

НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК БЕЛАРУСИ

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ КООРДИНАЦИОННЫЙ СОВЕТ ПО ФИЗИКЕ
ПРОЧНОСТИ И ПЛАСТИЧНОСТИ МАТЕРИАЛОВ

ИНСТИТУТ ТЕХНИЧЕСКОЙ АКУСТИКИ
НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК БЕЛАРУСИ

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ТЕХНОЛОГИИ

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

Минск
«ИВЦ Минфина»
2023

УДК 620.22
ББК 30.3
П 27

Авторский коллектив:

Антанович А.А., Аплеснин С.С., Арипова М.Х., Балыбин Д.В., Белоцерковский М.А., Блиников А.А., Блинова Е.Н., Буевич Т.В., Варюхин В.Н., Веремейчик А.И., Вовнова И.Г., Восмериков С.В., Глушаков А.Н., Григорьева Т.Ф., Девяткина Е.Т., Денисов Е.А., Дмитриевский А.А., Егоров М.Ю., Ефремова Н.Ю., Живулько А.М., Живулько В.Д., Кийко В.М., Киселева Т.Ю., Ковалев А.И., Ковалева С.А., Коваленко И.И., Константинов В.М., Коржов В.П., Корниенков Б.А., Костюкевич П.А., Кузей А.М., Кузнецова Т.В., Куранова Н.Н., Курилёнок А.А., Лебедев В.Я., Лецко А.И., Липатникова Я.Д., Ляхов Н.З., Макоед И.И., Максимович Е.С., Малашенко В.В., Малинин В.Г., Малинин Г.В., Малинина Н.А., Марукович Е.И., Митюк В.И., Мозжаров С.Е., Мудрый А.В., Насиров Т.З., Нечаев Ю.С., Овчинников В.И., Овчинников П.Н., Окулов А.В., Пайзуллаханов М.С., Панкратов Н.Ю., Плужникова Т.Н., Покровский А.И., Пушин В.Г., Ражаматов О.Т., Римский Г.С., Романова О.Б., Сакевич В.Н., Свирид А.Э., Соловьева Ю.В., Сосновский И.А., Старенченко В.А., Стеценко А.В., Стеценко В.Ю., Талако Т.Л., Терлецкий С.В., Толкачева О.А., Удалова Т.А., Федоров В.А., Филиппова В.П., Хвисевич В.М., Хина Б.Б., Холодарь Б.Г., Шерматов Ж.З., Шурыгина Н.А., Юсупова О.С., Яблонский Г.П., Янушкевич К.И.

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** / Антанович А. А. [и др.] ; под ред. В. В. Рубаника. –
Минск : ИВЦ Минфина, 2023. – 403 с. : ил.
ISBN 978-985-880-357-5.

В коллективной 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 и др. 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 978-985-880-357-5

© Институт технической акустики
НАН Беларуси, 2023
© Оформление.
УП «ИВЦ Минфина», 2023

Глава 1 СТРУКТУРНО-АНАЛИТИЧЕСКАЯ МЕЗОМЕХАНИКА СРЕД С МАРТЕНСИТНЫМ МЕХАНИЗМОМ МАССОПЕРЕНОСА

Малинин В.Г.¹, Малинина Н.А.¹, Малинин Г.В.²

¹*Орловский государственный аграрный университет им. Н.В. Парахина,
г. Орел, Россия, malinin.mvg@yandex.ru, malinina2006@yandex.ru*

²*Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана,
г. Москва, malinin2002@yandex.ru*

Введение

Актуальным направлением при создании изделий из материалов, обладающих принципиально новым ассортиментом механических свойств, является объединение концептуальных подходов физической мезомеханики сред со структурой, инженерного материаловедения и технологии термомеханической обработки. В основе подхода лежит описание эволюции структуры, как сложной структурно-неоднородной среды в терминах мезомеханики, прогноз диссипативных структур в поликристаллических материалах на стадии технологической обработки и эксплуатационного воздействия, что позволяет обеспечить управление сложными функционально-механическими свойствами изделия. Особое значение названный подход приобретает при конструировании изделий из объектов, которые в процессе эксплуатации при термомеханических воздействиях претерпевают сложные многоуровневые структурные трансформации, например, в виде термоупругих мартенситных превращений. Здесь, на первый план выдвигается проблема моделирования процессов эволюции структуры на микро-, мезо- и макромасштабных уровнях, а также учет ее влияния на функциональные и прочностные свойства материала. Вышеуказанная проблема не решается традиционными методами механики и физики прочности, так как не существует принципиальной возможности построить определяющие соотношения, одновременно описывающие механическое поведение материала на всех масштабных и структурных уровнях: микро, мезо и макро [1-4]. Каждый масштабный уровень содержит качественно разные объекты исследования, и для их теоретического анализа необходимо создавать свои специфические модели. Необходимо отметить, что процессы структурной эволюции и механизмы массопереноса на обсуждаемых уровнях развиваются в условиях сильного взаимодействия, порождая самоорганизацию дефектов различного масштаба, а также соответствующие диссипативные структуры. Указанные обстоятельства не позволяют переходить с нижнего масштабного уровня на верхний уровень, используя традиционные процедуры статистического и ориентационного усреднения [1]. Учитывая значительную сложность и многообразие процессов массопереноса и организации дефектных структур реальных объектов, в зависимости от истории термомеханического воздействия, актуальным становится развитие методологии и математических методов, адекватно отражающих основные физические аспекты деформации и разрушения в терминах мезомеханики структурно-неоднородных сред [1-4]. Значительный прогресс в решении обозначенной проблемы достигнут при использовании методологии структурно-аналитической теории физической мезомеханики [1,5-7].

Методы моделирования многоуровневых процессов

В настоящей работе развиваются методы моделирования многоуровневых процессов структурной эволюции объектов с термоупругими мартенситными превращениями, с целью создания методов прогноза деформационных свойств материалов, испытывающих при термомеханическом воздействии обратимые мартенситные реакции. Кинетика деформации рассматривается как эволюционный процесс потери сдвиговой устойчивости [2] на различных масштабных уровнях и контролируется движением взаимодействующих внутренних границ раздела фаз соответствующего масштаба. Отметим, что в рамках структурно-аналитической концепции физической мезомеханики, ранее в [1,4] были сформулированы модели для прогноза функционально-механического поведения материалов с мартенситным

каналом неупругости, которые позволили выполнить прогноз основных деформационных эффектов. Однако в указанных моделях не учитывались влияние на деформационные свойства процессов многоуровневой самоорганизации мартенситных структур, а также вклад движения внутренних границ раздела фаз, что уменьшало их предсказательные возможности.

В настоящей работе устраняется указанный пробел. Следуя методологии работ [1,4-7], формулируется связанная система интегро-дифференциальных определяющих соотношений для сред с термоупругими мартенситными превращениями на микро, мезо и макромасштабных уровнях.

Микроструктурный уровень

С целью моделирования процессов структурной эволюции и механизмов деформации на микроуровне обратимся к методике развитой в [1]. Введем объем усреднения $V_0 \gg V_a$, где V_a – объем атома, а также параметр $V_{0\Phi}$, характеризующий долю объема V_0 , охваченного образовавшимися индивидуальными мартенситными кристаллами. В качестве характеристики мартенситной фазы на микроуровне рассмотрим параметр Φ , определяемый как отношение $V_{0\Phi}$ к V_0 т.е. $\Phi = V_{0\Phi}/V_0$. Следуя [1,6], для микромасштабного уровня V_0 выпишем следующие аналитические выражения:

$$\dot{\beta}_{ik}^A = C_{ikpq}^A \dot{\tau}_{pq}, \quad \dot{\beta}_{ik}^M = C_{ikpq}^M \dot{\tau}_{pq}; \quad (1)$$

$$\dot{\beta}_{ik}^{AT} = \gamma_{ik}^A \dot{T}, \quad \dot{\beta}_{ik}^{MT} = \gamma_{ik}^M \dot{T}; \quad (2)$$

$$\dot{\Phi} = -\dot{T}^* \left\{ H(1-\Phi_\Sigma) H(-\dot{T}^*) H[M_n - \Phi(M_n - M_{жс}) - T^*] (M_n - M_{жс})^{-1} + \right. \\ \left. + H(\Phi) H(\dot{T}^*) H[T^* + \Phi(A_K - A_H) - A_K] (A_K - A_H)^{-1} \right\}; \quad (3)$$

$$T^* = T - \frac{T_0}{q_0} D_{ik} \tau'_{ik}; \quad \dot{\tau}'_{ik} = \dot{\tau}'_{31} (\delta_{i3} \delta_{k1} + \delta_{i1} \delta_{k3}); \quad D_{ik} = D_{31} (\delta_{i3} \delta_{k1} + \delta_{i1} \delta_{k3}); \quad (4)$$

$$\tau'_{ik} = \tau_{ik} - \psi_{ik} + \gamma_{ik}^i; \quad \tau_{ik} = \alpha_{pi} \alpha_{kq} \sigma_{pq}; \quad \psi_{ik} = \alpha_{pi} \alpha_{kq} \rho_{pq}; \quad \gamma_{ik}^\Sigma = \gamma_{ik}^y + \gamma_{ik}^T - \varphi_{ik}^a - \varphi_{ik}^\circ \quad (5)$$

$$\dot{\beta}_{ik}^\Phi = D_{ik} \dot{\Phi}; \quad \dot{\beta}_{ik}^\Phi = \dot{\beta}_{31}^\Phi (\delta_{i3} \delta_{k1} + \delta_{i1} \delta_{k3}); \quad \langle \beta_{31}^\Phi \rangle = \int_0^t \int_{\{X\}} \dot{\beta}_{31}^\Phi dX dS \quad (6)$$

В формулах (1) – (6) и далее, точка над символом означает производную по времени. Тензоры упругой деформации для аустенитной фазы β_{ik}^A и мартенсита β_{ik}^M , а также соответствующие компоненты деформации теплового расширения β_{ik}^{AT} и β_{ik}^{MT} отнесены к собственным кристаллографическим базисам аустенита и мартенсита; τ'_{ik} – эффективное напряжение; T – температура, C_{ikpq}^A , C_{ikpq}^M и γ_{ik}^A , γ_{ik}^M – тензоры коэффициентов упругости и теплового расширения аустенита и мартенсита, соответственно; Φ_Σ – удельное количество мартенситной фазы на макроуровне, T^* – эффективная температура термодинамического равновесия фаз, q_0 – тепловой эффект реакции, D_{ik} – дисторсия мартенситной реакции; γ_{ik}^Σ – структурные межфазные напряжения неориентированного (γ_{ik}) и ориентированного (φ_{ik}) происхождения [1,4,7], обусловленные несовместными деформациями на границе раздела фаз за счет разницы упругих (γ_{ik}^y) и тепловых (γ_{ik}^T) характеристик аустенита и мартенсита, а также аккомодационных процессов на фронте фазовых превращений сдвиговой (φ_{ik}^a) и двойниковой (φ_{ik}°) природы [8]. Подробный вывод формул для расчета межфазных

напряжений γ_{ik}^{Σ} , инициированных на внутренних границах раздела мартенситных и аустенитных кристаллов микромасштабного уровня V_0 изложен в [6,7].

Структурные напряжения ψ_{ik} относятся к дальнедействующим ориентированным напряжениям макромасштабного уровня [1], которые инициируются на внутренних границах раздела аустенитной фазы и самосогласованных мартенситных ламелях масштабного уровня мезо-2. Учитывая что, ориентированные напряжения ψ_{ik} оказывают существенное влияние на зарождение и эволюцию мартенситных мезополос деформации [1,2], ниже, в разделе, принадлежащему описанию масштабного уровня мезо-2, дан вывод эволюционных уравнений для расчета структурных напряжений ψ_{ik} . Тензоры τ_{ik} и σ_{ik} – напряжения от внешних воздействий в локальном (τ_{ik}) и лабораторном (σ_{ik}) базисах; α_{ik} – направляющие косинусы, характеризующие ориентацию локального (l, m, n) и лабораторного (x, y, z) базисов; δ_{ik} – символ Кронекера; M_n, A_n и M_k, A_k – характеристические температуры начала (M_n, A_n) и конца (M_k, A_k) фазовых превращений при прямой и обратной мартенситных реакциях, соответственно; $H(x)$ – оператор Хевисайда. $\varphi(x)$ – плотность вероятности распределения характеристических температур, отражающая статистические свойства зарождения и развития мартенситных кристаллов. Более подробно параметры уравнений (1-6) обсуждаются в [1, 6, 7].

Мезоструктурный уровень

Согласно методологии физической мезомеханики для анализа мезоструктурного аспекта процесса деформации в условиях инициирования фазовых превращений, целесообразно ввести в рассмотрение два мезомасштабных уровня [2-4]. С этой целью, следуя работам [4-7], введем два объема усреднения: мезо-1 с объемом $V_m \gg V_0$ и мезо-2 с объемом $V_{m2} \gg V_{m1}$. Рассмотрим физические представления и соответствующие аналитические отображения процессов структурной эволюции и массопереноса на обозначенных мезомасштабных уровнях. Следует подчеркнуть, что на мезоструктурном уровне на первое место выступают характерные закономерности сильно неравновесных состояний большого статистического ансамбля структурных элементов и соответствующие статистические ансамбли носителей неупругой деформации и разрушения. При нагружении материала в названных условиях инициируются процессы самоорганизации сильно неравновесных систем, что приводит к необходимости учитывать гидродинамический характер массопереноса в заданных граничных условиях, обусловленных видом напряженно-деформированного состояния и траекторий деформирования. Указанные аспекты положены в основу аналитических представлений о процессах, реализуемых на масштабном уровне мезо-1.

Мезо-1. Для мезомасштабного уровня объемом V_{m1} можно определить параметр $V_{1\phi}^0$ – характеризующий долю V_{m1} занятого кристаллами мартенсита и параметр $\Phi_{m1}^0 = V_{1\phi}^0 / V_{m1}$, обозначающий среднее значение мартенситной фазы на уровне мезо1. Для расчета Φ_{m1}^0 будем учитывать известный и хорошо изученный на физическом уровне факт [1], что кристаллы вновь образующейся фазы не все одновременно возникают, их рост характеризуется не одной и той же кинетикой. Данное обстоятельство существенным образом влияет на структурную эволюцию, и, в конечном счете, на мезо и макроскопические свойства материалов. Как отмечено в [1], из всех статистических характеристик фазового превращения наиболее существенными являются функции плотности распределения по ширине гистерезисных фигур, а также по их расположению на шкале характеристических температур. Учитывая, что эти характеристики статистически независимы, можно записать:

$$\Phi_{m1}^0 = \int_0^t \int_{-\Gamma}^{\Gamma} \int_{-D}^D \psi(S_{\Gamma}) \varphi(S_D) \dot{\Phi} dS_{\Gamma} dS_D dS, \quad \int_{\Gamma_{\min}}^{\Gamma_{\max}} \psi(S_{\Gamma}) dS_{\Gamma} = 1, \quad \int_{D_{\min}}^{D_{\max}} \varphi(S_D) dS_D = 1, \quad (7)$$

где $\psi(S_{\Gamma}), \varphi(S_D)$ – функции плотности распределения по ширине гистерезиса превращений и по положению гистерезисной фигуры на шкале температур, соответственно; $\Gamma_{\min}, \Gamma_{\max}, D_{\min}, D_{\max}$ – граничные значения соответствующих статистических флуктуаций.

Формулы (7) совместно с соотношениями (1) – (6) позволяют определить величину Φ_{m1}^0 . Однако необходимо отметить, что введение параметра Φ_{m1}^0 не в полной мере отражает эволюцию мартенситной фазы на уровне мезо-1. Известно [2,3,9,10], что характерной особенностью мезомасштабного уровня является возникновение процессов самоорганизации индивидуальных мартенситных кристаллов в крупноблочные мартенситные ламели, которые порождают деформационное поле, совмещающее одновременно сдвиг и материальный поворот вещества.

Возникающие в процессе самоорганизации на мезоструктурном уровне принципиально новые образования мартенситной фазы целесообразно рассматривать как появление качественно новой структурной составляющей, для расчета которой можно использовать фундаментальные результаты экспериментальных работ [4,7] и теоретических исследований [6]. Для расчета фактора самоорганизации введем параметр $V_{1\Phi}$, характеризующий долю объема V_{m1} , охваченного образованием самоаккомодированных групп мартенситных кристаллов в виде мартенситных ламелей (МЛ) и соответствующий параметр $\Phi_{m1} = V_{1\Phi}/V_{m1}$, отражающий объемную долю МЛ. Для расчета кинетики процессов структурной эволюции и образования трансляционно-ротационного деформационного поля обратимся к хорошо известным гидродинамическим методам описания переноса вещества [12] используя представления об ориентационном пространстве конфигурационных переменных $\{\Omega\}$ [1].

Для определенности, рассмотрим случай мартенситных реакций первого рода, пренебрегая для простоты анализа дилатационной компонентой деформации фазового превращения. Учитывая трансляционно-ротационную природу массопереноса на мезоуровне - 1, следуя принципу масштабной инвариантности [3,13] и используя результаты [4–7], можно выписать связную систему уравнений сохранения гидродинамического типа, описывающих эволюцию структурного состояния и кинетику трансляционно-ротационного деформируемого поля на мезо-1 в виде:

$$B_{ik}^{\Phi} = B_{31}^{\Phi} \delta_{i3} \delta_{k1}, \quad \dot{B}_{31}^{\Phi} = -\bar{\nabla}_{\Omega} \cdot \bar{I}_{\beta} + \sigma_{\beta}, \quad \bar{I}_{\beta} = A_1 \bar{\nabla}_{\Omega} \langle \beta_{31}^{\Phi} \rangle; \quad (8)$$

$$\sigma_{\Phi} = K_{1\Phi} \langle \dot{\beta}_{31}^{\Phi} \rangle + \frac{1}{4} (\bar{\nabla}_{\Omega} \times \bar{a}_{\Phi}) \cdot \bar{e}_n, \quad \bar{a}_{\Phi} = \langle \dot{\beta}_{31}^{\Phi} \rangle \bar{e}_l, \quad l_1 = \eta_1 \cdot \left(\frac{m \text{od} \nabla_{\Omega} \langle \dot{\beta}_{31}^{\Phi} \rangle}{\nabla_{\Omega}^2 \langle \dot{\beta}_{31}^{\Phi} \rangle} \right); \quad (9)$$

$$\frac{d\Phi_{m1}}{dB_{31}} = \chi_{m1} (1 - \Phi_{m1}) (B_{31} - B_{10}) H(B_{31} - B_{10}); \quad (10)$$

$$B_{ik}^e = \Phi_{m1}^0 \chi_{ip} \chi_{kq} \beta_{pq}^M + (1 - \Phi_{m1}^0) \beta_{ik}^A; \quad (11)$$

$$B_{ik}^T = \Phi_{m1}^0 \int_{T_1}^T \chi_{ip} \chi_{kq} \gamma_{pq}^M(S) dS + (1 - \Phi_{m1}^0) \int_{T_1}^T \gamma_{ik}^A(S) dS; \quad (12)$$

$$L_{ik}^{\Phi} = L_{31}^{\Phi} \delta_{i3} \delta_{k1}, \quad L_{31}^{\Phi} = B_{31}^{\Phi} \Phi_{m1}^0. \quad (13)$$

Вектор \bar{I}_{β} в (8) характеризует плотность потока дисторсии на мезо-1, обусловленного статистическим ансамблем мартенситных трансформаций на

микроуровне. Параметр σ_Φ в (8), (9) описывает производство внутреннего источника дисторсии B_{31}^Φ за счет инициирования в мезообъеме V_{m1} статистического ансамбля скорости дисторсий мартенситных преобразований $\left(\langle \dot{B}_{31}^\Phi \rangle\right)$ и потока циркуляции деформационного поля (составляющая $l_1(\nabla_\Omega \times a_\Phi) \cdot \bar{e}_n$). Параметр l_1 в (9), согласно гипотезе Кармана [12], характеризует размер возникающего вихря; $K_{1\Phi}$, $A_{1\Phi}$, $B_{1\Phi}$, $\eta_{1\Phi}$, $\chi_{1\Phi}$ – константы вещества; ∇_Ω – оператор "набла" для ориентационной системы координат. Уравнение (10) описывает процесс самоорганизации кристаллов мартенсита в самоаккомодированные группы мартенситных ламелей на мезо-1. Согласно (10), скорость образования названных структур $d\Phi_{m1} / dB_{31}^\Phi$ определяется следующими факторами: наличием развитого трансляционно-ротационного поля, характеризуемого дисторсией B_{ik}^Φ ; степенью подготовленности центров зарождения МЛ, что отражается величиной $(B_{31} - B_{1\Phi})$, где $B_{1\Phi}$ – критическая величина дисторсии, при достижении которой начинают появляться зародыши МЛ; $d\Phi_{m1} / dB_{31}^\Phi$ пропорциональна доле объема кристаллов, не охваченных процессам образования МЛ, т.е. величине $\chi_{1\Phi}(1 - \Phi_{m1})$, где $\chi_{1\Phi}$ – структурно-геометрический параметр объема мезо-1.

Рассмотрим далее расчет упругих (B_{ik}^e) (11) и температурных B_{ik}^T (12) деформаций на рассматриваемом мезомасштабном уровне. Учитывая слабую зависимость коэффициентов упругости и теплового расширения от структурной организации материала, достаточно при вычислении B_{ik}^e и B_{ik}^T учесть лишь влияние фазового состава, что и находит отражение в формулах (11) и (12), выведенных на основе использования правила смеси. Тензоры β_{ik}^M , γ_{ik}^M выражены в кристаллофизическом базисе мартенсита, а тензоры β_{ik}^T , B_{ik}^e и γ_{ik}^A в кристаллофизическом базисе аустенита, T_1 – температура начала отсчета деформации теплового расширения; χ_{ik} – направляющие косинусы, характеризующие взаимную ориентацию базисов аустенита и мартенсита. Соотношения, представленные формулами (13) позволяют вычислить тензор дисторсии фазового превращения L_{ik}^Φ для мезомасштабного уровня мезо-1. Сравнивая формулы (6) и (13) видим, что удельная дисторсия фазового превращения на мезо-1, определяемая тензором β_{ik}^Φ не является кристаллографической постоянной материала, как соответствующая величина D_{ik} на микроуровне, а определяется процессами самоорганизации мартенситных структур в мезообъеме V_{m1} в зависимости от граничных и начальных условий задаваемых траекторией нагружения и историей термомеханического воздействия.

Мезо-2. Рассмотрим масштабный уровень мезо-2 с объемом усреднения $V_{m2} \gg V_{m1}$. Для данного уровня являются характерными следующие предпосылки. Процесс самоорганизации мартенситных ламелей в объемах мезо-1 создает условия для накопления крупномасштабных структурных несовершенств, порождая мощные мезо концентраторы, что приводит к потере сдвиговой устойчивости более крупных (по сравнению с мезо-1) структурных объемов и обуславливает появление полосовых структур в виде мезополос деформации (shear-bands). Значительную роль в этих процессах играют крупномасштабные флуктуации параметров, характеризующих деформационное поле и структурную эволюцию. На рассматриваемом мезоуровне целесообразно использовать хорошо развитые методы статистической механики сплошных сред [1,4], позволяющие учесть влияние на эволюционные процессы в мезо-2 крупномасштабных флуктуаций соответствующих параметров. Важным аспектом при

построении определяющих уравнений на данном уровне является необходимость формулировки аналитических соотношений, удовлетворяющих условию совместности деформаций. Указанные предпосылки являются основой при формулировке аналитической модели процессов развивающихся в объеме мезо-2.

Как и для уровня мезо-1, с целью учета фактора самоорганизации на мезо-2, введем параметр $V_{2\Phi}$ -характеризующий долю объема V_{m2} охваченного образованием новой мартенситной структуры в виде мезополос, а также параметр $\Phi_{m2} = V_{2\Phi}/V_{m2}$, отражающий объемную долю названных структурных элементов в объеме мезо -2.

