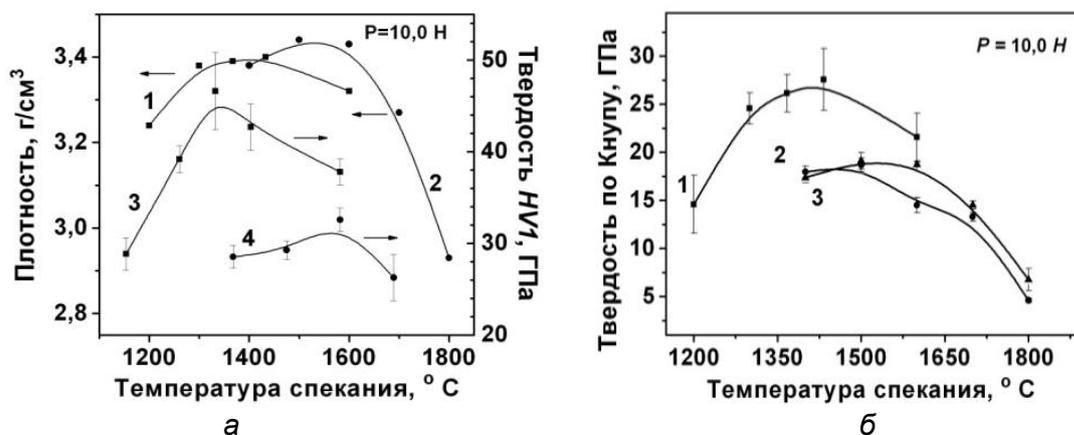


Рисунок 21-Зависимость плотности, твердости по Виккерсу (а) и Кнупу (б) от температуры спекания композитов различного состава: 1а, 1б, 3а – Q-50 % cBN (нано); 2б – Q-30 % cBN (субмикро); 2а, 3б, 4а – Q-50 % cBN (субмикро) [34, 37-39]

С увеличением температуры спекания плотность и твердость композитов изменяются немонотонно (рис. 20 и 21). Твердость возрастает за счет уплотнения и спекания материала, а ее снижение, как и плотности, обусловлено фазовыми превращениями в нитридах бора и кремния. При этом в случае добавки нанодисперсного порошка cBN максимальное значение твердости композитов как по Кнупу (26,1-27,6 ГПа), так и по Виккерсу (42,5-46,5 ГПа) выше, чем при добавлении субмикронного cBN, и достигается при более низких температурах спекания 1370–1430 °С.

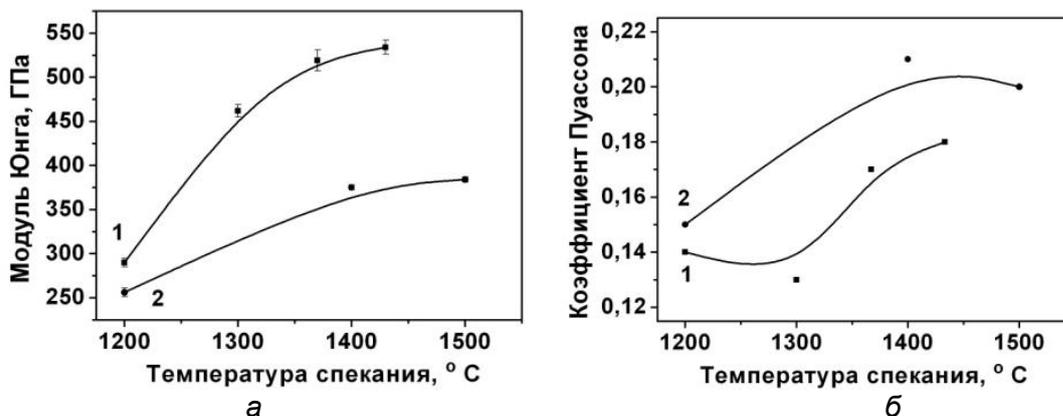


Рисунок 22 - Зависимости модуля Юнга (а) и коэффициента Пуассона (б) от температуры спекания композитов различного состава: 1 – Q-50 % cBN (нано); 2 – Q-30 % cBN (субмикро) [37- 39]

Значения модуля Юнга композитов Q-30 % cBN (субмикро) и Q-50 % cBN (нано) с увеличением температуры спекания до 1400-1500 ° С также возрастают (рис. 22а) вследствие увеличения плотности (рис.21а). Более высокие значения имеют образцы состава Q-50 % cBN (нано) с более высокой твердостью, хотя относительная плотность их ниже, чем у композитов с меньшим содержанием кубического нитрида бора Q-30 % cBN (субмикро). Это свидетельствует о более сильном влиянии на величину модуля Юнга содержания кубического нитрида бора в составе композита. Максимальное значение модуля Юнга композита Q-50 % cBN (нано) составляет 534±8 ГПа.

Результаты измерения коэффициента Пуассона, представленные на рис. 22б, свидетельствуют о том, что уменьшение содержания кубического нитрида бора от 50 до 30 масс. % в исходной шихте при одновременном увеличении размеров его частиц обуславливает снижение способности композитов сопротивляться упругим деформациям. Следует отметить, что измерить упругие характеристики части образцов с добавкой субмикронного cBN не удалось из-за наличия в них внутренних дефектов, рассеивающих ультразвуковую волну.

На рис. 23 и 24 представлены дифрактограммы композитов каждого состава, в зависимости от температуры спекания. Анализ этих данных показывает, что фазовый состав композитов изменяется за счет полиморфных превращений в нитридах кремния и бора, а также вследствие частичного окисления всех нитридных компонентов при высоких температурах спекания. В нитриде кремния с увеличением температуры спекания превращение одной гексагональной фазы α в другую, β-фазу сопровождается уменьшением параметра с кристаллической решетки вдоль гексагональной оси в 2 раза. В нитриде бора происходит фазовый переход из кубической модификации в гексагональную.

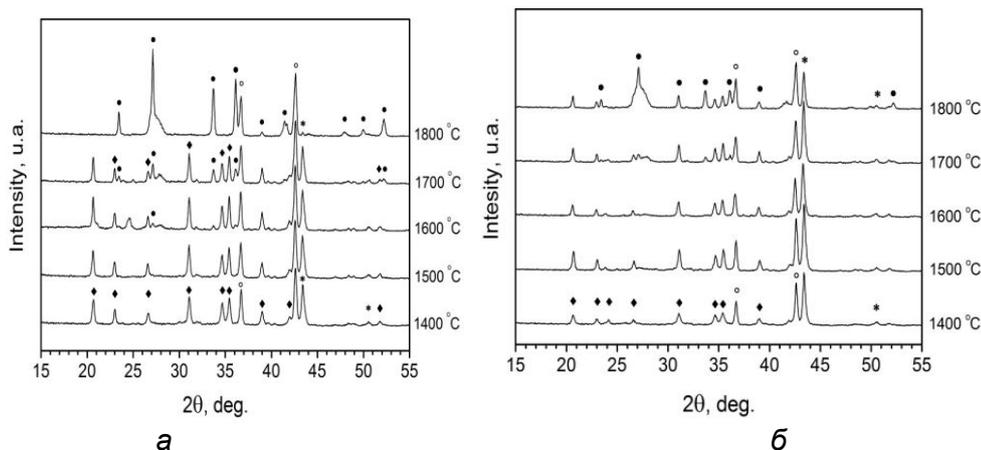


Рисунок 23 - Дифрактограмма композитов Q-cBN различного состава: а – 30 % cBN (субмикро); б – 50 % cBN (субмикро) (♦ – α-Si₃N₄; ● – β-Si₃N₄; ○ – TiN; * – cBN) [38-40]

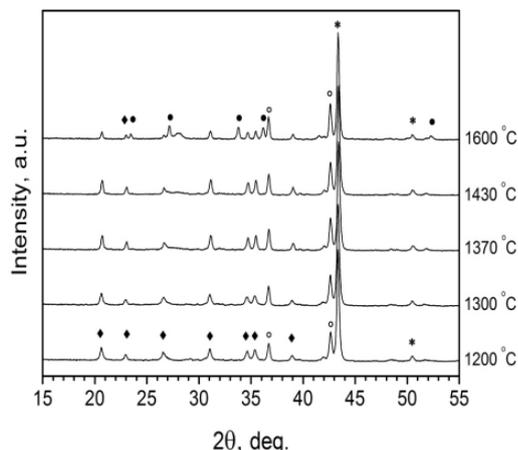


Рисунок 24 - Дифрактограмма СТМ «Беланит» (Q-50 % cBN (нано)) (♦ – α-Si₃N₄; ● – β-Si₃N₄; ○ – TiN; * – cBN) [38-40]

Анализ дифрактограмм композитов различного состава показывает, что образование β -фазы нитрида кремния начинается при температурах около 1600°C и с увеличением температуры спекания ее количество возрастает. При этом в образцах с добавкой 30 масс. % субмикронного порошка кубического нитрида бора, спеченных при температуре 1800°C , присутствует только β -фаза нитрида кремния (рис. 23а), а в образцах с более высоким содержанием субмикронного сBN (50 масс.%) имеются обе фазы нитрида кремния (рис. 23б). Этот факт может свидетельствовать в пользу того, что присутствие кубического нитрида бора в композитах препятствует фазовому превращению в нитриде кремния, либо более высокое содержание β -фазы нитрида кремния в образцах с меньшим исходным содержанием кубического нитрида бора обусловлено наличием большего количества образовавшихся при спекании оксидных фаз. Второе предположение подтверждается большей интенсивностью рефлекса в районе $2\theta \sim 27$ градусов на дифрактограмме образца с 30 % сBN (субмикро), спеченного при температуре 1800°C . Указанный рефлекс содержит не только нитридные фазы ($\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, $\alpha\text{-BN}$), но и оксидные, такие как рутил и оксид кремния.

Сравнительный анализ данных на рис. 23б и 24 свидетельствует о значительно большем содержании менее твердой фазы $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ в образцах с нанокристаллическим сBN, чем в образцах с субмикрокристаллическим $\text{BN}_{\text{сф}}$, спеченных при температуре 1600°C . Однако у композитов, полученных при более низких температурах спекания $1370\text{--}1430^\circ\text{C}$, имеющих наиболее высокие значения твердости и модуля упругости, образования β -фазы нитрида кремния не установлено. Необходимо отметить наличие гексагональной фазы нитрида бора, образующейся за счет обратного $\beta \rightarrow \alpha$ превращения в образцах композитов, спеченных при температурах выше 1600°C . Это является одной из главных причин снижения их твердости и особенно наглядно проявляется для образцов с более низким содержанием кубического нитрида бора.

Микроструктура образцов композита с добавкой нанокристаллического сBN, спеченных при различных температурах, представлена на рис. 25.

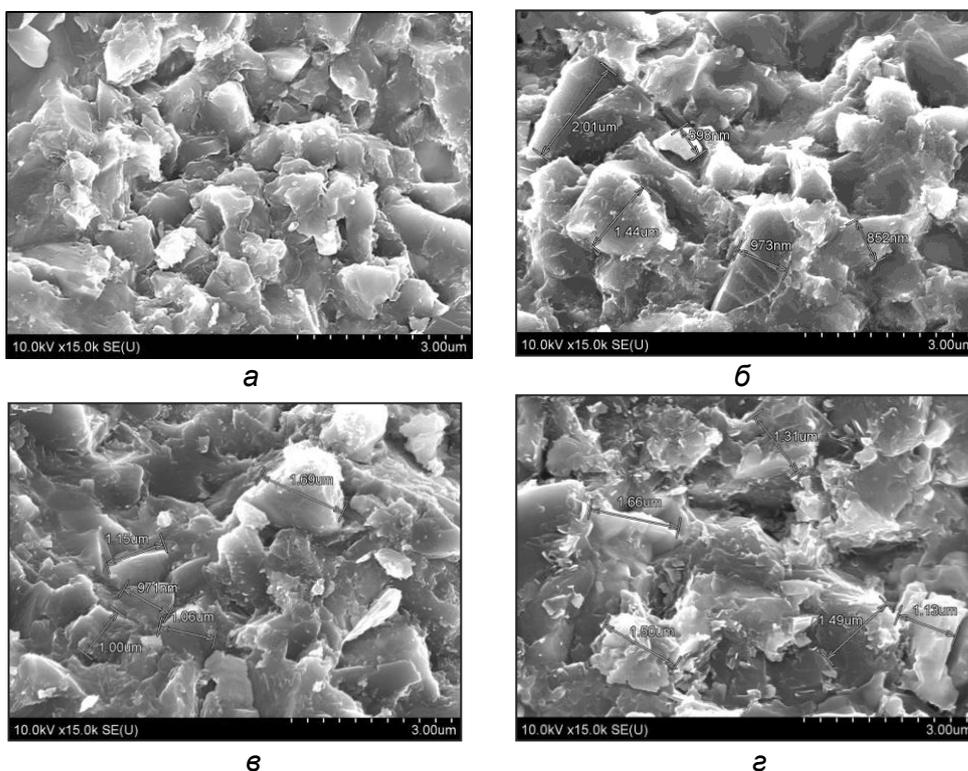


Рисунок 25 - Микрофрактограммы изломов образцов композита Q-50 % сBN (нано), спеченных при различных температурах, $^\circ\text{C}$: а – 1300; б – 1370; в – 1430; г – 1600

Микрофотографии поверхностей свежих сколов композита свидетельствуют о смешанном характере разрушения с преобладанием интеркристаллитного излома. Наблюдается незначительный рост зерна с увеличением температуры спекания.

Максимальный размер зерна не превышает 1-2 мкм. Незначительный рост зерна с увеличением температуры спекания обусловлен тем, что в композитах процессы рекристаллизации менее активны, чем в однофазных материалах [41,42].

Таким образом, установлено, что композиты с нанокристаллическим $BN_{сф}$ отличаются более низкой температурой спекания, исключая появление гексагональной фазы нитрида бора, более высоким содержанием α -фазы Si_3N_4 . Разработанный новый сверхтвердый наноструктурный материал «Беланит» имеет твердость по Кнупу - 26,1-27,6 ГПа, по Виккерсу - 42,5-46,5 ГПа, модуль Юнга - 534 ± 8 ГПа, коэффициент Пуассона 0,18. Максимальный размер зерна не превышает 1-2 мкм.

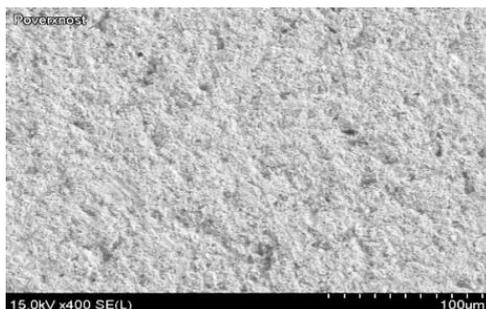
5. Технология изготовления сменных неперетачиваемых пластин с напайными режущими элементами из сверхтвердых керамических материалов на основе тугоплавких соединений

Эксплуатационные показатели инструмента в значительной степени зависят от способа и технологии крепления режущих элементов из сверхтвердых материалов (СТМ) [43]. В настоящее время ведущие зарубежные производители лезвийного инструмента, такие как “Mitsubishi”, “Seco”, “Pramet”, “Korloy”, “Mikrobor”, “ZCC-Cutting Tools Europe GmbH” используют метод крепления режущего элемента из СТМ вакуумной пайкой на твердосплавную пластину. Твердосплавная пластина с напайными режущими элементами из СТМ механически крепится в резцедержателе. Данный вид крепления обеспечивает жесткость в процессе эксплуатации [44-49] и получил наиболее широкое распространение.

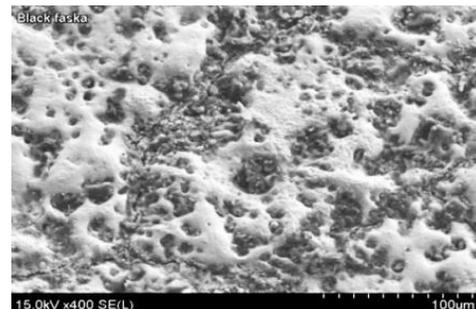
Одной из важных задач при изготовлении такого инструмента является подготовка поверхности твердосплавной пластины для пайки СТМ, которая во многом определяет надежность крепления сверхтвердого материала. В литературе этот вопрос слабо освещен.

Электроэрозионная подготовка поверхности заготовок из твердого сплава для пайки СТМ. В ГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению» разработана технология изготовления сменных неперетачиваемых пластин с напайными режущими элементами из сверхтвердой нитридной керамики [50-52] для обработки твердозакаленных сталей и чугунов. Для пайки керамических режущих элементов из СТМ использовались пластины из твердого сплава типа ВК производства ОАО «Кировградский завод твердых сплавов» (Россия). Подготовка их поверхности производилась методом электроэрозионного прямого прожога с использованием графитового и медного электродов в керосине, а также методом электроэрозионной резки латунной проволокой в воде.

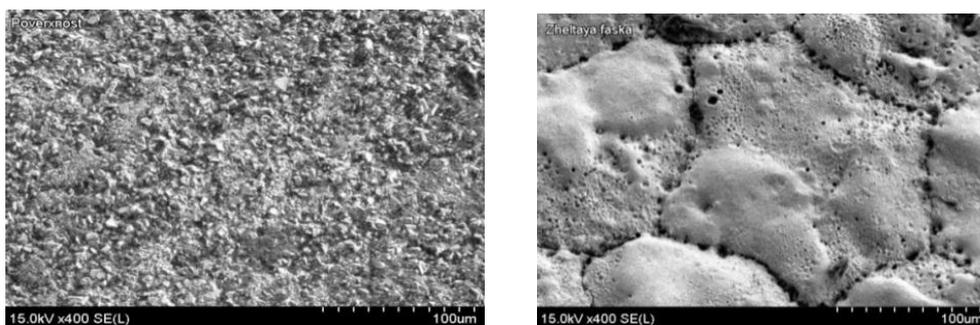
Электроэрозионная обработка графитовым электродом производилась в «ФТИ НАН Беларуси», а медным электродом и латунной проволокой – в ОАО «Промсвязь». Изучение микроструктуры и химического состава поверхностей твердосплавных пластин производили с помощью электронной микроскопии и рентгеноспектрального микрозондового анализа в НТЦ «Белмикросистемы» ОАО «Интеграл». Пайка режущих элементов из сверхтвердой нитридной керамики производилась медным припоем с легирующими добавками в высокотемпературной вакуумной электропечи (СНВЭ-1.3.1/16И4). Вид поверхностей твердого сплава до и после электроэрозионной обработки графитовым и медным электродом представлены на рис. 26, а после резки латунной проволокой – на рис. 27.



а



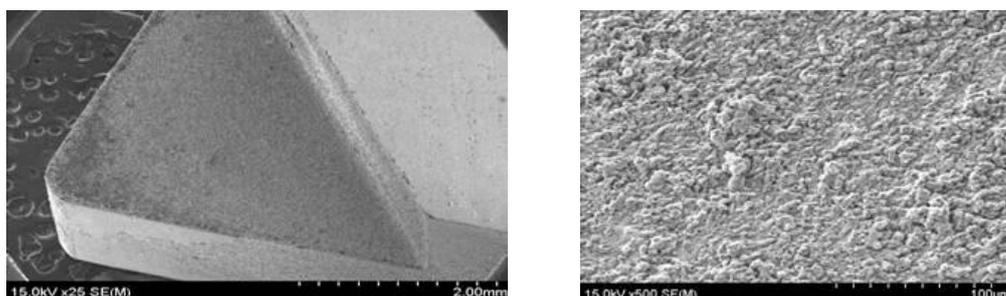
б



б

з

Рисунок 26 - Поверхность твердого сплава под пайку: а – до электроэрозионной обработки графитовым электродом; б – после электроэрозионной обработки графитовым электродом; в – до электроэрозионной обработки медным электродом; г – после электроэрозионной обработки медным электродом

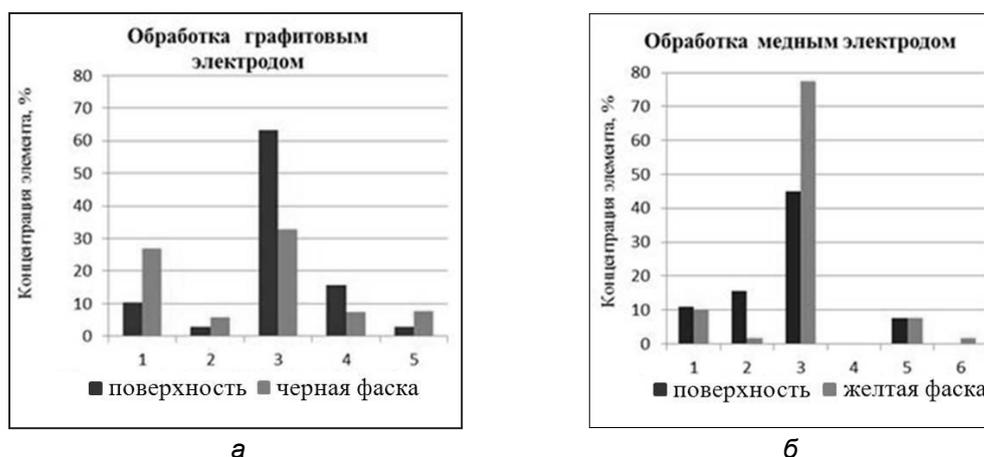


а

б

Рисунок 27 - Поверхность твердого сплава после электроэрозионной резки латунной проволокой: а – при увеличении x25; б – при увеличении x500

Графитовый электрод. Как следует из рис. 26а, до обработки пластина имеет ровную поверхность, а после обработки поверхность оплавлена, границы кластеров выражены резко (рис. 26б). Данные микрозондового рентгеноспектрального анализа (рис. 28) свидетельствуют о химических реакциях и фазовых превращениях на поверхности в процессе обработки. Они содержат информацию об основных элементах контактирующих материалов. Наличие углерода на поверхности пластин (темные пятна) отрицательно сказывается на качестве пайки, снижая адгезию к материалу пластины.