Скорость дисторсии на рассматриваемом масштабном уровне $\dot{\varphi}_{ik}^{\Phi}$ будем описывать системой интегро-дифференциальных уравнений, учитывающих условие сохранения неразрывности среды. В рамках развиваемой модели условие неразрывности среды означает необходимость согласования скорости скольжения рассматриваемой полосы и сдвигов происходящих в произвольных мезополосах деформации. Используя методику, развитую в [4], можно сформулировать для мезо-2 следующие аналитические соотношения:

$$\dot{\varphi}_{ik}^{\Phi} = \dot{\varphi}_{31}^{\Phi} \delta_{i3} \delta_{k1},$$

$$\begin{aligned} \dot{\varphi}_{31}^{\Phi} = & \int_{\{\Omega'_{am}\}} f(\Omega'_{am}) A_m(\Omega_{am}, \Omega'_{am}) \frac{1}{2} [\alpha_{m3}(\Omega'_{am}) \alpha_{n1}(\Omega'_{am}) + \alpha_{m1}(\Omega'_{am}) \alpha_{n3}(\Omega'_{am})] \times \\ & \bar{D}(\sigma_{mn}^*) d\Omega'_{am} + \int_{\{\Omega'_{ma}\}} f(\Omega'_{ma}) M_a(\Omega_{ma}, \Omega'_{ma}) \frac{1}{2} [\alpha_{m3}(\Omega'_{ma}) \alpha_{n1}(\Omega'_{ma}) + \alpha_{m1}(\Omega'_{ma}) \alpha_{n3}(\Omega'_{ma})] \times \\ & \times \bar{D}(\varepsilon_{mn}^{\Phi}) d\Omega'_{ma}; \end{aligned} \quad (14)$$

$$\bar{D}(\sigma_{ik}^*) = \sigma_{ik}^* / \sigma_i^*, \quad \sigma_{ik}^* = \sigma_{ik} - \rho_{ik}, \quad \sigma_i^* = \frac{1}{\sqrt{2}} (\sigma_{ik}^* \sigma_{ik}^*)^{1/2}; \quad (15)$$

$$\bar{D}(\varepsilon_{ik}^{\Phi}) = \varepsilon_{ik}^{\Phi} / \varepsilon_i^{\Phi}, \quad \varepsilon_i^{\Phi} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\varepsilon_{ik}^{\Phi} \varepsilon_{ik}^{\Phi})^{1/2}; \quad (16)$$

$$\begin{aligned} A_m(\Omega_{am}, \Omega'_{am}) = & A_{am} \left\{ \Phi_{m2}(\Omega_{am}) [1 - \Phi_{m2}(\Omega_{am})] \left[\dot{B}_{31}^{\Phi}(\Omega_{am}) \Phi_{m1}(\Omega_{am}) + B_{31}^{\Phi}(\Omega_{am}) \dot{\Phi}_{m1}(\Omega_{am}) \right] \right\}^{n1} \times \\ & \times H_{am}(\Omega_{am}) \left\{ \Phi_{m2}(\Omega'_{am}) [1 - \Phi_{m2}(\Omega'_{am})] \left[\dot{B}_{31}^{\Phi}(\Omega'_{am}) \Phi_m(\Omega'_{am}) + B_{31}^{\Phi}(\Omega'_{am}) \dot{\Phi}_m(\Omega'_{am}) \right] \right\}^{n1} H_{am}(\Omega'_{am}); \end{aligned} \quad (17)$$

$$H_{am} = H(\dot{\Phi}_{m1}^0) H(\Sigma_{31}^{am} \text{sign} \Sigma_{31}^{am} - \Sigma_{am}^S) H(\dot{\Sigma}_{31}^{am} \text{sign} \Sigma_{31}^{am} - \dot{\Sigma}_{0am}^S) \times H(L_{31}^{\Phi} - C_o^S) H(W_{31} - \max W_{31}); \quad (18)$$

$$\begin{aligned} M_a(\Omega_{ma}, \Omega'_{ma}) = & A_{ma} \left\{ \Phi_{m2}(\Omega_{ma}) [1 - \Phi_{m2}(\Omega_{ma})] B_{31}^{\Phi}(\Omega_{ma}) \Phi_{m1}(\Omega_{ma}) \right\}^{n2} H_{ma}(\Omega_{ma}) \times \\ & \times \left\{ (\Phi_{m2}(\Omega'_{ma}) [1 - \Phi_{m2}(\Omega_{ma})] B_{31}^{\Phi}(\Omega'_{ma}) \Phi_{m1}(\Omega'_{ma})) \right\}^{n2} H(\Omega'_{ma}); \end{aligned} \quad (19)$$

$$H_{ma} = H(-\dot{\Phi}_{m1}^0) H(\Sigma_{31}^{ma} \text{sign} \Sigma_{31}^{ma} - \Sigma_{ma}^S) H(\dot{\Sigma}_{31}^{ma} \text{sign} \Sigma_{31}^{ma} - \dot{\Sigma}_{0ma}^S) H(\Phi_{\Sigma}) H(W_{31} - \max W_{31}); \quad (20)$$

$$\frac{d\Phi_{m2}}{d\varphi_{31}} = \chi_{m2} (1 - \Phi_{m2}) (\varphi_{31} - \varphi_{20}) H(\varphi_{31} - \varphi_{20}); \quad (21)$$

$$W_{31}(\Omega_i) = \Sigma_{31}^i \left(\dot{B}_{31}^{\Phi} \Phi_{m1} + B_{31}^{\Phi} \dot{\Phi}_{m1} \right), \quad i = am H(\dot{\Phi}_{m1}^0) + ma H(-\dot{\Phi}_{m1}^0); \quad (22)$$

$$\Sigma_{ik}^i = \Sigma_{31}^i (\delta_{i3} \delta_{k1} + \delta_{i1} \delta_{k3}), \quad \Sigma_{31}^i = \tau_{31} - \psi_{31}^i - \psi_{31}^{li}; \quad (23)$$

$$\psi_{31}^{li} = r_i \int_{\{\Omega_i\}} \dot{\Psi}_{31}^{0i} \cos(\omega - \omega_0) d\omega; \quad (24)$$

$$\Sigma_{0am}^S = F(t) + k(T - M_H), \quad k = \frac{q_0}{T_0 D_{31}}, \quad F(t) = P_0(1 - T / T_{nl}); \quad (25)$$

$$\Sigma_{am}^S = F(t) + k(T - M_H) + k(M_H - M_K)\Phi_{m1}^0; \quad (26)$$

$$\Sigma_{0ma}^S = F(t) + k(A_K - T) - k(A_K - A_H)\Phi_{m1}^0; \quad (27)$$

$$\Sigma_{ma}^S = F(t) + k(A_K - T) - k(A_K - A_H)\Phi_{m1}^0; \quad (28)$$

$$q_{31}^\Phi(\Omega_i) = \int_{\{\Omega'_i\}} f(\Omega'_i) R(\Omega_i, \Omega'_i) \frac{1}{2} [\alpha_{m3}(\Omega'_i) \alpha_{n1}(\Omega'_i) + \alpha_{m1}(\Omega'_i) \alpha_{n3}(\Omega'_i)] \bar{D}(\varepsilon_{mn}^\Phi) d\Omega'_i \quad (29)$$

$$R(\Omega_i, \Omega'_i) = [R_{am} H(\dot{\Phi}_{m1}^0) + R_{ma} H(-\dot{\Phi}_{m1}^0)] \{ \psi_{31}^{li}(\Omega_i) \Phi_{m2}(\Omega_i) [1 - \Phi_{m2}(\Omega_i)] \}^{n3} H_i(\Omega_i) \times \quad (30)$$

$$\times \{ \psi_{31}^{li}(\Omega'_i) \Phi_{m2}(\Omega'_i) [1 - \Phi_{m2}(\Omega'_i)] \}^{n3} H_i(\Omega'_i);$$

$$\Omega_i = \Omega_{am} H(\dot{\Phi}_{m1}^0) + \Omega_{ma} H(-\dot{\Phi}_{m1}^0); \quad \Omega'_i = \Omega'_{am} H(\dot{\Phi}_{m1}^0) + \Omega'_{ma} H(-\dot{\Phi}_{m1}^0); \quad (31)$$

$$\psi_{31}^{li} = \psi_{31}^{am} H(\dot{\Phi}_{m1}^0) + \psi_{31}^{ma} H(-\dot{\Phi}_{m1}^0). \quad (32)$$

В формулах (14) – (20) ε_{ik}^Φ – тензор макроскопических деформаций, обусловленный фазовым каналом массопереноса; ρ_{ik} – ориентированные структурные напряжения макромасштабного уровня, возникающие из-за несовместности деформаций на внутренних границах раздела аустенитной фазы и мартенситных мезополос; символы am и ma в выражениях для i в (22), а также в формулах (14) – (32) и далее характеризуют принадлежность соответствующих параметров к прямой (am) и обратной (ma) мартенситным реакциям; $f(\Omega_i)$ и $f(\Omega'_i)$ – плотности распределения по ориентациям $\{\Omega_i\}$ и $\{\Omega'_i\}$; $A_m(\Omega_{am}, \Omega'_{am})$, $M_a(\Omega_{ma}, \Omega'_{ma})$ и $R(\Omega_i, \Omega'_i)$ – функции влияния, которые имеют смысл структурной податливости, структурной памяти формы и структурной релаксации, соответственно. В выражениях для параметров Хевисайда H_{am} (18) и H_{ma} (20) входят эффективные напряжения Σ_{31}^i , начальные Σ_{0i}^S и текущие Σ_i^S значения напряжений течения в мезополосах деформации, действующих в системах сдвига, задаваемых в ориентационных пространствах $\{\Omega_i\}$ и $\{\Omega'_i\}$. Здесь $\{\Omega_i\}$ – области ориентационного пространства, где проходят сдвиги; $\{\Omega'_i\}$ – области влияния.

Уравнение (21) имеет аналогичный смысл, что и соответствующее выражение (10) на уровне мезо-1, отражая эволюцию переноса самоорганизации мартенситных ламелей в соответствующие мезополосы на масштабном уровне мезо-2. Уравнения (29)– (30) совместно с (24) и (18), (19) позволяют рассчитать интенсивность $q_{31}(\Omega_i)$ структурных напряжений ρ_{ik} . В соотношениях (14)–(32) A_{ma} , A_{am} , m_1 , m_2 , m_3 , χ_{m2} , φ_{20} , C_0^S , r_{am} , r_{ma} ; P_0 – параметры материала, T_{nl} – температура плавления. Как показала практика вычислительных экспериментов, хорошее согласование с опытными данными на разных объектах, обладающих мартенситным механизмом неупругости достигается при $m_1 = m_2 = m_3 = 1$, $r_{am} = r_{ma}$; $A_{ma} = A_{am}$, $\varphi_{20} = C_0^S$.

Анализируя формулы (14) – (32), можно отметить, что массоперенос, инициируемый потерей сдвиговой устойчивости на мезо-2, возникает при обязательном выполнении следующих критериев: кинетических критериев, связанных с достижением и воспроизводством критической величины дефектной структуры, характеризуемой параметрами φ_{20} , C_0^S и представляемых в виде операторов

$H(\varphi_{31} - \varphi_{20}) = 1$ и $H(L_{31}^\Phi - C_0^s) = 1$; силовых критериев, обусловленных требованием соблюдения локального равновесия в мезополосе между эффективным сдвиговым напряжением Σ_{31}^i и величиной напряжения течения Σ_i^s , т.е. в виде $H[\Sigma_{31}^i \text{sign} \Sigma_{31}^i - \Sigma_i^s] = 1$; термодинамических критериев в виде условия $H[W_{31}(\Omega_i) - \max W_{31}(\Omega_i)] = 1$, позволяет определить направление сдвига мезополосы, что обеспечивает движение мезополосы на масштабном уровне мезо-2 в направлении максимума диссипации энергии. Отметим, что в процессе деформирования в различных мезообъемах локальное равновесие одновременно достигается при неодинаковых значениях эффективных напряжений и других структурных параметров, что отражает наличие в макрообъеме соответствующих крупномасштабных флуктуаций.

В целом, соотношения (14) – (32) отражают кинетику массопереноса в условиях возникновения и эволюции на уровне мезо-2 динамической диссипативной структуры в смысле И. Пригожина.

Макромасштабный уровень

Функционально-механическое поведение материала и расчет напряженно-деформированного состояния изделия на макроуровне целесообразно анализировать на двух масштабных уровнях: макро-1, с объемом усреднения $V_1 \gg V_{m2}$, и макро-2 с объемом усреднения V_2 , $V_2 \gg V_1$. Объем V_2 имеет порядок величины L^3 , где L – характерный размер изделия. В этом случае макро-1 необходим для расчета механического поведения материалов в зависимости от режима воздействия, а уровень макро-2 – для расчета напряженно-деформированного состояния изделия или соответствующего технологического процесса.

Макро-1. С целью расчета макроскопических свойств материала на макромасштабном уровне $V_1 \gg V_{m2}$, введем соответствующие конфигурационные переменные [1, 4-7] путем усреднения локальной фазы Φ и компонент деформации на микро (β_{ik}^Φ), мезо-1 ($B_{ik}^\Phi, B_{ik}^e, B_{ik}^T$) и мезо-2 ($\varphi_{ik}^\Phi, q_{31}$) масштабных уровнях в ориентационном пространстве $\{\Omega\}$. Простые вычисления приводят к формулам:

$$\Phi_\Sigma = \int_{\Omega_0} f(\Omega_0) \Phi(\Omega_0) d\Omega_0; \quad (33)$$

$$\dot{\varepsilon}_{ik}^\Phi \{V_0\} = \int_{\{\Omega_0\}} f(\Omega_0) (\alpha_{i3} \alpha_{k1} + \alpha_{i1} \alpha_{k3}) \langle \dot{\beta}_{31}^\Phi(\Omega_0) \rangle d\Omega_0; \quad (34)$$

$$\dot{\varepsilon}_{ik}^\Phi \{V_{m1}\} = \frac{1}{2} \int_{\{V_{m1}\}} f(\Omega_{m1}) (\alpha_{i3} \alpha_{k1} + \alpha_{i1} \alpha_{k3}) \dot{L}_{31}^\Phi(\Omega_{m1}) d\Omega_{m1}; \quad (35)$$

$$\dot{\varepsilon}_{ik}^\Phi \{V_{m2}\} = \frac{1}{2} \int_{\{\Omega_i\}} f(\Omega_i) [\alpha_{i3}(\Omega_i) \alpha_{k1}(\Omega_i) + \alpha_{i1}(\Omega_i) \alpha_{k3}(\Omega_i)] \dot{\varphi}_{31}^\Phi d\Omega_i; \quad (36)$$

$$\rho_{ik}^{(i)} = \frac{1}{2} \int_{\{\Omega_i\}} f(\Omega_i) [\alpha_{i3}(\Omega_i) \alpha_{k1}(\Omega_i) + \alpha_{i1}(\Omega_i) \alpha_{k3}(\Omega_i)] q_{31}^\Phi d\Omega_i; \quad (37)$$

$$\dot{\varepsilon}_{ik}^\Phi \{V_{m2}\} = A_{ikpq}^\Phi \sigma_{pq}^* + M_{ikpq}^\Phi \varepsilon_{pq}^\Phi, \quad \sigma_{ik}^* = \sigma_{ik} - \rho_{ik}; \quad (38)$$

$$\rho_{ik}^{(i)} = R_{ikpq}^{(i)} \varepsilon_{pq}^\Phi; \quad (39)$$

$$A_{ikmn}^\Phi = \int_{\{\Omega_{am}\}} f(\Omega_{am}) \int_{\{\Omega'_{am}\}} f(\Omega'_{am}) \frac{1}{2} [\alpha_{i3}(\Omega_{am})\alpha_{k1}(\Omega_{am}) + \alpha_{i1}(\Omega_{am})\alpha_{k3}(\Omega_{am})] \frac{A_m(\Omega_{am}, \Omega'_{am})}{\sigma_i^*} \times \quad (40)$$

$$\times \frac{1}{2} [\alpha_{m3}(\Omega'_{am})\alpha_{n1}(\Omega'_{am}) + \alpha_{m1}(\Omega'_{am})\alpha_{n3}(\Omega'_{am})] d\Omega_{am} d\Omega'_{am};$$

$$M_{ikmn}^\Phi = \int_{\{\Omega_{ma}\}} f(\Omega_{ma}) \int_{\{\Omega'_{ma}\}} \frac{1}{2} [\alpha_{i3}(\Omega_{ma})\alpha_{k1}(\Omega_{ma}) + \alpha_{i1}(\Omega_{ma})\alpha_{k3}(\Omega_{ma})] \frac{M_a(\Omega_{ma}, \Omega'_{ma})}{\mathcal{E}_i^\Phi} \times \quad (41)$$

$$\times \frac{1}{2} [\alpha_{m3}(\Omega'_{ma})\alpha_{n1}(\Omega'_{ma}) + \alpha_{m1}(\Omega'_{ma})\alpha_{n3}(\Omega'_{ma})] d\Omega'_{ma} d\Omega_{ma};$$

$$R_{ikmn}^{(i)} = \int_{\{\Omega_i\}} f(\Omega_i) \int_{\{\Omega'_i\}} \frac{1}{2} [\alpha_{i3}(\Omega_i)\alpha_{k1}(\Omega_i) + \alpha_{i1}(\Omega_i)\alpha_{k3}(\Omega_i)] \frac{R(\Omega_i, \Omega'_i)}{\mathcal{E}_i^\Phi} \times \quad (42)$$

$$\times \frac{1}{2} [\alpha_{m3}(\Omega'_i)\alpha_{n1}(\Omega'_i) + \alpha_{m1}(\Omega'_i)\alpha_{n3}(\Omega'_i)] d\Omega'_i d\Omega_i;$$

$$A_{ikmn}^\Phi = A_{kimn}^\Phi = A_{iknm}^\Phi = A_{mnik}^\Phi = \frac{1}{\sigma_i^*} A_{ik}^\Phi A_{mn}^\Phi;$$

$$M_{ikmn}^\Phi = M_{kimn}^\Phi = M_{iknm}^\Phi = M_{mnik}^\Phi = \frac{1}{\mathcal{E}_i^\Phi} M_{ik}^\Phi M_{mn}^\Phi;$$

$$R_{ikmn}^{(i)} = R_{kimn}^{(i)} = R_{iknm}^{(i)} = R_{mnik}^{(i)} = \frac{1}{\mathcal{E}_i^\Phi} R_{ik}^{(i)} R_{mn}^{(i)}; \quad (43)$$

$$A_{ik}^\Phi = \frac{1}{2} \int_{\{\Omega_{am}\}} f(\Omega_{am}) A_{am} [\alpha_{i3}(\Omega_{am})\alpha_{k1}(\Omega_{am}) + \alpha_{i1}(\Omega_{am})\alpha_{k3}(\Omega_{am})] \times \quad (44)$$

$$\times \left\{ \Phi_{m2}(\Omega_{am}) [1 - \Phi_{m2}(\Omega_{am})] + [\dot{B}_{31}^\Phi(\Omega_{am})\Phi_{m1}^0(\Omega_{am}) + B_{31}^\Phi(\Omega_{am})\dot{\Phi}_{m1}^0(\Omega_{am})] \right\}^{n1} H_{am}(\Omega_{am}) d\Omega_{am};$$

$$M_{ik}^\Phi = \frac{1}{2} \int_{\{\Omega_{ma}\}} f(\Omega_{ma}) A_{ma} [\alpha_{i3}(\Omega_{ma})\alpha_{k1}(\Omega_{ma}) + \alpha_{i1}(\Omega_{ma})\alpha_{k3}(\Omega_{ma})] \times \quad (45)$$

$$\times \left\{ \Phi_{m2}(\Omega_{ma}) [1 - \Phi_{m2}(\Omega_{ma})] [B_{31}^\Phi(\Omega_{ma})\Phi_m(\Omega_{ma})] \right\}^{n2} H_{ma}(\Omega_{ma}) d\Omega_{ma};$$

$$R_{ik}^{(i)} = \frac{1}{2} \int_{\{\Omega_i\}} f(\Omega_i) [R_{am}H(\dot{\Phi}_m) + R_{ma}H(-\dot{\Phi}_m)] [\alpha_{i3}(\Omega_{ia})\alpha_{k1}(\Omega_i) + \alpha_{i1}(\Omega_i)\alpha_{k3}(\Omega_i)] \times \quad (46)$$

$$\times \left\{ \Phi_{m2}(\Omega_i) [1 - \Phi_{m2}(\Omega_i)] \psi_{31}^{(i)}(\Omega_i) \right\}^{n3} H_i(\Omega_i) d\Omega_i;$$

$$\mathcal{E}_{ik}^e = \bar{C}_{ikpq} \sigma_{pq};$$

$$\bar{C}_{ikpq} = \int_{\{\Omega_0\}} f(\Omega) \alpha_{ir} \alpha_{ks} \alpha_{pt} \alpha_{qe} \left\{ \begin{aligned} & \chi_{ra} \chi_{sb} \chi_{tc} \chi_{ld} C_{abcd}^M \Phi_{m1}^0 + \\ & + C_{abcd}^A (1 - \Phi_{m1}^0) + (\chi_{ra} \chi_{sb} \chi_{tc} \chi_{ld} \beta_{ab}^M - \beta_{ab}^A) \frac{d\Phi_{m1}^0}{d\tau_{cd}} \end{aligned} \right\} d^3\Omega; \quad (47)$$

$$\dot{\mathcal{E}}_{ik}^T = \bar{\gamma}_{ik} \dot{T};$$

$$\bar{\gamma}_{ik} = \int_{\{\Omega_0\}} f(\Omega) \alpha_{ir} \alpha_{ks} \left\{ \chi_{ra} \chi_{sb} \gamma_{ab}^M \Phi_{m1}^0 + \gamma_{rs}^A (1 - \Phi_{m1}^0) + [(\chi_{ra} \chi_{sb} \gamma_{ab}^M - \gamma_{rs}^A) T + \chi_{ra} \chi_{sb} D_{ab}] \frac{d\Phi_{m1}^0}{dT} \right\} d^3\Omega; \quad (48)$$

$$\dot{\varepsilon}_{ik}^{\Phi} = \dot{\varepsilon}_{ik}^{\Phi} \{V_0\} + \dot{\varepsilon}_{ik}^{\Phi} \{V_{m1}\} + \dot{\varepsilon}_{ik}^{\Phi} \{V_{m2}\}; \quad (49)$$

$$\dot{\varepsilon}_{ik}^{\Sigma} = \dot{\varepsilon}_{ik}^e + \dot{\varepsilon}_{ik}^T + \dot{\varepsilon}_{ik}^{\Phi}. \quad (50)$$

Принципиальной особенностью формул (47) и (48) является наличие слагаемых $d\Phi_{m1}^0 / d\tau_{ik}$ в (47) и $d\Phi_{m1}^0 / dT$ в (48), которые обеспечивают описание сложных деформационных проявлений при изотермических воздействиях и нетривиальные гистерезисные свойства теплового расширения материалов, испытывающих обратимые мартенситные реакции [6]. Уравнения (33)-(50) относятся к макроскопическому уровню.

Макро-2. Аналитические соотношения (33) – (50), совместно с уравнениями (1) – (6) и формулами (7) – (32) следует рассматривать как определяющие уравнения для структурно неоднородной среды в макро точке. Для решения практических задач инженерной механики требуется, конечно, формулировать дополнительные уравнения, учитывающие пространственное расположение объемов V_1 , динамические и статические свойства среды и т.д., а также начальные и краевые условия для соответствующих переменных. При отсутствии электрических и магнитных полей, сказанное сводится к формулировке следующих уравнений краевой задачи механики:

- динамические уравнения равновесия для напряжений

$$\Delta_i \sigma_{ik} = \rho \ddot{u}_k, \quad (51)$$

где ρ – плотность среды; u_i – вектор смещения;

- условие сплошности для деформации

$$e_{ksr} e_{qmt} \nabla_s \nabla_t \varepsilon_{rm}^e = -e_{ksr} e_{qmt} \nabla_s \nabla_t \varepsilon_{rm}^H, \quad (52)$$

где e_{ikr} - тензор Леви-Чивиты; $\varepsilon_{ik}^H = \varepsilon_{ik}^T + \varepsilon_{ik}^{\Phi}$;

- условие баланса для температуры

$$\dot{T} = \frac{K_{ik}}{\rho \cdot c} \nabla_i \nabla_k T - \frac{q_0}{\rho \cdot c} \dot{\Phi}_{\Sigma}, \quad (53)$$

где K_{ik} – тензор коэффициентов теплопроводности; c – удельная теплоемкость. Второе слагаемое в правой части (53), содержащее $\dot{\Phi}_{\Sigma}$, учитывает тепловой эффект реакции мартенситного превращения. В случае изотропного переноса тепла на макроуровне тензор коэффициентов теплопроводности равен:

$$K_{ik} = k_0 \delta_{ik} \quad (54)$$

где k_0 – скалярный коэффициент теплопроводности.

Для окончательной формулировки конкретной краевой задачи, дифференциальные уравнения для напряжений (51), деформаций (52) и температуры (53) необходимо дополнить соответствующими краевыми и начальными условиями.