а

б

Рисунок 28 - Элементный состав заготовок до и после электроэрозионной обработки: а – обработка графитовым электродом; б – обработка медным электродом.

Элементы: 1 – С; 2 – О; 3 – W; 4 – Ti; 5 – Co

Медный электрод. После обработки медным электродом пластина также имеет оплавленную поверхность с кластерной структурой. Границы кластеров четко видны, и

на них имеется много микропрожогов и микротрещин (рис. 26 в, з). Как следует из рис. 28, в процессе прожога медь диффундирует в поверхностный слой обработанной пластины.

Резка проволокой. Структура поверхности для пайки однородная, крупнозернистая с отсутствием трещин и кластеров. Поверхность покрыта слоем латуни (сплав меди и цинка), что способствует повышению ее адгезионных свойств.

Как следует из данных рис. 29, концентрация элементов в материалах пластин после обработки изменяется. Увеличение концентрации углерода при обработке графитовым электродом обусловлено частично его диффузией в материал при прожоге, а частично из-за разрушения графитового электрода, что повлекло за собой изменение концентраций других элементов. При этом происходит изменение концентрации вольфрама и кобальта. В процессе прожога температура образцов может достигать порядка 1000 °С. При такой температуре в материале пластины могут протекать фазовые превращения.

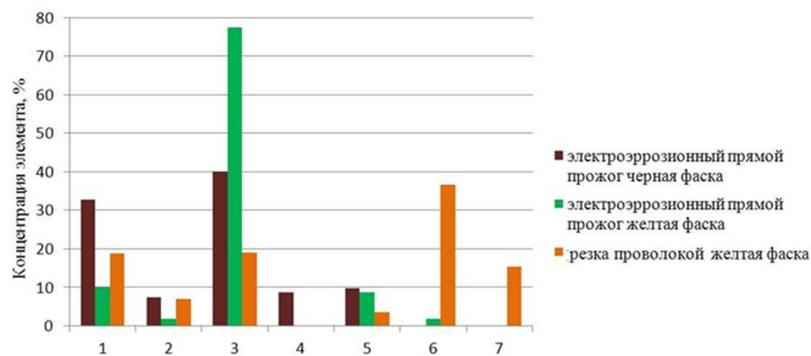


Рисунок 29 - Диаграмма элементного состава поверхностей твердого сплава, после электроэрозионной обработки графитовым и медным электродами и латунной проволокой. Элементы: 1 – С; 2 – О; 3 – W; 4 – Ti; 5 – Co; 6 – Cu; 7 – Zn

Особенности обработки поверхностей твердого сплава:

- графитовым электродом: наличие углерода на поверхности отрицательно сказывается на качестве пайки, снижая адгезию к материалу пластины;
- медным электродом: в процессе прожога медь диффундирует в поверхностный слой пластины;
- латунной проволокой: поверхность покрыта слоем латуни.

Наличие меди на поверхности твердого сплава после электроэрозионной обработки с использованием медного электрода и латунной проволоки способствует повышению ее адгезионных свойств и обеспечивает надежное крепление при напайке режущих элементов из СТМ. Паяный шов толщиной 18-20 мкм является однородным по плотности и структуре.

При обработке пластины медным электродом изменение концентрации элементов незначительно по сравнению с графитовым электродом. Происходит диффузия меди в поверхностный слой пластины. Этот слой при пайке в вакууме припоем может способствовать увеличению адгезии припоя к сплаву ВК. Таким образом, использование медного электрода для электроэрозионного прожога лунки является более целесообразным. Для углового крепления режущего элемента из СТМ использовали электроэрозионную резку латунной проволокой. Внешний вид твердосплавных пластин различной конфигурации после электроэрозионной обработки, паяный шов и режущие пластины после механической обработки показаны на рис. 30.

Таким образом, использование вакуумной пайки позволило получить надежное паяное соединение твердосплавной пластины и керамического режущего элемента с отсутствием в нем пор и остатков флюса, вызывающих коррозию (рис. 30в). Паяный шов является однородным по плотности и структуре. Его толщина составляет порядка 18–20 мкм. Состав припоя обеспечивает хорошее смачивание и адгезию к спаиваемым материалам. Виды разработанного инструмента показаны на рис. 30г.

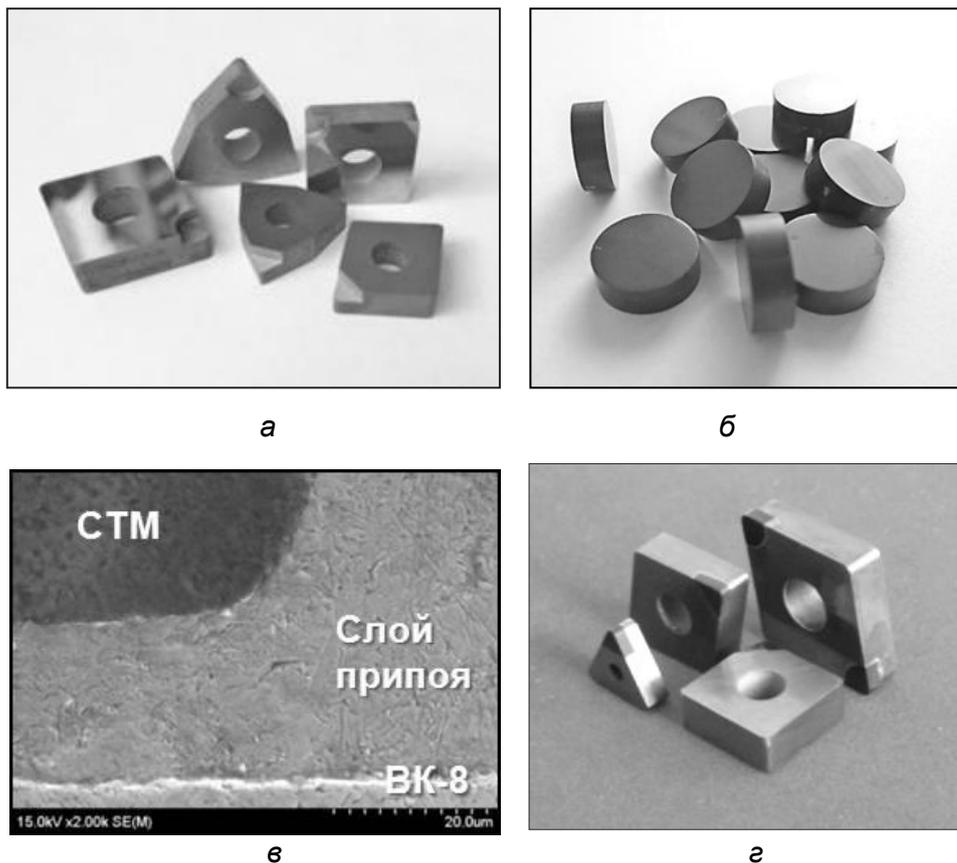


Рисунок 30 - Внешний вид твердосплавных пластин различной конфигурации после электроэрозионной обработки (а) и режущих элементов из наноструктурного СТМ (б); соединение твердосплавной пластины и керамического режущего элемента, x2000 (в); резцовые вставки с напайным режущим элементом из СТМ после механической обработки (г) [39, 52]

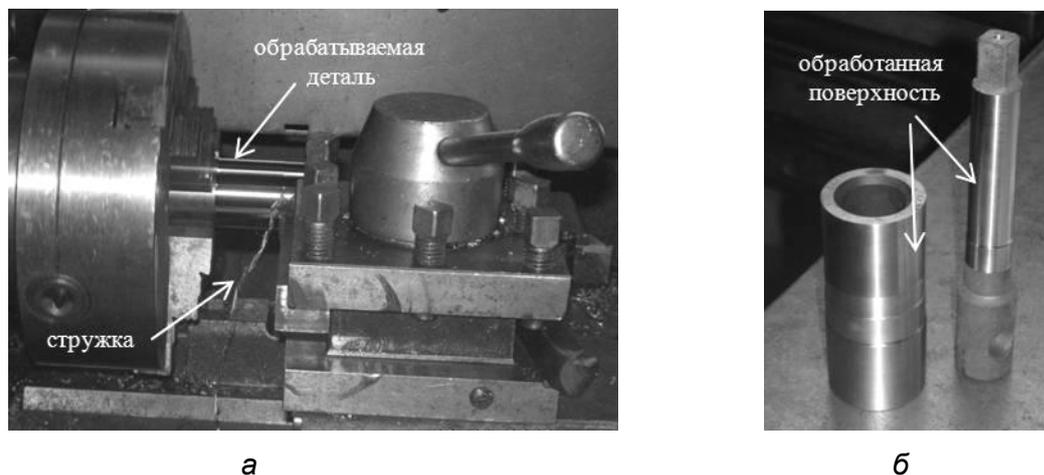


Рисунок 31 - Проведение испытаний режущего инструмента (а); внешний вид заготовок после испытаний (б)

Испытания режущих пластин с напайными режущими элементами проводили на токарно-винторезном станке 16К20 (рис. 31) на заготовках из стали ХВГ с твердостью HRC в пределах 47-62 и из стали ШХ 15 с твердостью HRC 57-58 при чистовом точении.

Режимы резания варьировались в следующих пределах: продольная подача – 0,1 мм/об, глубина резания – 0,2-0,3 мм, скорость резания – 155-170 м/мин. Оценка режущих свойств СТМ проводили по результатам стойкостных испытаний. Критерием служил износ резца по задней грани 0,4 мм. В результате проведенных испытаний

шероховатость обработанной поверхности заготовок соответствовала 6-8 классу чистоты.

Заключение

Разработана оригинальная аппаратура высокого давления для спекания наноструктурной керамики на основе тугоплавких соединений при давлениях 2,5-5 ГПа и температурах 1800-2000 °С на прессовых установках ДО137А и ДО 043 усилием соответственно 5 и 20 МН.

Исследовано влияние высокого давления 4 ГПа на спекание нанопорошка нитрида кремния. Изучено влияние параметров термобарической обработки под высоким давлением на фазовый состав, микроструктуру, параметры тонкой кристаллической структуры и физико-механические свойства нанокристаллического нитрида кремния методами рентгеновской дифрактометрии, сканирующей электронной микроскопии, электронной микроскопии высокого разрешения и дюриметрии.

Установлено немонокотное изменение плотности образцов с увеличением температуры термобарической обработки. Показано, что фазовый переход интенсифицирует уплотнение нанопорошка нитрида кремния под высоким давлением. Установлено, что величина относительной среднеквадратичной микродеформации $\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2}$ в полученных образцах достигает максимальных значений $(2,0-4,6) \cdot 10^{-3}$ в начале фазового превращения. Процесс $\alpha \rightarrow \beta$ превращения сопровождается уменьшением величины среднеквадратичной микродеформации $\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2}$ до $(6-8) \cdot 10^{-4}$, плотности дислокаций до $(3-5) \cdot 10^8 \text{ см}^{-2}$ и увеличением размера областей когерентного рассеяния от 19-27 нм до 50-90 нм в зависимости от кристаллографического направления, что в 1,5-2 раза выше, чем у исходного порошка. Показано, что заметный рост зерна происходит по завершении уплотнения и фазового превращения при температурах термобарической обработки 1800 °С и выше. Характер разрушения спеченных образцов интеркристаллитный, что характерно для нанокристаллических керамических материалов.

Без использования активирующих добавок впервые при статическом высоком давлении получена высокоплотная химически чистая керамика на основе α -фазы нитрида кремния с нанокристаллической структурой. Образцы с α - и β -модификацией Si_3N_4 показали значения плотности и твердости, близкие к теоретическим. Наилучшие показатели для керамики из α - Si_3N_4 - относительная плотность 97,2 % и микротвердость 33,9 ГПа; для керамики из β - Si_3N_4 относительная плотность достигала 98,1 % и микротвердость 25,3 ГПа. Наиболее высокая твердость 34,8-38,4 ГПа, в зависимости от содержания α - Si_3N_4 , достигнута для керамики, содержащей обе фазы α и β . Полученная керамика из α - Si_3N_4 имеет в несколько раз более высокую коррозионную стойкость, чем β - Si_3N_4 .

Исследовано влияние высоких давлений 3-4 ГПа и температур 1300-1900 °С на свойства микро-/нанокомпозитов на основе нитридов кремния и титана со связующими на основе оксидов иттрия и алюминия различного состава. Получена керамика с твердостью до 19 ГПа и трещиностойкостью до 9 МПа·м^{1/2}, перспективная для использования в режущем инструменте и разработана оснастка для изготовления режущих пластин на ее основе спеканием под высоким давлением. Разработанный состав керамики был использован в качестве связующего при получении нового СТМ на основе тугоплавких нитридов.

Методом спекания нано-/микрпорошков нитридов кремния, бора и титана под высоким давлением 5 ГПа при пониженной температуре получен новый микро-/наноструктурный сверхтвердый керамический материал «Беланит», с твердостью по Виккерсу $HV1$ – 45,6 ГПа, твердостью по Кнупу НК1 – 27,6 ГПа, модулем Юнга 534 ГПа и коэффициентом Пуассона 0,18. Максимальный размер зерна не превышает 1-2 мкм.

Разработана технология вакуумной пайки нового СТМ на подложку из твердого сплава типа ВК и изготовлены сменные неперетачиваемые пластины с напайными режущими элементами из СТМ. Разработанные материалы перспективны для обработки закаленных сталей и чугунов, жаростойких и износостойких покрытий и наплавов, других современных труднообрабатываемых материалов.

Применение технологии изготовления сменных пластин из сверхтвердых композиционных материалов на основе тугоплавких соединений для механической обработки изделий из чугуна и стали на предприятиях Республики Беларусь и расширение количества потребителей позволит сократить импорт аналогичной продукции и использовать отечественные разработки, при одновременном снижении их стоимости.

Работа выполнялась при финансовой поддержке ГПНИ «Функциональные и композиционные материалы, наноматериалы (задание 2.3.02), ГНТП «Ресурсосбережение, новые материалы и технологии-2015, 2020», подпрограмма «Алмазы и сверхтвердые материалы» (х/д. №84/3.69 и частичной финансовой поддержке программ INCO-Copernicus (проект PL964262) и НАТО «Наука ради мира» (проект № 973529).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Либенсон, Г. А. Производство спеченных изделий / Г. А. Либенсон. – М. : Металлургия, 1982. – 256 с.
2. Витрянюк, В. К. Спеченные безвольфрамовые твердые сплавы / В. К. Витрянюк, А. Н. Степанчук. – Киев. : ЗАО «Випол», 2011. – 248 с.
3. Зубков Н. Н. Инструментальные материалы для изготовления лезвийных инструментов / Н. Н. Зубков // Наука и образование - электронный научно-технический журнал. – 2013. – № 5. – М. : МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2013 -, -. – № 5.–С. 75-100. – Режим доступа: http://technomag.bmstu.ru/doc/5_69432.html, свободный. Klocke F. Manufacturing Processes 1: Cutting / F. Klocke. – Berlin : Springer-Verlag, 2011. – 504 p.
4. Шульженко А. А., Сверхтвердые материалы (СТМ) нового поколения / А. А. Шульженко, А. Н. Соколов // «Неорганическое материаловедение» в 2 т. Энциклопедическое издание / под ред. Г. Г. Гнесина и В. В. Скорохода. – Т.2, кн. 2. Материалы и технологии. Киев: Наукова думка, 2008. – С. 292-297.
5. Андриевский, Р. А. Основы наноструктурного материаловедения. Возможности и проблемы / Р. А. Андриевский. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2012. – 252 с.
6. Рагуля А. В. Консолидированные наноструктурные материалы / А. В. Рагуля, В. В. Скороход. – Киев : Наукова думка, 2007. – 376 с.
7. Рагуля, А. В. Материалы на основе нитридов – традиционные и новые решения / А. В. Рагуля, В. М. Крячек, Л. И. Чернышев, Т. В. Гудименко. – Киев : Наукова думка, 2017. – 559 с.
8. Скороход, В. В. Иерархия структурных уровней и структурная инженерия неорганических материалов / В. В. Скороход // Неорганическое материаловедение. Энциклопедическое издание: в 2 т. / [под ред. Г.Г. Гнесина, В.В. Скорохода]. – Т. 1. Основы науки о материалах. – К.: Наук. Думка, 2008. – С. 339-357.
9. Urbanovich, V. S., Shkatulo G. G. Computerized System for the Sintering of Nanoceramics at High Pressures / V. S. Urbanovich, G. G. Shkatulo // Powder Metallurgy and Metal Ceramics. – 2003. – Vol. 42, No. 1-2. – P. 19-23.
10. Тонков, Е. Ю. Фазовые диаграммы элементов при высоком давлении / Е. Ю. Тонков. – М. : Наука, Физматгиз, 1979. – 192 с.
11. Тонков, Е. Ю. Фазовые превращения соединений при высоком давлении. Справ. изд.: В двух книгах. Кн. 2. / Е. Ю. Тонков ; под. ред. Е. Г. Понятовского. – М. : Металлургия, 1988. – 358 с.
12. Urbanovich, V. S. High pressure apparatus with a larger reaction volume for sintering of refractory materials / V. S. Urbanovich, P. Klimczyk, L. Jaworska, S. S. Turbinski, V. A. Antonovich, G. G. Shkatulo // Innovative Manufacturing Technology / ed. by L. Jaworska. –The Institute of Advanced Manufacturing Technology. – Krakow, 2011. – P. 504-509.
13. Suttor, D. Densification and Sintering Kinetics in Sintered Silicon Nitride / D. Suttor, G. S. Fischman // J. Am. Ceram. Soc. – 1992. – Vol. 75, No. 5. – P. 1063-1067.

14. Suganuma, M. Pulsed Electric Current Sintering of Silicon Nitride / M. Suganuma, Y. Kitagawa, S. Wada, N. Murayama // *J. Am. Ceram. Soc.* – 2003. – Vol. 86, No. 3. – P. 387-394.
15. Shimada, M. Crystallization and Sintering of Amorphous Si_3N_4 under Pressure / M. Shimada, N. Ogawa, M. Koizumi, F. Dachille, R. Roy // *Am. Ceram. Soc. Bull.* – 1979. – Vol. 58, No. 5. – P. 519-521.
16. Tsukuma, K. Thermal conductivity and microhardness of Si_3N_4 with and without additives / K. Tsukuma, M. Shimada, M. Koizumi // *Am. Ceram. Soc. Bull.* 1981. Vol. 60, N 9. P. 910-912.
17. Yamada, T. Densification of Si_3N_4 by High Pressure Hot-Pressing / T. Yamada, M. Shimada, M. Koizumi // *Am. Ceram. Soc. Bull.* – 1981. – Vol. 60, No. 12. – P. 1281-1283, 1288.
18. Urbanovich, V.S. Properties of highly dense α - Si_3N_4 ceramics, sintered at high static pressure / V. S. Urbanovich, Y. G. Gogotsi, K. G. Nickel, M. Backhaus-Ricoult, V. Guerin, V. B. Shipilo, K. I. Yanushkevich // *British ceramic proceedings No. 60. Book 718: Extended Abstracts of the Sixth Conference and Exhibition of the European Ceramics Society (Brighton, 20-24 June 1999).* – Vol. 2. – IOM Communications Ltd. – Cambridge, 1999. – P. 9-10.
19. Андриевский, Р. А. Термическая стабильность наноматериалов / Р. А. Андриевский // *Успехи химии.* – 2002. – Т. 71, № 10. – С. 967-981.
20. Andrievski, R. A. Structure, Density and Properties Evolution of Titanium Nitride Ultrafine Powders under High Pressures and High Temperatures / R. A. Andrievski, V. S. Urbanovich, N. P. Kobelev, V. M. Kuchinski // *Fourth Euro-ceramics. Basic sciences - trends in emerging materials and applications: Proceedings of the 4th Conference of European Ceramic Society (Riccione, Italy, 1995)* / ed. by A. Bellosi. – Vol. 4. – 1995. – P. 307-312.
21. Backhaus-Ricoult, M. High-Temperature Oxidation Behavior of High-Purity α -, β - and Mixed Silicon Nitride Ceramics / M. Backhaus-Ricoult, V. Guerin, A.-M. Huntz, V. S. Urbanovich // *J. Am. Ceram. Soc.* 2002. – Vol. 85, No. 2. – P. 385-392.
22. Urbanovich, V. S. Effect of high pressure sintering temperature on phase composition and fine structure of nanocrystalline Si_3N_4 / V. S. Urbanovich, A. M. Makei, L. V. Sudnik, L. V. Markova, G. P. Okatova, P. Klimczyk, L. Jaworska // *Physics, Chemistry and Application of Nanostructures. Reviews and short notes: Proceedings of the Int. Conf. "Nanomeeting -2011" (Minsk, 24-27 May, 2011)* / eds. by V. E. Borisenko, S. V. Gaponenko, V. S. Gurin, C. H. Kam. – World Scientific. – Singapore, 2011. – P. 158-161.
23. Урбанович, В. С. Влияние параметров термобарической обработки под высоким давлением на фазовый состав, структуру и свойства нанокристаллического нитрида кремния / В. С. Урбанович, Л. В. Судник, Г. П. Окатова // *Вести НАН Беларуси, сер. физ.-мат. наук, 2013.* – № 5. – С.68-72.
24. Протасова, Н.А. Рентгенодифрактометрическое исследование тонкой структуры монокристаллических лопаток из никелевых сплавов : дис. канд. техн. наук : / Н. А. Протасова; ВИАМ. – Москва, 1993.
25. Urbanovich, V. High Pressure Sintering of Silicon Nitride Based Ceramics / V. Urbanovich, M. Vlajic, V. Krstic, A. Chuevski, S. Turbinski, V. Nichipor // *NATO ARW "Innovative Superhard Materials and Sustainable Coatings" (Kyiv, May 12-15, 2004, Ukraine).* – Program and Abstracts. – Kyiv, 2004. – P. 58.
26. Urbanovich, V. S. High Pressure Sintering of Ultrafine High-Melting Point Compounds / V. S. Urbanovich, R. A. Andrievski // *Proceedings of CMACN Technical Forum (Kingston, Canada, August 31 – September 1, 2004).* – Centre for Manufacturing of Advanced Ceramics and Nanomaterials. – Kingston, 2004. – P. 33-34.
27. Урбанович, В. С. Рентгенофазовый анализ композитов на основе нитридов кремния и титана, спеченных при высоких давлениях / В. С. Урбанович, А. В. Чуевский, М. Vlajic, V. D. Krstic, С. С. Турбинский, К. И. Янушкевич // *Сб. докладов междунар. науч. конф. «Актуальные проблемы физики твердого тела» (Минск, 26 - 28 октября 2005 г.).* – Т. 2 / редкол.: Н. М. Олехнович (пред.) [и др.]. – Изд. центр БГУ. – Минск, 2005. – С. 454-456.