Модель автоволновой деформации, учитывающая инициирование обратимых фазовых превращений мартенситного типа

Как отмечалось в [1,4–7] при выборе методологии построения структурно-аналитической теории физической мезомеханики использовались достаточно общие принципы теоретической физики, которые нашли применение при анализе многоуровневых континуальных сред с привлечением конструктивных идей как физики пластичности и разрушения, так и механики сплошных сред. Особенно привлекательны в этом плане методы непрерывной аппроксимации. Следуя [1,5], рассмотрим вариант структурно-аналитической мезомеханики, отражающий доминантную роль процессов автоколебаний зон структурных концентраторов на микромасштабном уровне.

В результате мартенситных превращений происходящих на структурном масштабном уровне V_0 [1,6], обусловленных процессами инициирования сдвиговых автоволн локализации мартенситных кристаллов в окрестности структурных концентраторов, возникает соответствующий источник деформаций. Описание генерации автоволн в активных средах обычно строится на учете конкуренции антагонистических факторов (активирующего и ингибирующего) [14,15]. При обратимых

мартенситных превращениях активатором процесса является фазовая деформациям β_{ik}^{Φ} сдвиговой природы на структурном уровне V_0 , а ингибитором – эффективная температура T^* [7]. Процессы деформации на микромасштабном уровне происходят за счет инициирования фазовых превращений мартенситного типа, плотность которых обозначим $\Phi_{n\bar{n}} = \Phi_{31}$. Тензор фазовой деформации β_{ik}^{Φ} можно представить в виде:

$$\beta_{ik}^{\Phi} = \beta_{31}^{\Phi} (\delta_{i3} \delta_{k1} + \delta_{i1} \delta_{k3}), \quad (55)$$

где δ_{ik} – единичный тензор; β_{31}^{Φ} – соответствующая компонента тензора, являющаяся инвариантом тензора структурного уровня V_0 .

Развивая подход, предложенный Зуевым Л.Б. при анализе макромасштабного уровня [14], мы для микроструктурного уровня, следуя [1], предлагаем уравнение сдвиговых автоволн, отражающее синергетический характер массопереноса при мартенситных превращениях в виде:

$$\dot{\Phi}_{31} = b_1 \dot{\beta}_{31}^{\Phi} + K_1 \Delta_{\omega}^* \Phi_{31}, \quad (56)$$

где Φ_{31} – плотность мартенситной фазы, определяемая в окрестности зон структурных концентраторов в плоскости с нормалью \bar{n} в направлении \bar{l} ; Δ_{ω}^* – оператор Лапласа для локальной системы координат l, m, n [1, 5–7]. Первое слагаемое в уравнении (56) отражает скорость изменения деформации в процессе локального релаксационного акта в объеме V_0 , связанного с перемещением границ области мартенситного превращения при релаксации локальных концентраторов напряжений. Второе слагаемое уравнения (56) отражает зарождение очага мартенситного превращения на структурном расстоянии от существующего фронта фазового превращения, за счет релаксации концентраторов в этой области («заброска» деформации согласно терминологии [14,15]).

Согласно вышеприведенным представлениям, удалось разработать новый физико-математический инструментарий структурно-аналитической мезомеханики автоволновых процессов для материалов с эффектом памяти формы [16].

Заключение

В заключение необходимо отметить следующие важные аспекты. В отличие от традиционной методологии, когда компоненты тензора деформаций вводятся как производные от поля перемещений точек континуума, в рассматриваемом же подходе они заданы через соответствующие микро- и мезо- характеристики с учетом физических закономерностей образования мартенситных кристаллов на микроуровне и процессов самоорганизации мартенситных структур на мезомасштабном уровне. По физическому смыслу аналитические соотношения (33)-(50) учитывают не только трансляционно-ротационный характер массопереноса на мезоскопическом уровне, но и перекрестные эффекты взаимодействия элементов среды различного масштабного уровня.

Для отражения сложных функционально механических свойств на макромасштабном уровне выведены уравнения для расчета кинетических коэффициентов структурной податливости A_{ikpq}^{Φ} , структурной памяти формы M_{ikpq}^{Φ} и структурной неоднородности межфазного взаимодействия R_{ikpq}^{Φ} . Названные кинетические коэффициенты получены в виде тензорных объектов четвертого ранга, и наряду с формулами для расчета коэффициентов упругой податливости \bar{C}_{ikpq} и теплового расширения $\bar{\gamma}_{ik}$ материалов, деформирующихся в условиях фазовых превращений, отражают нетривиальные структурные изменения, а также формирование сложных деформационных свойств с учетом кинетики фазовых превращений мартенситного типа и структурных эволюций на микро-, мезо- и макроуровнях. Результаты аналитических расчетов показали хорошее качественное и

количественное соответствие с опытными данными в широком спектре вариаций режимов термомеханического воздействия.

Предложена модель деформации при реализации обратимых мартенситных превращений с учетом процессов автоколебаний зон структурных концентраторов, позволяющая прогнозировать эффекты: памяти формы, пластичности превращения, ферроупругости и др. с учетом влияния вида напряженного состояния и истории термомеханического нагружения [16].

Предложенный вариант теории устраняет основные недостатки предшествующих моделей, построенных на основе методов структурно-аналитической теории прочности для материалов с эффектом памяти формы, существенно расширяет возможности математического моделирования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лихачев, В.А. Структурно-аналитическая теория прочности / В.А. Лихачев, В. Малинин – Спб.: Наука, 1993. – 471 с.
2. Панин, В.Е. //Изв. вузов. Физика, 1998. – № 1.– с. 7 - 34.
3. Панин, В.Е. Физическая мезомеханика и компьютерное конструирование материалов / В.Е. Панин, В. Егорушкин, П. Макаров и др. – Новосибирск: Наука, 1995. – Т. 1. – 298 с. Т. 2. – 320 с.
4. Малинина Н.А., Малинин В.Г. // Вестн. НовГУ. сер.: Естеств. и техн. науки, 1998, № 10, с.22 - 30.
5. Malinin G.V., Malinin V.G., Malinina N.A., Malukhina O.A. “Structural and analytical mesomechanics of alloys with shape memory effect in the concept of interacting levels of deformations and destruction” et al 2019 IOP Conference Series: Materials Science and Engineering 656034 (Scopus)
6. Malinin V.G., Malinin G.V., Malinina N.A., Malukhina O.A. “Structural-analytical mesomechanics of a solid body with reversible martensitic transformations” et al 2019 IOP Conference Series: Materials Science and Engineering 656 033 (Scopus)
7. Malinin V.G., Malinina N.A., Malinin G.V., Malukhina O.A. Development of methods of structural-analytical mesomechanics that take into account the statistical properties of martensitic transformations in materials with shape memory effect. В сборнике: IOP Conference Series: Materials Science and Engineering electronic edition. 2018. С. 012030. (Scopus)
8. Научные основы материаловедения. Под. ред. Б.Н. Арзамасова. Москва: Изд. МГТУ им. Н. Э. Баумана, 1994. - 366 с.
9. Рыбин В.В. // Изв. вузов. Физика. - 1991. - № 3- с. 7-22.
10. Козлов Э.В., Конева Н.А. // Сб. статей под. ред. акад. В.Е. Панина - Новосибирск: Наука, 1990. - с. 123-186.
11. Конева Н.А., Козлов Э.В. //Изв. вузов. Физика. - 1991. - № 3- с. 56-70.
12. Лойцянский Л.Г. Механика жидкости и газа. М.: Изд-во Наука, 1970. - 904 с
13. Введение в микромеханику //Под. ред. М. Онами; пер. с яп. П. Д. Боева под. ред. Г.Я. Гуна. М.: Металлургия, 1987. 280 с.
14. Зуев Л.Б. Автоволновая пластичность. Локализация и коллективные моды. – М.:Физматлит, 2018. 208 с.
15. Зуев Л.Б., Баранникова С.А., Лунев А.Г. От макро к микро. Масштабы пластической деформации. – Новосибирск: Наука, 2018. 131 с.
16. Малинин В.Г., Малинин Г.В. Структурно-аналитическая модель автоволнового процесса деформации в условиях инициирования обратимых превращений мартенситного тип. – Материалы LI Всероссийского симпозиума, посвященного 60-летию полета Ю.А. Гагарина в космос. – М.: Механика и процессы управления, 2021, Т.1.

Глава 2 ЭМУЛЬСИОННЫЕ СМАЗКИ ДЛЯ ФОРМИРОВАНИЯ ТРИБОТЕХНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СИНТЕТИЧЕСКИХ И ПРИРОДНЫХ ВОЛОКОН ПРИ ИХ ТЕКСТИЛЬНОЙ ПЕРЕРАБОТКЕ

Буюевич Т.В., Максимович Е.С., Сакевич В.Н.

*Витебский государственный технологический университет, г.Витебск,
Республика Беларусь, igsakevich@yandex. ru*

Введение

Технологические процессы текстильной переработки синтетических и природных волокон на всех этапах напрямую сопряжены с триботехническими свойствами поверхностей взаимодействующих материалов. Для модификации поверхностей трения взаимодействующих материалов при текстильной переработке волокнистых материалов с целью улучшения потребительских параметров целевого технологического назначения конечного продукта применяются смазки. Самые эффективные – это смазки в виде эмульсионных замасливающих композиций. Дополнительная обработка волокнистых материалов эмульсионными смазочными составами влияет на их фрикционные и электрофизические свойства и делает текстильную переработку волокнистых материалов более эффективной.

Следует отметить, что функциональное назначение эмульсионных смазок – это не только избирательная модификация триботехнических свойств поверхностей взаимодействующих материалов, а многофакторное воздействие с противоречивыми требованиями к их свойствам. При текстильной переработке эмульсионная смазка должна равномерно покрывать поверхность пряжи, не снижать разрывной нагрузки волокна, не затруднять отбелку и крашение, а также иметь способность легко удаляться из ткани промывкой водой без применения специальных растворителей. Технологические жидкости для приготовления эмульсионных смазок не должны быть токсичными, не должны вызывать коррозии металлических деталей текстильных машин, застывать, быть липкими и вязкими, давать осадок и сыпаться в процессе ткачества, изменять окраску цветных основ.

В Республике Беларусь при текстильной переработке волокнистых материалов потребности в эмульсионных смазках составляют порядка 100 тонн в месяц. В последние годы проблема использования дорогостоящих импортных материалов обострилась. Наряду с этим, требования к качеству конечного продукта продолжают расти. В таких условиях переход к производству отечественных эмульсионных смазок из сырьевых ресурсов, доступных на отечественном рынке, является одним из рациональных методов уменьшения издержек. Однако отсутствие научно обоснованной концепции подбора составов эмульсионных смазок, соответствующих большому перечню противоречивых требований, а для Республики Беларусь и ограниченность собственной сырьевой базы требуют новых подходов к решению данной задачи. Таким образом, разработка новых способов получения эмульсионных смазок различного технологического назначения из доступных на отечественном рынке сырьевых ресурсов является актуальной задачей.

Прогрессивным способом получения эмульсионных смазок целевого назначения из доступного на отечественном рынке сырья является модификация свойств технологических жидкостей в нужном направлении физическими факторами воздействия, в частности кавитационным воздействием.

Для получения эмульсионных смазок кавитационным воздействием необходимы промышленные устройства, создающие эффективную кавитацию. Рассмотренные конструкции вихревых кавитаторов, а также приведенные данные сравнительных экспериментальных исследований различных типов кавитирующих устройств показывают, что вихревые кавитаторы превосходят клапанные, роторные и фильерные

по степени гомогенизации при одновременном снижении энергопотребления. Их преимущество, по сравнению с кавитаторами других марок, хорошо иллюстрируется удельными показателями: массой, энергопотреблением, стоимостью, отнесенными к одному литру перерабатываемой в час продукции.

Выбор компонентов для эмульсионных смазок из сырьевых ресурсов доступных на отечественном рынке Республики Беларусь

Изучен химический состав и физико-химические свойства (нефтехимических, химических, масложировых) продуктов промышленных предприятий Республики Беларусь и продуктов доступных на отечественном рынке. Обоснован выбор наиболее приемлемых продуктов для использования в качестве базовых компонентов и функциональных присадок для создания эмульсионных смазок различного технологического назначения: масло ВД-2, масло И-40, нефтяной экстракт (НЭ), жирные кислоты растительных масел (ЖКРМ), оксиэтилированный алкилбензол неопол АФ9-12, олеиновая кислота (техническая), эфир метиловый жирных кислот [1, 4]. Обоснована экономическая целесообразность приемлемых продуктов промышленных предприятий Республики Беларусь и продуктов доступных на отечественном рынке для применения в производстве эмульсионных смазок [4].

Влияние кавитационной обработки на свойства компонентов и самих эмульсионных смазок

Установлено, что кавитационное воздействие повышает растворимость олеиновой кислоты (ОК) в минеральном масле И-20А, что неоднозначно влияет на ее защитные свойства. Защитные свойства ОК зависят не только от режима кавитационной обработки, но и от типа коррозионной среды (рисунки 1 и 2). Методом рефрактометрии установлено, что при кавитационной обработке ОК без термостатирования имеет место межмолекулярное перестроение ассоциатов, максимум которого наблюдается при кавитационной обработке в течение 20–25 минут. Исследования влияния кавитационной обработки на вязкость ОК показали, что с повышением чистоты ОК это влияние нивелируется. Так у ОК, полученной из соап-стоков, вязкость снижается на 15% (без термостатирования) и на 25% (с термостатированием), а у химически чистой ОК – не изменяется. Все обнаруженные изменения свойств ОК необратимы в течение длительного времени (больше года) [2, 7].

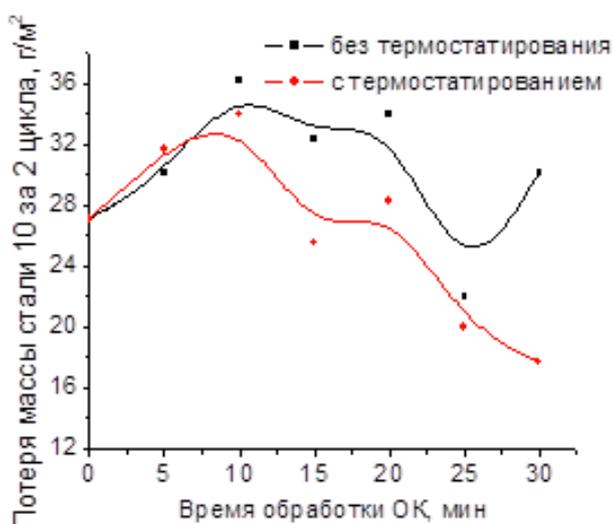


Рисунок 1 – Влияние времени кавитационной обработки на защитные свойства 10% растворов ОК в сернистом ангидриде

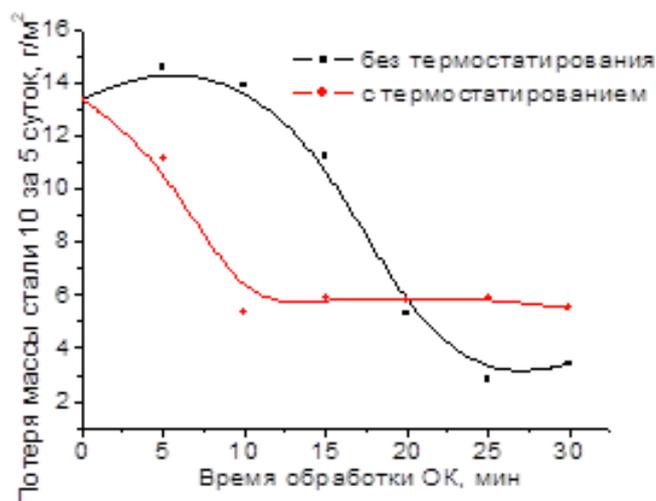


Рисунок 2 – Влияние времени кавитационной обработки на защитные свойства 10 % растворов ОК в электролите

Показано, что кавитационная обработка не влияет на коэффициент поверхностного натяжения технологических жидкостей и их смесей, но влияет на показатель преломления (таблица 1). Существенное влияние кавитационное воздействие оказывает на смеси нефтяного экстракта с эмульгаторами – неонолом и жирными кислотами растительных масел, то есть имеет место межмолекулярное перестроение ассоциатов [3 – 5].

Таблица 1 – Рефрактометрические измерения показателя преломления

№ п/п	Состав	Показатели преломления		
		Без обработки, n_0	С кавитационной обработкой, n_3	$\Delta = n_3 - n_0$
1	Нефтяной экстракт	1,5505	1,5512	$7 \cdot 10^{-4}$
2	Жирные кислоты растительных масел	1,4722	1,4714	$-8 \cdot 10^{-4}$
3	Неонол	1,4852	1,4844	$-8 \cdot 10^{-4}$
4	Смесь нефтяной экстракт + жирные кислоты растительных масел (2:1)	1,5260	1,5236	$-24 \cdot 10^{-4}$
5	Смесь нефтяной экстракт + неонол (8:3)	1,5425	1,5390	$-35 \cdot 10^{-4}$
6	Смесь жирные кислоты растительных масел + неонол (4:3)	1,4771	1,4768	$-3 \cdot 10^{-4}$
7	Смесь нефтяной экстракт + жирные кислоты растительных масел + неонол (8:4:3)	1,5172	1,5150	$-22 \cdot 10^{-4}$

Изучены закономерности роста микромицетов, принадлежащих различным родам, в среде Чапека-Докса с 1 % замасливающей композиции ИС-2 в качестве единственного источника углерода, и показано, что в составе замасливателя есть компоненты, которые могут служить питательным субстратом для развития плесневых грибов *Aspergillus niger*, *aureobasidium pullulance*, *penicillium chrysogenum*, *Trichoderma viride*. Выбрана фунгицидная добавка для придания композиции замасливателя способности подавлять жизнедеятельность плесневых грибов, установлена высокая стабильность эмульсии после испытания при добавлении четвертичных аммониевых соединений и эфиров п-оксибензойной кислоты. Установлено, что высокую

грибостойкость 10% водному раствору замасливателя ИС-2 придает пропиловый эфир п-оксибензойной кислоты в концентрации 0,2% [10].

Экспериментально подтверждена возможность повышения огнезащитных свойств нитей при обработке их замасливателем ИС-2 с огнезащитным составом «Фукам» в композиции. Экспериментально установлено, что наличие остатков компонентов замасливателя в образцах понижает значение кислородного индекса, то есть способствует горению и их нужно обязательно удалять, чтобы повысить кислородный индекс. Ускорение удаления химических примесей из образцов для обеспечения ее огнестойкости предложено заменой индустриального масла в замасливателе на метиловый эфир жирных кислот, что делает состав более летучим. Также рекомендуется прогрев образцов для более полного удаления остатков замасливателя, так как с повышением температуры увеличивается давление насыщенных паров и происходит более интенсивное испарение компонентов замасливателя. Прогрев можно осуществлять любым способом кроме отпаривания. Отпаривание разрушит защитную пленку из состава «Фукам». Установлено, что способ применения огнезащитной композиции «Фукам» в составе замасливателя при производстве огнестойких нитей позволят снизить трудоемкость и энергоемкость процесса придания огнестойких свойств текстильным материалам за счет сокращения количества операций и существенного снижения температуры их проведения. Предлагаемый подход не рекомендуется к применению при производстве тканей под крашение, так как наносимый препарат будет удален на стадии подготовки материала [12].

Особенности триботехнических свойств волокнистой чесальной ленты при поверхностной модификации эмульсионной смазкой ИС-2

Искусственный мех по своему строению согласно ГОСТ 25562-82 «Мех искусственный трикотажный. Термины и определения» напоминает натуральный и состоит из грунта и ворса. Грунт – основа меха, в нем закреплены волокна ворса. Ворс – волокнистый покров; в зависимости от способа изготовления, вида применяемых волокон и нитей, назначения меха может быть однородным и неоднородным по длине и толщине волокон, по густоте их расположения; высота ворса может быть от нескольких миллиметров до нескольких сантиметров. Мех на трикотажной основе получают на кругловязальных трикотажных машинах способом ввязывания в петли грунта пучков волокон из чесаной ленты. В зависимости от технологии производства искусственного меха определенного назначения лента может прочесываться два раза (первый прочес, второй прочес). Основная задача процесса чесания – получить продукт – чесальную ленту с минимальным количеством сорных примесей и хорошим распрямлением и параллелизацией волокон, а главное, высокой ровнотой. Изготовление чесальной ленты производится по следующей схеме: первичное разрыхление и смешивание волокон, послыное смешивание и рыхление волокон, эмульсирование волокон, чесание волокон и формирование чесальной ленты. При производстве искусственного меха эмульсирование волокон осуществляется с целью повышения их цепкости друг к другу, гибкости и эластичности, уменьшения электризации и пыления волокон. На рисунке 3 показан процесс получения чесальной ленты. На пути движения чесальной ленты к уплотнительной воронке, как показано на рисунке 3 стрелками, важна ее прочность, чтобы не было обрывов. Прочность чесальной ленты при прочих равных условиях создается как извитостью волокон, так и их замасливанием, что повышает цепкость волокон друг к другу и увеличивает прочность ленты на разрыв.

Одной из проблем текстильных предприятий является определение и обоснование требуемого расхода эмульсии для нанесения на волокна чесальной ленты при производстве искусственного меха.



Рисунок 3 – Получение чесальной ленты:
 а) – загрузка замасленных волокон; б) – получение чесальной ленты из прочеса;
 в) и г) - движение чесальной ленты к уплотнительной воронке

В работах [9, 11, 13] были рассмотрены общие закономерности трения волокнистых материалов и показано влияние концентрации и свойств текстильно-вспомогательных веществ на фрикционные свойства волокон и нитей. При наличии на поверхности движущегося тела мономолекулярного слоя текстильно-вспомогательного препарата наблюдается граничное трение, при наличии многих слоев наблюдается промежуточный режим трения или гидродинамический режим трения.

Даже приблизительная теоретическая оценка количества препарата, связанного с волокном в виде мономолекулярного слоя, является достаточно сложной задачей. Связано это с тем, что наносимая эмульсия эмульсола ИС-2 имеет сложную структуру в виде мицелл в отличие от однородных смесей авиважных препаратов. Процесс взаимодействия мицелл с поверхностью волокна и свойства мономолекулярного слоя в этом случае мало изучены.

Предположим, что существует такая концентрация эмульсола ИС-2, при которой положительные свойства ленты будут максимальны. Показатели качества искусственного меха, на которые может повлиять замасливание волокон ленты это: поверхностная плотность ворсового покрова, масса слабо закрепленных волокон, удельное поверхностное электрическое сопротивление, устойчивости к сваливанию ворса, прочность ленты и наилучшая равномерность прочности вдоль самой ленты [9].

Показатели физико-механических и физико-химических свойств искусственного меха, необходимые для контроля его качества, а также методика отбора проб регламентированы ГОСТ 26666.0-85 «Мех искусственный трикотажный. Правила приемки и метод отбора проб». Показатели качества трикотажного искусственного меха определены по ГОСТ 4.80-82 «Система показателей качества продукции. Мех искусственный трикотажный. Номенклатура показателей». Значения нормативных показателей качества зависят от назначения искусственного меха, и регламентируется согласно ГОСТ 28367-94 «Мех искусственный трикотажный. Общие технические условия». Метод определения поверхностной плотности ворсового покрова регламентирован ГОСТ 3815.1-93 «Материалы ворсовые. Метод определения поверхностной плотности ворсового покрова». Фактический результат должен быть равен или больше указанной нормы.

Проведены сравнения показателей качества искусственного меха при замасливании его волокон различными эмульсолами, которые уже используются в производстве (Дурон АС, Мегатекс М, Турбингал S MF), и эмульсом ИС-2, а также установлены оптимальные расходы наносимого на волокна чесальной ленты эмульсола по показателям качества искусственного меха. Выбраны следующие

образцы искусственного трикотажного меха: Н-32 (состав – модифицированные полиакрилонитрильные волокна канекарон с линейной плотностью 0,33 текс – 30% и 1,2 текс – 70%) – искусственный мех для верхней одежды, гладкоокрашенный; И-59 (состав– ПАН+П/Э с линейной плотностью 0,33 текс) – искусственный мех для игрушек, коротковорсовый; И-81-1ВУ9Д19 (состав – ПАН 100% с линейной плотностью 0,33 текс) – искусственный мех для игрушек, коротковорсовый, с эффектом ворсоукладки.