28. Urbanovich, V. S. The Physical and Mechanical Properties of Si_3N_4 -TiN Based Composites Obtained by High Pressure Sintering / V. S. Urbanovich, M. D. Vlajic, V. D. Krstic, Ch. Zhou // Наноструктурные материалы – 2008: Беларусь – Россия – Украина : Материалы первой междунар. науч. конференции (Минск, 22-25 апреля 2008 г.) / редкол. : П. А. Витязь (пред.) [и др.]. – Белорус. наука. – Минск, 2008. – С. 281.
29. Urbanovich, V. S. The structure and the properties of micro- and nanocrystalline materials based on high-melting point compounds sintered at high pressure / V. S. Urbanovich // Int. Conf. "High Pressure Effect on Nanomaterials" (Kyiv, June 28-July 1, 2011) : Abstracts & Presentations / eds. By M. V. Novikov, V. Z. Turkevych, O. O. Lyeshchuk. – NAS of Ukraine. Bakul Inst. Superhard Mater. EPC ALCON. – Kyiv, 2012. – P. 379-399.
30. Urbanovich, V. S. High pressure sintering and physical and mechanical properties of Si_3N_4 -TiN based nanocomposites / V. S. Urbanovich, M. D. Vlajic, V. D. Krstic, Ch. Zhou // European Congress and Exhibition on Advanced Materials and Processes (EUROMAT-2015), (Warsaw, Poland, 20-24 September, 2015). – Warsaw, 2015. URL: www.euromat2015.fems.org. Abstracts: Abstracts / B2.2/2513-B22.pdf.
31. Витязь, П. А. Исследование процессов синтеза и спекания сверхтвердых наноструктурных материалов из кубического нитрида бора и тугоплавких соединений и разработка на их основе технологий изготовления неперетачиваемых пластин для металлообработки / П.А. Витязь, В. С. Урбанович, В. Т. Сенють, Е. О. Лавыш, Т. Д. Маликина // Препринт. – Минск: Белорусская наука, 2017. 59 с.
32. Урбанович, В. С. Влияние дисперсности порошка кубического нитрида бора на физико-механические свойства сверхтвердых композитов на основе нитридов кремния, бора и титана / В. С. Урбанович, Е. О. Лавыш, Т. Д. Солоненко, В. Ф. Лутай, С. И. Матюшевский, И. Н. Белякович, Л. М. Гамеза // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент - техника и технология его изготовления и применения. – 2013. – Вып. 16. – С. 368-372.
33. Урбанович В. С. Новый сверхтвердый нанокompозит на основе кубического нитрида бора и тугоплавких соединений // В.С. Урбанович, Т. Д. Солоненко, Е. О. Лавыш, В. Ф. Лутай, С. И. Матюшевский, Л. М. Гамеза // Наноструктурные материалы–2014: Беларусь–Россия–Украина (НАНО-2014): материалы IV Междунар. науч. конф. (Минск, 7–10 окт. 2014 г.) / редкол.: П. А. Витязь [и др.]. – Минск: Беларуская навука, 2014. – С. 196-197.
34. Urbanovich, V. Effect of Cubic Boron Nitride Powder Dispersity on Physical and Mechanical Properties of Composites Based on Silicon Nitride and Titanium Nitride / V. Urbanovich, T. Solonenko, E. Lavysh, L. Jaworska, P. Klimczyk, M. Rosmus, S. Cygan // Modern Applications of Nanotechnology: Proceedings of the 2nd Iran-Belarus International Conference. (Minsk, 6-8 May 2015) / Minsk, 2015. – P106-1-4.
35. Витязь, П. А. Развитие наноматериалов и нанотехнологий в Беларуси / П. А. Витязь, В. С. Урбанович // Наноструктурные материалы: Беларусь-Россия-Украина: НАНО-2014: сб. пленар. докл. IV Междунар. науч. конф. Минск, 7-10 окт. 2014 г. / Нац. акад. наук Беларуси, Науч.-практ. центр НАН Беларуси по материаловедению / редкол.: П. А. Витязь (отв. ред.), В. С. Урбанович, Е. Н. Шлома. – Минск: Беларуская навука, 2015. – С. 19-35.
36. Урбанович, В. С. Влияние микроструктуры и фазового состава на физико-механические свойства композитов на основе нитридов кремния, бора и титана, спеченных под высоким давлением / В. С. Урбанович, Т. Д. Маликина, Е. О. Лавыш, С. В. Григорьев, В. С. Нисс, Л. Jaworska, P. Klimczyk, M. Rosmus, S. Cygan, С. В. Алтунин, А. Д. Шемет, В. Ф. Лутай, С. И. Матюшевский // Наноструктурные материалы-2016: Беларусь-Россия-Украина: НАНО-2016: Материалы V Междунар. науч. конф. (Минск, 22-25 нояб. 2016 г.) / ред. совет: П. А. Витязь (пред.) [и др.]. Минск: Беларуская навука, 2016. – С. 350-355.
37. Урбанович, В.С. Влияние фазового состава на физико-механические свойства композитов на основе нитридов кремния, бора и титана, спеченных под высоким давлением / В. С. Урбанович, Т. Д. Маликина, Е. О. Лавыш, С. В. Григорьев, В. С. Нисс, Л. Jaworska, P. Klimczyk, M. Rosmus, S. Cygan // Породоразрушающий и

металлообрабатывающий инструмент - техника, технология его изготовления и применения. Сб. научных трудов. – Вып. 20. – Киев: ИСМ им. В. Н. Бакуля НАН Украины, 2017. – С. 205-213.

38. Урбанович, В. С. Новый сверхтвердый наноккомпозит на основе тугоплавких нитридов: получение, свойства, применение / В. С. Урбанович, Т. Д. Маликина, Е. О. Лавыш, Е. Н. Шлома, С. В. Григорьев, L. Jaworska, P. Klimczyk, M. Rosmus, S. Cygan, В. И. Волосатиков, С. И. Матюшевский, С. В. Алтунин, А. Д. Шемет // Наноструктурные материалы: технологии, свойства, применение: сб. науч. статей / редкол.: П.А.Витязь (гл. ред.) [и др.]. – Минск: Беларуская навука, 2017. – С. 198-210.

39. Urbanovich, V. S. Obtaining and physicomechanical properties of superhard nanocomposite based on refractory nitrides / V. S. Urbanovich, T. D. Malikina, S. V. Grigoriev, V. S. Niss, L. Jaworska, S. Cygan // Nanoscience and Technology. An International Journal. – 2019. – Vol. 10, Issue 4. – P. 287-292.

40. Urbanovich, V. S. Properties of nanocrystalline titanium nitride-based materials prepared by high-pressure sintering / V. S. Urbanovich // Functional Gradient Materials and Surface Layers Prepared by Fine Particles Technology / eds. M. I. Baraton and I. V. Uvarova, Kluwer Academic Publishers. – Dordrecht, 2001. – P. 169-176.

41. Андриевский, Р. А. Свойства нанокристаллических материалов на основе нитрида титана, полученных спеканием при высоких давлениях // Р. А. Андриевский, В. С. Урбанович // Физикохимия ультрадисперсных систем: сб. науч. трудов V Всерос. конф. Ч. II. / редкол.: Ю. А. Котов, В. Ф. Петрунин, В. В. Иванов (отв. ред.), О. Ф. Иванова. – Екатеринбург: УрО РАН, 2001.- С. 118-123.

42. Инструменты из сверхтвердых материалов (Б-ка инструментальщика) / под ред. Н. В. Новикова и С. А. Клименко. – Изд. 2-е, перераб. и доп. – М.: Машиностроение, 2014. – 608 с.

43. Общий каталог MITSUBISHI, 2016-2018 гг. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://mitsubishimaterials.ru/page445957.html>

44. Каталоги Seco (инструмент Секо). Токарная обработка, 2015. [Электронный ресурс] / Твердый сплав. – Режим доступа: <http://tverdysplav.ru/katalogi-seco-instrument-seco/>

45. Металлорежущий станочный инструмент [Электронный ресурс] / Каталог инструмента Pramet, 2017. – Режим доступа: <http://utpk-instrument.kharkow.ua/producers-promo.html>

46. Cutting Tools [Электронный ресурс] / Каталог фирмы Korloy, 2013. – Режим доступа: <http://www.helmancnc.com/korloy-cutting-tools-catalogue/>

47. Металлорежущий инструмент [Электронный ресурс] / Каталог фирмы Microbor, 2010. – 135 с. – Режим доступа: <https://www.twirpx.com/file/1296189/>

48. Основной каталог по токарной обработке [Электронный ресурс] / ZCC-Cutting Tools Europe GmbH, 2018. – Режим доступа: <https://www.zcc-europe.net/web/index.php/ru/producte-ru/drehen-ru/441-hauptcatalog-drehen-3>

49. Урбанович, В. С. Технология изготовления сменных неперетачиваемых пластин с напайными режущими элементами из сверхтвердой нитридной керамики / В. С. Урбанович, Т. Д. Маликина, Е. О. Лавыш, С. М. Карась, Е. Н. Шлома // Перспективные материалы и технологии: материалы международного симпозиума (Витебск, 22-26 мая 2017 г.). В 2-х ч. Ч. 2 / под ред. В. В. Рубаника. – Витебск: УО «ВГТУ», 2017. – С. 252-255.

50. Урбанович, В. С. Электроэрозионная обработка твердосплавных пластин для пайки режущих элементов из СТМ «Беланит» / В. С. Урбанович, Т. Д. Маликина, Е. О. Лавыш, Е. Н. Шлома // Машиностроение и металлообработка: Материалы Международной научно-практической конференции (Могилев-Бобруйск, 11-12 октября 2019 г.) / Могилев: Белорус.-Рос. ун-т.–2019. – С. 63-65.

51. Урбанович, В. С. Влияние электроэрозионной обработки поверхности твердосплавных пластин на их фазовый состав и и пайку режущих элементов из нитридной керамики. / В. С. Урбанович, Т. Д. Маликина, Е. О. Лавыш, Е. Н. Шлома, С. М. Карась // Весці Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі. Сер. фіз.-тэхн. навук. – 2019. – Т. 64, № 3. – С. 286-295.

Глава 42 ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА РАЗРУШЕНИЯ ТРУБНОГО ПРОКАТА

Лобанов М.Л.

ФГБОУ ВО УРФУ им. Первого президента России Б.Н. Ельцина,
г. Екатеринбург, Российская Федерация, m.l.lobanov@urfu.ru

Платов С.И., Масленников К.Б., Дёма Р.Р.

МГТУ им. Г.И. Носова, г. Магнитогорск, Российская Федерация, psipsi@mail.ru,
mkb@ausferr.ru, demarr78@mail.ru

Введение

Ввиду зависимости экономики РФ от добычи и экспорта углеводородных энергоносителей [1], особое значение имеет состояние соответствующей инфраструктуры, прежде всего магистральных газо- и нефтепроводов высокого давления.

Безаварийная работа магистральных трубопроводов – одно из основных требований, предъявляемых в газовой и нефтяной отраслях к трубопроводам в связи с их большой протяженностью (на территории РФ суммарная протяжённость магистральных трубопроводов составляет ~240 тыс. км) и старением.

Материалом для изготовления труб для данных трубопроводов служит легированный толстолистовой стальной прокат. Историческое развитие сталей для производства данного проката согласно Л. И. Эфрону схематично представлено на рис. 1.

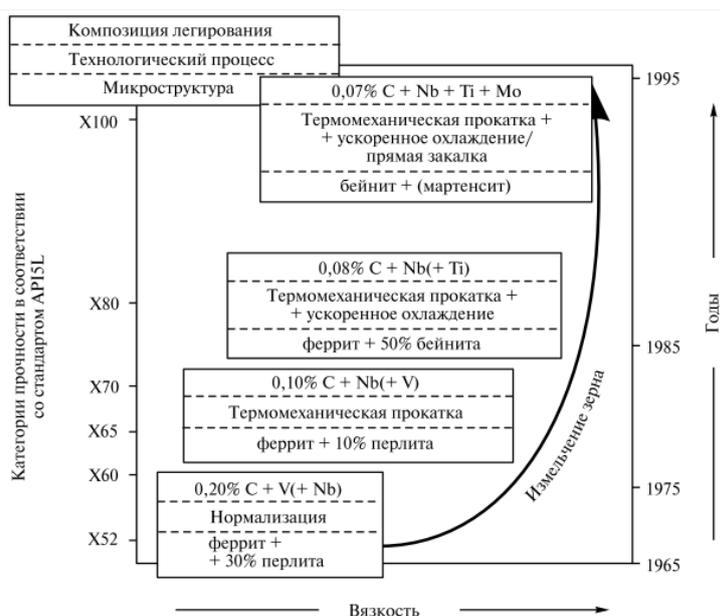


Рисунок 1 – Схема эволюции трубных сталей [2]

Как видно, эволюция подхода к повышению прочностных характеристик связана с изменением микроструктурного состава.

Исторически конечная микроструктура представляла собой преимущественно феррит с примесью перлита. Стали данного типа обеспечивали класс прочности X52 (табл. 1), однако для них было свойственно хрупкое разрушение при распространении трещин. При хрупком распространении трещин, протекающем практически без пластической деформации стенки трубы перед вершиной трещины, скорость движения трещины, соизмеримая или даже большая скорости распространения по длине трубы декомпрессии, приводит к разрушению протяженных участков трубопровода (более 10 км) [4-7]. Дальнейшее развитие технологии производства толстолистового трубного неразрывно сопряжено с подавлением его склонности к такому виду разрушения.

Таблица 1 - Требования к прочностным свойствам металла труб [3]

Категория прочности	Предел текучести Rt0,5, МПа		Предел прочности Rtm, МПа		Отношение Rt0,5/Rtm
	минимум	максимум	минимум	максимум	
X52	360	530	460	760	0,95
X60	415	565	520	760	0,93
X70	485	635	570	760	0,93
X80	555	705	625	825	0,93
X100	690	840	760	990	0,97
X120	830	1050	915	1145	0,99

Современный уровень прочностных характеристик материалов для данных трубопроводов достигается посредством преобладания продуктов сдвигового превращения (в основном бейнита) в конечной микроструктуре. Получение данного структурного состояния осуществляется посредством целенаправленного влияния на устойчивость переохлажденного аустенита за счет легирования и применения контролируемого охлаждения [8-11]. При этом повышение прочностных характеристик листовых трубных сталей до категорий K60, K65 (X70, X80) и выше существенно ужесточило проблему сопротивляемости стали развитию магистральных трещин вследствие вязкого разрушения (рис. 2).

Наиболее распространённый технологический процесс получения данной микроструктуры заключается в микролегировании стали Ni, V, Ti и контролируемой прокатке с последующим контролируемым ускоренным охлаждением [8,9,11]. В мировой литературе данный процесс называется ТМСП (Thermo-mechanical Controlled Process). Горячая прокатка реализуется в две стадии. Черновая прокатка проводится выше температуры прекращения рекристаллизации в несколько проходов [11,12]. Основной ее задачей является измельчение аустенитного зерна в результате процессов рекристаллизации. Затем осуществляется чистовая прокатка, которая проводится в аустенитной или в двухфазной области ($\gamma + \alpha$).



Рисунок 2 – Вязкое разрушение магистрального трубопровода

При ускоренном охлаждении [12] происходит формирование конечной микроструктуры, состоящей преимущественно из бейнита с долей отпущенного мартенсита и остаточного феррита.

Из теоретических расчетов и экспериментальных данных достоверно установлено, что в α -железе с кристаллической решеткой ОЦК хрупкое разрушение сколом протекает вдоль кристаллографических плоскостей {001} [11, 12, 13]. В свою очередь, формирование текстуры в процессе ТМСП подробно исследовано в [11, 13]. Результаты этих исследований показывают, что в трубных сталях после ТМСП формируются вытянутые структурные поля с текстурой, характеризующейся залеганием «опасной» плоскости {001} параллельно оси трубы.

Целью данной работы являлась разработка методики оценки трещиностойкости толстолистового трубного проката классов прочности К60 и К65, на основе данных, полученных в результате следующих исследований:

1. Анализ микроструктуры и кристаллографической текстуры образцов стали типа 06Г2МБ, произведённой промышленным способом термомеханической обработки, соответствующей заявленным классам прочности, с целью выявления областей, подверженных зарождению трещин.

2. Анализ образцов данной стали на ударный изгиб с подготовкой как стандартных, так и специальных образцов Шарпи. Специальные образцы вырезались в направлении нормали к плоскости прокатки, длина их соответствовала толщине листа.

3. Анализ вида зависимости «сила-перемещение-время», полученных при испытании образцов данной стали на растяжение.

Материалы и методики исследований

В качестве материалов для исследований использовались образцы малоуглеродистой низколегированной трубной стали типа 06Г2МБ (~ 0,05 мас. % С, ≤ 2,0 мас. % Мп, ~ 0,2 мас. % Мо, ~ 0,05 мас. % Nb, остальное – железо и неизбежные примеси), предназначенной для производства труб большого диаметра категорий прочности К60, К65 (Х70, Х80). Образцы представляли собой листы толщиной 26-27 мм.

Образцы вырезались из центральной области листов, прошедших промышленную обработку на современном толстолистовом стане горячей прокатки, оборудованном комбинированной [8] установкой ускоренного охлаждения (УО), по трем режимам (табл. 2).

Таблица 2- Технологические режимы опытных обработок

№ режима	Температура конца прокатки, °С	Время УО, с	Скорость транспортировки на линии УО, м/с
1	922	41	1,9
2	844	34	1,9
4	760	34	1,9

С точки зрения особенностей формирования структуры материала после ТМСП, режимы значительно отличались температурами окончания чистовой горячей прокатки. В результате были получены полосы, существенно отличающиеся уровнем механических свойств (табл. 3).

Таблица 3 - Механические свойства листов, прошедших ТМСП по режимам, представленным в таблице 2

№ Режима	$\sigma_{П0.5}$, Н/мм ²	σ_B , Н/мм ²	δ_5 , %	δ_p , %	$\sigma_{П0.5}/\sigma_B$	КСУ ⁻⁶⁰ , Дж/см ²	КСУ ⁻⁴⁰ , Дж/см ²
1	477	559	27,0	11,5	0,85	256; 291; 225	296; 259; 314
2	559	614	23,5	11,0	0,91	379; 400; 378	347; 380; 370
4	534	597	24,5	11,0	0,89	366; 380; 379	339; 304; 305

При проведении, **структурных исследований и текстурного анализа** принята система координат (X, Y, Z), оси которой связаны: с направлением прокатки – X||НП, нормалью к плоскости прокатки – Y||«НН» и перпендикулярным им направлением – Z||«ПН». Последняя ось совпадает с нормалью к плоскости металлографического шлифа. Таким образом, ПН или Z – это направление, с которого проводились все исследования. На всех приведенных в работе рисунках: ось Y («НН») направлена вертикально; ось X (НП) – горизонтально; Z («ПН») – перпендикулярно к плоскости рисунка.

Исследовали центральные области листов на расстоянии 11–13 мм от их поверхности. На всех образцах по всей толщине приготавливались металлографические шлифы на плоскости X–Z (НП–ПН).

Обработка поверхности образцов под ориентационную микроскопию (EBSD) [13] проводилась на шлифовально-полировальном станке Struers LaboPol-5.

Перед проведением ориентационного анализа с использованием сканирующей электронной микроскопии по качеству металлографической поверхности выбирались области для съемок площадью 0,2×0,2 мм², и с учетом толщины реза проводилось определение положения исследуемых областей относительно уровня поверхности прокатанного листа. В дальнейшем в работе использовано следующее обозначение областей анализируемых микроструктур – X–У.УУ (где X – номер режима ТМСП, У.УУ – расстояние в мм от поверхности листа до центра анализируемой области).

Электронно-микроскопическое исследование структуры проводилось на растровом микроскопе Tescan Mira3 с автоэмиссионным катодом при ускоряющем напряжении 20 кВ. Для определения ориентировки отдельных зерен (кристаллитов) и анализа локальной текстуры использовалась приставка EBSD HKL Inca с системой анализа Oxford Instruments. Исследуемые области имели размеры приблизительно 200×200 мкм² (0,2×0,2 мм²). Шаг сканирования – 0,1 мкм (100 нм). Погрешность определения ориентации кристаллической решетки – не более плюс-минус 1° (в среднем плюс-минус 0,6°).

Для анализа локальных текстурных состояний использовались ориентационные карты, расшифровка которых производилась в соответствии со стандартным стереографическим треугольником с цветовой дифференциацией кристаллографических направлений.