Результаты испытаний по определению поверхностной плотности ворсового покрова сведены в таблицу 2. Расходы эмульсолов в таблице 2 указаны в граммах на 1 кг испытываемого волокна. Результаты проведенных исследований показывают, что замасливание волокон безжировым эмульсолом ИС-2 при производстве искусственного меха ведет к увеличению массы ворсового покрова и фактический показатель поверхностной плотности ворсового покрова больше нормы от 5,4% до 19% в зависимости от вида меха. Конкретное значение показателя поверхностной плотности ворсового покрова зависит от марки эмульсола и его концентрации. В случае гладкоокрашенного меха для верхней одежды (Н-32) наиболее предпочтительной является комбинация препарата ИС-2 с концентрацией эмульсии 2,8 г/кг и «Мегатекс М» (образец №4). Показатель поверхностной плотности ворсового покрова при их применении больше нормы на 20,0 %.

Таблица 2 – Поверхностная плотность ворсового покрова

Вид меха	№ образца	Состав эмульсии	Масса ворсового покрова, г/м ²	
			Норма (не менее)	Факт
Н-32 искусственный мех для верхней одежды, гладкоокрашенный	1	1- прочес: ИС -2 (2 г/кг)	290	314 (+8,3%)
		2- прочес: Мегатекс М (3 г/кг)		
	2	1- прочес: ИС -2 (2 г/кг)	290	312 (+7.6%)
		2- прочес: ИС -2 (2 г/кг)		
	3	1- прочес: Дурон АС (2,5 г/кг)	290	336 (+15,9%)
		2- прочес: Мегатекс М (3 г/кг)		
4	1- прочес: ИС -2 (2,8 г/кг)	290	348 (+20%)	
	2- прочес: Мегатекс М (3 г/кг)			
5	1- прочес: Дурон АС (2,5 г/кг)	290	308 (+6,2%)	
	2- прочес: Мегатекс М (3 г/кг)			
И-59 искусственный мех для игрушек, коротковорсовый	6	ИС -2 (2 г/кг)	130	137 (+5,4%)
	7	ИС -2 (4 г/кг)	130	133 (+2,3%)
	8	Дурон АС (2,5 г/кг)+ Турбингал S MF (3 г/кг)	130	138 (+6,2%)
И-81-1ВУ9Д19 искусственный мех для игрушек, коротковорсовый, с эффектом ворсоукладки	9	ИС -2 (3 г/кг)	200	238 (+19%)
	10	Дурон АС (3 г/кг)+ Турбингал S MF (3 г/кг)	200	236 (+18%)

Применение такой же комбинации, но с меньшей концентрацией ИС-2 (2 г/кг), дает также положительный эффект, но несколько меньший, чем предыдущий вариант (образец №1) и показатель поверхностной плотности ворсового покрова больше нормы на 8,3%. Применение комбинации эмульсий ИС-2/ИС-2 (концентрация эмульсии 2 г/кг, на обоих переходах, образец №2) дает меньший положительный эффект, чем в случае с образцами №1 и №3. Для игрушечного меха И-59 значение поверхностной плотности ворсового покрова зависит от концентрации эмульсии (образцы №4 и №5) и применение эмульсола с неоптимальным расходом ухудшает показатель поверхностной плотности ворсового покрова на 3,1%. При выработке игрушечного

меха с эффектом ворсоукладки И-81-1ВУ9Д19 применение безжирового эмульсола ИС-2 приводит к повышению поверхностной плотности ворсового покрова на 19%.

Качество произведенного искусственного меха также характеризуется посредством определения значений эксплуатационных показателей. Данные показатели определяют характер износа материалов при эксплуатации изделий. К ним относятся: масса слабо закрепленных волокон и устойчивость к сваливанию. Определение массы слабо закрепленных волокон в ворсе искусственного трикотажного меха регламентируется ГОСТ 26666.3–85 «Мех искусственный трикотажный. Метод определения массы слабо закрепленных волокон». Анализируя показатель массы слабо закрепленных волокон, требуется ориентироваться на указанную норму данного показателя в ГОСТ 28367-94 «Мех искусственный трикотажный. Общие технические условия». Фактический результат не должен ее превышать. Результаты испытаний по определению массы слабо закрепленных волокон в ворсе выбранных образцов сведены в таблицу 3.

Таблица 3 – Масса слабо закрепленных волокон

Вид меха	№ образца	Состав эмульсии	Масса слабо закрепленных волокон, г/м ²	
			Норма	Факт
Н-32	1	1-проход: ИС-2 (2г/кг)	8	1,6
		2-проход: Мегатекс М		
	2	1-проход: ИС-2 (2г/кг)	8	1,5
		2-проход: ИС-2 (2г/кг)		
	3	1-проход: ИС-2 (2,8г/кг)	8	1,9
		2-проход: Мегатекс М		
И-59	4	ИС-2 (2г/кг)	4,5	1,0
	5	ИС-2 (4г/кг)	4,5	1,03
И-81-ВУ9Д19	6	ИС-2 (3г/кг)	8,0	1,5

В данном случае при применении замасливателя ИС-2 с оптимальным расходом показатель массы слабо закрепленных волокон ниже нормы от 77,8 % до 81,3 % в зависимости от вида меха.

Определение устойчивости меха к сваливанию ворса регламентируется ГОСТ 21516-76 «Мех искусственный из химических волокон. Метод моделирования износа и оценки износоустойчивости». Согласно ГОСТ 21516-76 по внешнему виду элементарные пробы сравнивают с фотоэталоном и оценивают в зависимости от степени сваливания в баллах: 1 – очень сваливающиеся; 2 – сильно сваливающиеся; 3 – средне сваливающиеся; 4 – слабо сваливающиеся; 5 – несваливающиеся.

Результаты испытаний по определению устойчивости к сваливанию ворса выбранных образцов сведены в таблицу 4.

Таблица 4 – Устойчивость к сваливанию ворса

Вид меха	№ образца	Состав эмульсии	Устойчивость к сваливанию, балл
Н-32	1	1- прочес: ИС-2 (2 г/кг)	2
		2- прочес: Мегатекс М (3 г/кг)	
	2	1- прочес: ИС-2 (2 г/кг)	2
		2- прочес: ИС-2 (2 г/кг)	
	3	1- прочес: Дурон АС (2,5 г/кг)	2
		2- прочес: Мегатекс М (3 г/кг)	

Как показали результаты исследований состав и концентрация эмульсии не влияют на устойчивость ворса к сваливанию. Величина данного показателя находится

в пределах нормы, так как согласно ГОСТ 28367-94 «Мех искусственный трикотажный. Общие технические условия» устойчивость к сваливанию меха всех видов (кроме меха под «овчину») должна быть не менее двух баллов.

Для оценки качества выработанного меха применяются гигиенические показатели. Для искусственного меха таким показателем является показатель удельного поверхностного электрического сопротивления, который регламентируется ГОСТ 29104.20–91 «Ткани технические. Метод определения удельного поверхностного электрического сопротивления». Данный показатель характеризует способность искусственного меха рассеивать электрические заряды.

Сущность метода по определению показателя удельного поверхностного электрического сопротивления заключается в определении электрического сопротивления элементарной пробы искусственного меха, находящейся между двумя электродами, к которым подается напряжение.

Результаты испытаний по определению удельного поверхностного электрического сопротивления выбранных образцов искусственного меха сведены в таблицу 5.

Таблица 5 – Удельное поверхностное электрическое сопротивление искусственного меха

Вид меха	Состав эмульсии и ее расход	Удельное поверхностное электрическое сопротивление, Ом	
		Норма (не более)	Факт
Н-32	1- прочес: ИС-2 (2 г/кг) 2- прочес: ИС-2 (2 г/кг)	$5 \cdot 10^{10}$	$2,73 \cdot 10^{10}$ (–45,4 %)
И-59	ИС-2 (2 г/кг)	$5 \cdot 10^{10}$	$3,77 \cdot 10^{10}$ (–24,6 %)
	ИС-2 (4 г/кг)	$5 \cdot 10^{10}$	$3,87 \cdot 10^{10}$ (–22,6 %)
И-81-1ВУ9Д19	ИС-2 (3 г/кг)	$5 \cdot 10^{10}$	$2,87 \cdot 10^{10}$ (–42,6 %)

Фактический результат не должен превышать норму по ГОСТ 29104.20–91 «Ткани технические. Метод определения удельного поверхностного электрического сопротивления». В данном случае удельное поверхностное электрическое сопротивление ниже нормы от 24,6% до 45,4% в зависимости от вида меха. Испытания показали также, что отклонение от оптимального расхода эмульсола ИС-2 ухудшает показатель удельного поверхностного электрического сопротивления.

Проведены исследования прочности чесальной ленты для И-59 – искусственного меха для игрушек, коротковорсового, как наиболее часто разрушающейся при движении к уплотнительной воронке под действием собственного веса в результате низкой сцепляемости волоконца. Результаты испытаний на прочность волокнистой чесальной ленты при применении различных расходов эмульсий представлены в таблице 6.

Обратим внимание, что наилучший результат получен при применении эмульсии ИС-2 концентрации 2 г/кг. При этом, средняя прочность чесальной ленты составила 1,2 Н с наименьшим коэффициентом вариации 4,7%, то есть наилучшей равномерностью прочности по длине ленты для меха И-59.

Таблица 6 – Прочность чесальной ленты

Вид меха	Состав эмульсии и ее расход	Средняя прочность чесальной ленты, Н	Коэффициент вариации по разрывной нагрузке, %	Средняя линейная плотность чесальной ленты, (кг/км) ктекс
И-59	ИС-2 (4 г/кг)	1,14	9,5	13,8
	ИС-2 (2 г/кг)	1,20	4,7	15,1
	Дурон АС (3 г/кг) + Турбингал S MF (3 г/кг)	1,12	10,7	13,5

Отметим, что все исследования были проведены на одной технологической линии ОАО «БЕЛФА» (г. Жлобин, Республика Беларусь) при одинаковых параметрах работы машин, что исключает влияние на показатели качества искусственного меха других факторов, кроме влияния наносимых на волокнистую чесальную ленту эмульсолов.

Следует отметить, что процесс чесания волокон и формирование чесальной ленты высокой ровноты с минимальным количеством сорных примесей, хорошим распрямлением и параллелизацией волокон, который проводится после замасливания, также сильно зависит как от динамического коэффициента трения, так и от коэффициента тангенциального сопротивления волокон. Чесание проводится металлической гребенкой и при минимальном динамическом коэффициенте трения вычесываются в основном сорные примеси и слабо сдвигаются сами волокна друг относительно друга по причине высокого коэффициента их тангенциального сопротивления, то есть сильного слипания между собой. В такой ситуации при чесании волокна распрямляются и параллелизуются, что способствует распределению равномерности прочности по длине волокнистой ленты [14].

Триботехнические свойства текстильных нитей при их поверхностной модификации эмульсолом ИС-2

Текстильные нити образуются из волокон ограниченной длины, которые соединяются в процессе прядения скручиванием. Основные понятия регламентируются ГОСТ 13784-94 «Волокна и нити текстильные. Термины и определения». Волокна как синтетические, так и природные изначально характеризуются фрикционными и электрофизическими свойствами.

Фрикционные характеристики волокон оказывают существенное влияние на эффективность их текстильной переработки. Наиболее значимыми для технологических процессов текстильного производства фрикционными характеристиками волокна являются статический и динамический коэффициенты трения. Статический коэффициент трения характеризует силы сцепления элементарных волокон в чесальной ленте или нити между собой в состоянии покоя и отвечает за их прочность при растяжении. Динамический коэффициент трения влияет на сопротивление движению текстильных нитей по металлу.

Для повышения прочности, снижения динамического коэффициента трения по металлу, придания антистатических свойств в текстильном производстве предусматривается процесс поверхностной модификации волокнистых материалов. Одним из традиционных способов такой модификации является обработка замасливающими смазками, в результате которой волокнам придаются новые фрикционные и электрофизические свойства. Замасливающими смазками являются эмульсии, представляющие собой многокомпонентную водоземulsionную дисперсию. Процесс замасливания представляет собой процедуру нанесения эмульсии на поверхность волокон. Общие требования, предъявляемые к замасливателям, следующие:

- 1) обеспечение склейки множества отдельных элементарных волокон друг с другом, то есть образование первичной нити без склеивания нитей друг с другом на бобине;
- 2) облегчение процесса размотки и кручения первичных нитей;
- 3) обеспечение защиты первичной нити от истирания и механических повреждений при прохождении через многочисленные направляющие органы текстильных машин;
- 4) препятствование накоплению статического электрического трения;
- 5) после завершения переработки легкое удаление из ткани промывкой водой без подогрева и применения специальных растворителей;
- 6) отсутствие неприятного запаха и способности вызывать кожные заболевания.

В результате поверхностной модификации волокон их триботехнические свойства и электропроводность могут значительно изменяться от вида замасливателя, его концентрации, вязкости, температуры, смачивающей способности.

Для исследования выбраны два вида замасливателей: ИС-1 на основе различных масел и безжировой эмульсол ИС-2 на основе эфира метилового жирных кислот. Процесс приготовления замасливателей ИС-1 и ИС-2 заключается в смешивании необходимых компонентов и их кавитационной обработке до достижения однородной массы эмульсола, при растворении которого в воде образуются устойчивые прямые микроэмульсии (типа «масло в воде») [15]. Микроэмульсии (МЭ) представляют собой сложные многокомпонентные, на макрокопическом уровне гомогенные, термодинамически стабильные высокодинамичные системы с небольшим размером капель (10–200 нм). Определение размера частиц эмульсола проводилось методами турбидиметрии на приборе КФК-3. Средний диаметр капель изменяется в пределах 80–140 нм в зависимости от компонентов, входящих в состав замасливателя, что является подтверждением получения микроэмульсии [1].

Уникальное свойство микроэмульсий заключается в их способности поглощать большие объемы воды или углеводородной жидкости, а также сольбилизовать в микрокаплях примеси и загрязнения, то есть в такой замасливатель можно вводить средства для борьбы с биоповреждениями волокон, огнезащитные композиции и так далее. В такой композиции эмульсол выполняет свои прямые функции и дополнительно является транспортным средством по быстрой доставке компонентов для осаждения их на поверхность волокна для создания на ней смазывающего слоя, слоя средства для борьбы с биоповреждениями волокон или огнезащитного слоя [10, 12].

Для проведения испытаний были выбраны следующие образцы волокон: вискоза 100% с линейной плотностью 30 текс, полиэфир 100% с линейной плотностью 34 текс, хлопок 100% с линейной плотностью 20 текс, лен 100% с линейной плотностью 58 текс, полиэфир 50% в смеси с хлопком 50% с линейной плотностью 65 текс.

Соппротивление, возникающее при относительном перемещении двух соприкасающихся тел, находящихся под действием нормальной нагрузки, называется трением скольжения. В текстильных материалах, у которых на поверхности имеются неровности, извитки, чешуйки, торчащие кончики волоконца, возникает еще цепкость, то есть сопротивление относительному перемещению двух соприкасающихся тел при нулевой нагрузке. При переработке текстильных материалов трение и цепкость волокон имеют большое значение. Благодаря трению и цепкости волокна удерживаются в нити и чесальной ленте [11]. Трение характеризуется сопротивлением, возникающим при перемещении в плоскости касания двух соприкасающихся тел под действием нормальной нагрузки. Сила трения равна нулю, если нормальная нагрузка равна нулю. Цепкость же текстильных волокон не равна нулю при нулевом значении нормальной нагрузки. Совместное проявление трения и цепкости называется тангенциальным сопротивлением. Трение и цепкость зависят от природы волокон, а также от структуры их поверхности и характеризуются коэффициентом тангенциального сопротивления (КТС) $f_{т.с}$. Отметим, что согласно определению, коэффициентом тангенциального сопротивления могут характеризоваться только взаимодействия между волокнистыми материалами, а трение между волокнистыми материалами и металлическими поверхностями характеризуется динамическим коэффициентом трения. Существует несколько методов определения этих коэффициентов. Наиболее простым и широко применяемым является метод наклонной плоскости. На наклонной плоскости укрепляют испытываемый материал либо стальную полированную пластину (имитация трения о рабочие органы машины). Колодку обтягивают таким же материалом. Изменяя угол наклона плоскости γ , фиксируют его величину, при которой колодка начинает перемещаться и, учитывая, что $f_{т.с} = \operatorname{tg} \gamma$ находят коэффициент тангенциального сопротивления или динамический коэффициент трения [13]. Результаты испытаний представлены в таблице 7.

Таблица 7 – Коэффициент тангенциального сопротивления и динамический коэффициент трения

Образец	Коэффициент тангенциального сопротивления и динамический коэффициент трения									
	Без замасливателя				С замасливателем ИС-1					
	Нить о полированную сталь		Нить о нить		Нить о полированную сталь		Нить о нить			
							Замаслена одна нить		Замаслены обе нити	
	Продольное направление	Поперечное направление	Нити параллельно друг другу	Нити перпендикулярно друг другу	Продольное направление	Поперечное направление	Нити параллельно друг другу	Нити перпендикулярно друг другу	Нити параллельно друг другу	Нити перпендикулярно друг другу
1. Вискоза	0,21	0,22	0,46	0,37	0,27	0,27	0,48	0,37	0,5	0,37
2. Полиэфир	0,27	0,29	0,67	0,54	0,27	0,25	0,64	0,46	0,65	0,43
3. Хлопок	0,31	0,28	0,6	0,54	0,26	0,3	0,67	0,55	0,58	0,51
4. Лен	0,31	0,32	0,66	0,43	0,29	0,31	0,65	0,54	0,65	0,51
5. Хлопок 50 % + Полиэфир 50 %	0,26	0,25	0,73	0,58	0,26	0,25	0,66	0,53	0,64	0,5

Проанализировав полученные результаты, можно сделать следующие выводы. В случае трения вязкой нити о полированную сталь, независимо от направления нити (поперечное или продольное) применение замасливателя несколько увеличило коэффициент трения. Применение замасливателя при трении нити о нить коэффициент тангенциального сопротивления увеличивается в случае параллельного расположения нитей друг относительно друга и остается неизменным при их перпендикулярном расположении.

Для полиэфирной нити динамический коэффициент трения о полированную сталь остается неизменным при продольном расположении нитей относительно оси движения и уменьшается при поперечном их расположении. Применение замасливателя уменьшает коэффициент тангенциального сопротивления в случае трения нить о нить независимо от положения нитей друг относительно друга. При замасливании обеих нитей и при параллельном их расположении происходит увеличение коэффициента тангенциального сопротивления.

При трении хлопковой нити о полированную сталь при продольном расположении нитей относительно оси движения динамический коэффициент трения уменьшается, а при поперечном их расположении – увеличивается. При трении нить о нить при замасливании одной нити наблюдалось увеличение коэффициента тангенциального сопротивления. Причем наибольшее значение коэффициента тангенциального сопротивления было при параллельном расположении нитей друг относительно друга.

В случае трения льняной нити о полированную сталь, независимо от направления нити применение замасливателя несколько уменьшило динамический коэффициент трения, так же, как и при параллельном расположении нитей друг относительно друга. Однако применение замасливателя при трении нити о нить увеличивает коэффициент тангенциального сопротивления в случае перпендикулярного расположения нитей. Причем максимальное его увеличение достигается при замасливании только одной нити.

Отметим, что динамический коэффициент трения смесовой нити о полированную сталь оставался неизменным независимо от направления нити (поперечное или продольное), а в случае трения нити о нить, также независимо от положения нитей друг относительно друга, коэффициент тангенциального сопротивления во всех случаях уменьшался. Из анализа проведенных исследований следует, что наиболее эффективным для снижения коэффициента тангенциального сопротивления оказалось применение разработанного замасливателя ИС-1 для образцов изо льна и хлопка. Было изучено влияние разработанных замасливающих композиций на прочностные характеристики нити. Результаты физико-механических испытаний нитей представлены в таблице 8.

Таблица 8 – Физико-механические характеристики нитей

Образец нити		Динамический коэффициент трения нить-металл (скорость 168 м/мин)	Разрывная нагрузка, Н	Удлинение, %	Поверхностное электростатическое сопротивление (ПЭС) R, Ом
Лен	Необработанная нить	0,92	14,32	2,36	$8,8 \cdot 10^8$
	Нить после обработки эмульсолом ИС-1	0,94 Увеличение 2,17%	18,82 Увеличение 31,4%	3,16 Увеличение 33,8%	$3,9 \cdot 10^8$ Уменьшение в 2,26 раза
	Нить после обработки эмульсолом ИС-2	0,32 Уменьшение 65,2%	21,56 Увеличение 50,6%	3,56 Увеличение 50,8%	$3,1 \cdot 10^8$ Уменьшение в 2,8 раза
Полиэфир 100 % (18,8 текс)	Необработанная нить	0,93	6,5	33,64	$2,7 \cdot 10^{13}$
	Нить после обработки эмульсолом ИС-1	0,95 Увеличение 2,15%	6,42 Уменьшение 1,2%	33,24 Уменьшение 1,2%	$5,6 \cdot 10^{10}$ Уменьшение в 415 раз
	Нить после обработки эмульсолом ИС-2	0,28 Уменьшение 69,9%	6,14 Уменьшение 5,5%	32,12 Уменьшение 4,5%	$4,7 \cdot 10^9$ Уменьшение в 5745 раз
Шерсть	Необработанная нить	0,9	3,78	11,76	$5,6 \cdot 10^{12}$
	Нить после обработки эмульсолом ИС-1	–	4,37 Увеличение 15,6%	12,92 Увеличение 9,86%	$2,8 \cdot 10^9$ Уменьшение в 2 000 раз
	Нить после обработки эмульсолом ИС-2	0,35 Уменьшение 61,1%	4,36 Увеличение 15,3%	13,52 Увеличение 15,0%	$3,9 \cdot 10^8$ Уменьшение в 14 359 раз
Хлопок	Необработанная нить	0,29	2,05	5,48	$1,2 \cdot 10^{12}$
	Нить после обработки эмульсолом ИС-1	–	1,65 Уменьшение 19,5%	5,25 Уменьшение 4,2%	$3,4 \cdot 10^9$ Уменьшение в 353 раза

Нить после обработки эмульсолом ИС-2	0,26 Уменьшение 10,3%	1,52 Уменьшение 25,9%	5,16 Уменьшение 5,8%	$2,9 \cdot 10^8$ Уменьшение в 4 138 раз
--------------------------------------	--------------------------	--------------------------	-------------------------	---

Известно, что прочность нити возрастает с увеличением статического коэффициента трения (коэффициента тангенциального сопротивления) и компактности, так как при этом возрастает количество одновременно разрываемых волокон. Качество обработанной пряжи определяли по основным показателям: относительной разрывной нагрузке, удлинению, поверхностному электростатическому сопротивлению.

Исследования проводили в соответствии с ГОСТ 10213.2-2002 «Волокно штапельное и жгут химические. Методы определения разрывной нагрузки и удлинения при разрыве». Сущность метода заключается в растяжении нитей в жгуте до разрыва и определение величины разрывной нагрузки и удлинения при разрыве. Эксперименты проводили на разрывной машине РМ-3. Динамический коэффициент трения f_T определяли на приборе ТКИ-4-26-1 фирмы «Метримпекс». Электростатическое сопротивление волокнистых материалов определяли прибором ИЭСТВ-1М по ГОСТ 22227-88 «Волокно и жгут химические. Метод определения удельного электрического сопротивления».

Отметим, что применение эмульсола на основе эфира метилового жирных кислот ИС-2 уменьшило динамический коэффициент трения нити о металлическую поверхность деталей для всех образцов в диапазоне от 10,3% до 69,9%. Коэффициент тангенциального сопротивления волокон друг о друга, который влияет на разрывную нагрузку (прочность) и удлинение нити, увеличился для льна на 50,6% и шерсти – на 15,3%. Для полиэфира и хлопка коэффициент тангенциального сопротивления уменьшился на 5,5% и на 25,9% соответственно.

Снижение электризации волокна вследствие эмульсирования различно и сильно зависит от сырья. Поверхностное электростатическое сопротивление уменьшилось для всех образцов на 3–4 порядка, и незначительно для льна (в 2,8 раза). Следует отметить, что полученные физико-механические характеристики для всего ассортимента нитей, представленных в таблице 8, удовлетворяют с большим запасом нормативным показателям для нитей из соответствующего сырья, что позволит увеличить скорость переработки их на ткацком станке.

Заключение

1. Изучен и экономически обоснован выбор наиболее приемлемых продуктов, доступных на рынке Республики Беларусь для использования в качестве базовых компонентов и функциональных присадок при создании эмульсионных смазок. Установлено, что прогрессивным способом получения эмульсионных смазок является модификация свойств технологических жидкостей кавитационным воздействием.

2. Разработаны перспективные опытные составы эмульсионных смазок, соответствующие санитарным и биологическим требованиям, технология и оборудование для их получения и применения для формирования триботехнических свойств поверхностей взаимодействующих элементов при текстильной переработке синтетических и природных волокон. Выбрана фунгицидная добавка для придания композиции замасливателя способности подавлять жизнедеятельность плесневых грибов. Экспериментально подтверждена возможность повышения огнезащитных свойств нитей при обработке их замасливателем ИС-2 с огнезащитным составом «Фукам» в композиции.

3. Экспериментально подтверждено, что как динамический коэффициент трения, так и коэффициент тангенциального сопротивления волокон могут значительно изменяться в зависимости от концентрации эмульсола на поверхности волокнистых материалов чесальной ленты. При обработке волокон безжировым эмульсолом ИС-2 возникают различные зоны трения, обусловленные разным режимом взаимодействия двух трущихся поверхностей. Экспериментально исследовано влияние количества, наносимого на волокна чесальной ленты эмульсола на показатели качества искусственного меха, такие как поверхностная плотность

ворсового покрова, масса слабо закрепленных волокон, удельное поверхностное электрическое сопротивление, устойчивость к сваливанию ворса и прочность чесальной ленты. Проведена оптимизация расхода, наносимого эмульсола (концентрация эмульсола 2 г на 1 кг волокна для меха Н-32 и И-59, а для меха И-81 - 3 г на 1 кг волокна) на волокно по показателям качества искусственного меха. Результаты проведенных исследований показали, что замасливание волокон в оптимальной концентрации (2–3 г/кг в зависимости от меха) безжировым эмульсом ИС-2 при производстве искусственного меха ведет к увеличению массы ворсового покрова (компактности ленты) от 5,4% до 19%, к существенному уменьшению от 77,8% до 81,3% массы слабо закрепленных волокон в ворсе, снижению показателя удельного поверхностного электрического сопротивления от 22,6% до 45,4% в зависимости от вида меха. На устойчивость ворса к сваливанию концентрация эмульсола ИС-2 не влияет. Также при оптимальной концентрации эмульсола достигается наибольшая прочность ленты с минимальным коэффициентом вариации, то есть наилучшей равномерностью прочности по длине ленты, что объясняется максимальным коэффициентом тангенциального сопротивления. Применение эмульсола ИС-2 уменьшает динамический коэффициент трения нити о металлическую поверхность деталей для всех образцов в диапазоне от 10,3% до 69,9%. Коэффициент тангенциального сопротивления волокон друг о друга, который влияет на разрывную нагрузку (прочность) и удлинение нити, увеличился для льна на 50,6% и шерсти – на 15,3%. Для полиэфира и хлопка коэффициент тангенциального сопротивления уменьшился на 5,5% и на 25,9% соответственно. Независимо от материала образца динамический коэффициент трения всегда меньше коэффициента тангенциального сопротивления. Поверхностное электростатическое сопротивление уменьшилось для всех образцов на 3–4 порядка, и незначительно для льна (в 2,8 раза). Следует отметить, что полученные физико-механические характеристики для всего ассортимента нитей удовлетворяют с большим запасом нормативным показателям для нитей из соответствующего сырья, что позволит увеличить скорость переработки их на ткацком станке. Установлены температурные диапазоны удаления замасливателей ИС-1 и ИС-2 из тканей различного волокнистого состава промывкой водой без применения специальных растворителей или синтетических моющих средств. Удаление пятен от эмульсола ИС-2 из ткани промывкой водой без применения специальных растворителей легче (меньше требуется энергозатрат для выполаскивания) проходит в образцах из химических волокон, чем из натуральных.

4. Промышленная проверка подтвердила результаты исследований, выводов и рекомендаций по формированию триботехнических свойств поверхностей взаимодействующих элементов при текстильной переработке синтетических и природных волокон. Разработана и утверждена **нормативно-техническая документация на эмульсионные смазки** [17].

5. Рецептура и технология производства эмульсионных смазок, разработанная конструкция вихревого гомогенизатора и результаты маркетинговых исследований по рынку сбыта эмульсионных смазок переданы в компанию ООО «Сервовит» для продвижения к потребителю отечественных эмульсионных смазок.

Новизна полученных результатов подтверждается двумя патентами Республики Беларусь [15, 16].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Свойства эмульсионных смазок для опалубки при производстве сборного и монолитного железобетона при ультразвуковом воздействии / Е. С. Максимович [и др.] // Вестн. Витеб. гос. технол. ун-та. – Витебск, 2010. – Вып. 19. – С. 117–122.

2. Некоторые особенности изменения свойств олеиновой кислоты после ультразвуковой обработки / Е. С. Максимович [и др.] // Вестн. Витеб. гос. технол. ун-та. – Витебск, 2010. – Вып. 19. – С. 111–117.

3. Максимович, Е. С. Оптимизация состава эмульсола с учетом закономерностей регулирования свойств технологических жидкостей ультразвуковым

воздействием / Е. С. Максимович, В. Н. Сакевич // Вестн. Витеб. гос. технол. ун-та. – Витебск, 2011. – Вып. 21. – С. 149–155.

4. Максимович, Е. С. Влияние ультразвуковой обработки на свойства эмульсионных смазок для опалубки при производстве сборного и монолитного железобетона / Е. С. Максимович, В. Н. Сакевич // Вестн. Полоц. гос. ун-та. Серия F, Прикладные науки. – 2012. – №8. – С. 78–84.

5. Максимович, Е. С. Разработка и исследование замасливающих композиций, модифицированных кавитационным воздействием / Е. С. Максимович, В. Н. Сакевич // Вестн. Киев. нац. ун-та технол. и дизайна. – Киев, 2013. – №3. – С. 290–299.

6. Максимович, Е. С. Разработка замасливателя для текстильных волокон и исследование процесса удаления его из ткани / Е. С. Максимович, В. Н. Сакевич // Вестн. Витеб. гос. технол. ун-та. – Витебск, 2013. – Вып. 24. – С. 107–112.

7. Повышение защитной эффективности олеиновой кислоты с помощью магнитного поля и кавитации / Е. С. Посканная [и др.] // Вестн. Витеб. гос. технол. ун-та. – Витебск, 2014. – № 27. – С. 168–174.

8. Посканная Е. С. Некоторые технологические особенности синтеза эмульсола на основе побочных и остаточных продуктов переработки сырья / Е. С. Посканная, В. Н. Сакевич // Вестн. Витеб. гос. технол. ун-та. – Витебск, 2015. – № 28. – С. 135–139.

9. Посканная, Е. С. Влияние замасливания волокон безжировым эмульсом на показатели качества искусственного меха / Е. С. Посканная, В. Н. Сакевич // Вестн. Витеб. гос. технол. ун-та. – Витебск, 2016. – № 1(30). – С. 99–104.

10. Создание биостойкой замасливающей композиции / Е. С. Посканная [и др.] // Вестн. Витеб. гос. технол. ун-та. – Витебск, 2017. – № 1(32). – С. 140–148.

11. Посканная, Е. С. Сравнение показателей качества искусственного меха при замасливании его волокон эмульсолами различных марок / Е. С. Посканная, В. Н. Сакевич // Вестн. Харьк. нац. ун-та. Сер. Технические науки. – 2018. – Т. 1 (267), № 6. – С. 58–63.

12. Максимович, Е. С. Исследование возможности применения огнезащитной композиции в составе замасливателя при производстве огнестойких нитей / Т. В. Буевич, Е. С. Максимович, В. Н. Сакевич // Вестн. Витеб. гос. технол. ун-та. – Витебск, 2021. – № 1(40). – С. 107–114.

13. Максимович, Е. С. Влияние активированных мощным ультразвуком эмульсионных смазок на триботехнические свойства текстильных материалов при их поверхностной модификации / Т. В. Буевич, Е. С. Максимович, В. Н. Сакевич // Трение и износ. – 2022. – Т. 43, № 2. – С. 150–159.

14. Максимович, Е. С. Оптимизация триботехнических свойств волокнистых материалов чесальной ленты при изготовлении искусственного меха. / Т. В. Буевич, Е. С. Максимович, В. Н. Сакевич // Трение и износ. – 2022. – Т. 43, № 4. – С. 370–377.

15. Эмульсол и способ его получения : пат. ВУ 17966 / Е. С. Максимович, В. М. Павлов, В. Н. Сакевич. – Оpubл. 28.02.2014.

16. Способ активации жидких жирных кислот растительных масел : пат. ВУ 17971 / Е. С. Максимович, В. Н. Сакевич. – Оpubл. 28.02.2014.

17. Замасливатель IS-2 : ТУ ВУ 100006975.024-2016 / А. П. Толкач, В. Н. Сакевич, Е. С. Посканная. – Введ. 21.03.2017.

Глава 3 ДЕАЛЛОИНГ В ЖИДКОМ МЕТАЛЛЕ КАК ПЕРСПЕКТИВНАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ДЛЯ СИНТЕЗА ПРОЧНЫХ НИЗКОМОДУЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ БИМЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ

Окулов А.В.* , Юсупова О.С., Кузнецова Т.В.

*Институт физики металлов имени М.Н. Михеева Уральского отделения РАН,
г. Екатеринбург, Россия, okulovartem@imp.uran.ru*

Введение

Традиционные медицинские сплавы, применяемые в эндопротезировании, такие как нержавеющие стали, CoCrMo сплавы и сплавы на основе Ti (TiNi, Ti-6Al-4V, Ti-6Al-7Nb и др.), наряду с комплексом благоприятных физико-механических характеристик, в частности, высокими показателями прочности, пластичности, коррозионной и износостойкости, имеют ряд существенных недостатков [1]. Основными из них являются выделение ионов металлов (Ni, Co, Cr и Al) и высокий модуль Юнга, значительно превышающий его значение для кортикальной кости человека (3–40 ГПа) [2, 3]. В первом случае выделение ионов может спровоцировать различные аллергические реакции и слабую межфазную связь между сплавом и костной тканью, что негативно сказывается на остеоинтеграции. Другим отмеченным недостатком вышеуказанных сплавов является их механическое несоответствие жесткости кости человека, что приводит к так называемому эффекту «экранирования напряжения», вызывающему резорбцию кости и, в конечном итоге, дезинтеграцию металлического имплантата.

Одним из эффективных способов снижения жесткости вышеперечисленных материалов является формирование в них равномерно распределенной пористости с помощью новой технологии, разработанной в группе проф. Х. Като, – деаллоинга в жидком металле [4]. В процессе деаллоинга происходит диффузия жидкого расплава в сплав-предшественник, сопровождающаяся селективным растворением одного или нескольких компонентов. Остальная часть сплава-предшественника не смешивается с жидким расплавом и перестраивается в бинепрерывный каркас, состоящий из гомогенно распределенных между собой пор и лигаментов. Размер (среднюю толщину) лигаментов таких пористых материалов можно эффективно регулировать в диапазоне от микро- до нанометров, изменяя условия процесса деаллоинга, в частности, время и температуру. Метод деаллоинга может быть использован для получения пористых металлов, таких как Ti, Zr, Nb, Hf и т.д., и сплавов из них [5–13] с комплексом благоприятных в контексте биомедицинского применения механоструктурных характеристик. Кроме того, вышеуказанный метод эффективен при модификации поверхности, в частности, для селективного удаления токсичных элементов [14]. Металлополимерные композиты, получаемые импрегнацией полимером предварительно синтезированных деаллоингом микропористых титановых сплавов, также открывают новые возможности для их применения в качестве несущих элементов [15] и перспективных биоматериалов для имплантатов [5].

В соответствии с вышеизложенным, проведение систематических исследований, направленных на разработку и получение нового класса высокопрочных низко модульных материалов для биомедицинского применения, является важной и актуальной научной задачей.

Материалы и методы исследований

Материалы. В качестве материалов для исследования были синтезированы микропористые сплавы на основе бинарных $Ti_x(Zr/Hf/Nb/Fe)_{100-x}$ систем из тройных $(Ti_x(Zr/Hf/Nb/Fe)_{100-x})_yCu_{100-y}$ сплавов-предшественников методом деаллоинга в жидком металле (Mg), и металлополимерные $Ti_x(Hf/Nb/Fe)_{100-x}+BPF$ композиты, полученные импрегнацией полимером, бисфенолом F (далее BPF), вышеперечисленных микропористых сплавов.

Материалы для изготовления $(Ti_x(Zr/Hf/Nb/Fe)_{100-x})_yCu_{100-y}$ сплавов-предшественников и последующего синтеза из них микропористых $Ti_x(Zr/Hf/Nb/Fe)_{100-x}$ сплавов с помощью метода деаллоинга были выбраны на основе значений энтальпии

смешения ΔH_{mix} между Mg и рассматриваемыми Ti, Zr, Hf, Nb, Fe и Cu элементами сплавов [16], а также биосовместимости вышеуказанных компонентов (Рис. 1) [17]. Это связано с тем, что для активации процесса деаллоинга необходимо выполнение одного важного условия – значение энтальпии смешения между расплавом (например, Mg, Ni и т.п.) и основным химическим элементом (сплавом) будущего имплантата должно быть положительным, а между расплавом и компонентом для формирования будущей пористой микроструктуры – отрицательным. В частности, химические элементы, демонстрирующие отрицательное значение энтальпии $\Delta H_{\text{mix}} < 0$, подобно Al, Si, Cu или Ni, смешиваются и затем растворяются в Mg в процессе деаллоинга, тогда как те, которые обладают положительным значением энтальпии $\Delta H_{\text{mix}} > 0$, подобно Ti, Zr, Hf, Nb или Fe, не смешиваются с последним. На рисунке 1 показан набор элементов, которые являются одновременно биосовместимыми и несмешивающимися с Mg. В настоящей работе для получения пористых сплавов методом деаллоинга были выбраны Ti, Zr, Hf, Nb и Fe, как несмешивающиеся, и Cu, как смешивающийся, элементы с Mg.

Сплавы-предшественники $(\text{Ti}_x(\text{Zr}/\text{Hf}/\text{Nb}/\text{Fe})_{100-x})_y\text{Cu}_{100-y}$ выплавляли из высокочистых металлов (99,98–99,99 %) в форме стержней диаметром 1 мм методом электродуговой плавки в атмосфере очищенного Ar с помощью электродуговой печи Compact Arc Melter MAM-1 (Edmund Bühler GmbH, Германия).

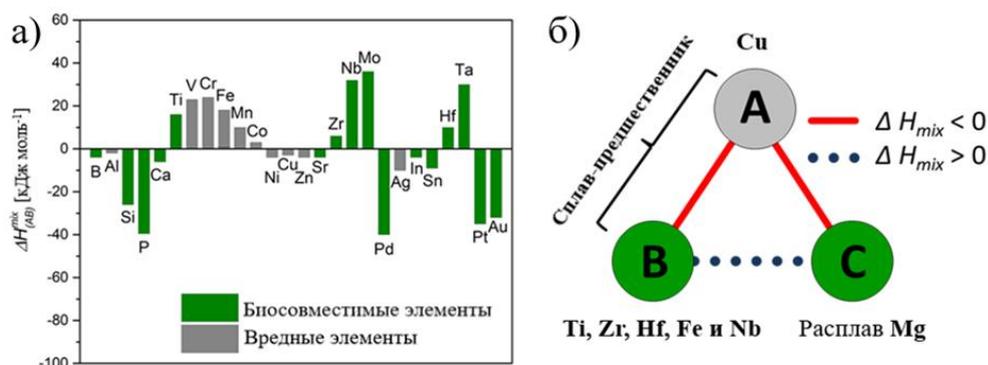


Рисунок 1 – Схема выбора элементов для деаллоинга в жидком металле [16, 17].

В таблице 1 представлен химический состав синтезированных сплавов-предшественников.

Таблица 1 – Химический состав сплавов-предшественников (ат.%).

$(\text{Ti}_x\text{Zr}_{100-x})_y\text{Cu}_{100-y}$	$(\text{Ti}_x\text{Hf}_{100-x})_y\text{Cu}_{100-y}$	$(\text{Ti}_x\text{Nb}_{100-x})_y\text{Cu}_{100-y}$	$(\text{Ti}_x\text{Fe}_{100-x})_y\text{Cu}_{100-y}$
Ti ₁₅ Zr ₁₅ Cu ₇₀	Ti ₂₀ Hf ₂₀ Cu ₆₀	Ti _{27,2} Nb ₃ Cu _{69,8}	Ti _{29,2} Fe _{3,9} Cu _{66,9}
Ti ₂₀ Zr ₂₀ Cu ₆₀	Ti ₂₅ Hf ₁₅ Cu ₆₀	–	–
Ti ₂₅ Zr ₂₅ Cu ₅₀	Ti ₃₀ Hf ₁₀ Cu ₆₀	–	–
Ti ₃₀ Zr ₃₀ Cu ₄₀	–	–	–
Ti ₁₀ Zr ₃₀ Cu ₆₀	–	–	–
Ti ₃₀ Zr ₁₀ Cu ₆₀	–	–	–

Образцы для деаллоинга \varnothing 1 мм и высотой 2 мм были получены путем нарезки стержней из сплавов-предшественников с помощью горизонтальной алмазной проволочной пилы (Model 3032, Германия). Затем вышеуказанные стержни систематически нагревались в течение различного времени и температуры вместе с ~130 мг Mg в углеродном тигле под потоком Ar с использованием инфракрасной печи IRF 10 (Behr, Швейцария).

Для исследования кинетики процесса деаллоинга были выбраны различные время и температура. Во время деаллоинга расплавленный Mg селективно растворяет медь из $(Ti_x(Zr/Hf/Nb/Fe)_{100-x})_yCu_{100-y}$ сплавов-предшественников, тогда как Ti, Zr, Hf, Nb и Fe элементы диффундируют вдоль границы раздела металл/жидкость [11]. После процесса деаллоинга $Ti_x(Zr/Hf/Nb/Fe)_{100-x}$ образцы состоят из насыщенных Mg фаз в зависимости от используемого сплава-предшественника. Для получения пористых образцов насыщенную Mg фазу удаляли травлением в 3 молях кислоты HNO_3 в течение 5 часов, как показано на рисунке 2. Аттестация всех синтезированных микропористых $Ti_x(Zr/Hf/Nb/Fe)_{100-x}$ сплавов показала, что после травления в данных образцах полностью отсутствует Mg, а содержание Cu составляет менее 1 ат. %.

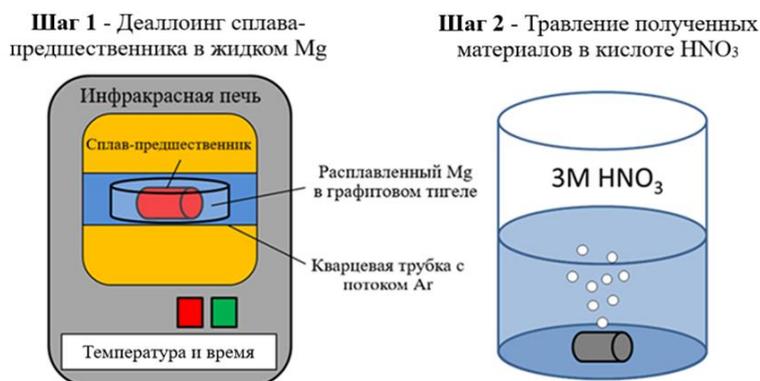


Рисунок 2 – Схема процесса изготовления пористых сплавов методом деаллоинга в жидком металле.

Деаллоинг полученных $(Ti_x(Zr/Hf/Nb/Fe)_{100-x})_yCu_{100-y}$ сплавов-предшественников с последующим травлением привел к образованию объемных микропористых $Ti_x(Zr/Hf/Nb/Fe)_{100-x}$ образцов (Таблицы 3, 5 и 7), наследующих цилиндрическую форму сплавов-предшественников.

Металлополимерные $Ti_x(Hf/Nb/Fe)_{100-x}+BPF$ композиты (Таблицы 6 и 7) были получены импрегнацией BPF полимером полученных деаллоингом пористых материалов. В частности, пористые $Ti_x(Hf/Nb/Fe)_{100-x}$ образцы предварительно вакуумировали в течение 10 мин, а затем приводили в контакт с жидким полимером BER 20 (Buehler, Германия, среднечисленная молекулярная масса ≤ 700 г·моль⁻¹), смешанным в соотношении 4:1 с аминным отвердителем ВЕН 20 (Buehler, Германия) с использованием вакуумного импрегнатора CitoVac (Struers, Дания).

Примечание: часть названий полученных в настоящей работе пористых и металлополимерных образцов перед «@» обозначает состав материала в ат.%, а часть после «@» – объемную долю твердой фазы в об.% и наличие BPF полимера (в случае импрегнации синтезированных пористых образцов BPF полимером).

Методы экспериментальных исследований. Рентгеноструктурный анализ $(Ti_x(Zr/Hf/Nb/Fe)_{100-x})_yCu_{100-y}$ сплавов-предшественников и синтезированных из них методом деаллоинга микропористых $Ti_x(Zr/Hf/Nb/Fe)_{100-x}$ образцов проводился методом рентгеновской дифракции по схеме Брэгга-Брентано в $Cu-K_\alpha$ излучении с помощью рентгеновского дифрактометра D8 Advance (Bruker, Германия).

Микроструктура и химический состав полученных микропористых $Ti_x(Zr/Hf/Nb/Fe)_{100-x}$ сплавов исследовались с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) Nova 200 Nanolab (FEI, США), оснащенного системой рентгеновского микроанализа EDAX (Германия).

Объем изготовленных $(Ti_x(Zr/Hf/Nb/Fe)_{100-x})_yCu_{100-y}$ сплавов-предшественников до и после процесса деаллоинга был рассчитан на основе измерений диаметра и длины стержней образцов с помощью микрометрического прибора. В дальнейшем такие структурные параметры как объемная доля твердой (пористой) фазы, ϕ , и плотность, ρ , исследуемых микропористых $Ti_x(Zr/Hf/Nb/Fe)_{100-x}$ сплавов, были рассчитаны на основе полученных значений их объема и массы.

Синтезированные микропористые $Ti_x(Zr/Hf/Nb/Fe)_{100-x}$ сплавы и металлополимерные $Ti_x(Hf/Nb/Fe)_{100-x}+BPF$ композиты на их основе подвергались механическим испытаниям на сжатие при комнатной температуре 293 К со скоростью деформации 10^{-4} с^{-1} . Для этого использовалась универсальная испытательная машина Z1010 TN (Zwick Roell Group, Германия).

Качественное *in vitro* исследование цитосовместимости полученного деаллоингом микропористого Ti_xZr_{100-x} (на примере $TiZr@49\text{об}\%$ образца) и промышленного литого медицинского $Ti-6Al-4V$ (использованного в качестве контрольного образца) сплавов проводилось с использованием LIVE/DEAD анализа (Life Technologies, Германия). Для этого в течение 5 дней культивировались периваскулярные клетки пуповины человека (далее HUCPV клетки). После чего путем добавления 4 мкл кальцеина AM (LIVE – зеленый) и 10 мкл этадиума гомодимера-1 (DEAD – красный) к 10 мл фосфатно-буферного физиологического раствора (далее PBS) изготавливался специальный окрашивающий раствор. Для удаления неадгезивных HUCPV клеток исследуемые образцы промывались PBS раствором и затем погружались в 1,5 мл окрашивающего раствора с последующей инкубацией. Далее окрашивающий раствор заменялся свежей α -MEM средой и инкубированные образцы наблюдались с помощью флуоресцентного микроскопа (Nikon Corporation, Япония).

Результаты и их обсуждение

Ti_xZr_{100-x} материалы. Для демонстрации универсальности метода деаллоинга была синтезирована целая серия микропористых Ti_xZr_{100-x} образцов из $(Ti_xZr_{100-x})_yCu_{100-y}$ сплавов-предшественников, обладающих различным химическим составом и механоструктурными характеристиками.

Согласно результатам СЭМ анализа, синтезированные методом деаллоинга микропористые Ti_xZr_{100-x} материалы состоят из гомогенно распределенных Ti и Zr элементов (Рис. 3, а). Кроме того, были обнаружены следы меди, содержание которой в материалах составляет менее 1 ат.%. Рентгеноструктурный анализ микропористых Ti_xZr_{100-x} (на примере $TiZr@49\text{об}\%$ образца) сплавов показал, что данные материалы являются однофазными и состоят из ГПУ α -TiZr фазы (Рис. 3, б).