Исследование интегральной текстуры (в пределах всей анализируемой при одной съемке области) проводилось с использованием построения функций распределения ориентировок (ФРО).

Для испытаний **стандартных образцов на ударный изгиб** заготовки подвергались с обеих сторон фрезерованию в плоскости листа до толщины 10 мм для того, чтобы отбор образцов на ударный изгиб проводился из центральной части листа, текстура которой, по нашему мнению, является наиболее «опасной» с точки зрения распространения трещины.

Для того чтобы изучить анизотропию ударной вязкости было выбрано 3 направления вырезки образцов и 3 варианта нанесения надреза относительно системы координат, представленной на рис. 3.

Вырезка образцов на ударный изгиб и нанесение надрезов производились на электроэрозионном станке ECOCUT. Для каждого режима было отобрано и испытано по 8 образцов.

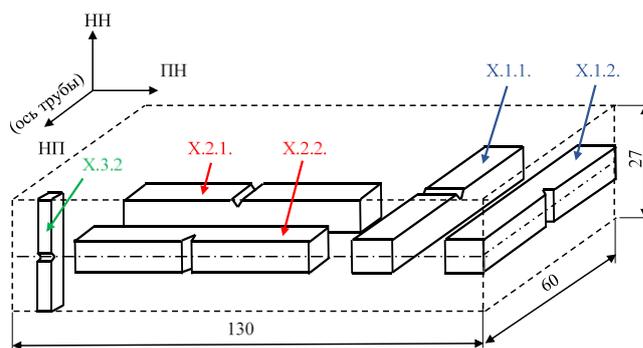


Рисунок 3 – Схема отбора образцов от заготовки размеров 130×60×27 мм, вырезанной из листового полуфабриката

Первая цифра в маркировке образцов подразумевает номер режима ТМСП, вторая это направление вырезки: 1 – вдоль направления прокатки (НП), 2 – в поперечном направлении (ПН) и 3 – в направлении нормали (НН). Поскольку в НН нет возможности получить полноразмерный образец 60×10×10 мм, для определения значения ударной вязкости отбирались специальные миниатюрные образцы Шарпи, длина которых в данном случае совпадает с толщиной листа: 27×3×3 мм.

Третья цифра в маркировке образцов определяется местом нанесения надреза: 1 – надрез выполнен в плоскости листа, 2 – надрез выполнен в одной из боковых плоскостей так, чтобы магистральная трещина распространялась либо в НП, либо в ПН.

Испытания на ударный изгиб стандартных образцов Шарпи проводились на инструментированном копре с падающим грузом Instron CEAST 9350, оснащенный криокамерой, с заданной энергией 600 Дж и начальной скоростью молота 3,7 м/с и температуре – 60 С.

Следует обратить внимание, что методика испытаний отличается от ГОСТ 9454-78 [14] и ГОСТ Р ИСО 148-1-2013 [17]. В соответствии с ними, испытания на ударный изгиб при различных температурах не предполагают использование копра с падающим грузом, и в которых максимально разрешенная энергия ограничена 300 Дж.

Для проведения ударных испытаний миниатюрных образцов использовался модернизированный маятниковый копер ХJJ-50, который оборудован криокамерой с автоматической подачей образца на опоры.

В ходе ударных испытаний с энергией удара молота 50 Дж и скоростью удара 3,8 м/с могут быть определены значения ударной вязкости в широком диапазоне от комнатной до –150 °С в соответствии с международным стандартом ASTM E2248-13 [16].

Испытания на растяжение ГОСТ1497-84 были проведены на стандартных пятикратных цилиндрических образцах (рис. 4) с диаметром рабочей части 5 мм на универсальной испытательной машине Instron 3382 со скоростью перемещения траверсы 5 мм/мин при комнатной температуре.

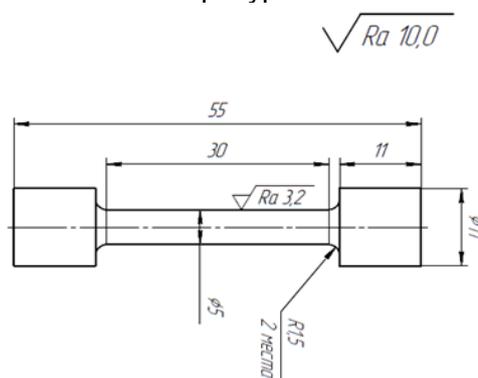


Рисунок 4 – Эскиз стандартного пятикратного образца для испытаний на растяжение по ГОСТ 1497-84

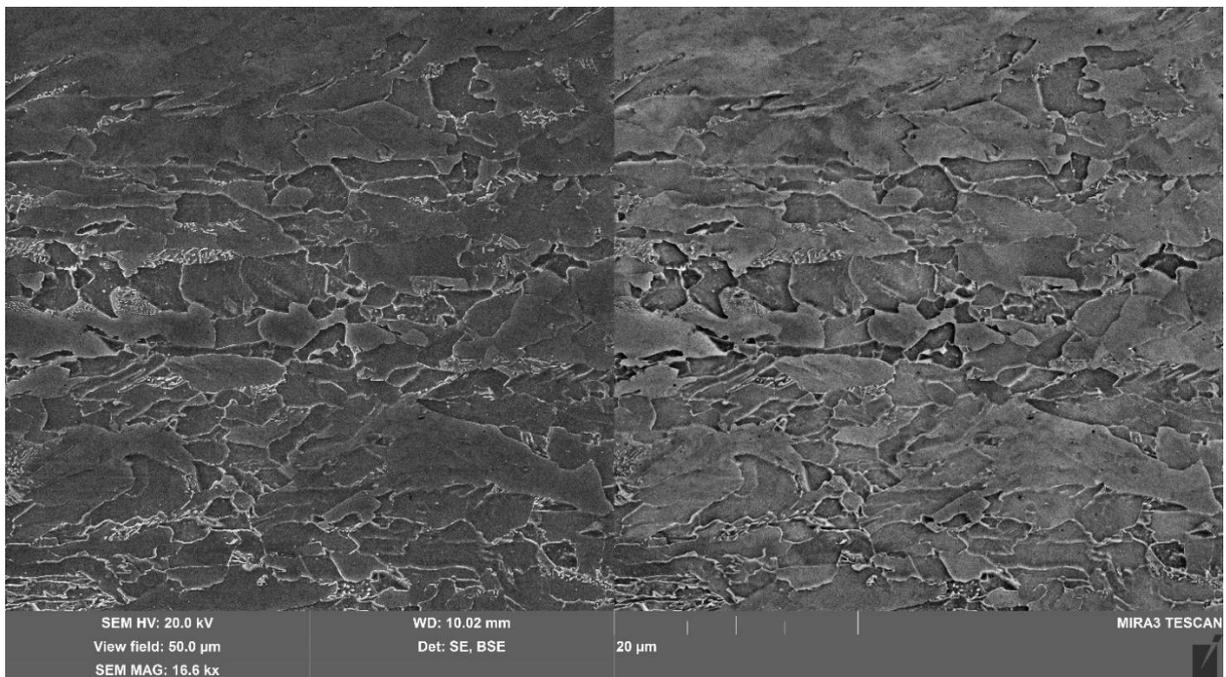
Образцы вырезались из заготовок под образцы Шарпи. Ось образцов была параллельна НП, положение плоскости прокатки фиксировалось царапинами на торцах.

Анализ диаграмм растяжения проводился по методике, описанной в [17].

Исследование микроструктуры и кристаллографической текстуры

Выявленная с использованием сканирующей электронной микроскопии микроструктура (рис. 6) представляла собой совокупность разноразмерных, неравноосных, несколько вытянутых в НП зерен с изрезанными границами. Часть зерен были объединены общими сглаженными границами в вытянутые в НП области, очевидно, соответствующие деформированным при горячей прокатке зернам аустенита. Также в структуре наблюдалось небольшое количество сравнительно дисперсных областей с микроструктурой отпущенного мартенсита, по-видимому, соответствующих МА-составляющей.

Ориентационная микроскопия (EBSD) уже на уровне построения ориентационных карт позволяет видеть достаточно выраженную однотипную кристаллографическую текстуру всех образцов, прошедших ТМСП: у большинства кристаллитов кристаллографические направления $\langle 111 \rangle$ и $\langle 100 \rangle$ параллельны НН, направления $\langle 112 \rangle$ и $\langle 110 \rangle$ параллельны НП (рис. 5).



а б
Рисунок 5 – Микроструктура образца 2-10.02 в поглощённых (а) и в отраженных (б) электронах

В образцах, произведенных по всем режимам ТМСП, текстура центрального слоя $\sim 0,3-0,5h$ (h – толщина листа), (рис. 6), состоит из набора рассеянных компонент, представленных в табл. 4. Это коррелирует с текстурой ТМСП, приведенной в работах [20-22]. Ориентировка $\{001\}\langle 110 \rangle$ существенно усиливается от поверхности к центру.

Все ориентировки в образце, полученном по режиму 1, оказываются существенно более рассеянными по отношению к их аналогам в других образцах. По нашему мнению, это является следствием рекристаллизации аустенита в момент окончания чистой ГП (данный режим отличается повышенной температурой конца прокатки).

Текстура поверхностного слоя существенно отличается от текстуры центральных слоев (табл. 4). Она состоит из компонент, соответствующих компонентам центральной области, повернутым на 90° вокруг ПН, причем существенно более рассеянных. Соотношение центральных и поверхностных текстурных компонент

является характерным при формировании текстур горячей прокатки металлов с кубическими решетками [23, 24]. Оно объясняется реализацией в поверхностной и центральной областях материала, прокатываемого при высоких температурах, различных напряженных состояний, вследствие большой величины трения между валками и полосой. Текстура слоев, находящихся на расстоянии $0,1-0,3h$ от поверхности, содержит компоненты характерные как для поверхностных, так и центральных слоев.

Таблица 4 - Обобщенные характеристики текстуры по толщине листов стали 06Г2МБ после ТМСП по всем режимам

Доля от h	Основные компоненты текстуры
$\leq 0,1$	$\{110\}\langle 001\rangle$, $\{110\}\langle 115\rangle$, $\{110\}\langle 112\rangle$; $\{112\}\langle 111\rangle$,
$0,1...0,3$	$\{001\}\langle 110\rangle$, $\{112\}\langle 110\rangle$; $\{110\}\langle 112\rangle$
$0,3...0,5$	$\{001\}\langle 110\rangle$, $\{113\}\langle 110\rangle$, $\{112\}\langle 110\rangle$; $\{111\}\langle 110\rangle$, $\{111\}\langle 112\rangle$, близкие к $\{221\}\langle 012\rangle$

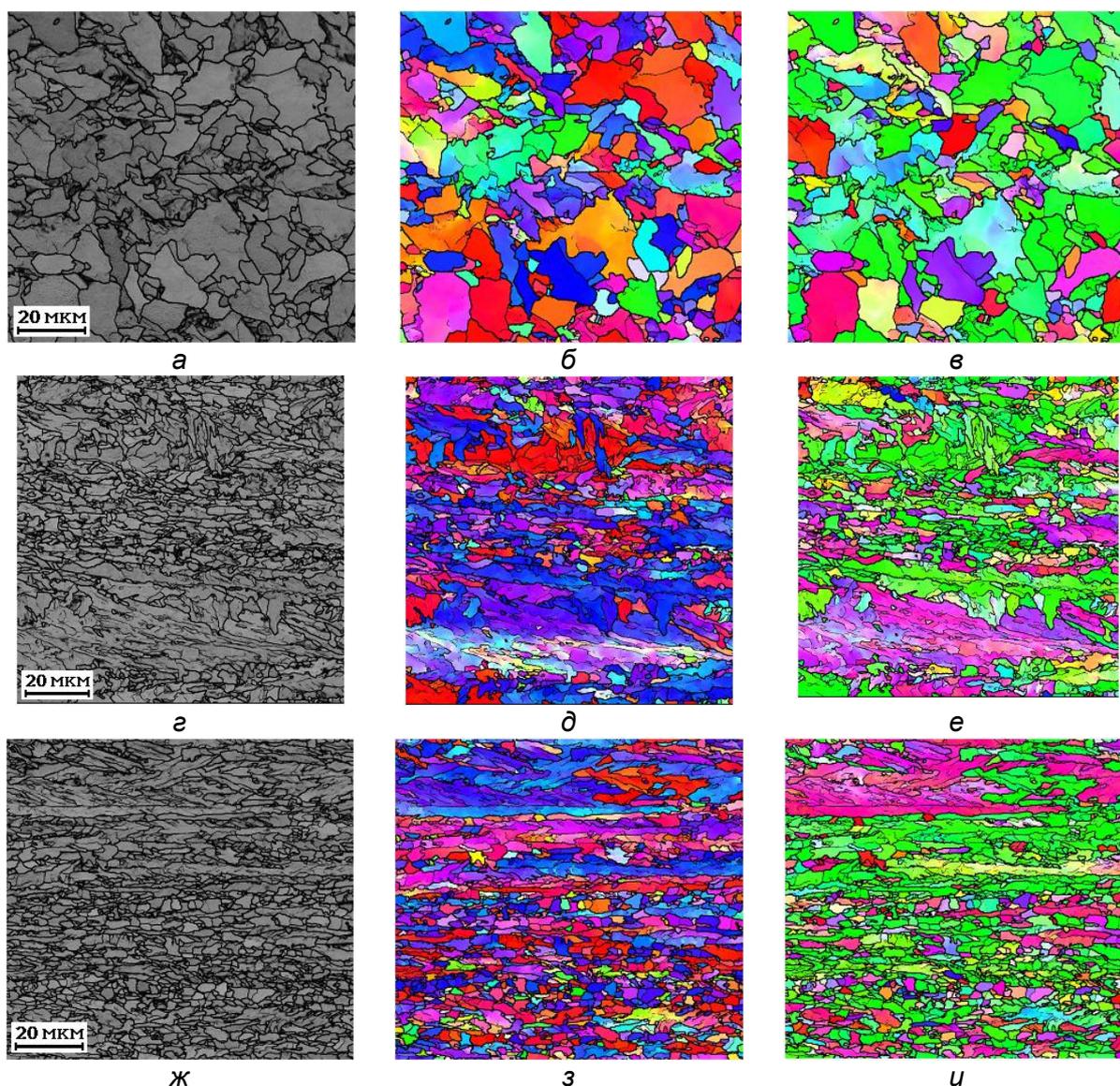


Рисунок 6 – Микроструктура и текстура центральных областей полос стали 06Г2МБ после ТМСП по различным режимам (EBSD); а-в – 1-12.60; e-д – 2-12.10; ж-и – 4-12.00; а, e, ж – ориентационный контраст в обратно рассеянных электронах; б, д, з – ориентационные карты в расцветке с $NH||Y$; в, е, и – ориентационные карты в расцветке с $NP||X$

Методом ориентационной микроскопии (EBSD) были определены следующие характеристики кристаллитов в микроструктуре всех образцов (то есть по толщине листа):

- средний размер (D_{cp}), как диаметр окружности эквивалентной средней площади кристаллитов;
- максимальный размер кристаллита (D_{max});
- среднее количество соседних кристаллитов (Z);
- вытянутость в НП (X_{cp}/D_{cp}).

По всему массиву проанализированных областей величина D_{max} варьировалась в интервале 14–35 мкм. По-видимому, наибольшая величина D_{max} соответствует максимальной толщине деформированных аустенитных зерен, сформированных в результате чистой ГП.

Параметр Z для большинства проанализированных случаев составлял величину «7» или «8», что характеризует повышенную разнотернистость, причем с преобладанием мелких зеренных фракций. Параметр вытянутость зерна (X_{cp}/D_{cp}) для всех проанализированных областей, за исключением микроструктур образца «1», находился в пределах 2,5–3,0. Это позволяет характеризовать усредненную форму бейнитных зерен как несколько вытянутую, линзообразную. Параметр X_{cp}/D_{cp} для образца «1» близок к 1 – практически равноосные зерна.

Выявлены крупные (толщиной до 30 мкм) вытянутые в НП области (зерна) с практически одинаковой (в пределах сделанных допущений) кристаллической решеткой (рис. 6). Небольшая часть этих областей, сравнительно тонких, с параллельными границами, со слабо проявляющейся мезоструктурой, характерна только для низкотемпературного (4) режима ГП. Данные области соответствуют ферритным зернам, сформировавшимся в процессе ГП при температурах ниже A_3 , и, соответственно, не претерпевшим фазовое превращение при ускоренном охлаждении. При этом в этих зернах возможно протекание рекристаллизационных процессов. Большая часть подобных областей, сравнительно крупных, с границами изрезанной формы, с хорошо визуализируемой мезоструктурой, наблюдалась во всех образцах за исключением образцов, полученных по режиму «1». Очевидно, что данные области являются наборами бейнитных зерен, выросших от одной высокоугловой границы в аустените из зародышей близкой кристаллографической ориентации.

Важно отметить, что режим «4» предполагает наличие длинных однородных ферритных областей, которые при наличии в них определенной кристаллографической ориентации – $\{001\}\langle 110 \rangle$, могут служить местами распространения хрупких трещин при разрушении материала, согласно [25]. При этом увеличение температуры чистой ГП несколько выше A_3 не решает полностью данную проблему.

Максимальный параметр D_{cp} (3,5–4,0 мкм) зафиксирован для образцов, проходивших ТМСР по режиму «1». Причем он практически не изменялся по толщине полосы. Понижение температуры чистой ГП (режимы «2», «4») привело к существенному диспергированию микроструктуры (2,1–3,0 мкм). Причем при низкотемпературном режиме дисперсность заметно уменьшалась от поверхности к центру полос. Последнее явно связано с различными скоростями охлаждения у различных горизонтов полосы при ТМСР, реализующимися как за счет теплосъема с поверхности, так и за счет разогрева внутренних объемов полосы при реализации $\gamma \rightarrow \alpha$ превращения, проходящего с выделением тепла.

Важно отметить, что сечение, соответствующее плоскости прокатки при ТМСР, содержит наибольшее количество областей с плоскостями $\{001\}$ параллельными плоскости сечения для всех образцов, то есть для всех режимов обработки. При этом данные области характеризуются существенной вытянутостью в направлении прокатки для режимов 2 и 4. Это означает, что данное сечение (плоскость прокатки) в указанном направлении (НП) должны наилучшим образом сопротивляться распространению трещин при разрушении изделия.

Данный факт был использован при проведении следующей части работы, в частности для выбора определенным образом вырезаемых образцов Шарпи и надрезов на них.

Также важным фактом является установление того, что максимальное количество плоскостей {001} содержит сечение, отклоняющееся от плоскости прокатки на угол 45° поворотом вокруг направления прокатки. Именно в этом сечении концентрируется максимальное количество плоскостей хрупкого скола, то есть {001}. По-видимому, именно это сечение в НП характеризуется минимальной трещиностойкостью, значениями ударной вязкости, то есть минимальным сопротивлением разрушению.

Испытания на растяжение

Определенные механические свойства ($\sigma_{0,2}$, σ_B , δ) всех испытанных образцов в пределах точности измерений совпадали с аттестационными характеристиками листов после ТМСП (табл. 5) и при этом демонстрировали существенную разницу между образцом 1 и образцами 2, 4 в их деформационном поведении (рис. 7). Согласно результатам предыдущего раздела данной работы, более высокие прочностные и несколько пониженные пластические свойства образцов 2, 4 связаны с существенно большей дисперсностью их микроструктуры, обусловленной параметрами ТМСП, а именно температурой чистовой горячей прокатки.

Таблица 5 - Механические свойства образцов стали 06Г2МБ, измеренные в результате испытаний на растяжение

Обр.	$\sigma_{0,2(\tau)}$, МПа	σ_B , МПа	$\sigma_{0,2}/\sigma_B$	σ_K , МПа а	σ_K/σ_B	δ_p , %	δ_c , %	δ_c/δ	δ , %
01_п н	445	560	0,79	290	0,52	12,5	17,5	0,58	30,0
02_п н	515	610	0,84	310	0,51	9,1	13,9	0,60	23,0
04_п н	545	620	0,88	275	0,44	8,7	15,3	0,64	24,0

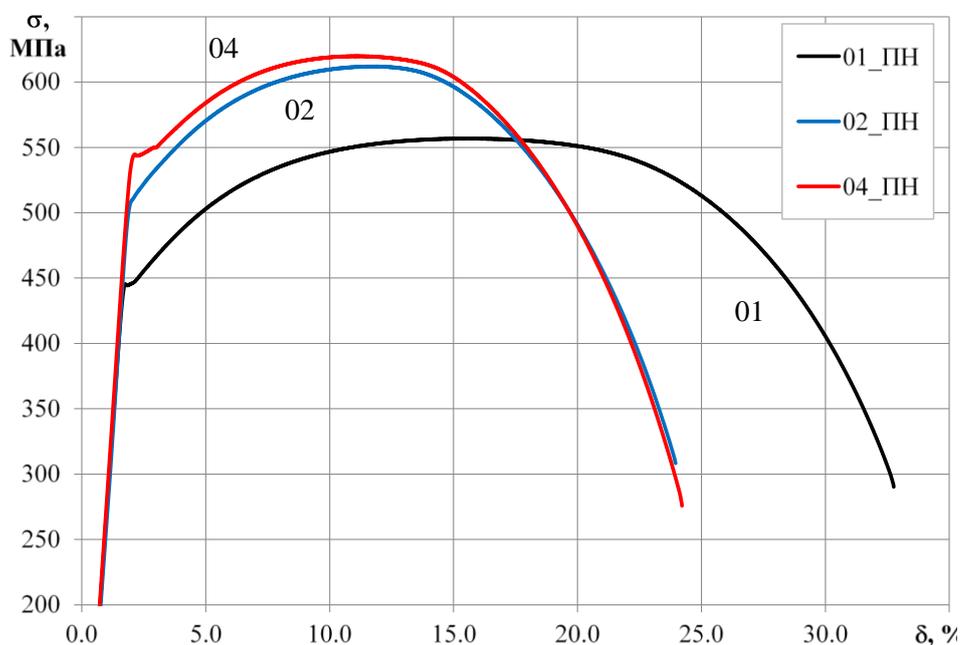


Рисунок 7 – Кривые растяжения образцов стали 06Г2МБ

Разрушение всех образцов, несмотря на то, что оно происходило при комнатной температуре, сопровождалось появлением в зоне разрушения расщеплений, подобных расщеплениям, часто наблюдаемым в изломах образцов при испытаниях на ударный изгиб [26].

Плоскость залегания расщеплений, в особенности в центральной области шеек, является практически параллельной плоскости прокатки. Образцы от режимов «1» и

«2» характеризуются наличием единичных расщеплений, в отличие от «4», в котором расщепления присутствуют в большом количестве. Также важно отметить, что во всех случаях при общем вязком характере изломов поверхности металла в расщеплениях соответствуют хрупкому разрушению.

Анизотропия изменений в структуре и форме образцов при их разрушении связана с наличием выраженной кристаллографической текстуры. Более рассеянная текстура в образце 1, соответственно, предполагает большую изотропию деформации при разрушении образцов – сечение шейки оказывается менее эллиптическим.

Залегания расщеплений в микроструктуре однозначно соответствует наличию ориентации $\{001\}\langle 110\rangle$, у которой одна из плоскостей $\{001\}$ является параллельной плоскости прокатки, а одно из направлений $\langle 110\rangle$ параллельно направлению прокатки.

Испытания на ударный изгиб

Результаты всех испытаний и их сопоставление с ориентационными картами микроструктуры, а также с оценками сопротивления разрушению (ОСР) в различных сечениях обобщены в табл. 6–7.

Сопоставление результатов определения ударной вязкости для образцов серий Х.1.2 с аттестационными испытаниями, показали их близость по величине и определенную корреляцию в абсолютных значениях. При этом величина ударной вязкости, определенная в данной работе, отличалась на ~ 20–25 % от результатов аттестационных испытаний. По-видимому, это связано как с использованием V-образных надрезов, так и с местом отбора образцов (центральный горизонт листов по высоте).

Практически для всех образцов начало разрушения реализуется по механизму стабильного (вязкого) распространения трещин. На более поздних стадиях у образцов серии «1» (табл. 6) наблюдается резкий спад нагрузки, соответствующий распространению разрушения практически без сопротивления. В образцах серий «2» и «4» (табл. 7) имеет место разрушение без резких изменений нагрузки, но более близкое к нестабильному (хрупкому).

Для всех образцов наиболее хрупким сечением, проверяемым стандартными измерениями ударной вязкости на образцах Шарпи, является совокупность плоскости ПН-0-НП (Z0X) и направление надреза в ПН (Z). Очевидно, что это обусловлено наличием в образцах выраженной кристаллографической текстуры.

Следует отметить, что ни при одном из испытаний не было реализовано разрушение по наиболее «опасному» (хрупкому) сечению, включающему плоскость прокатки (ПП) и надрез (исходный концентратор напряжений), линия которого также лежит в ПП. Подобный случай невозможно воспроизвести, используя стандартные образцы Шарпи, но возможно реализовать на миниатюрных образцах, вырезанных по толщине листа.

Сопоставление результатов определения ударной вязкости для миниатюрных Шарпи, изготовленных в двух различных направлениях, показывают, что направление вырезки образца вдоль НН с надрезом в плоскости (НП-0-ПН или X0Z) всех трех режимов ТМСР является еще более хрупким, то есть демонстрирует меньшее значение ударной вязкости, чем у образцов, вырезанных в направлении ПН с надрезом в плоскости (НН-0-НП или Y0X).

Таблица 6 - Влияние микроструктуры и локальной кристаллографической текстуры на характеристики разрушения образца по режиму «1»

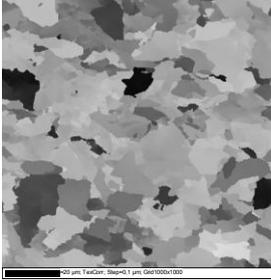
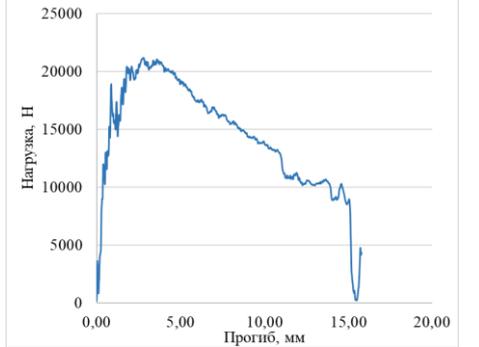
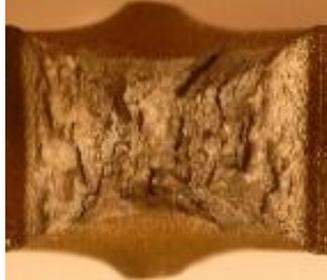
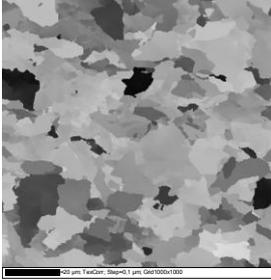
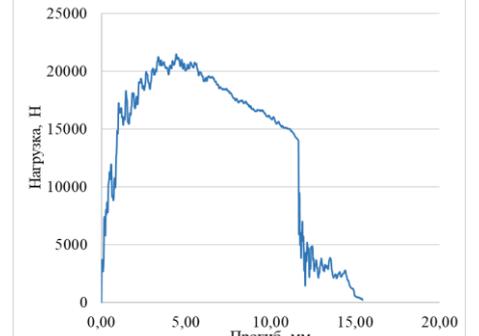
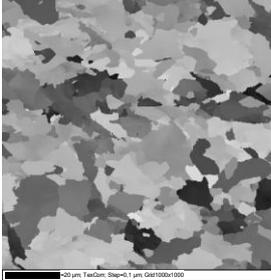
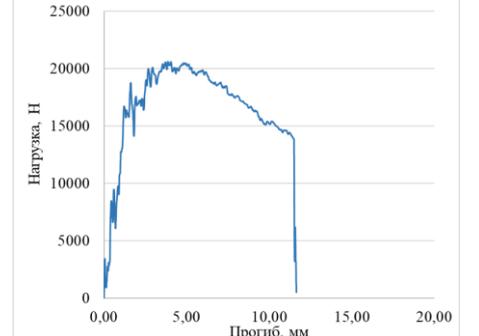
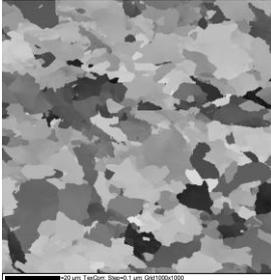
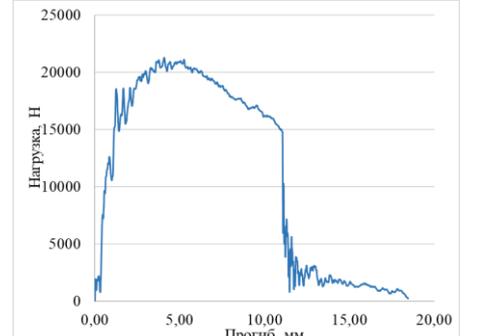
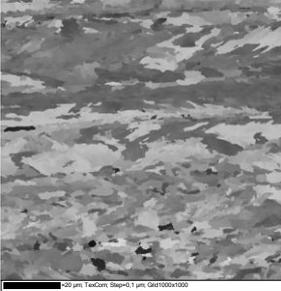
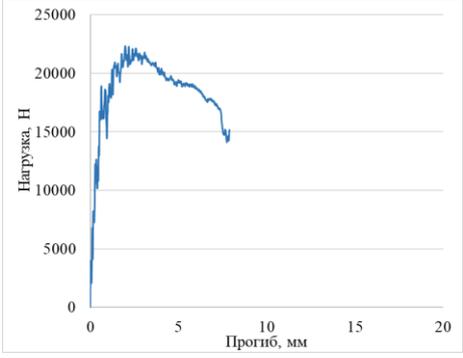
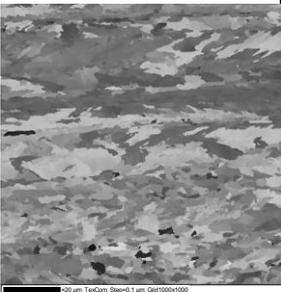
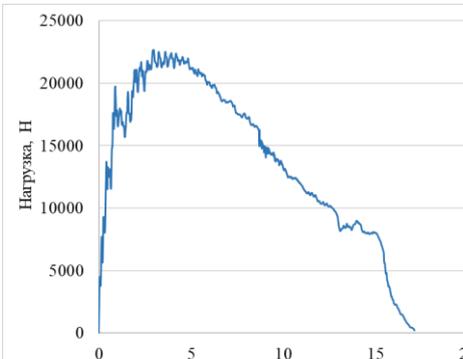
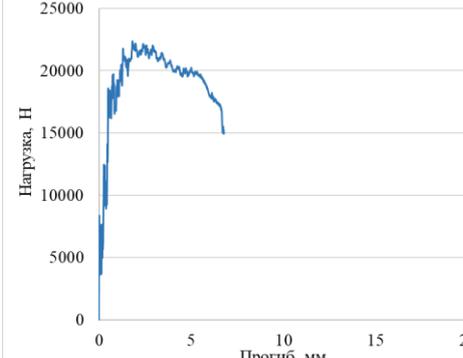
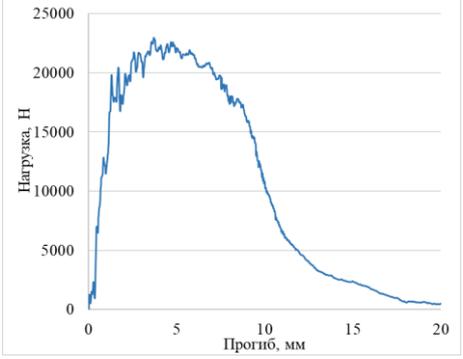
Ориен. сеч., вид надр., хар-ка № обр., ОСП	Диаграмма разрушения	Характерный вид излома, KCV ⁶⁰ , Дж/см ²
 		 >> 280
 		 260 ± 40
 		 240 ± 40
 		 250 ± 40

Таблица 7 - Влияние микроструктуры и локальной кристаллографической текстуры на характеристики разрушения образца по режиму «4»

Ориен. хар-ка сеч., № обр., вид надр., ОСР	Диаграмма разрушения	Характерный вид излома, KCV ⁻⁶⁰ , Дж/см ²
 <p>4.1.1  (0)</p>		 <p>>> 170</p>
 <p>4.1.2  (2)</p>		 <p>300 ± 40</p>
 <p>4.2.1  (1)</p>		 <p>>> 150</p>
 <p>4.2.2  1)</p>		 <p>260 ± 40</p>

Заключение

Экспериментально установлено, что самым хрупким сочетанием плоскости и направления в ней, проверяемым стандартными измерениями на образцах Шарпи, является сочетание плоскости, перпендикулярной плоскости прокатки и поперечного направления. Еще более хрупким сочетанием, установленным на миниатюрных образцах Шарпи, является совокупность плоскости и направления прокатки. Показано, что самым «опасным» сочетанием плоскости и направления, по которому наилегчайшим образом может быть реализовано протяженное разрушение, является совокупность плоскости, отклоненной от плоскости прокатки на 45° и направления прокатки.

Важным практическим выводом из результатов, полученных в работе, является то, что расщепления не оказывают заметного влияния на распространение магистральной трещины (не оказывают прямого влияния на собственно разрушения материала). Однако наличие в изломе разрушенного материала расщеплений служит отражением того, что в структуре материала имеются сравнительно протяженные поля однородной текстуры – области сравнительно легкого распространения трещин в одном направлении.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (проект № FZRU-2020-0011).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Аналитический центр при Правительстве Российской Федерации. Бюллетень о текущих тенденциях российской экономики. / Аналитический центр при правительстве Российской Федерации. – 2020.
2. Эфрон, Л.И. Металловедение в "большой" металлургии. Трубные стали [Текст] / Л. И. Эфрон. - Москва: Металлургиздат, 2012. – 694 с.
3. American Petroleum Institute. API 5L: Specification for Line Pipe / American Petroleum Institute. – Washington, D.C.: API Publishing Services, 2004. – 166p.
4. Иванцов, О.М. Надежность строительных конструкций магистральных трубопроводов / О.М. Иванцов – М.: Недра, 1985. – 231 с.
5. Грум-Гржимайло, Н.А. Производство труб для сверхмощных газопроводов / Н.А. Грум-Гржимайло, Б.П. Скорупский. – М.: Металлургия, 1972. – 110 с.
6. Ганеев, А.А. Оптимизация химического состава коррозионно-стойкой стали 12х18н9тл для отливок трубопроводной арматуры / Ганеев А.А., Рамазанов А.К. // Вестник Магнитогорского государственного технического университета им. Г.И. Носова. 2021. Т. 19. № 2. С. 32-39.
7. Рамазанов А.К. Особенности литья корпусных деталей трубопроводной арматуры из коррозионностойкой стали марки 12Х18Н9ТЛ / А.К. Рамазанов, А.А. Ганеев // Вестник Магнитогорского государственного технического университета им. Г.И. Носова. 2020. Т. 18. № 2. С. 22-29.
8. Платов, С.И. Особенности прогнозирования микроструктуры при производстве толстолистового трубного проката / С.И. Платов, К.Б. Масленников, В.Л. Корнилов, В.А. Некит, Н.В. Урцев // Производство проката. – 2019. – № 11. – С. 6-12.
9. Платов, С.И. Структурообразование в микролегированном трубном прокате на технологической линии современного толстолистового стана / С.И. Платов, К.Б. Масленников, Н.В. Урцев / Актуальные проблемы прочности; под ред. чл.-корр. Рубаника В.В. – Молодечно, 2020. – 434-449с.
10. Platov, S.I. Model of Layer-by-Layer Cooling Trajectory in Rolled Products by TMCP / S.I. Platov, K.B. Maslennikov, N.V. Urtsev, R.R. Dema, E.U. Zvyagina // Materials Science Forum. – 2021. – Vol. – 1037. – P. 390–99.
11. Платов, С.И. Влияние параметров термомеханической обработки на микроструктуру толстолистового трубного проката / С.И. Платов, К.Б. Масленников, М.Л. Лобанов // Сборник материалов международного симпозиума «Перспективные материалы и технологии». – Брест, 2019. – с. 516-517.

12. Chang, R. An Atomistic Study of Fracture. *International Journal of Fracture Mechanics* / R. Chang. – 1970. – Vol. 6. – No. 2. – P. 111-125.
13. Takuya, H. Effects of microstructure and texture on DWTT properties for high strength line pipe steels / H. Takuya // *Proceedings of IPC: International Pipeline Conference*. – 2006. – IPC2006-10255.
14. Урцев, В.Н. Формирование структурного состояния высокопрочной низколегированной стали при горячей прокатке и контролируемом охлаждении / В.Н. Урцев, В.Л. Корнилов, А.В. Шмакова, М.Л. Краснов, П.А. Стеканов, С.И. Платов, Е.Д. Мокшин, Н.В. Урцев, В.М. Счастливец, И.К. Разумов, Ю.Н. Горностырев // *Физика металлов и металловедение*. – 2019. – № 12. – С. 1335- 1344.
15. Лобанов, М.Л. Методы исследования текстур в материалах: учебное пособие / М.Л. Лобанов, А.С. Юровских, Н.И. Кардолина, Г.М. Русаков. – Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та., 2014. – 115 с.
16. ГОСТ 9454-78. Металлы. Методы испытания на ударный изгиб при пониженных, комнатной и повышенных температурах. – М.: Издательство стандартов, 1994. – 26 с.
17. ГОСТ Р ИСО 148-1-2013. Материалы металлические. Испытание на ударный изгиб на маятниковом копре по Шарпи. Часть 1. Метод испытания. / Федеральное агентство по техническому регулированию и метрологии. – М.: Стандаринформ, 2014. – 28 с.
18. ASTM E2248-13. Standard Test Method for Impact Testing of Miniaturized Charpy V-Notch Specimens.
19. Фарбер, В.М. Деформационное старение в сталях: учебное пособие / В.М. Фарбер, О.В. Селиванова, В.А. Хотинов, О.Н. Полухина. – Екатеринбург: Издательство Уральского университета, 2018. – 72 с.
20. Pyshmintsev, I.Yu. Effect of bainite crystallographic texture on failure of pipe steel sheets made by controlled thermomechanical treatment / I.Yu. Pyshmintsev, A.O. Struin., A. M. Gervasyev et al. // *Metallurgist*. – 2016. – Vol. 60. – No. 3–4. – P. 405-412.
21. Lobanov, M.L. Texture Inheritance on Phase Transition in Low-Carbon, Low-Alloy Pipe Steel after Thermomechanical Controlled Processing / M.L. Lobanov, M.D. Borodina, S.V. Danilov et al. // *Steel Translation*, 2017. – Vol. 47. – No. 11. – P. 910-918.
22. Hutchinson, B. Texture in hot rolled austenite and resulting transformation products / B. Hutchinson, L. Ryde, E. Lindh, K. Tagashira // *Materials Science and Engineering A*, 1998. – Vol. 257. – P. 9-17.
23. Lobanov, M.L. Interrelation Between the Orientations of Deformation and Recrystallization in Hot Rolling of Anisotropic Electrical Steel / M.L. Lobanov, A.A. Redikul'tsev, G.M. Rusakov, S.V. Danilov // *Metal Science and Heat Treatment*, 2015. – Vol. 57. – P. 492-497.
24. Лобанов, М.Л. Влияние скорости горячей прокатки на структурно-текстурное состояние плиты алюминиевого сплава системы Al-Si-Mg / М.Л. Лобанов, Ю.Н. Логинов, С.В. Данилов и др. // *Металловедение и термическая обработка металлов*, 2018. – № 5. – С. 49-53.
25. Сыромятникова, А.С. Разрушения трубопроводов и оборудования газовой промышленности при длительной эксплуатации в условиях Арктики / А.С. Сыромятникова, А.М. Большаков / В сборнике: *Фундаментальные и прикладные исследования коррозии и старения материалов в климатических условиях: проблемы и перспективы* // Сборник докладов II Всероссийской научно-технической конференции. ФГУП ВИАМ, 2015. – С. 14.
26. Farber, V.M. Separations and Their Contribution into the Impact Toughness of Steels of Strength Class K65 (X80) / V.M. Farber, V.A. Khotinov, A.N. Morozova, T. Martin // *Metal Science and Heat Treatment*, 2015. – Vol. 57(7-8). – P. 487-491.

Глава 43 МОДЕЛИРОВАНИЕ, РАСЧЁТ И РАЗРАБОТКА ПРОЦЕССОВ ВЫСОКОЧАСТОТНОЙ ТЕРМООБРАБОТКИ ШЛИЦЕВЫХ ПОВЕРХНОСТЕЙ

Вегера И.И., Зизико А.В., Сидоров М.М.

*Физико-технический институт НАН Беларуси, г. Минск,
Республика Беларусь, smto@tut.by*

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время применение высокочастотного индукционного нагрева для термообработки цилиндрических деталей нашло широкое применение в машиностроении. Прежде всего за счет технологической простоты и высокого качества термической обработки по сравнению с печной закалкой. Печная термическая обработка деталей практически во всех случаях приводит к короблению, обезуглероживанию и окислению поверхности, а иногда и к появлению трещин или других дефектов. Применение индукционной термообработки на определенную глубину позволяет решить выше указанные недостатки. Кроме того, благодаря тому, что упрочненный слой создается только на поверхности или в тех зонах где это необходимо сохраняются свойства основы металла такие как высокая ударная вязкость и пластические свойства. Это позволяет в процессе работы детали при циклических и знакопеременных нагрузках избежать ее хрупкого разрушения. В последние годы основными сталями для производства деталей машиностроения являются: 30ХГСА, 45, 40Х. В качестве деталей представителей можно выделить штоки, оси, валы. И если технологии индукционной высокочастотной обработки цилиндрических деталей уже стали традиционными, то поверхностное упрочнение деталей имеющих сложную геометрическую поверхность в виде зубьев, шпонок, шлицов всегда связаны с определенными трудностями. Одной из самых важным из решенных задач является правильный выбор режимов поверхностного упрочнения позволяющий получить наилучшее сочетание эксплуатационных свойств. Основными параметрами индукционной термообработки являются твердость и глубина закаленного слоя. Однако достоверных аналитических материалов и сведений, относящихся к правильности выбора и формирования глубины и твердости закаленных слоев у деталей, имеющих сложную поверхность, например шлицевую, в литературных источниках не обнаружено. В связи с этим в данной главе будет рассмотрен вопрос разработки методики компьютерного расчёта и моделирования усталостной прочности шлицевых валов после различных видов упрочнения.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Шлицевые соединения на ряду с зубчатыми зацеплениями являются наиболее распространенных в узлах машин и оборудования. Они предназначены для передачи больших крутящих моментов и в процессе эксплуатации испытывают износ, удар, усталостные и циклические нагрузки [1].

К основным видам повреждений шлицевых соединений относят:

- Износ контактирующих поверхностей зубьев – следствие действия нагрузки и относительных перемещений (скольжения) контактирующих поверхностей;
- Смятие зубьев – процесс изменения рабочего профиля шлица, вызванный большими динамическими нагрузками;
- Срез зубьев – является следствием дефектов механической или термической обработок, ошибок при проектировании или аварийной ситуации;
- Скручивание шлицевого вала – является следствием концентрации напряжений в переходных участках шлицевого профиля и местах выбега режущего инструмента
- Усталостное разрушение по переходной галтели шлицев (по радиусу перехода профиля шлица во впадину). Разрушения зарождаются и происходят вследствие повышенной концентрации напряжений в галтели, а также, в большинстве случаев, от недостаточно благоприятных в отношении усталости свойств поверхностного слоя детали [2].