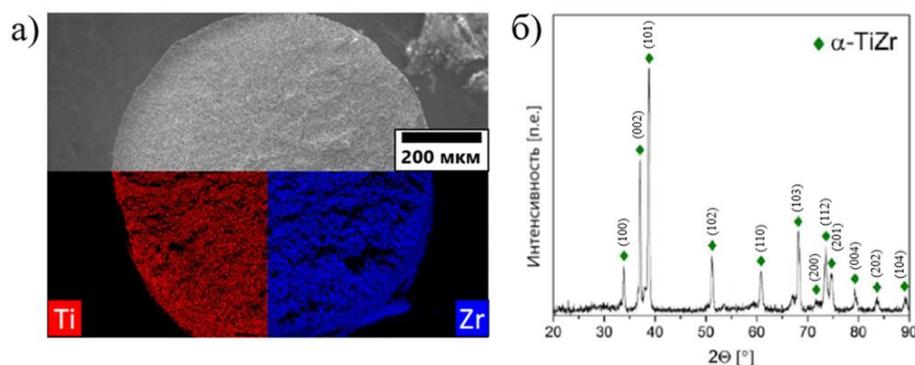


Рисунок 3 – (а) Химический состав и (б) рентгенограмма $TiZr@49\text{об}\%$ образца.

Кроме того, СЭМ анализ полученных Ti_xZr_{100-x} сплавов выявил у них открытую сквозную микропористую структуру. Соответствующие СЭМ-микрофотографии показаны на рисунках 4–6. В частности, рисунок 4 отражает влияние параметров процесса деаллоинга, времени и температуры, на размер лигаментов пористых Ti_xZr_{100-x} материалов на примере $TiZr@49\text{об}\%$ образца, полученного из $Ti_{15}Zr_{15}Cu_{70}$ сплава-предшественника.

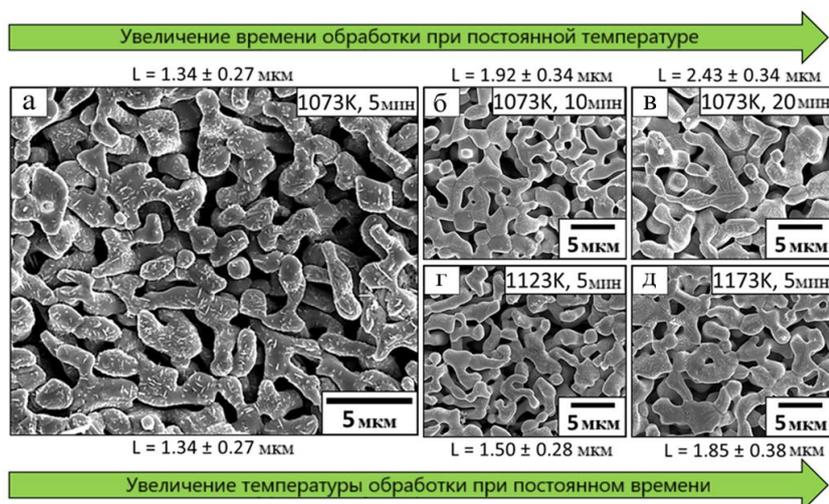


Рисунок 4 – СЭМ-микрофотографии пористого $\text{TiZr@49об.}\%$ сплава, где L – размер (средняя толщина) лигаментов.

Как показано на рисунке 4 (а), наименьший размер лигаментов (около 1,34 мкм) соответствует следующим параметрам деаллоинга – 1073 К и 5 мин. Увеличение времени обработки при неизменной температуре (1073 К) приводит к увеличению размера лигаментов (Рис. 4, б и в). В частности, лигаменты размером 1,92 и 2,43 мкм могут быть получены с помощью деаллоинга $\text{Ti}_{15}\text{Zr}_{15}\text{Cu}_{70}$ сплава-предшественника при температуре 1073 К в течение 10 и 20 мин, соответственно. Схожая тенденция наблюдается при увеличении температуры деаллоинга и постоянном времени. В частности, размер лигаментов пористого $\text{TiZr@49об.}\%$ сплава, полученного после 5 мин деаллоинга, составляет 1,50 и 1,85 мкм при температурах 1123 и 1173 К, соответственно. Таким образом, данный набор полученных микроструктур является очевидным свидетельством возможности модификации микроструктуры одного и того же исходного сплава с помощью метода деаллоинга.

Другим эффективным способом модификации микроструктуры $(\text{Ti}_x\text{Zr}_{100-x})_y\text{Cu}_{100-y}$ сплавов является изменение химического состава сплавов-предшественников, а именно, концентрации в них меди. На рисунке 5 показаны СЭМ-микрофотографии пористых $\text{Ti}_x\text{Zr}_{100-x}$ сплавов, изготовленных из разных $(\text{Ti}_x\text{Zr}_{100-x})_y\text{Cu}_{100-y}$ сплавов-предшественников (Таблица 3), но при одних и тех же параметрах деаллоинга – при 1023 К в течение 10 мин.

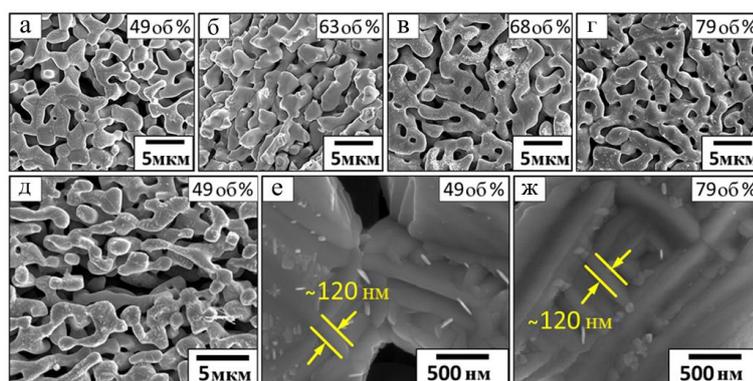


Рисунок 5 – СЭМ-микрофотографии синтезированных $\text{Ti}_x\text{Zr}_{100-x}$ материалов.

Согласно рисунку 5, разница в размерах лигаментов между образцами незначительная. Однако, оценка плотности полученных микропористых $\text{Ti}_x\text{Zr}_{100-x}$ материалов выявила существенную разницу в значениях объемной доли твердой фазы между образцами (Таблица 3).

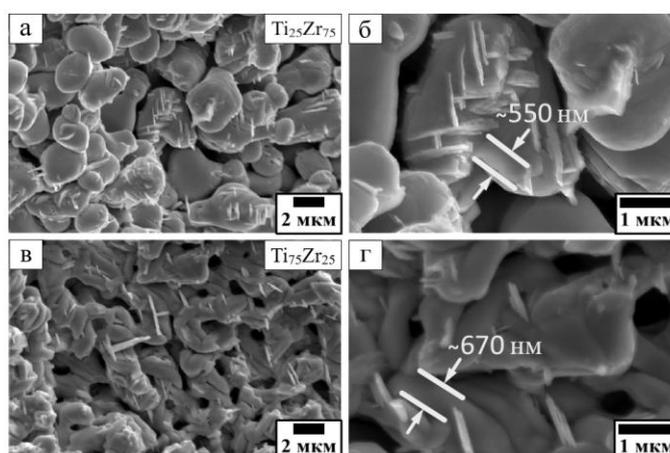
Таблица 3 – Микроструктурные характеристики исследуемых Ti_xZr_{100-x} материалов.

Сплав-предшественник, ат.%	Пористый сплав	$\Phi_{\text{твердой фазы}}$, об.%	$\Phi_{\text{пористости}}$, об.%	$\Delta V/V$, об.%	ρ , г·см ⁻³
$Ti_{15}Zr_{15}Cu_{70}$	TiZr@49об%	49 ± 5	51 ± 5	15 ± 3	$2,8 \pm 0,1$
$Ti_{20}Zr_{20}Cu_{60}$	TiZr@63об%	63 ± 5	37 ± 5	16 ± 3	$3,6 \pm 0,1$
$Ti_{25}Zr_{25}Cu_{50}$	TiZr@68об%	68 ± 5	32 ± 5	8 ± 3	$3,8 \pm 0,1$
$Ti_{30}Zr_{30}Cu_{40}$	TiZr@79об%	79 ± 5	21 ± 5	10 ± 2	$4,5 \pm 0,2$
$Ti_{10}Zr_{30}Cu_{60}$	$Ti_{25}Zr_{75}$ @58об%	58 ± 5	42 ± 5	17 ± 3	$4,1 \pm 0,2$
$Ti_{30}Zr_{10}Cu_{60}$	$Ti_{75}Zr_{25}$ @70об%	70 ± 5	30 ± 5	7 ± 3	$3,1 \pm 0,1$

Вместе с тем, на поверхности TiZr@49об% образца были обнаружены большие вытянутые поры и трещиноподобные дефекты (Рис. 5, д), что и в нанопористом Au [18]. Другой микроструктурной особенностью пористых Ti_xZr_{100-x} сплавов является ультрадисперсная пластинчатая микроструктура отдельных лигаментов, характерная для титановых сплавов [19]. Согласно рисунку 5 (е, ж), толщина таких пластин составляет около 120 нм.

Представленные в таблице 3 микроструктурные характеристики свидетельствуют о том, что более высокая концентрация Cu в сплавах-предшественниках приводит к более низкому значению объемной доли твердой фазы в полученных микропористых Ti_xZr_{100-x} образцах. Это объясняется тем, что процесс деаллоинга включает в себя селективное растворение меди в жидком Mg и чем выше содержание первой, тем выше значение объемной доли пористости. Другим фактором, влияющим на значение объемной доли твердой фазы, является усадка образцов при деаллоинге. Значения усадки варьируются от 7 до 17 об.% в зависимости от состава $(Ti_xZr_{100-x})_yCu_{100-y}$ сплава-предшественника. Более высокая концентрация Cu в сплавах-предшественниках приводит к большей усадке в процессе деаллоинга. Таким образом, варьирование концентрации меди в сплавах-предшественниках является эффективным способом для создания микропористых Ti_xZr_{100-x} сплавов с требуемой объемной долей пористости.

Третьим методом оптимизации пористых Ti_xZr_{100-x} сплавов является варьирование концентрации титана и циркония в $(Ti_xZr_{100-x})_yCu_{100-y}$ сплавах-предшественниках. На рисунках 5 (б) и 6 представлены микроструктуры нескольких пористых Ti_xZr_{100-x} сплавов, изготовленных из $(Ti_xZr_{100-x})_yCu_{100-y}$ сплавов-предшественников с одинаковой концентрацией Cu (60 ат.%) и одинаковыми параметрами (1023 К и 10 мин) процесса деаллоинга.

Рисунок 6 – СЭМ-микротографии синтезированных Ti_xZr_{100-x} материалов (ат.%).

Варьирование концентрации Ti и Zr приводит к изменению значения усадки. В частности, уменьшение содержания Ti (увеличение концентрации Zr) приводит к более высокому значению усадки после деаллоинга и меньшему значению объемной доли твердой фазы в полученных пористых Ti_xZr_{100-x} образцах. СЭМ анализ показывает, что лигаменты исследуемых образцов также обладают пластинчатой структурой (Рис. 6, б и г). Однако, размеры пластин двойников неэквивалентных $Ti_{25}Zr_{75}@58\text{об}\%$ и $Ti_{75}Zr_{25}@70\text{об}\%$ сплавов (~550 и 670 нм, соответственно) являются более крупными по сравнению с эквивалентными Ti_xZr_{100-x} образцами (~120 нм). Таким образом, оптимизация химического состава сплавов-предшественников, в частности, за счет варьирования соотношения между Ti и Zr, позволяет контролировать микроструктуру Ti_xZr_{100-x} материалов.

В свою очередь, микроструктура и химический состав исследованных пористых Ti_xZr_{100-x} сплавов существенно влияют на их механические свойства, описанные ниже. Безусловным преимуществом синтезированных деаллоингом микропористых Ti_xZr_{100-x} сплавов по сравнению с их непористыми аналогами с точки зрения применения их в качестве имплантатов является то, что данные пористые сплавы обладают достаточно низкими значениями модуля Юнга. Значения модуля Юнга исследованных пористых Ti_xZr_{100-x} сплавов можно оптимизировать в диапазоне от 3,2 до 15,1 ГПа за счет контроля твердой фракции (Рис. 7, Таблица 4).

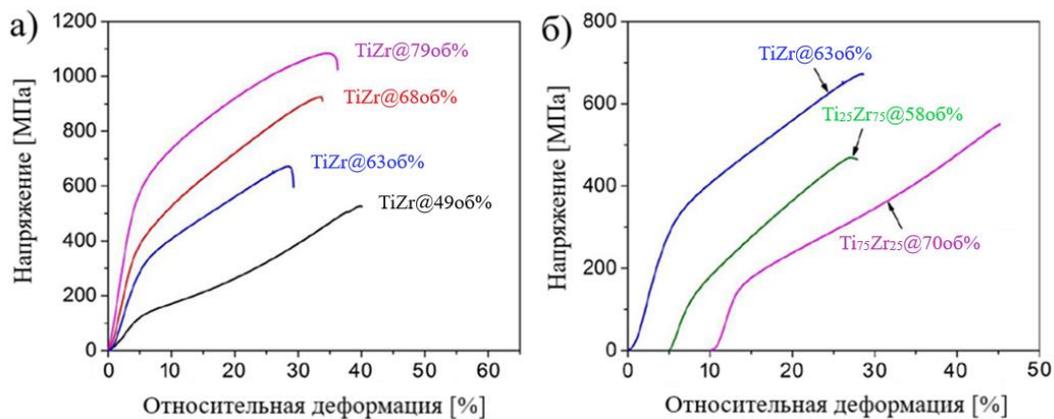


Рисунок 7 – Механические характеристики микропористых Ti_xZr_{100-x} образцов при испытаниях на сжатие.

Более высокие значения модуля Юнга соответствуют более высоким значениям твердой фракции. В свою очередь, низкие значения модуля Юнга сопровождаются достаточно высокими значениями предела текучести, $\sigma_{0,2}$. Значения предела текучести полученных Ti_xZr_{100-x} образцов находятся в диапазоне 110–480 МПа (Таблица 4), что выгодно выделяет данные сплавы среди других известных пористых материалов.

Таблица 4 – Механические характеристики пористых Ti_xZr_{100-x} сплавов.

Сплав-предшественник, ат. %	Пористый сплав	E, ГПа	$\sigma_{0,2}$, МПа
$Ti_{15}Zr_{15}Cu_{70}$	TiZr@49ob%	$3,2 \pm 0,2$	110 ± 10
$Ti_{20}Zr_{20}Cu_{60}$	TiZr@63ob%	$7,3 \pm 0,4$	259 ± 25
$Ti_{25}Zr_{25}Cu_{50}$	TiZr@68ob%	$10,4 \pm 2$	321 ± 35
$Ti_{30}Zr_{30}Cu_{40}$	TiZr@79ob%	$15,1 \pm 3$	480 ± 35
$Ti_{10}Zr_{30}Cu_{60}$	$Ti_{25}Zr_{75}@58\text{об}\%$	$5,5 \pm 0,5$	117 ± 10
$Ti_{30}Zr_{10}Cu_{60}$	$Ti_{75}Zr_{25}@70\text{об}\%$	$6,2 \pm 0,7$	136 ± 10

Помимо соответствующих параметров прочности и жесткости, материалы для имплантатов должны обладать достаточной деформируемостью. Испытания на сжатие показывают, что исследованные микропористые Ti_xZr_{100-x} материалы пластически деформируемы, а значения их деформации варьируются в диапазоне 20–40 % (Рис. 7). Данная пластическая деформация пористых Ti_xZr_{100-x} образцов сопровождается выраженным деформационным упрочнением, что частично связано с уплотнением структуры пористых сплавов. Процесс уплотнения включает в себя уменьшение межлигаментного пространства и ориентирование лигаментов перпендикулярно к направлению нагрузки, как показано на рисунке 8.

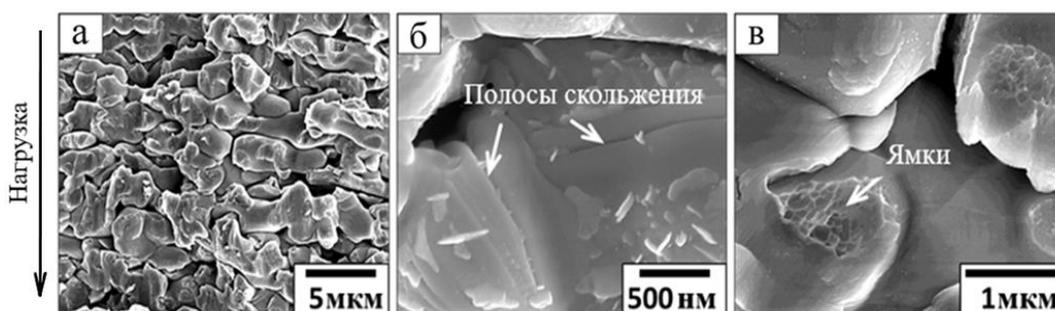


Рисунок 8 – СЭМ-микрофотографии деформированных пористых Ti_xZr_{100-x} образцов.

СЭМ анализ деформированных Ti_xZr_{100-x} образцов также выявил наличие локальной пластической деформации (Рис. 8, б) в виде многочисленных полос скольжения на поверхности лигаментов. Данные полосы скольжения являются результатом движения дислокаций вследствие пластической деформации. Кроме того, структурный анализ деформированных пористых образцов выявил наличие ямок размером менее 100 нм на поверхности разлома отдельных лигаментов (Рис. 8, в). Согласно предположению, при сжатии образцов некоторые лигаменты подверглись изгибающей нагрузке.

Анализ цитосовместимости. Для обеспечения исходной цитосовместимости изготовленных dealloying микропористых Ti_xZr_{100-x} сплавов (на примере $TiZr@49\text{об}\%$ образца) их окрашивание LIVE(зеленый)/DEAD(красный) проводилось через 5 дней после культивирования HUCPV клеток. В качестве контрольного материала был выбран промышленный медицинский литой $Ti-6Al-4V$ сплав.

На рисунке 9 представлены флуоресцентные изображения HUCPV клеток, культивированных на полученном микропористом $TiZr@49\text{об}\%$ и контрольном полированном $Ti-6Al-4V$ сплавах.

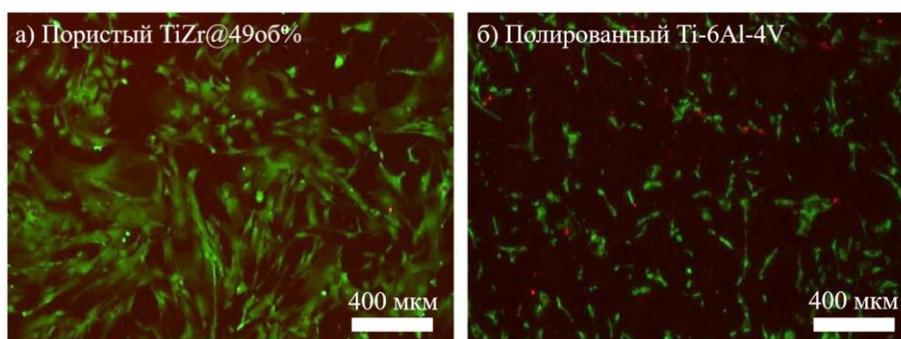


Рисунок 9 – Флуоресцентные изображения HUCPV клеток, культивированных на (а) полученном микропористом $TiZr@49\text{об}\%$ и (б) контрольном полированном $Ti-6Al-4V$ сплавах.

Небольшое количество красных клеток было обнаружено на каждом образце (значительно меньше на пористом $TiZr@49\text{об}\%$ сплаве). Более того, по сравнению с полированной поверхностью $Ti-6Al-4V$ сплава, на шероховатой поверхности пористого $TiZr@49\text{об}\%$ образца обнаружены более жизнеспособные клетки с хорошей

пролиферацией. Реакция НУСРВ клеток может быть обусловлена разной шероховатостью поверхности и различным химическим составом исследуемых материалов. В свою очередь, шероховатая поверхность пористых Ti_xZr_{100-x} образцов более благоприятна для адгезии и роста клеток по сравнению с полированной и может стимулировать высокую остеоинтеграцию, что является весьма полезным свойством с точки зрения их возможного применения в качестве имплантатов.

Ti_xHf_{100-x} материалы. Микроструктура металлополимерных $Ti_xHf_{100-x}+BPF$ (на примере $Ti_{50}Hf_{50}@59об\%+BPF$ образца) композитов, полученных импрегнацией BPF полимером предварительно синтезированных деаллоингом микропористых Ti_xHf_{100-x} сплавов, состоит из взаимосвязанных и равномерно распределённых пор (заполненных BPF полимером) и лигаментов как показано на рисунке 10. Размытость контраста металлической фазы указывает на наличие BPF полимера внутри образца.

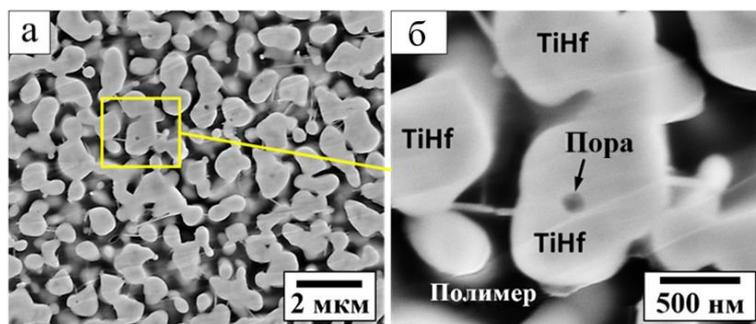


Рисунок 10 – Микроструктура металлополимерных $Ti_xHf_{100-x}+BPF$ композитов.

Рентгеноструктурный анализ показал, что пористые Ti_xHf_{100-x} сплавы являются однофазными и состоят из ГПУ TiHf фазы. Микроструктурные характеристики Ti_xHf_{100-x} сплавов, такие как средний размер лигаментов и объемная доля твердой фазы, приведены в таблице 5. Согласно таблице 5, объемная доля твердой фазы увеличивается с 54 до 59 об.% для пористых $Ti_{62,5}Hf_{37,5}@54об\%$ и $Ti_{50}Hf_{50}@59об\%$ сплавов, соответственно. После деаллоинга образцы проявляют заметную усадку в диапазоне 3,9–9,6 об. %.

Таблица 5 – Микроструктурные характеристики исследуемых Ti_xHf_{100-x} материалов.

Пористый ат. %	сплав,	$\Phi_{\text{твердой фазы}}$ об. %	L, мкм	d, мкм	$\Delta V/V$, об. %	ρ , г·см ⁻³
$Ti_{50}Hf_{50}@59об\%$		59 ± 2	$0,79 \pm 0,12$	$0,33 \pm 0,14$	3,9	$5,1 \pm 0,2$
$Ti_{62,5}Hf_{37,5}@54об\%$		54 ± 3	$0,71 \pm 0,18$	$0,36 \pm 0,14$	4,8	$4,4 \pm 0,2$
$Ti_{75}Hf_{25}@55об\%$		55 ± 3	$0,67 \pm 0,11$	$0,23 \pm 0,09$	9,6	$3,9 \pm 0,1$

При увеличении содержания Hf значение усадки уменьшается. Сравнивая значения усадки полученного в настоящей работе $Ti_{20}Hf_{20}Cu_{60}$ и $Ti_{40}Cu_{60}$ [5] сплавов-предшественников после процесса деаллоинга, можно сделать вывод о том, что добавка Hf может быть использована для уменьшения усадки, присущей данному процессу. В свою очередь, усадка влияет на объемную долю твердой фазы и, соответственно, на плотность исследуемых пористых материалов. Стоит отметить, что полученные пористые Ti_xHf_{100-x} сплавы обладают низкими значениями плотности в диапазоне 3,9–5,1 г·см⁻³.

Вместе с тем, полученные микропористые Ti_xHf_{100-x} сплавы можно охарактеризовать как ультрадисперсные материалы, поскольку при увеличении содержания Hf значение среднего размера лигаментов увеличивается от 0,67 до 0,79 мкм. Среднее значение размера лигаментов исследуемых Ti_xHf_{100-x} сплавов значительно ниже по сравнению с размером лигаментов пористого Ti, также полученного методом деаллоинга [5]. Это указывает на то, что добавление Hf может

быть использовано для измельчения структуры пористых титановых сплавов в процессе деаллоинга.

Результаты механических испытаний пористых Ti_xHf_{100-x} сплавов и металлополимерных $Ti_xHf_{100-x}+BPF$ композитов на сжатие при комнатной температуре показали, что исследуемые материалы проявляют значительную пластическую деформацию, а также выраженное деформационное упрочнение. В частности, импрегнация микропористых Ti_xHf_{100-x} сплавов BPF полимером приводит к уменьшению значений их деформации до разрушения. Несмотря на это, металлополимерные $Ti_xHf_{100-x}+BPF$ композиты сохраняют достаточно высокие значения пластической деформируемости (~10 %). Кроме того, импрегнация полимером обеспечивает значительное увеличение значений предела текучести $Ti_xHf_{100-x}+BPF$ композитов по сравнению с соответствующими пористыми предшественниками. Механические характеристики пористых Ti_xHf_{100-x} сплавов и композитов на их основе приведены в таблице 6.