С целью повышения усталостной прочности и износостойкости шлицевые соединения детали подвергают термической обработке[3-6]. В настоящий момент основными видами термической обработки являются улучшение (объемная закалка с высоким отпуском), химико-термическая обработка (цементация или азотирование) и высокочастотная индукционная термообработка. Объемная термообработка формирует стабильную твердость и прочность детали по сечению и обеспечивает хорошую усталостную прочность, однако твердость поверхности шлицев не достаточна, и они подвержены быстрому износу или смятию. Поэтому в последнее время для обработки шлицевых валов широко применяется дополнительная поверхностная ХТО, так, например азотирование дает высокую твердость и глубину диффузионного слоя до 0,5 мм, однако при высоких нагрузках данный слой быстро разрушается так как его глубина не является эффективной. Цементация деталей позволяет получить более глубокие эффективные слои 0,8-1,2 мм с высокой твердостью стабильной по всему сечению. Однако в некоторых случаях и данный вид обработки не является оптимальным. Часто на поверхности цементованных деталей возникают усталостные трещины, которые, как правило, предшествуют сколам и сбоинам. Как правило трещины концентрируются у оснований шлицев и на вершинах. Это обусловлено тем, что на основании шлица воздействует нагрузка изгиба, вызывающая усталостные повреждения.

Все вышеописанные недостатки делает процесс высокочастотной закалки более предпочтительным и перспективным, позволяющим получать закаленные слои с градиентным распределением твердости по контуру детали и не требующим последующей дополнительной обработки. Высокочастотная закалка позволяет получить на поверхности деталей, выполненных из среднеуглеродистых сталей твердость 55-58 HRC, что сравнимо с твердостью цементованной детали и гораздо выше, чем после печной термообработки. Так же следует отметить, что высокочастотная закалка позволяет формировать упрочненные слои в широком диапазоне глубин от 0,5 до 10 мм и более. Остается единственный не решенный вопрос какая глубина является эффективной с точки зрения усталостной прочности. Зачастую конструктора машиностроительной техники на чертежах ставят глубину 0,8-1,2 мм это прежде всего связано с тем, что высокочастотная закалка воспринимается как замена цементации. Но это на практике абсолютно не так. И если брать участки деталей (шейки с посадкой под подшипники, сальники и т.д.) которые подвержены только износу, то здесь основным определяющим фактором является минимальный уровень допустимого износа. И какая глубина упрочнения в данном случае нужна, определяется именно из данного критерия. То в случае работы в условиях усталостных напряжений данный подход абсолютно не допустим. Усталость развивается при напряжениях ниже предела текучести материала и приводит к уменьшению эксплуатационной стойкости и в 80 % случаях отказ деталей машин происходит вследствие разрушений из-за развития процессов усталости [7]. При недостаточной глубине упрочнённого слоя происходит скручивание валов в наиболее нагруженных зонах, а при глубинном упрочнении зачастую происходит хрупкое разрушение или срез. Поэтому актуальным остается вопрос о оптимальной глубине высокочастотного упрочнения для различных видов деталей. Специализированных методик расчета данного параметра в литературных данных не имеется, компьютерные программные продукты позволяют проводить расчет запаса прочности, концентрации напряжений и количество циклов до разрушения только для тел, имеющих стабильные свойства по сечению. В то же время высокочастотная термообработка формирует на поверхности упрочненный слой с градиентным распределением свойств. Основным параметром данного слоя является твердость. Именно твердость является единственным доступным к измерению качественным показателем после высокочастотной обработки. На практике измерение твердости после ТВЧ проводят на косом шлифе либо в шахматном порядке по слою на макрошлифе.

Одной из целей настоящей работы является определение роли твердости и ее распределения по слоям различной глубины на достижение высокой износостойкости

и усталостной прочности деталей. Исследования показали, что усталостная прочность сталей обычно пропорциональна твердости и прочности на разрыв. Прогнозировать усталостную долговечность металлической детали сложно, поскольку материалы чувствительны к небольшим изменениям условий нагружения и концентраций напряжений, а также к другим факторам. Помимо свойств материала, нагрузок и термообработки, при расчетном анализе необходимо учитывать тип приложенной нагрузки (одноосная, изгибающая или крутильная), характер нагружения (периодическое нагружение с постоянной или переменной амплитудой или случайное нагружение), величину пиковых напряжений, общий размер детали, метод изготовления, шероховатость поверхности, наличие поврежденной или корродированной поверхности, рабочая температура и окружающая среда, а также возникновение дефектов, вызванных эксплуатацией.

Традиционно усталостная долговечность выражается как общее количество циклов напряжения, необходимых для того, чтобы усталостная трещина возникла и стала достаточно большой, чтобы вызвать катастрофическое разрушение, то есть разделение на две части. В наших исследованиях данные об усталости выражаются в показателях общего срока службы. Данные об усталости также можно выразить через скорость роста трещин. В прошлом предполагалось, что общая усталостная долговечность состоит в основном из зарождения трещины (стадия I развития усталостной трещины) и что время, необходимое для роста минутной усталостной трещины и возникновения разрушения, составляет незначительную часть общего срока службы. Однако по мере того, как стали доступны более совершенные методы обнаружения трещин, было обнаружено, что трещины часто возникают на ранних этапах усталостной долговечности материала (всего после 10% от общего срока службы) и постоянно растут до тех пор, пока не произойдет катастрофическое разрушение. Это открытие привело к использованию скорости роста трещины, критического размера трещины и механики разрушения для прогнозирования общего срока службы в некоторых приложениях.

Анализ усталости может быть выполнен с помощью одного из трех основных подходов [8-13], то есть подхода к общему сроку службы (напряжение-ресурс) и подхода к распространению трещины, подходу к иницированию трещины и подходу к распространению трещины. Подход общей продолжительности жизни напряжение(stress)-жизнь(life) был впервые применен более ста лет назад (Wohler, 1867) и рассматривал номинальные упругие напряжения и их связь с разрушением. Подход к возникновению трещин (напряжение-ресурс) учитывает упруго-пластические местные напряжения и деформации. Он представляет собой более фундаментальный подход и используется для определения количества циклов, необходимых для иницирования небольших трещин. Подход к распространению трещин в линейной упругой механике разрушения (LEFM) используется для прогнозирования того, насколько быстро растут уже существующие трещины, и для оценки количества циклов нагружения, необходимых для их роста до критического размера, когда может произойти катастрофическое разрушение. Первые два метода используются наиболее часто. Подход усталостного общего срока службы (S-N) обычно используется для прогнозирования срока службы компонентов, подверженных многоциклового усталости, когда напряжения в основном являются упругими. Этот подход делает упор на номинальные, а не на местные напряжения. В нем используется кривая зависимости нагрузки от прочности материала и коэффициенты усталостных надрезов для учета концентраций напряжений, эмпирические коэффициенты модификации для эффектов чистоты поверхности и аналитические уравнения, такие как модифицированные уравнения Гудмана и Гербера, которые приведены ниже.

$$\frac{\sigma_a}{S_e} + \frac{\sigma_m}{S_u} = 1 \quad (1)$$

$$\frac{\sigma_a}{S_e} + \left(\frac{\sigma_m}{S_u}\right)^2 = 1 \tag{2}$$

где σ_a , S_e , σ_m и S_u - знакопеременное напряжение при наличии среднего напряжения, знакопеременное напряжение при эквивалентной полностью обратной нагрузке, среднее напряжение и предельное напряжение растяжения соответственно. Basquin (1910) показал, что переменное напряжение в зависимости от количества циклов до отказа (S-N) в области конечного срока службы может быть представлено как логарифмическая линейная зависимость. Затем уравнение Баскена было использовано для определения усталостной долговечности с использованием свойств материала, перечисленных далее в таблице 1. Подход S-N используют для оценки усталостной долговечности при комбинированной нагрузке путем определения эквивалентного осевого напряжения (ZoroufiandFatemi, 2004) с использованием одного из общих критериев разрушения, таких как Треска, von-mises, или максимальное главное напряжение. Математически уравнение S-N определяется следующим образом:

$$S_e = \sigma_f' (2N_f)^b \tag{3}$$

где S_e , σ_f' , $2N_f$ и b – амплитуда напряжения, коэффициент усталостной прочности, степень обратимости разрушения и показатель усталостной прочности соответственно. На рис. 1 показано сравнение двух материалов в отношении поведения S-N с различной твердостью после термообработки.

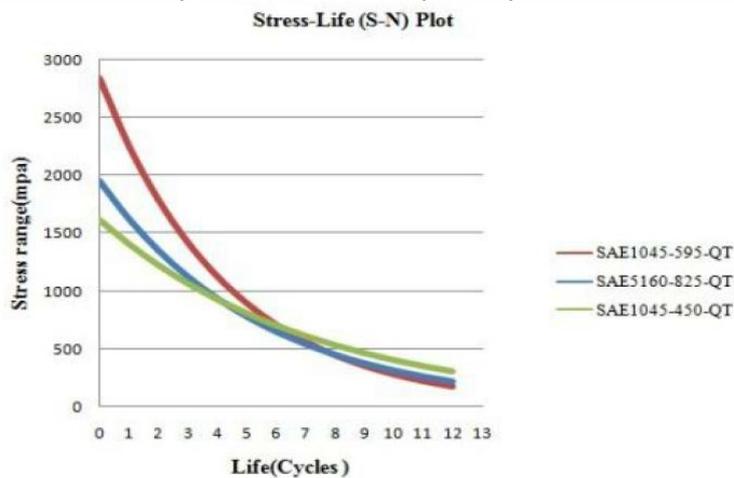


Рисунок 1 - Зависимость жизненного поведения от испытываемых напряжений различных металлов при различной твердости закаленного слоя (твердость по Бринеллю)

Из рисунка 1 видно, что эти кривые демонстрируют различное жизненное поведение в зависимости от диапазона испытываемых напряжений. Из рисунка также видно, что в области длительного срока службы (многоцикловая усталость) разница меньше, в то время как в области короткого срока службы (малоцикловая усталость) разница выше. Важным аспектом усталостного процесса является пластическая деформация. Усталостные трещины возникают в результате пластической деформации в локализованных областях. Часто наблюдается значительная локализованная пластическая деформация, метод полного срока службы не учитывает пластическую деформацию. Основное преимущество этого метода заключается в том, что он учитывает изменения локальных средних и остаточных напряжений. Следовательно, метод усталости с контролем циклической деформации может лучше охарактеризовать усталостное поведение материалов, чем усталость с управляемым циклическим деформированием, особенно в элементах с надрезом, где часто присутствует значительная локализованная пластическая деформация. При подходе к зарождению трещин пластическая деформация непосредственно измеряется и

количественно оценивается. Подход полного срока службы не учитывает пластическую деформацию.

При деформации-долговечности, когда история нагрузок содержит большие перегрузки, может существовать значительная пластическая деформация, особенно при концентрациях напряжений, и эффекты последовательности нагружений могут быть значительными. В этих случаях подход к возникновению трещин обычно превосходит подход к общему сроку службы для анализа прогнозирования усталостной долговечности. Однако, когда уровни нагрузки относительно низки, так что возникающие деформации в основном являются упругими, подходы к инициированию трещины и общему сроку службы обычно приводят к аналогичным прогнозам. Подход к возникновению трещин для решения проблемы усталости широко используется в настоящее время, особенно при воздействии очень высокого диапазона напряжений. Подход к возникновению усталостной трещины включает в себя методы преобразования истории нагрузок, геометрии и свойств материала (монотонных и циклических), вводимых в прогнозирование усталостной долговечности. Операции, связанные с прогнозированием необходимо выполнять последовательно. Сначала оцениваются напряжение и деформация в критическом месте, а затем используется метод подсчета циклов для уменьшения истории нагрузки во времени. Следующим шагом является использование метода конечных элементов для преобразования уменьшенной хронологии нагрузки во временную хронологию деформации и расчета напряжения и деформации в высоконапряженной области, после чего методы зарождения трещин используются для прогнозирования усталостной долговечности. Далее используется простая гипотеза линейного повреждения для окончательного накопления усталостного повреждения. Значения повреждений для всех циклов суммируются, пока не будет достигнута критическая сумма повреждений (критерии отказа). Для выполнения анализа усталости и реализации подхода «напряжение-деформация» в сложных конструкциях результаты деформации долговечности моделируются с использованием 3D-моделей для оценки усталостного повреждения. После того, как сложная история нагрузки была сведена к истории упругих напряжений для каждого критического элемента, для корректировки пластического поведения был использован метод коррекции пластичности Нейбера (Neuber). Анализ упругой единичной нагрузки с использованием прочности материала и модели анализа упругих конечных элементов в сочетании с процедурой наложения истории обслуживания каждой точки нагрузки проверяет подход локальной деформации для развития усталости. В этом исследовании было замечено, что подход с локальной деформацией с использованием модели «деформация-срок службы» (strain-life) Смита-Ватсона-Топпера (the Smith-Watson-Torper, SWT) может в явном виде представить и оценить многие факторы. К ним относятся эффекты среднего напряжения, эффекты последовательности нагрузок выше и ниже предела выносливости и эффекты производственного процесса, такие как шероховатость поверхности и остаточные напряжения. Усталостное сопротивление металлов может быть охарактеризовано кривой долговечности при деформации. Эти кривые получены из полированных лабораторных образцов, испытанных при полностью обратном контроле деформации. Связь между полной амплитудой деформации ($\Delta \varepsilon / 2$) и реверсированием до разрушения ($2N_f$) может быть выражена в следующей форме (Коффин, 1954; Мэнсон, 1953 [3, 4]), которая представляет собой типичные кривые полной деформации-долговечности.

$$\frac{\Delta \varepsilon}{2} = \frac{\sigma_f}{E} (2N_f)^b + \varepsilon'_f (2N_f)^c \quad (4)$$

где, N_f - усталостная долговечность; σ_f - коэффициент усталостной прочности; E - модули упругости; ε'_f - коэффициент усталостной пластичности, c - показатель усталостной пластичности. Морроу (1968 [5]) предположил, что эффекты среднего

напряжения учитываются путем модификации члена упругости в уравнении деформации-срока службы (strain-life) на среднее напряжение (σ_m).

$$\varepsilon_a = \frac{\sigma_f' - \sigma_m}{E} (2N_f)^b + \varepsilon_f' (2N_f)^c \tag{5}$$

Смит (1970) представил другую модель среднего напряжения, которая называется моделью коррекции среднего напряжения SWT. Математически это определяется как

$$\sigma_{max} \varepsilon_a E = (\sigma_f')^2 (2N_f)^{2b} + \sigma_f' \varepsilon_f' E (2N_f)^{b+c} \tag{6}$$

где σ_{max} - максимальное напряжение, ε_a - амплитуда деформации.

На рис. 6 представлена кривая стойкости пятна, указывающая на разную усталостную долговечность обоих материалов. Он построен на основе отношений Коффина-Мэнсона. Из рисунка видно, что в области длительного срока службы (многоцикловая усталость) разница меньше, в то время как в области короткого срока службы (малоцикловая усталость) разница выше.

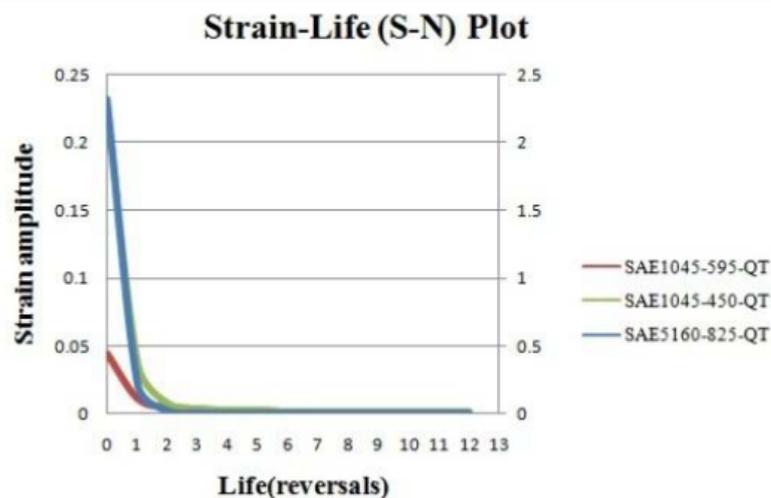


Рисунок 2 - Зависимость жизненного поведения от испытываемых деформаций различных металлов при различной твердости закаленного слоя (твердость по Бринеллю).

Нагрузка - еще одна важная составляющая для анализа усталости на основе конечных элементов. В отличие от статического напряжения, которое анализируется с помощью расчетов для одного напряженного состояния, усталостное повреждение возникает, когда напряжение в точке изменяется с течением времени. По сути, существует четыре класса усталостных нагрузок, при этом ANSYS FatigueModule в настоящее время поддерживает первые три (см. рисунки 3,4,5,6):

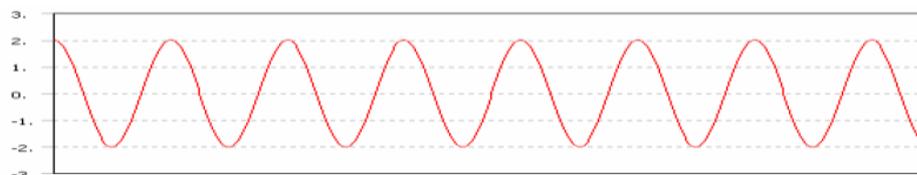


Рисунок 3 - Постоянная амплитуда нагрузки полностью перевернута

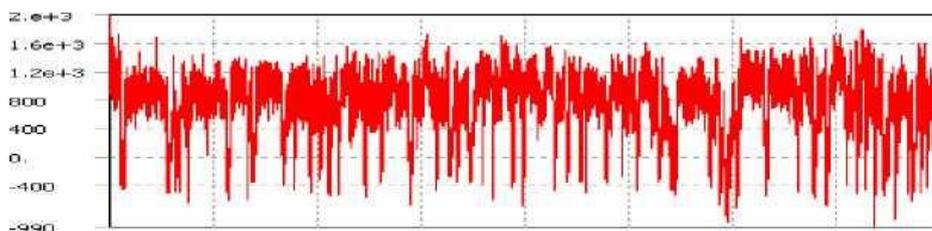


Рисунок 4 - Постоянная амплитуда, непропорциональная нагрузка

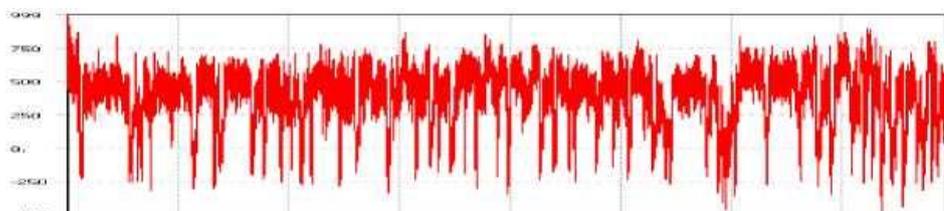


Рисунок 5- Непостоянная амплитуда, пропорциональная нагрузка

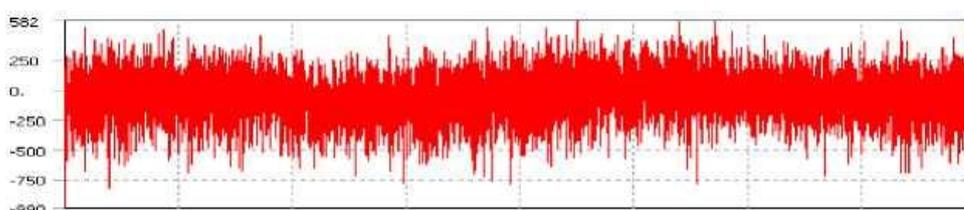


Рисунок 6 - Непостоянная амплитуда, непропорциональная нагрузка

Для сравнения различных способов закалки шлицевого вала рассматривался FE анализ усталости для вычисления усталостной долговечности в одном месте конструкции. Для нескольких местоположений процесс повторяется с использованием геометрической информации, применимой для каждого местоположения. Необходимые входные данные для анализа усталости показаны на рисунках 7, 8 и в таблицах 1, 2. Три поля входной информации представляют собой описания свойств материала, истории нагружения и локальной геометрии.



Рисунок 7 - Расчет усталости детали

Геометрическая информация - связывает историю приложенных нагрузок с местными напряжениями и деформациями в интересующем месте. Геометрическая информация обычно получается из результатов конечных элементов (КЭ).

Комплексный анализ долговечности на основе КЭ считается полным анализом всего компонента. Усталостную долговечность можно оценить для каждого элемента в конечно-элементной модели и контурных графиках жизни.

Пример необходимых свойств материалов для расчетов по примеру показаны в таблице 1.

Таблица 1 - Свойства материалов различной твердости

Свойства	Материалы		
	SAE1045-450-QT	SAE5160-825-QT	SAE1045-595-QT
Yield strength (Mpa)	1515	1070	1860.
Ultimatetensile strength (Mpa)	1584	1550	2239
Elastic modulus (Mpa)	207000	207000	207000
Fatigue strength coefficient (S_f)	1686	2063	3047
Fatigue strength exponent (b)	-0.06	-0.08	-0.10
Fatigue ductility exponent (c)	-0.83	-1.05	-0.79
Fatigue ductility coefficient (t^A)	0.79	9.56	0.13
Cyclic-strain hardening exponent(n)	0.09	0.10	0.10
Cyclic strength coefficient)	1874	2000	3498

В ходе компьютерного расчёта и моделирования рассматривались шлицевые валы термообработанные по различным режимам:

- а) Объемная закалка и отпуск на твердость 37HRC;
- б) Закалка ТВЧ с глубиной слоя закалки $h=0.5-0.7$ мм ;
- в) Закалка ТВЧ с глубиной слоя закалки $h=0.8-1.0$ мм ;
- г) Закалка ТВЧ с глубиной слоя закалки $h=1.7$ мм ;
- д) Закалка ТВЧ с глубиной слоя закалки $h=1.5-1.7$ мм ;
- е) Закалка ТВЧ с глубиной слоя закалки $h=2.7-3.0$ мм.