Таблица 6 – Механические характеристики пористых Ti_xHf_{100-x} сплавов и композитов.

Образец	E, ГПа	$\sigma_{0,2}$, МПа
$Ti_{50}Hf_{50}@59об\%$	$8,5 \pm 1,3$	121 ± 12
$Ti_{62,5}Hf_{37,5}@54об\%$	$5,6 \pm 1,0$	100 ± 8
$Ti_{75}Hf_{25}@55об\%$	$6,4 \pm 0,5$	120 ± 6
$Ti_{50}Hf_{50}@59об\%+BPF$	$20,8 \pm 1,3$	266 ± 17
$Ti_{62,5}Hf_{37,5}@54об\%+BPF$	$15,6 \pm 0,7$	229 ± 14
$Ti_{75}Hf_{25}@55об\%+BPF$	$18,0 \pm 1,1$	215 ± 18
BPF	$1,38 \pm 0,2$	51 ± 3

Согласно таблице 6, предел текучести микропористых Ti_xHf_{100-x} сплавов находится в диапазоне 100–121 МПа. В свою очередь, предел текучести $Ti_xHf_{100-x}+BPF$ композитов в несколько раз выше по сравнению с соответствующими значениями пористых предшественников и достигает значения 266 МПа (Таблица 6). Сравнение значений предела текучести композитных и соответствующих микропористых материалов показывает, что композиты наследуют прочность от своих микропористых предшественников.

Наряду с увеличением прочности, импрегнация BPF полимером микропористых Ti_xHf_{100-x} сплавов приводит к увеличению значений их модуля Юнга в несколько раз – в диапазоне 15,6–20,8 ГПа (Таблица 6). Примечательно, что значения модуля Юнга полученных микропористых Ti_xHf_{100-x} сплавов более чем на порядок ниже по сравнению с непористыми аналогами [20], даже несмотря на их относительно высокое значение объемной доли твердой фазы (54–59 об.%). Полученные результаты согласуются с литературными данными о металлополимерных композитах [5, 21]. Таким образом, импрегнация полимером является эффективным методом улучшения механических характеристик получаемых микропористых Ti_xHf_{100-x} материалов.

Благодаря ярко выраженному деформационному упрочнению микропористых Ti_xHf_{100-x} сплавов, более точная оптимизация их механических свойств, в частности, предела текучести и модуля Юнга, может быть достигнута с помощью предварительной деформации. Согласно результатам механических испытаний на сжатие, значения предела текучести и модуля Юнга увеличиваются при более высокой степени предварительной деформации. В частности, предел текучести микропористого $Ti_{75}Hf_{25}@55об\%$ сплава достигает значения примерно 400 МПа, тогда как значение его модуля Юнга составляет около 33,7 ГПа при деформации 25 %. В целом, модуль Юнга микропористых Ti_xHf_{100-x} сплавов может быть оптимизирован в диапазоне 5,6–38,8 ГПа за счет предварительной сжимающей деформации. Данные значения модуля Юнга

особенно примечательны тем, что они соответствуют значениям для человеческой кости (4–30 ГПа) [17].

Помимо уникальной комбинации механических свойств – среднего значения предела текучести и низкого модуля Юнга, кость обладает значительной чувствительностью к скорости деформации ($m = \Delta \ln \sigma / \Delta \ln \dot{\epsilon}$, где σ – прочность и $\dot{\epsilon}$ – скорость деформации) становясь прочнее и жестче при более высоких скоростях деформации [22, 23]. Полученные значения чувствительности к скорости деформации микропористых $Ti_{50}Hf_{50}@59об\%$ и $Ti_{75}Hf_{25}@55об\%$ материалов составляют 0,014 и 0,015, соответственно. В свою очередь, значения m металлополимерных композитов почти в три раза выше, чем у их пористых предшественников и находятся в диапазоне 0,037–0,044. Увеличение чувствительности исследуемых $Ti_xHf_{100-x}+BPF$ композитов к скорости деформации обусловлено вязкоупругими свойствами проникшего BPF полимера. Согласно работе Крауниншилда и Поупа [23], значения m костей находятся в диапазоне 0,044–0,058, что практически соответствует значениям для полученных в настоящей работе металлополимерных композитов.

Ti_xNb_{100-x} и Ti_xFe_{100-x} материалы. Полученные микропористые Ti_xFe_{100-x} ($Ti_{88,2}Fe_{11,8}@53об\%$ – при 1173 К в течение 5 мин и $Ti_{88,2}Fe_{11,8}@51об\%$ – при 1073 К в течение 10 мин) образцы состоят из ОЦК β -Ti фазы вне зависимости от параметров (температуры и времени) процесса деаллоинга в отличие от фазового состава пористого Ti_xNb_{100-x} ($Ti_{89,4}Nb_{10,6}@48об\%$ – при 1173 К в течение 5 мин и $Ti_{89,4}Nb_{10,6}@47об\%$ – при 1073 К в течение 10 мин) материала. В частности, образец $Ti_{89,4}Nb_{10,6}@47об\%$, полученный при температуре 1073 К в течение 10 мин, состоит из двух фаз: орторомбического α'' мартенсита и ОЦК β -Ti, что согласуется с результатами [24]. В свою очередь, $Ti_{89,4}Nb_{10,6}@48об\%$ образец, полученный при температуре 1173 К в течение 5 мин, состоит исключительно из ОЦК β -Ti фазы.

На рисунке 11 показана микроструктура пористых Ti_xNb_{100-x} и Ti_xFe_{100-x} материалов: (а, б) $Ti_{89,4}Nb_{10,6}@47об\%$ и $Ti_{89,4}Nb_{10,6}@48об\%$, (в, г) $Ti_{88,2}Fe_{11,8}@51об\%$ и $Ti_{88,2}Fe_{11,8}@53об\%$; (а, в) при 1073 К в течение 10 мин и (б, г) при 1173 К в течение 5 мин.

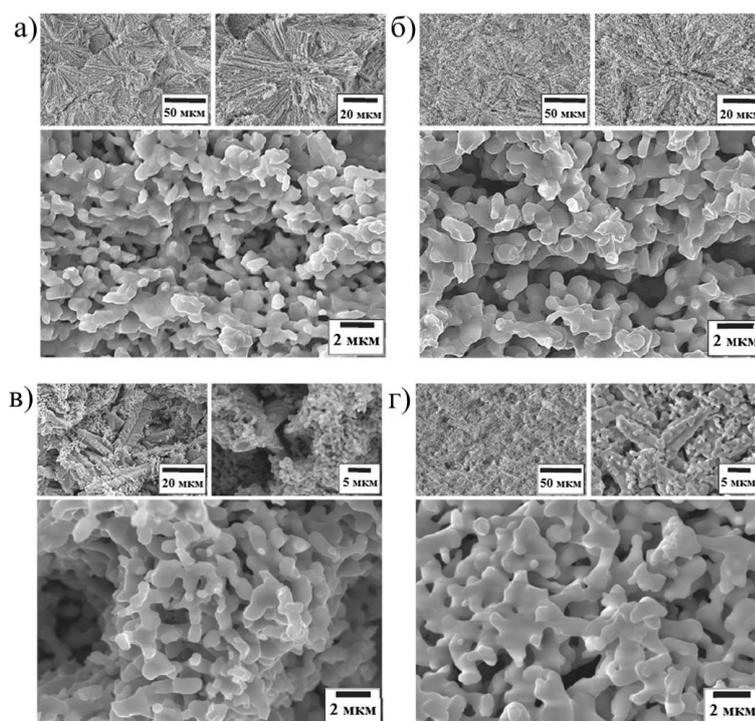


Рисунок 11 – СЭМ-микрофотографии пористых Ti_xNb_{100-x} и Ti_xFe_{100-x} материалов.

Полученные Ti_xNb_{100-x} образцы имеют бинепрерывную структуру, состоящую из взаимосвязанных пор и лигаментов. Установлено, что размер лигаментов пористых

материалов сильно зависит от параметров процесса деаллоинга. Согласно рисунку 11, более высокая температура деаллоинга приводит к увеличению размера лигаментов в Ti_xNb_{100-x} сплавах. В частности, средний размер лигаментов $Ti_{89,4}Nb_{10,6}@47\text{об}\%$ образца после деаллоинга при 1073 К составляет 0,55 мкм, а $Ti_{89,4}Nb_{10,6}@48\text{об}\%$ при 1173 К – 0,75 мкм.

Микроструктура пористых Ti_xFe_{100-x} образцов заметно отличается от морфологии Ti_xNb_{100-x} сплавов. Полученные Ti_xFe_{100-x} образцы состоят из дендритов с микрометровыми размерами, встроенными в пористую матрицу. Средние размеры лигаментов пористых Ti_xFe_{100-x} ($Ti_{88,2}Fe_{11,8}@51\text{об}\%$ и $Ti_{88,2}Fe_{11,8}@53\text{об}\%$) образцов также зависят от параметров процесса деаллоинга, а их значения при 1073 и 1173 К составляют 0,81 и 1,11 мкм, соответственно. Полученные материалы могут быть классифицированы как ультрадисперсные. Средние размеры их лигаментов заметно ниже по сравнению с теми, что были получены для пористого Ti методом деаллоинга [5]. Все это указывает на то, что легирование Nb и Fe может быть использовано для измельчения микроструктуры пористых титановых сплавов. Кроме того, легирование различными элементами (в данном случае такими стабилизирующими β -Ti фазу элементами как Fe и Nb) может быть использовано для оптимизации морфологии пористых образцов.

Импregnация полимером полученных микропористых Ti_xNb_{100-x} и Ti_xFe_{100-x} материалов является эффективным методом повышения их прочностных характеристик при сохранении малой массовой плотности, как было показано для $Ti_xHf_{100-x}+BPF$ композитов. На рисунке 12 представлены механические характеристики микропористых Ti_xNb_{100-x} , Ti_xFe_{100-x} сплавов и металлополимерных композитов на их основе при испытаниях на сжатие.

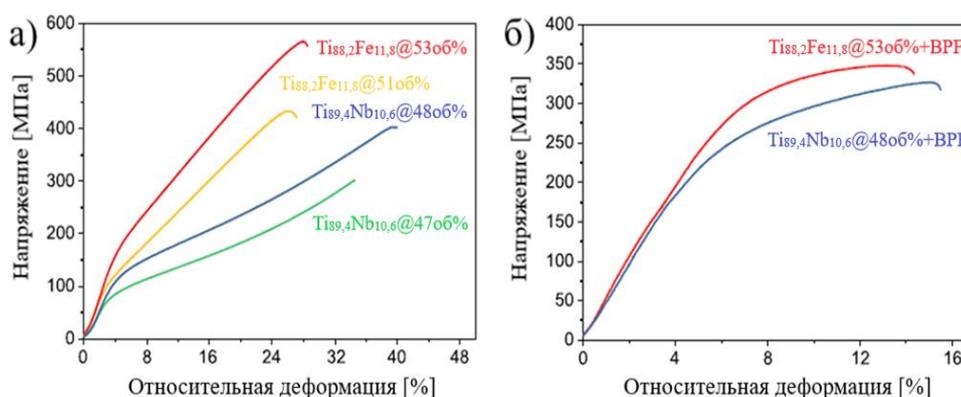


Рисунок 12 – Механическое поведение (а) микропористых Ti_xNb_{100-x} и Ti_xFe_{100-x} сплавов и (б) композитов на их основе при испытаниях на сжатие.

Значение предела текучести синтезированных микропористых Ti_xNb_{100-x} и Ti_xFe_{100-x} сплавов варьируется в диапазоне 89–151 МПа, что является технологически интересным с учетом малого веса таких материалов. Кроме того, данные микропористые сплавы демонстрируют высокие значения пластической деформации (25–40 %) при сжатии до разрушения. Деформация полученных Ti_xNb_{100-x} и Ti_xFe_{100-x} сплавов сопровождается значительным деформационным упрочнением, которое, по-видимому, связано с уплотнением пористой структуры образцов. Наличие BPF полимера в исследованных $Ti_{88,2}Fe_{11,8}@53\text{об}\%+BPF$ и $Ti_{89,4}Nb_{10,6}@48\text{об}\%+BPF$ композитах препятствует уплотнению пористой структуры образцов, благодаря чему последние проявляют менее выраженное деформационное упрочнение по сравнению с пористыми предшественниками. Поскольку деформационное упрочнение является важным параметром процесса пластической деформации, композиты разрушаются при более низких значениях деформации. Тем не менее, значения деформации полученных металл-полимерных композитов до разрушения находятся в диапазоне 10–15 %. Различное деформационное упрочнение между пористыми и композитными материалами приводит к снижению максимальной прочности в композитах.

Механические характеристики полученных пористых Ti_xNb_{100-x} , Ti_xFe_{100-x} сплавов и металлополимерных композитов на их основе приведены в таблице 7.

Таблица 7 – Механические характеристики пористых Ti_xNb_{100-x} , Ti_xFe_{100-x} сплавов и металлополимерных композитов на их основе.

Образец	$\Phi_{\text{твердой фазы}}$, об.%	E, ГПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	$\sigma_{\text{сж}}$, МПа	ϵ , %
$Ti_{88,2}Fe_{11,8}@51\text{об}\%$	51 ± 3	$3,9 \pm 0,3$	89 ± 10	427 ± 30	26 ± 3
$Ti_{88,2}Fe_{11,8}@53\text{об}\%$	53 ± 3	$4,5 \pm 0,4$	151 ± 12	568 ± 30	28 ± 3
$Ti_{88,2}Fe_{11,8}@53\text{об}\%+BPF$		$5,2 \pm 0,8$	260 ± 15	350 ± 20	14 ± 2
$Ti_{89,4}Nb_{10,6}@47\text{об}\%$	47 ± 3	$2,9 \pm 0,2$	72 ± 6	302 ± 30	36 ± 3
$Ti_{89,4}Nb_{10,6}@48\text{об}\%$	48 ± 3	$3,6 \pm 0,2$	91 ± 8	403 ± 30	39 ± 5
$Ti_{89,4}Nb_{10,6}@48\text{об}\%+BPF$		$4,9 \pm 0,5$	205 ± 15	328 ± 20	15 ± 2

Импрегнация BPF полимером полученных микропористых Ti_xNb_{100-x} и Ti_xFe_{100-x} сплавов приводит к увеличению значений их предела текучести до 205 и 260 МПа, соответственно (Таблица 7). В частности, предел текучести металлополимерного $Ti_{89,4}Nb_{10,6}@48\text{об}\%+BPF$ композита более чем в два раза выше по сравнению с соответствующим микропористым $Ti_{89,4}Nb_{10,6}@48\text{об}\%$ предшественником. Сравнение значений предела текучести между композитами и их пористыми аналогами указывает на то, что композиты наследуют прочность, главным образом, от своих пористых предшественников. Очевидный эффект упрочнения, вызванный импрегнацией BPF полимером, может быть объяснен изменением механизма деформации. Наличие полимера в композитах препятствует изгибу отдельных лигаментов как это происходит в пористых материалах [5].

Одновременно с повышением прочности, импрегнация полимером микропористых Ti_xNb_{100-x} и Ti_xFe_{100-x} материалов приводит к увеличению модуля Юнга получаемых композитов по сравнению с пористыми предшественниками. Значения модуля Юнга микропористых Ti_xNb_{100-x} и Ti_xFe_{100-x} сплавов варьируются в диапазоне 2,9–4,5 ГПа. Присутствие полимерной фазы в полученных композитах приводит к некоторому увеличению значений модуля Юнга по сравнению с соответствующими микропористыми материалами. В частности, значение модуля Юнга $Ti_{88,2}Fe_{11,8}@53\text{об}\%+BPF$ композита составляет около 5,2 ГПа. Значения модуля Юнга полученных в настоящей работе материалов лежат в диапазоне, соответствующем значениям человеческой кости (4–30 ГПа) [17]. Дальнейшая оптимизация механических свойств микропористых Ti_xNb_{100-x} и Ti_xFe_{100-x} сплавов может быть достигнута за счет их предварительной деформации, а также изменения химического состава сплавов-предшественников, в частности, варьирования концентрации Si и соотношения основных Ti, Nb и Fe компонентов, как было показано для микропористых Ti_xZr_{100-x} и Ti_xHf_{100-x} материалов.

Заключение

Впервые методом деаллоинга в жидком металле (Mg) синтезированы микропористые $Ti_x(Zr/Hf/Nb/Fe)_{100-x}$ сплавы и металлополимерные $Ti_x(Hf/Nb/Fe)_{100-x}+BPF$ композиты на их основе. Данные материалы обладают уникальной комбинацией механических свойств и охватывают значительную площадь «пустого пространства» на диаграмме Эшби [25] в области высокой прочности и низкой жесткости (Рис. 13). В частности, значения прочности синтезированных микропористых сплавов и металлополимерных композитов (72–480 ГПа) соответствуют значениям для аналогичных непористых сплавов, в то время как, их значения модуля Юнга (3–21 ГПа) сопоставимы со значениями для кортикальной человеческой кости (4–30 ГПа). Кроме того, проведенные биологические испытания $Ti_x(Zr/Hf/Nb/Fe)_{100-x}$ сплавов (на примере $TiZr@49\text{об}\%$ образца) указывают на их высокую цитосовместимость.

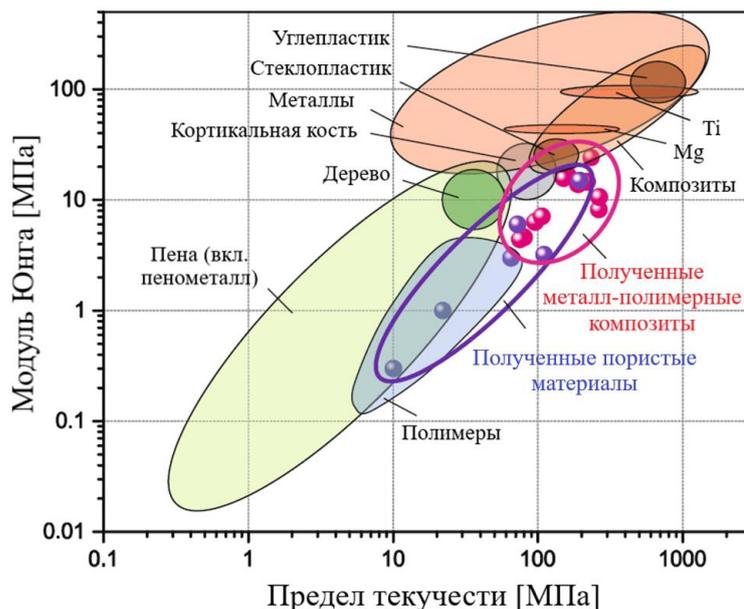


Рисунок 13 – Диаграмма Эшби.

Таким образом, полученные в настоящей работе прочные низко модульные $Ti_x(Zr/Hf/Nb/Fe)_{100-x}$ материалы с открытой сквозной пористой структурой и $Ti_x(Hf/Nb/Fe)_{100-x}+BPF$ композиты на их основе, открывают интересные возможности для применения их в качестве более совершенных биомедицинских имплантатов.

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки России (темы «Аддитивность» № 121102900049-1 и «Структура» № 122021000033-2) с использованием оборудования ЦКП «Испытательный центр нанотехнологий и перспективных материалов» ИФМ УрО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants – A review / M. Geetha, A.K. Singh, R. Asokamani, A.K. Gogia // Progress in Materials Science. – 2009. – Vol. 54. – P. 397–425.
2. Anisotropy of Young's modulus of bone / L.J. Katz // Nature. – 1980. – Vol. 283. – P. 106–107.
3. Black J. Handbook of biomaterials properties / ed. by J. Black, G.W. Hastings. – London UK: Chapman and Hall, 1998. – 629 p.
4. Dealloying by metallic melt / T. Wada, K. Yubuta, A. Inoue, H. Kato // Materials Letters. – 2011. – Vol. 65, No. 7. – P. 1076–1078.
5. Dealloying-based interpenetrating-phase nanocomposites matching the elastic behavior of human bone / I.V. Okulov, J. Weissmüller, J. Markmann // Scientific Reports. – 2017. – Vol. 7, No 20. – P. 1–7.
6. Nano- to submicro-porous β -Ti alloy prepared from dealloying in a metallic melt / T. Wada, A.D. Setyawan, K. Yubuta, H. Kato // Scripta Materialia. – 2011. – Vol. 65, No. 6. – P. 532–535.
7. Optimizing niobium dealloying with metallic melt to fabricate porous structure for electrolytic capacitors / J.W. Kim, M. Tsuda, T. Wada, K. Yubuta, S.G. Kim, H. Kato // Acta Materialia. – 2015. – Vol. 84. – P. 497–505.
8. Kinetics and morphological evolution of liquid metal dealloying / I. McCue, B. Gaskey, P.A. Geslin, A. Karma, J. Erlebacher // Acta Materialia. – 2016. – Vol. 115. – P. 10–23.
9. Kinetics of formation and coarsening of nanoporous α -titanium dealloyed with Mg melt / M. Tsuda, T. Wada, H. Kato // Journal of Applied Physics. – 2013. – Vol. 114, No. 11 – P. 1–8.

10. Three-dimensional open-cell macroporous iron, chromium and ferritic stainless steel / T. Wada, H. Kato // *Scripta Materialia*. – 2013. – Vol. 68, No. 9. – P. 723–726.
11. Topology-generating interfacial pattern formation during liquid metal dealloying / P.A. Geslin, I. McCue, B. Gaskey, J. Erlebacher, A. Karma // *Nature Communications*. – 2015. – Vol. 6. – P. 1–19.
12. Preparation of hierarchical porous metals by two-step liquid metal dealloying / T. Wada, P.A. Geslin, H. Kato // *Scripta Materialia*. – 2018. – Vol. 142. – P. 101–105.
13. Surface modifications through dealloying of Fe-Mn and Fe-Mn-Zn alloys developed to create tailorable, nanoporous, bioresorbable surfaces / M. Heiden, D. Johnson, L. Stanciu // *Acta Materialia*. – 2016. – Vol. 103. – P. 115–127.
14. Sasaki K. Interface oral health science 2014: Innovative research on bionics-intelligent interface / ed. by K. Sasaki, S. Osamu, N. Takahashi. – Springer Japan, 2015. – 351 p.
15. Liquid metal dealloying combined with polymer impregnation as novel promising technology for bioHEA-based implant manufacturing / A.V. Okulov, O.S. Iusupova, N.V. Kazantseva // *E3S Web of Conferences*. – 2023. – Vol. 389. – P. 1056–1062.
16. Classification of Bulk Metallic Glasses by Atomic Size Difference, Heat of Mixing and Period of Constituent Elements and Its Application to Characterization of the Main Alloying Element / A. Takeuchi, A. Inoue // *Materials Transactions*. – 2005. – Vol. 46, No. 12. – P. 2817–2829.
17. Park J.B. *Biomaterials: Principles and Applications* / ed. by J.B. Park, J.D. Bronzino. – Boca Raton, FL: CRC Press, 2003. – P. 1–241.
18. Potential-dependent dynamic fracture of nanoporous gold / S. Sun, X. Chen, N. Badwe, K. Sieradzki // *Nature Materials*. – 2015. – Vol. 14, No. 9. – P. 894–898.
19. Leyens C. *Titanium and Titanium Alloys: Fundamentals and Applications* / ed. by C. Leyens, M. Peters. – Wiley-VCH, 2003. – 513 p.
20. Mechanical Properties of Cast Ti-Hf Alloys / H. Sato, M. Kikuchi, M. Komatsu, O. Okuno, T. Okabe // *Journal of Biomedical Materials Research Part B Applied Biomaterials*. – 2005. – Vol. 72B. – P. 362–367.
21. Composites of Nanoporous Gold and Polymer / K. Wang, J. Weissmüller // *Advanced Materials*. – 2013. – Vol. 25, No. 9. – P. 1280–1284.
22. Dynamic response of bone and muscle tissue / J.H. McElhaney // *Journal of Applied Physiology*. – 1966. – Vol. 21, No. 4. – P. 1231–1236.
23. Crowninshield R.D. The response of compact bone in tension at various strain rates / R.D. Crowninshield, M.H. Pope // *Annals of Biomedical Engineering*. – 1974. – Vol. 2, No. 2. – P. 217–225.
24. Phase transformations and mechanical properties of biocompatible Ti-16.1Nb processed by severe plastic deformation / A. Panigrahi, M. Bönisch, T. Waitz, E. Schafner, M. Calin, J. Eckert, W. Skrotzki, M. Zehetbauer // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2015. – Vol. 628. – P. 434–441.
25. Ashby M.F. *Materials Selection in Mechanical Design* (3rd ed.) / ed. by M.F. Ashby. – UK: Elsevier Butterworth-Heinemann, 2005. – 602 p.