Валы после закалки ТВЧ разрезались в местах шлицев, делался макрошлиф и проводились измерения распределения твердости по сечению с интервалом 0,25 мм.

Валы нагружались одинаковым предельным крутящим моментом 936 Н*м.

Максимальное эквивалентное напряжение по Мизесу составляло в опасном сечении каждого вала 365-375 МПа (рисунок 8).

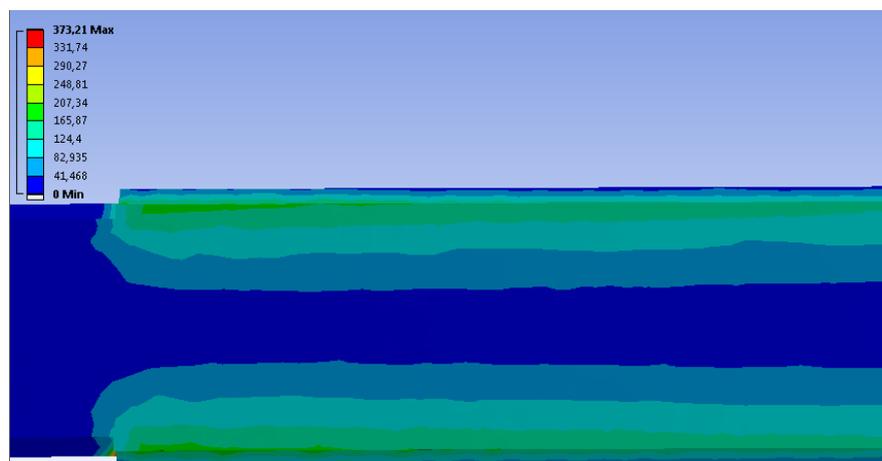


Рисунок 8 - Распределение эквивалентных напряжений по Мизесу.

Методика определения подходящего способа закалки основывалась на определении методом конечных элементов циклической усталости и запаса прочности валов с различными способами термообработки при многоцикловом нагружении

пределным моментом. Детали после закалки ТВЧ рассматривались как детали, состоящие из слоев металла с различными свойствами после термообработки и сердцевиной твердостью 35HRC. Объемная закалка рассматривалась как цельная деталь с одинаковыми свойствами по всему сечению и твердостью 37HRC. Условия многоциклового нагружения были одинаковыми для всех деталей.

На рисунках 9 и 10 показаны соответственно значения коэффициента запаса прочности (к.з.) и цикловая усталость (количество циклов нагружений до образования трещин) для вала прошедшего объемную термообработку на твердость 37HRC, а также примерная толщина слоя от края впадины между зубьями с полученными значениями коэффициента запаса. Минимальный запас прочности в концентраторах напряжений равен 0,84, а циклическая усталость составляет $8,65E7$.

Далее рассматривались детали, прошедшие обработку ТВЧ на различную глубину. Соответствующие твердости различным глубинам приведены в таблице 2.

Данные детали рассматривались по той же методике.

Таблица 2 - Глубина и твердость деталей после ТВЧ обработки

Глубина слоя ТВЧ, мм	объемная		0,5-0,7		0,8-1,0		1,7		1,5-1,7		2,7-3	
	зуб	впадина	зуб	впадина	зуб	впадина	зуб	впадина	зуб	впадина	зуб	впадина
Поверхность			55	54	55	50	56	56	58	57	57	55
1	37	37	51	47	54	48	55	55	57	56	57	54
2				54	43	54	52	57	54	57	48	
3			50		53	40	52	43	55	54	57	47
4					37		50		55	42	55	47
5							50		55		55	45
6							47		49		55	
7											52	
8											50	

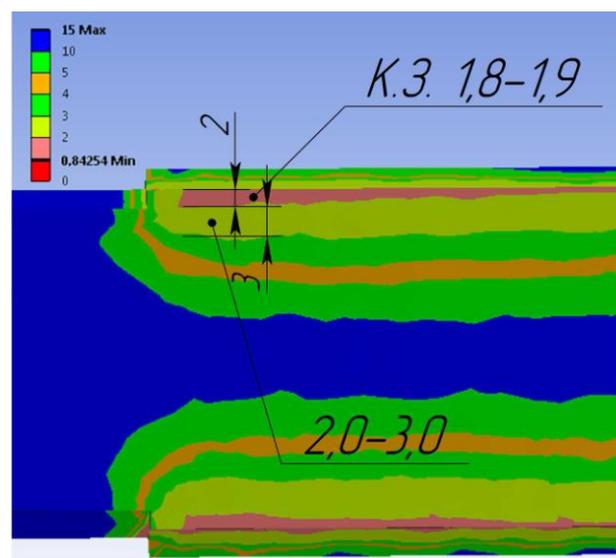


Рисунок 9 - Значения коэффициента запаса

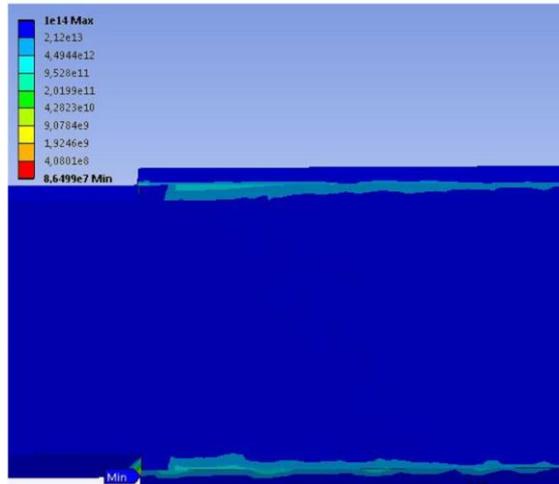


Рисунок 10 - Расчет жизненного цикла детали

После закалки ТВЧ с глубиной слоя закалки $h=0,5-0,7$ мм значения коэффициента запаса прочности (к.з.) и цикловая усталость показаны на рисунках 11-12, а также примерные толщины слоев от края впадины между зубьями с полученными значениями коэффициента запаса. Минимальный запас прочности в концентраторах напряжений равен 0,95, а циклическая усталость составляет 6,03Е8.

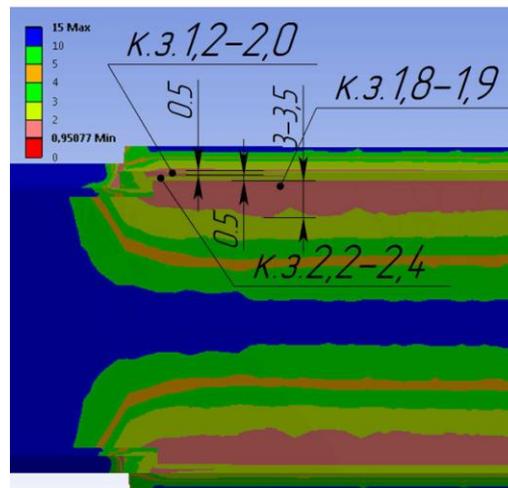


Рисунок 11 - Значения коэффициента запаса в зависимости от диаметра

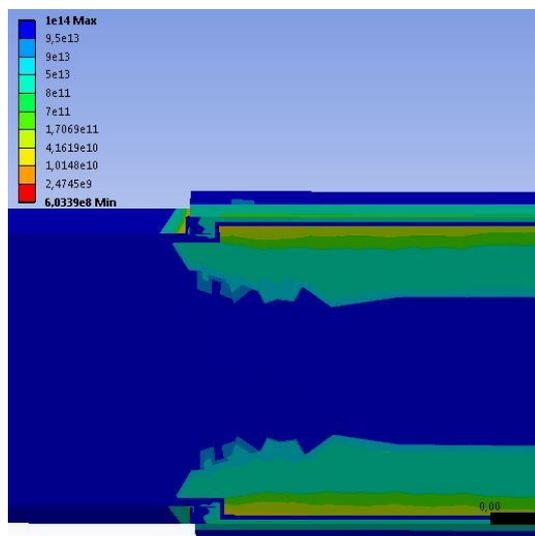


Рисунок 12 - Расчет жизненного цикла детали.

После закалки ТВЧ с глубиной слоя закалки $h=0.8-1.0$ мм значения коэффициента запаса прочности (к.з.) и цикловая усталость показаны на рисунках 13-14, а также примерные толщины слоев от края впадины между зубьями с полученными значениями коэффициента запаса. Минимальный запас прочности в концентраторах напряжений равен 0,96, а циклическая усталость составляет $7,36E8$.

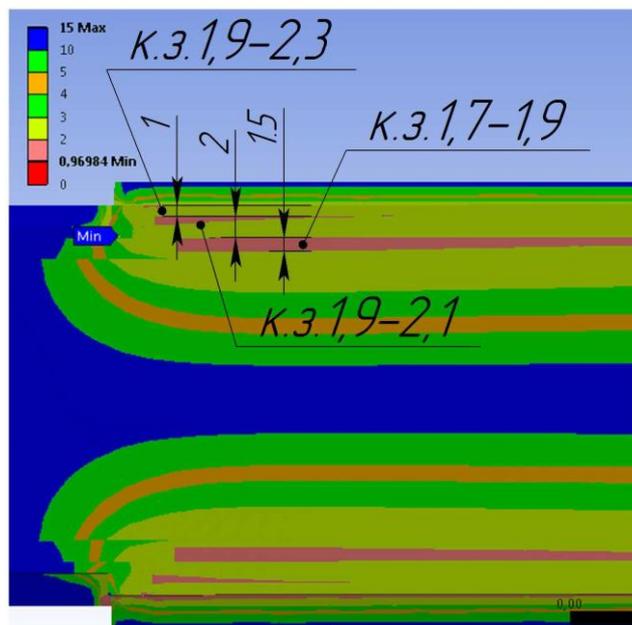


Рисунок 13 - Значения коэффициента запаса в зависимости от диаметра

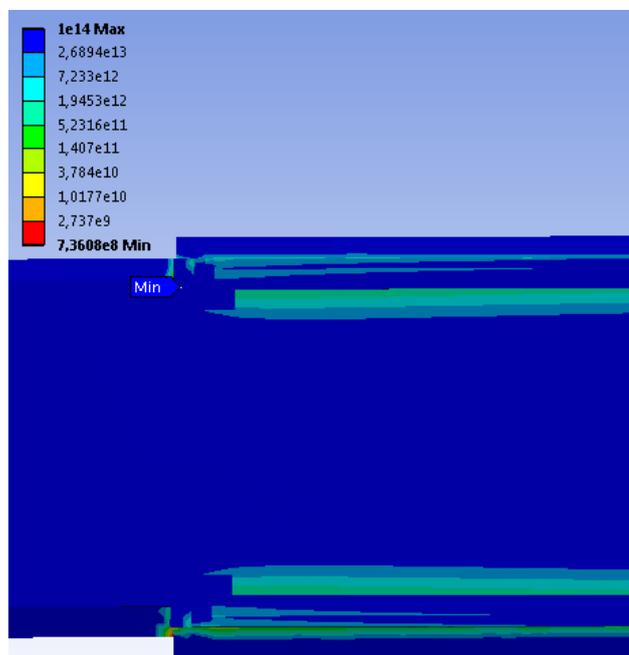


Рисунок 14 - Расчет жизненного цикла детали.

После закалки ТВЧ с глубиной слоя закалки $h=1.7$ мм значения коэффициента запаса прочности (к.з.) и цикловая усталость показаны на рисунках 15-16, а также примерные толщины слоев от края впадины между зубьями с полученными значениями коэффициента запаса. Минимальный запас прочности в концентраторах напряжений равен 0,97, а циклическая усталость составляет $8,05E8$.

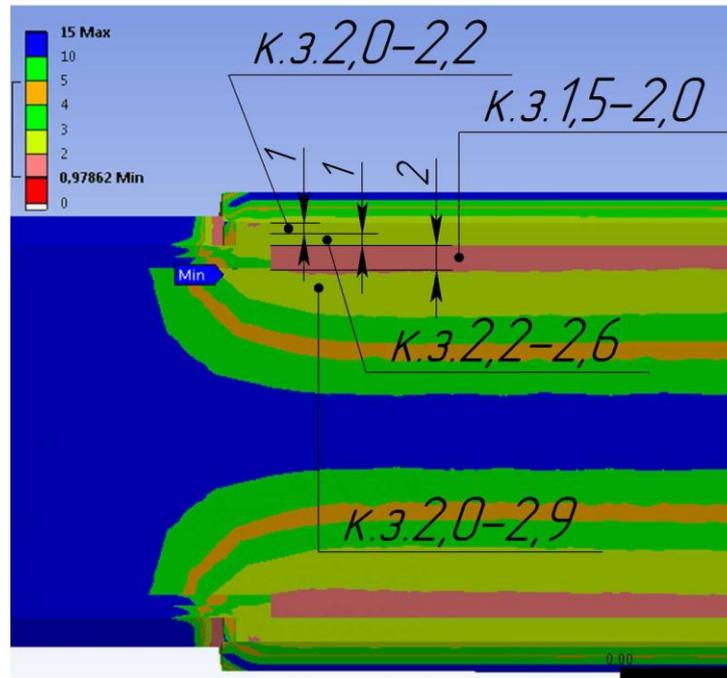


Рисунок 15 - Значения коэффициента запаса в зависимости от диаметра

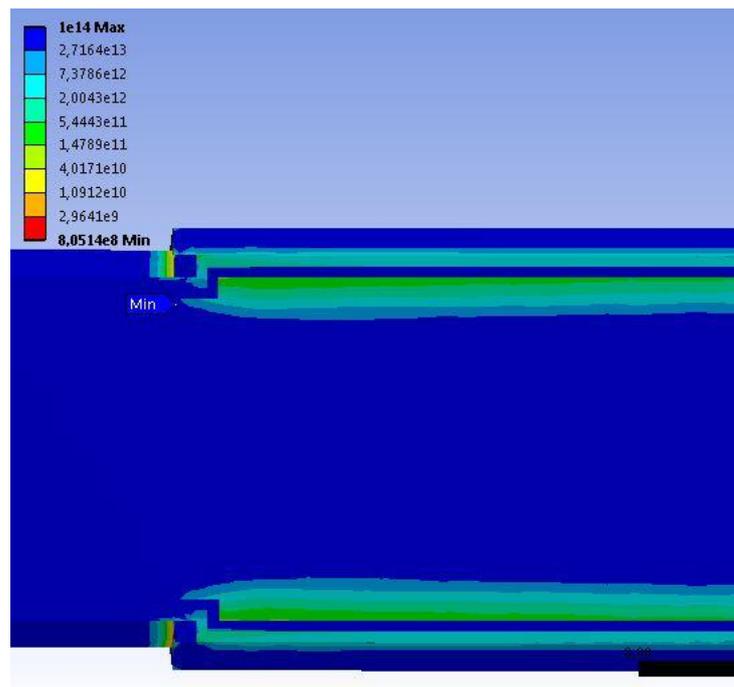


Рисунок 16 - Расчет жизненного цикла детали.

После закалки ТВЧ с глубиной слоя закалки $h=1.5-1.7$ мм значения коэффициента запаса прочности (к.з.) и цикловая усталость показаны на рисунках 17-18, а также примерные толщины слоев от края впадины между зубьями с полученными значениями коэффициента запаса. Минимальный запас прочности в концентраторах напряжений равен 0,96, а циклическая усталость составляет 6,55Е8.

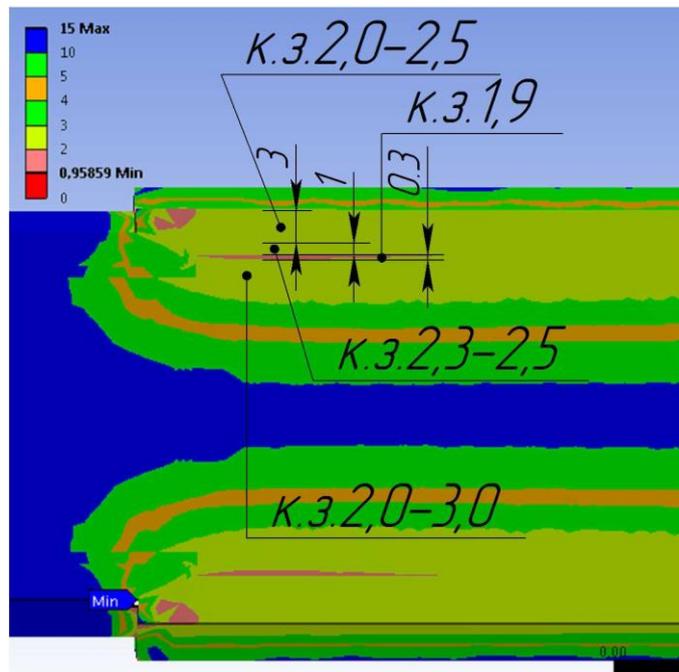


Рисунок 17- Значения коэффициента запаса в зависимости от диаметра

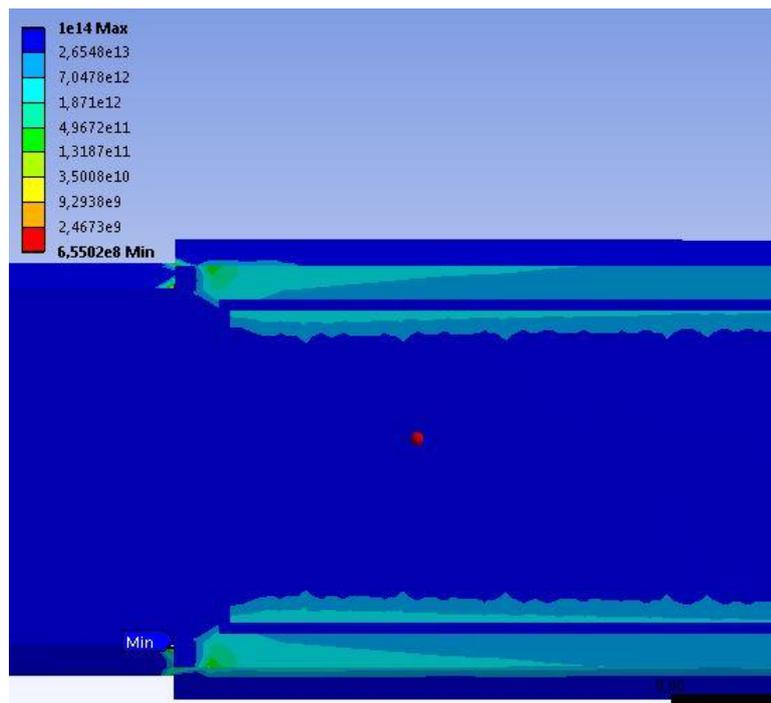


Рисунок 18 - Расчет жизненного цикла детали.

После закалки ТВЧ с глубиной слоя закалки $h = 2,7-3,0$ мм значения коэффициента запаса прочности (к.з.) и цикловая усталость показаны на рисунках 19-20, а также примерные толщины слоев от края впадины между зубьями с полученными значениями коэффициента запаса. Минимальный запас прочности в концентраторах напряжений равен 0,98, а циклическая усталость составляет $8,41E8$.

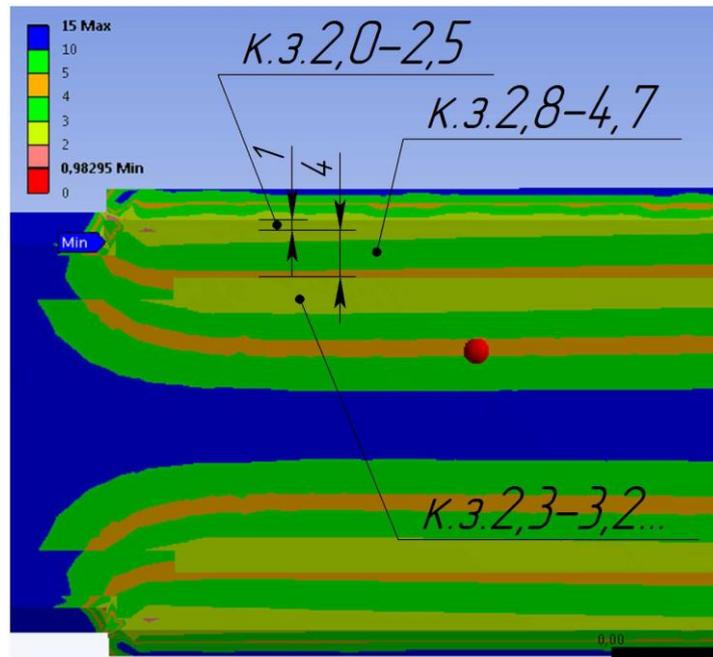


Рисунок 19 - Значения коэффициента запаса в зависимости от диаметра

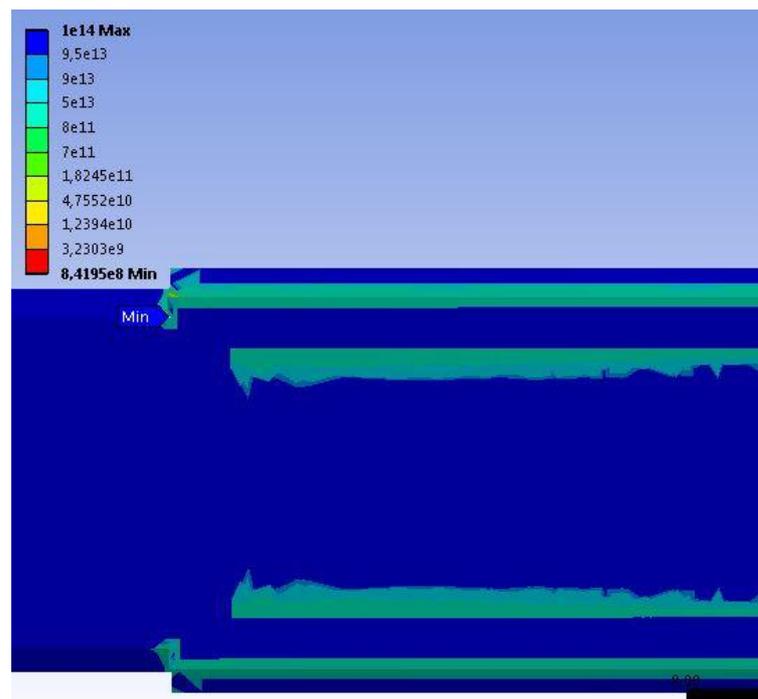


Рисунок 20 - Расчет жизненного цикла детали.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе представлены результаты исследований по моделированию расчету оптимальных параметров высокочастотной поверхностной термообработки деталей сложного геометрического сечения, имеющих шлицевые поверхности. Показана оригинальная методика расчета и моделирования усталостной прочности при знакопеременных циклических нагрузках деталей машиностроения, подвергшихся поверхностной скоростной высокочастотной обработке на различную глубину и имеющих градиентную многослойную структуру упрочненного слоя. Для расчета были определены наиболее подходящие численные методы для оценки физического поведения и структурной целостности валов, имеющих шлицевые соединения. Показан

расчет усталостной долговечности шлицевого вала транспортного средства с использованием методов общего срока службы и запаса прочности, изучено влияние среднего напряжения на усталостную долговечность и вероятностный характер усталости на кривой S-N посредством проектирования. Линейный статистический анализ был выполнен с использованием метода конечных элементов эквивалентных контуров напряжений по фон Мизесу. В результате расчётов и моделирования установлено, что концентраторы напряжений в месте перехода шлицев меньшего диаметра к большему являются областями высоких напряжений, в которых и сравнивалось влияние термообработки. Сделаны следующие выводы: с увеличением глубины закаленного ТВЧ слоя усталостная прочность на кручение возрастает и в сравнении с объемной закалкой результаты усталостной прочности находятся на более высоком уровне.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Восстановление шлицевых валов наплавкой в среде углекислого газа с последующей нитроцементацией / В. В. Бедин, В. И. Колмыков, Л. Х. Балдаев [и др.] // Вестник Курской государственной сельскохозяйственной академии. – 2013. – № 2. – С. 67-69.
2. Морозов, А. В. Электромеханическая закалка рабочих поверхностей шлицевых втулок техники сельскохозяйственного назначения / А. В. Морозов, Л. В. Федорова, Г. Д. Федотов // Вестник Ульяновской государственной сельскохозяйственной академии. – 2015. – № 2(30). – С. 169-175.
3. Калиуш, В. И. Влияние финишно-упрочняющей обработки на выносливость шлицевых валов / В. И. Калиуш // Вестн. двигателестроения. - 2009. - № 2. - С. 105-107.
4. Черкасов, Д. А. Оценка надёжности карданной передачи лесотранспортной машины с учетом влияния амплитудно - частотных нагрузок / Д. А. Черкасов // Вестник Воронежского государственного технического университета. – 2010. – Т. 6. – № 8. – С. 36-39.
5. Ишмуратов, Х.К. Определение величины износа шлицевых соединений агрегатов силовых передач // Universum: Технические науки : электрон. научн. журн. 2019. № 6(63).
6. Определение положения опасного сечения в шлицевых деталях / В. С. Вакулук, В. П. Сазанов, О. Ю. Семенова [и др.] // Известия Самарского научного центра Российской академии наук. – 2014. – Т. 16. – № 6-2. – С. 382-384.
7. Дощечкина, И. В. Роль разных способов поверхностной обработки в повышении усталостной прочности изделий / И. В. Дощечкина, В. Р. Семенчук // Вестник Харьковского национального автомобильно-дорожного университета. – 2018. – № 82. – С. 44-50.
8. Copyright © 1990 ASM International® All rights reserved. ASM Handbook, Volume 1: Properties and Selection: Irons, Steels, and High-Performance Alloys ASM Handbook Committee, p 673-688.
9. Fatigue Life Prediction of a Parabolic Spring under Non-constant Amplitude Proportional Loading using Finite Element Method, J. P. Karthik, K. L. Chaitanya and C. Tara Sasanka, Department of Mechanical Engineering, RVR&JC Engineering College, Guntur (Dist)-522019(A.P).
10. L. F. Coffin, "A study of the effect of cyclic thermal stresses on ductile metal", Transaction of ASME, vol. 79, (1954), pp. 931-950.
12. S. S. Manson, "Fatigue: a complex subject - some simple approximation", Experimental Mechanics, vol. 5, (1956), pp. 193-226.
13. J. D. Morrow, "Fatigue Properties of Metal Fatigue Design Handbook", Society of Automotive Engineers, (1968).

Авторский указатель

Алдошин С. М.	46	Николаев Д.Н.	205
Андреев В.А.	504	Николаева К. В.	447
Антанович А.А.	320	Овчинников Е.В.	531
Антонов А.С.	253	Оковитый В.А.	72
Аплеснин С.С.	222	Орда Д.В.	140
Асташинский В.М.	72	Острик А.В.	205
Барачевский В.А.	46	Пайзуллаханов М.С.	400
Белявин К.Е.	140	Пантелеев К.В.	125
Бледнова Ж.М.	487	Пантелеенко Ф.И.	72
Бородавченко О.М.	172	Парпиев О.Р.	400
Варюхин В.Н.	389	Пархоменко И.Н.	584
Вегера И.И.	638	Петрова-Буркина О.А.	547
Веремейчик А.И.	473	Платов С.И.	624
Витязь П.А.	156	Плужникова Т.Н.	304
Власукова Л.А.	584	Покоев А.В.	517
Возняковский А.А.	531	Полякова К.А.	416
Возняковский А.П.	531	Прокофьев С. И.	239
Горнакова А.С.	114	Прохоров Д. В.	433
Грачев В.П.	46	Реснина Н.Н.	416
Григорьева Т.Ф.	345, 364	Романова О.Б.	222
Гусаков Г.А.	288	Рубаник В.В. мл.	547
Данилова-Третьяк С. М.	447	Рубаник В.В.	547
Девяткина Е.Т.	364	Русинов П.О.	487
Де́ма Р.Р.	624	Рыклина Е.П.	416
Евсеева Л. Е.	447	Садоха М.А.	189
Жарин А.Л.	125	Сазонов М.И.	473
Живулько А.М.	222	Саркисян С.О.	462
Живулько В.Д.	172	Сдобняков Н.Ю.	253
Жорник В.И.	156	Семёнов В.Н.	82
Зизико А.В.	638	Семенова Е.М.	253
Иванов Д.В.	253	Сидоров М.М.	638
Килмаметов А.Р.	114	Синеглазов Д.С.	517
Киселева Т.Ю.	345	Сосновский И.А.	140
Ковалева С.А.	156, 364	Стеценко А.В.	3
Колесников С.А.	320	Стеценко В.Ю.	3
Комаров А.И.	140	Страумал Б.Б.	114
Комаров Ф.Ф.	584	Сурсаева В.Г.	82, 98
Коржов В. П.	433	Талако Т.Л.	377
Кулак М.М.	28	Таташев А.Г.	275
Ливанова Н.О.	331	Тюфтяев А.С.	331
Лобанов М.Л.	624	Тявловский А.К.	125
Ляхов Н.З.	377	Удалова Т.А.	377
Максимова Д.С.	320	Урбанович В.С.	599
Малашенко В.В.	389	Уянга Е.	345
Малашенко Т.И.	389	Федоров В.А.	304
Марукович Е.И.	3, 189	Федотов Д.Ю.	304
Масленников К.Б.	624	Филиппов В.Г.	570
Мишетьян А.Р.	547	Филиппов Г.А.	57, 331
Мишин В.В.	57	Хвисевич В.М.	473
Мишин В.М.	57	Хина Б.Б.	28
Мудрый А.В.	172	Чевская О.Н.	547
Муллакаев М.С.	14	Шаронов Г.В.	288
Муллакаев Р.М.	14	Янушкевич К.И.	400
Мухуров Н.И.	288	Яшина М.В.	275

Содержание

Глава 1	Марукович Е.И., Стеценко В.Ю., Стеценко А.В. НАНОСТРУКТУРНЫЕ ПРОЦЕССЫ ПЛАВЛЕНИЯ И КРИСТАЛЛИЗАЦИИ МЕТАЛЛОВ	3
Глава 2	Муллагаев М. С., Муллагаев Р.М. ТЕРМОАКУСТИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ДОБЫЧИ ТЯЖЕЛОЙ И ВЫСОКОВЯЗКОЙ НЕФТИ	14
Глава 3	Кулак М.М., Хина Б.Б. СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ В ПРОЦЕССЕ САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩЕГОСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА БОРИДОВ ТИТАНА С УЛЬТРАЗВУКОВЫМ ВОЗДЕЙСТВИЕМ	28
Глава 4	Грачев В.П., Барачевский В.А., Алдошин С. М. ФОТОХРОМНЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ СОЛНЦЕЗАЩИТНЫХ УСТРОЙСТВ	46
Глава 5	Мишин В.М., Филиппов Г.А., Мишин В.В. ПРИРОДА ВЛИЯНИЯ ПРИМЕСЕЙ НЕМЕТАЛЛОВ, ПОЛУМЕТАЛЛОВ И МЕТАЛЛОВ НА СОПРОТИВЛЕНИЕ СТАЛИ ЛОКАЛЬНОМУ ЗАМЕДЛЕННОМУ РАЗРУШЕНИЮ	57
Глава 6	Пантелеенко Ф.И., Оковитый В.А., Асташинский В.М. ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОЦЕССА НАПЫЛЕНИЯ МНОГОСЛОЙНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ НИКЕЛЕВЫХ М-КРОЛЕЙ И ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ	72
Глава 7	Сурсаева В.Г., Семёнов В. Н. РОЛЬ ТРОЙНЫХ СТЫКОВ ПРИ ФОРМИРОВАНИИ СТРУКТУРЫ ПОЛИКРИСТАЛЛА	82
Глава 8	Сурсаева В.Г. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ И КИНЕТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОСОБЫХ ГРАНИЦ ЗЁРЕН И ИХ ВЛИЯНИЕ НА РОСТ ЗЁРЕН	98
Глава 9	Горнакова А.С., Страумал Б.Б., Килмаметов А.Р. ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В СПЛАВАХ Ti-Fe ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ КРУЧЕНИЯ ПОД ВЫСОКИМ ДАВЛЕНИЕМ	114
Глава 10	Пантелеев К.В., Тявловский А.К., Жарин А.Л. МЕТОДЫ СКАНИРУЮЩЕЙ ЗОНДОВОЙ ЭЛЕКТРОМЕТРИИ В ИССЛЕДОВАНИИ СВОЙСТВ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ	125
Глава 11	Белявин К.Е., Комаров А.И., Сосновский И.А., Орда Д.В. СТРУКТУРА И ТРИБОТЕХНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЛЮМИНИЕВЫХ ПОКРЫТИЙ, ПОЛУЧАЕМЫХ МЕТОДОМ ЦЕНТРОБЕЖНОЙ ИНДУКЦИОННОЙ НАПЛАВКИ	140

Глава 12	Витязь П.А., Жорник В.И., Ковалева С.А. ПОЛУЧЕНИЕ ФЕРРО-АБРАЗИВНЫХ ПОРОШКОВ ДЛЯ МАГНИТНО-АБРАЗИВНОЙ ОБРАБОТКИ МЕТОДОМ МЕХАНИЧЕСКОГО СПЛАВЛЕНИЯ	156
Глава 13	Бородавченко О.М., Живулько В.Д., Мудрый А.В. СТРУКТУРА, ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И ОПТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $Cu(In,Ga)(S,Se)_2$ И СОЛНЕЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ НА ИХ ОСНОВЕ	172
Глава 14	Марукович Е.И., Садоха М.А. ЛИТЬЕ БЕСПОРИСТЫХ АЛЮМИНИЕВЫХ ОТЛИВОК МЕТОДОМ САМОЗАПОЛНЕНИЯ	189
Глава 15	Острик А.В., Николаев Д.Н. ВЗРЫВНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ИССЛЕДОВАНИЯ СВОЙСТВ МАТЕРИАЛОВ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ	205
Глава 16	Романова О.Б., Аплеснин С.С., Живулько А.М. КИНЕТИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНОК ФЕРРИТА ВИСМУТА ЗАМЕЩЕННОГО $3d$ - ЭЛЕМЕНТАМИ	222
Глава 17	Прокофьев С. И. ЭМПИРИЧЕСКИЕ ОЦЕНКИ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ ГРАНИЦ ЗЕРЕН В МОНОАТОМНЫХ ВЕЩЕСТВАХ И ИХ АЛЛОТРОПАХ	239
Глава 18	Сдобняков Н.Ю., Антонов А.С., Иванов Д.В., Семенова Е.М. ФРАКТАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА НАНОРАЗМЕРНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНОК	253
Глава 19	Яшина М.В., Таташев А.Г. КАЧЕСТВЕННЫЕ СВОЙСТВА МУЛЬТИЧАСТИЧНЫХ ДИНАМИЧЕСКИХ СИСТЕМ НА РЕГУЛЯРНОЙ РЕШЕТКЕ - КОЛЬЧУГЕ	275
Глава 20	Гусаков Г.А., Мухуров Н.И., Шаронов Г.В. СИНТЕЗ ВЫСОКОПРОЧНОГО КОМПОЗИТНОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ПОРИСТОГО АНОДНОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ, МОДИФИЦИРОВАННОГО НАНОАЛМАЗАМИ	288
Глава 21	Федоров В.А., Федотов Д.Ю., Плужникова Т.Н. ИССЛЕДОВАНИЕ УСТАЛОСТНОЙ ПРОЧНОСТИ АМОРФНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СПЛАВОВ ПРИ МНОГОЦИКЛОВЫХ ИСПЫТАНИЯХ НА РАСТЯЖЕНИЕ И ИЗГИБ	304
Глава 22	Антанович А.А., Колесников С.А., Максимова Д.С. ФОРМИРОВАНИЕ УРОВНЯ УПРУГИХ ХАРАКТЕРИСТИК УГЛЕРОД-УГЛЕРОДНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ УГЛЕРОДНЫХ МАТРИЦ ПО ИЗОСТАТИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ	320

Глава 23	Ливанова Н.О., Тюфтяев А.С., Филиппов Г.А. НЕОДНОРОДНОСТЬ СТРУКТУРЫ И СКЛОННОСТЬ К ЗАМЕДЛЕННОМУ ХРУПКОМУ РАЗРУШЕНИЮ ВЫСОКОУГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ	331
Глава 24	Киселева Т.Ю., Григорьева Т.Ф., Уянга Е. МЕССБАУЭРОВСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ В ИССЛЕДОВАНИЯХ МЕХАНОСИНТЕЗИРОВАННЫХ ФЕРРИТОВ И СОДЕРЖАЩИХ ИХ КОМПОЗИТОВ	345
Глава 25	Григорьева Т.Ф., Ковалева С.А., Девяткина Е.Т. МЕХАНОХИМИЧЕСКОЕ МОДИФИЦИРОВАНИЕ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ	364
Глава 26	Ляхов Н.З., Талако Т.Л., Удалова Т.А. БЕЗУГЛЕРОДНОЕ ПОЛУЧЕНИЕ ПОРОШКОВОГО КРЕМНИЯ	377
Глава 27	Варюхин В.Н., Малашенко В.В., Малашенко Т.И. ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ТИПОВ СТРУКТУРНЫХ ДЕФЕКТОВ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ В УСЛОВИЯХ ВЫСОКОСКОРОСТНОЙ ДЕФОРМАЦИИ	389
Глава 28	Пайзуллаханов М.С., Парпиев О.Р., Янушкевич К.И. СИНТЕЗ МАТЕРИАЛОВ В ПОТОКЕ КОНЦЕНТРИРОВАННОГО СОЛНЕЧНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ	400
Глава 29	Рыклина Е.П., Полякова К.А., Реснина Н.Н. РОЛЬ СТРУКТУРНОЙ НАСЛЕДСТВЕННОСТИ В УПРАВЛЕНИИ МАРТЕНСИТНЫМИ ПРЕВРАЩЕНИЯМИ НИКЕЛИДА ТИТАНА	416
Глава 30	Коржов В. П., Прохоров Д. В. ТВЁРДОФАЗНАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ СВЕРХПРОВОДЯЩИХ МАТЕРИАЛОВ	433
Глава 31	Данилова-Третьяк С. М., Евсеева Л. Е., Николаева К. В. ТЕПЛОВОЕ ПОВЕДЕНИЕ И ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ БАКЕЛИТОВОГО ЛАКА, НАПОЛНЕННОГО УЛЬТРАДИСПЕРСНЫМИ ЧАСТИЦАМИ	447
Глава 32	Саркисян С.О. НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ ПОСТРОЕНИЯ КОНТИНУАЛЬНОЙ ТЕОРИИ И РАСЧЕТА ДЕФОРМАЦИЙ ГРАФЕНА	462
Глава 33	Веремейчик А.И., Сазонов М.И., Хвисевич В.М. МОДЕЛИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТНОГО ПЛАЗМЕННОГО УПРОЧНЕНИЯ В СРЕДЕ ANSYS WORKBENCH	473
Глава 34	Бледнова Ж.М., Русинов П.О. ФОРМИРОВАНИЕ МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПОВЕРХНОСТНЫХ КОМПОЗИЦИЙ ИЗ ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫХ СПЛАВОВ С ТЕРМОУПРУГИМИ МАРТЕНСИТНЫМИ ПРЕВРАЩЕНИЯМИ	487

Глава 35	Андреев В.А. ТЕХНОЛОГИЯ ПРОИЗВОДСТВА КРУГЛЫХ ДЛИННОМЕРНЫХ ПОЛУФАБРИКАТОВ ИЗ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ НИКЕЛИДА ТИТАНА С ЭФФЕКТОМ ПАМЯТИ ФОРМЫ МЕТОДОМ ТЁПЛОЙ РОТАЦИОННОЙ КОВКИ	504
Глава 36	Покоев А.В., Синеглазов Д.С. МАГНИТОПЛАСТИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ В МЕДНО-БЕРИЛЛИЕВЫХ СПЛАВАХ	517
Глава 37	Овчинников Е.В., Возняковский А.П., Возняковский А.А. НАНОЖИДКОСТИ, МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ГИБРИДНЫМИ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОМАТЕРИАЛАМИ	531
Глава 38	Петрова-Буркина О.А., Рубаник В.В., Рубаник В.В. мл. ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ В СПЛАВАХ С ЭФФЕКТОМ ПАМЯТИ ФОРМЫ ПРИ ТЕРМОУПРУГИХ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЯХ	547
Глава 39	Чевская О.Н., Мишетьян А.Р., Филиппов В.Г. ТРЕЩИНОСТОЙКОСТЬ И ХЛАДОСТОЙКОСТЬ ВЫСОКОПРОЧНЫХ КОНСТРУКЦИОННЫХ СТАЛЕЙ В РАЗЛИЧНОМ СТРУКТУРНОМ СОСТОЯНИИ	570
Глава 40	Пархоменко И.Н., Власукова Л.А., Комаров Ф.Ф. ИОННО-ЛУЧЕВОЙ СИНТЕЗ НАНОКРИСТАЛЛОВ В КРЕМНИИ И ДИОКСИДЕ КРЕМНИЯ ДЛЯ ОПТО- И НАНОЭЛЕКТРОНИКИ	584
Глава 41	Урбанович В.С. ПОЛУЧЕНИЕ НАНОСТРУКТУРНЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ НИТРИДОВ КРЕМНИЯ, БОРА И ТИТАНА СПЕКАНИЕМ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ И ИХ СВОЙСТВА	599
Глава 42	Лобанов М.Л., Платов С.И., Масленников К.Б., Дёма Р.Р. ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА РАЗРУШЕНИЯ ТРУБНОГО ПРОКАТА	624
Глава 43	Вегера И.И., Зизико А.В., Сидоров М.М. МОДЕЛИРОВАНИЕ, РАСЧЁТ И РАЗРАБОТКА ПРОЦЕССОВ ВЫСОКОЧАСТОТНОЙ ТЕРМООБРАБОТКИ ШЛИЦЕВЫХ ПОВЕРХНОСТЕЙ	638
Авторский указатель		653
Содержание.....		654

Научное издание

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ТЕХНОЛОГИИ

Все работы публикуются в авторской редакции

Ответственный за выпуск *Ю. В. Царенко*
Компьютерная верстка *Т. С. Дубровской*

Подписано в печать 20.09.2021. Формат 60×84 ¹/₈.
Бумага офсетная. Печать цифровая.
Усл. печ. л. 76,72. Уч.-изд. л. 74,87.
Тираж 45 экз. Заказ 254.

Отпечатано с оригинал-макета заказчика
в республиканском унитарном предприятии
«Издательский центр Белорусского государственного университета».
Свидетельство о государственной регистрации издателя, изготовителя, распространителя
печатных изданий № 2/63 от 19.03.2014.
Ул. Красноармейская, 6, 220030, Минск.