Глава 4 ОСОБЕННОСТИ МАГНИТНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ И МАГНИТОКАЛОРИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ В ТВЁРДЫХ РАСТВОРАХ $Mn_{2-x}Zn_xSb$ ($0.6 \leq x \leq 1.0$)

Митюк В.И., Панкратов Н.Ю.* , Янушкевич К.И.

*Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению,
г. Минск, Беларусь*

**Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
Физический факультет, РФ*

Введение

Диаграмма магнитного фазового состояния твердых растворов системы $Mn_{2-x}Zn_xSb$ ($0 \leq x \leq 1,0$) впервые представлена в работе [1]. Эксперимент и расчёты последующих лет после этой публикации показали, что составы такого класса веществ перспективны для магнитного охлаждения. Синтез таких веществ и изучение их магнитных и кристаллических характеристик актуально с точки зрения энергосбережения и экологии процессов разработки технологий, использующих магнетокалорический эффект [2-3]. Магнетокалорический эффект (МКЭ), возникающий при воздействии магнитного поля на вещество, несомненно перспективен для реализации в охлаждающих устройствах [4-6]. Это представляет несомненный интерес для технологов материаловедения и теоретиков при интерпретации процессов протекания магнитных фазовых превращений, поскольку МКЭ достигает наибольших значений в области температур кристаллических и магнитных фазовых переходов [7-14]. Интерес к исследованиям МКЭ подкрепляется потребностью в материалах для создания магнитных холодильных машин. В связи с этим актуальны синтез и исследования новых составов с гигантским МКЭ [15-20]. Для обеспечения эффективного использования магнитного охлаждения необходимо выполнение ряда условий. Кроме сравнительно большого по величине МКЭ, таких как, наличие относительно высоких значений величин удельной намагничённости, соответствующего магнитного полевого и температурного гистерезисов, значительной по величине хладоемкости. При этом следует помнить, что наиболее востребованными с практической точки зрения являются вещества с большим МКЭ при температурах вблизи комнатных. Поэтому поиск и исследование магнетиков с необходимыми магнетокалорическими свойствами в области комнатных температур является актуальной задачей. Результаты изучения особенностей проявления МКЭ, кроме практических приложений, дают также ценную информацию фундаментального значения о природе магнитного состояния магнетиков со сложным набором обменных магнитных взаимодействий и их характеристиках.

Цель исследований – определение магнитных характеристик твердых растворов $Mn_{2-x}Zn_xSb$ ($0.6 \leq x \leq 1.0$), в том числе методом эффекта Мессбауэра, изучение особенностей изменения магнитной энтропии и МКЭ. В главе сборника научных работ особо тщательно проанализированы результаты изучения концентрационного интервала $0.6 \leq x \leq 1.0$ твердых растворов $Mn_{2-x}Zn_xSb$, анализируя взаимосвязь параметров, характеризующих их структурные и магнитные свойства.

Методы эксперимента

В основу технологической методики получения твердых растворов $Mn_{2-x}Zn_xSb$ ($0.6 \leq x \leq 1.0$) со структурой типа Cu_2Sb положена апробированная ранее технология синтеза изоструктурных твердых растворов на основе Mn_2Sb [14], оптимизированная в процессе многочисленных экспериментов. Образцы получены методом прямого сплавления взятых в необходимых рассчитанных количествах и тщательно перемешанных порошков марганца, цинка, сурьмы высокой чистоты. Шихта загружалась в алундовые тигли, которые помещались в кварцевые ампулы. Применение тиглей вызвано необходимостью предотвратить взаимодействие компонентов шихты, главным образом марганца, с кварцем ампулы. Синтез осуществлён в течение четырех суток при ступенчатом повышении температуры до $980^\circ C$ с последующим охлаждением ампулы до комнатной температуры на воздухе.

Температура контролировалась платина-платинородиевой термопарой относительно температуры тающего льда. Погрешность определения температуры составила ± 5 К. Длина рабочей зоны печи составляла около 0.15 м. Исходные компоненты синтеза по чистоте имели следующие характеристики: марганец чистотой 99.98%, цинк, сурьма чистотой 99.99%. Для проведения эксперимента методом эффекта Мессбауэра приготовлены образцы, в которые в процессе синтеза вводились замещающее марганец ионы железа, обогащенное изотопом ^{57}Fe , в количестве 2 ат.%. При анализе спектров ядерного гамма – резонанса использована программа RECOIL [21] Рентгенографическая аттестация состава и кристаллической структуры исследуемых образцов осуществлена на модифицированном дифрактометре ДРОН-3 в $\text{Cu K}\alpha$ -излучения при комнатной температуре. Изучение особенностей петель гистерезиса магнитных характеристик MnZnSb проведено на магнитометре Vibrating Sample Magnetometer (VSM) фирмы Cryogenic Limited. Температурные зависимости удельной намагниченности всех составов изучены в диапазоне температур 80 – 600К пондеромоторным методом в магнитном поле с индукцией $B = 0,86$ Тл.

Изотермические изменения магнитной энтропии вблизи магнитного фазового перехода в MnZnSb определялись с использованием термодинамических соотношений Максвелла из измерений намагниченности в статических полях до 14 Тл.

Измерения полевых зависимостей намагниченности в импульсных магнитных полях до 30 Тл проводились на основе индукционной методики при помощи импульсного магнитометра. Точность измерения магнитного момента составляет 3%. В сильных магнитных полях возможно наблюдение резких изменений удельной намагниченности. В данной работе первоочередное значение отдавалось анализу особенностей полевых зависимостей.

Кроме расчётов определение величины МКЭ осуществлено и прямым методом. Приставка для измерения МКЭ представляла собой двойную нержавеющую трубку, откачиваемую до вакуума $\sim 10^{-4}$ мм.рт.ст., с бифилярно намотанной печкой. Образец приклеивался на тонкую пластиковую сетку, которая крепилась на пластмассовые кольца. Внутри образца помещался спай термопары медь-константан, который дополнительно закреплялся сплавом Вуда. Выходной сигнал с термопары измерялся устройством Keithley 2182. Чувствительность метода определялась тем, что можно было измерять относительные изменения температуры с точностью до 0,001 К. Вставка с образцом помещалась в поле электромагнита. Вакуум, тонкая термопара и пластиковая изолирующая подставка для образца позволили минимизировать отвод тепла и поддерживать необходимое условие адиабатичности за время эксперимента. Измерения величины МКЭ проводились в следующей последовательности: при конкретной стабилизированной температуре с помощью быстродействующей электронной выпрямительной схемы пропускался ток через магнит и устанавливалось необходимое значение магнитного потока ΔH , время существования которого составляло порядка 3 с. Затем измерялась величина ΔT -эффекта и поле плавно выводилось к нулевому значению. В итоге, магнитокалорические характеристики исследуемого сплава определены с использованием двух подходов: 1) косвенным методом – путем расчетов на основе термодинамических соотношений из зависимостей намагничивания; 2) на основе прямых измерений величины МКЭ путём регистрации адиабатического изменения температуры образца при изменении магнитного поля. В первом случае, поскольку в основе МКЭ лежит изотермическое изменение энтропии магнитной подсистемы ΔS_m , из зафиксированных последовательно через небольшой конкретный интервал температур вблизи температуры Кюри магнитного фазового превращения T_C экспериментальных изотерм намагничивания, используя соотношения термодинамики, и выполнен расчёт величин изменения энтропии магнитной подсистемы.

Мессбауэровские измерения осуществлены в геометрии пропускания гамма-квантов через образец в режиме постоянных ускорений при температурах $\sim 77\text{K}$ и 293K . Использован источник γ -излучения $^{57\text{m}}\text{Co}$ (Rh). Изомерные сдвиги рассчитаны относительно $\alpha\text{-Fe}$. В процессе синтеза в исследуемые образцы в качестве зонда

индикатора вводилось замещающее марганец железо, обогащенное изотопом ^{57}Fe , в количестве 2 ат %.

Результаты эксперимента.

Структурные характеристики цинксодержащих сплавов $\text{Mn}_{2-x}\text{Zn}_x\text{Sb}$ ($0.6 \leq x \leq 1.0$)

Рентгенографическая аттестация при комнатной температуре для концентрационного участка ($0.6 \leq x \leq 1.0$) системы $\text{Mn}_{2-x}\text{Zn}_x\text{Sb}$ синтезированных образцов указала на их кристаллическую однофазность. Все наблюдаемые дифракционные рефлексы соответствуют тетрагональной кристаллической структуре типа Cu_2Sb . На рисунке 1 представлены рентгенограммы твердых растворов с изменением концентрации элемента замещения Zn от $x = 0.6$ до $x = 1.0$ с шагом $\Delta x = 0.2$.

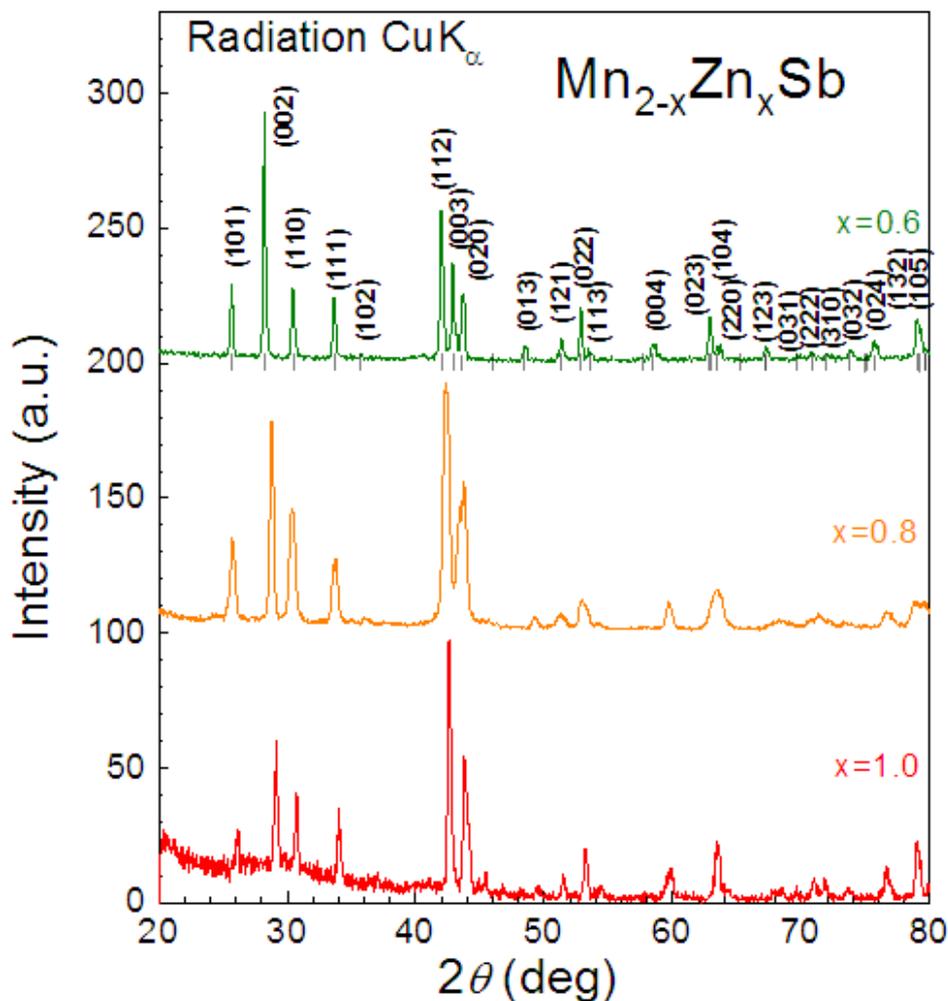


Рисунок 1 – Рентгенограммы твердых растворов $\text{Mn}_{2-x}\text{Zn}_x\text{Sb}$ ($0.6 \leq x \leq 1.0$).

Параметры элементарной кристаллической ячейки образцов твердых растворов $\text{Mn}_{2-x}\text{Zn}_x\text{Sb}$, закаленных после синтеза в вакуумированных кварцевых ампулах приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Величины a и c параметров элементарных кристаллических ячеек твердых растворов $\text{Mn}_{2-x}\text{Zn}_x\text{Sb}$, соотношения осей c/a , и их объем V

x	a , нм	c , нм	c/a	V , нм ³
1.0	0.417 ₅	0.623 ₄	1.49	0.108 ₆
0.8	0.415 ₆	0.630 ₃	1.51	0.108 ₈
0.6	0.414	0.634 ₈	1.53	0.108 ₈

При анализе данных таблицы 1 можно сделать вывод, что уменьшение концентрации цинка в растворах $Mn_{2-x}Zn_xSb$ ($0.6 \leq x \leq 1.0$) приводит к уменьшению величины параметра a и увеличению параметра c . Отношение осей c/a при этом увеличивается от $c/a=1.49$ до $c/a=1.53$ по мере уменьшения содержания цинка. С уменьшением концентрации цинка кристаллическая решетка деформируется, сжимаясь по кристаллографической оси a и расширяясь по оси c , что, в последствии, может быть главной причиной изменения обменных магнитных взаимодействий между катионами в элементарной ячейке.

Магнитные свойства цинк содержащих сплавов $Mn_{2-x}Zn_xSb$ ($0.6 \leq x \leq 1.0$)

При замещении марганца цинком в соединении Mn_2Sb изоструктурные твердые растворы образуются до эквиатомного состава $MnZnSb$. Исходное соединение и твердые растворы в указанном концентрационном интервале кристаллизуются в тетрагональной сингонии кристаллической структуры типа Cu_2Sb (пространственная группа $P4/nmm$, $C 38$), в которой атомы металла – катионы I и II находятся в двух структурно-неэквивалентных позициях, различающихся анионным окружением. Атомы металла, являясь магнитоактивными, образуют две взаимосвязанные магнитные подрешетки. Двухподрешеточный ферримагнетик Mn_2Sb со структурой типа Cu_2Sb в структурно-неэквивалентных позициях содержит магнитоактивные атомы марганца $Mn I$ и $Mn II$ с различными по величине и противоположно направленными магнитными моментами. По данным эксперимента методом дифракции нейтронов [22] замещение марганца цинком в матрице Mn_2Sb происходит с преимущественным заполнением подрешетки $Mn II$, что является определяющим в формировании особых магнитных состояний сплавов системы $Mn_{2-x}Zn_xSb$ за счет диамагнитного разбавления подрешетки II. Результаты эксперимента указывают на нетривиальное изменение температурных зависимостей удельной намагниченности твердых растворов с концентрацией $x > 0.5$. При значительном уменьшении величины удельной намагниченности в интервале температур 250-550 К наблюдается плато остаточной намагниченности $\sigma \approx 5-7 \text{ Гс см}^3 \text{ г}^{-1}$ вплоть до $\sim 550 \text{ К}$ (рис.2).

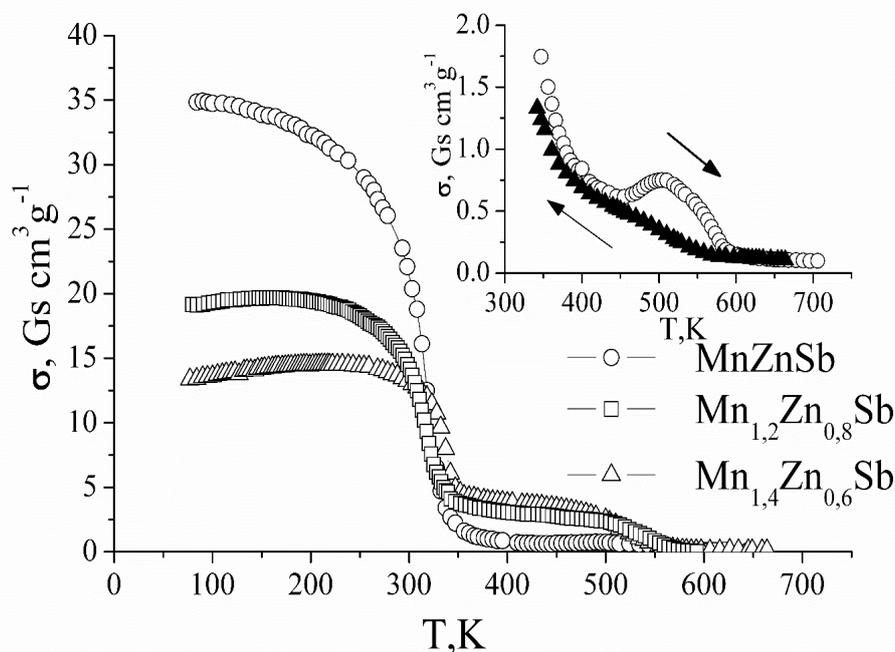


Рисунок 2 – Температурная зависимость удельной намагниченности твердых растворов $Mn_{2-x}Zn_xSb$ в магнитном поле 0,86 Тл.

Из результатов эксперимента методом дифракции нейтронов следует, что цинк замещает марганец в решетке Mn_2Sb в структурном положении II, а магнитный момент $Mn II$ по величине приблизительно в два раза больше магнитного момента $Mn I$. Так как атомные магнитные моменты в подрешетках $Mn I$ и $Mn II$ ориентированы антипараллельно друг к другу, то вблизи концентрационной области с $x \approx 0.5$

эффективные магнитные моменты подрешеток должны быть взаимно скомпенсированы, результирующий магнитный момент должен отсутствовать. Однако вследствие деформации элементарной ячейки, проявления локальных неоднородностей в распределении атомов по подрешеткам и структурных вакансий такой идеальный вариант не наблюдается – небольшой результирующий магнитный момент сохраняется. При формировании результирующей намагниченности твердых растворов с $x > 0.5$ ведущей становится подрешетка Mn I, вклад которой непрерывно возрастает до наибольшего значения в MnZnSb. Анализ результатов эксперимента дает основание сделать вывод, что в исследуемых составах реализуется двухфазное магнитное состояние, соответствующее двум кристаллически однородным областям с различным характером магнитного упорядочения: 1) с ферромагнитной структурой Mn I (Mn II замещен Zn); 2) с ферримагнитной структурой типа Mn_2Sb , определяемой ионами Mn I и не замещенными цинком ионами Mn II. При диамагнитном разбавлении катионами цинка магнитной структуры обменные магнитные взаимодействия в первом случае существенно ослаблены за счет увеличения расстояний между магнитоактивными атомами и меньших значений их магнитных моментов. Поэтому разрушение магнитного упорядочения в этой фазе происходит при сравнительно низких температурах (320-340 K). Магнитное разупорядочение второй фазы с более сильными обменными магнитными взаимодействиями, характерными для ферримагнитной структуры Mn_2Sb , происходит вблизи 550 K (для соединения Mn_2Sb $T_K=550$ K). Такая интерпретация эксперимента коррелирует с представлениями профессора К.П. Белова о "слабой" и "сильной" подрешетках в ферримагнетиках [23]. Однако в нашем случае речь идет не о последовательном разрушении "слабой" и "сильной" подрешеток в рамках единой магнитной структуры, а о сосуществовании отдельных макроскопических областей, отличающихся характером магнитного упорядочения и внутренней энергией обменного взаимодействия, между которыми существуют обменные связи, определяющие эффективные (результирующие) магнитные характеристики сплавов при $T < 300$ K.

Из рассмотренных представлений о магнитном фазовом расслоении в сплавах системы $Mn_{2-x}Zn_xSb$ ($0,6 \leq x \leq 1,0$) следует, что увеличение концентрации цинка в сплавах должно приводить к количественному уменьшению ферримагнитной фазы, что и наблюдается в эксперименте. В частности в эквиатомном сплаве MnZnSb, где нет необходимых условий для формирования макрообластей ферримагнитной фазы (практически все атомы MnII замещены цинком не имеющего магнитного упорядочения) образуются ферримагнитные кластеры Mn I - Mn II ограниченных размеров в основной ферромагнитной матрице Mn I. Изменение величины удельной намагниченности MnZnSb в интервале 320-550 K подтверждает этот вывод (рис. 2, вставка).

Наблюдаемая зависимость магнитных характеристик от времени измерения выше температуры разупорядочения матрицы Mn I в циклах "нагрев-охлаждение" свидетельствует о медленно протекающих процессах установления равновесия, что характерно для кластерных магнитных систем.

Полевые зависимости удельной намагниченности сплава $Mn_{1,2}Zn_{0,8}Sb$ при различных температурах приведены на рис. 3. Зависимость $\sigma=f(H)$ при $T=78$ K характерна для ферромагнетика, основу которого в нашем случае представляет ферромагнитная матрица атомов Mn I (фаза 1). Выход на магнитное насыщение сплава происходит при напряженности достаточно больших магнитных полей с индукцией $B \geq 5$ Тл, что свидетельствует о сильной одноосной магнитокристаллической анизотропии в нем по аналогии с эквиатомным составом MnZnSb [24].

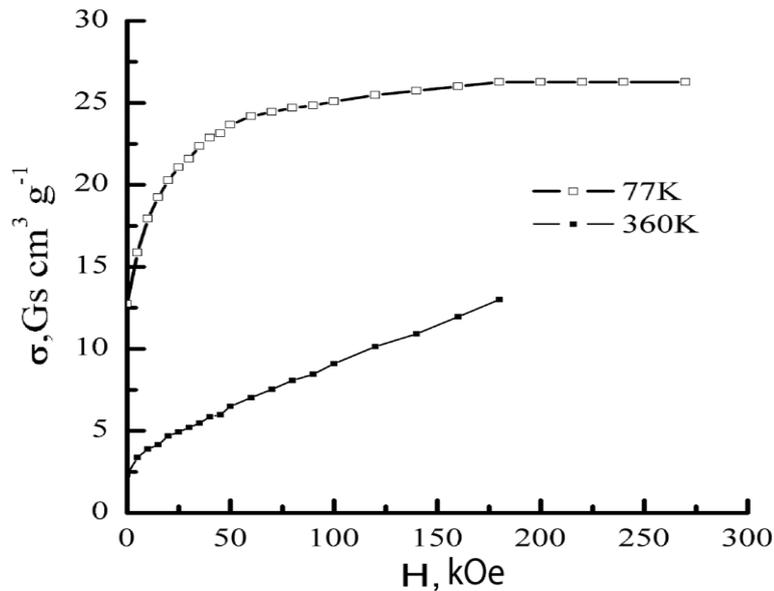


Рисунок 3 – Полевые зависимости удельной намагниченности сплава $Mn_{1.2}Zn_{0.8}Sb$.

При $T=360$ К ферромагнитная матрица разупорядочена. Остаточная намагниченность определяется высокотемпературной кластерной фазой 2, образуемой магнитоактивными атомами Mn I и Mn II с антипараллельно направленными магнитными моментами. Намагниченность этой фазы линейно увеличивается с увеличением напряжённости магнитного поля, магнитное насыщение не достигается вплоть до $H=180$ кЭ. Такая полевая зависимость характерна для систем магнитных моментов с неупорядоченной периодической структурой, таких как кластерные фазы, спиновые стекла и другие [25].

Для получения дополнительных сведений о магнитном состоянии исследуемых объектов в работе предприняты исследования с помощью использования эффекта Мессбауэра [26]. Магнитные свойства ферромагнетика Mn_2Sb и твердых растворов на его основе часто интерпретируются в рамках магнитной структуры “блоки – подрешетки” [27]. Каждый “блок – подрешетка” состоит из трех плоскостей Mn II – Mn I – Mn II, содержащих ферромагнитно упорядоченные атомы марганца в различных структурных положениях. Такое объединение трех слоев атомов в один блок оправдано, потому что обменные взаимодействия внутри блока в несколько раз превосходят по величине обменные взаимодействия между блоками при значительных различиях внутриблочных и межблочных расстояний. Так как ЯГР-взаимодействие зондовых атомов ^{57}Fe ограничено ближайшими соседями, указанное модельное представление магнитной структуры Mn_2Sb оказывается полезным при рассмотрении и интерпретации мессбауэровских данных при анализе величин эффективных магнитных полей сверхтонких обменных взаимодействий в магнитных подрешетках.

Мессбауэровские спектры $Mn_{1.38}Fe_{0.02}Zn_{0.6}Sb$ приведены на рис.4-5, расчетные параметры спектров даны в таблице 2.

Таблица 2 – Параметры спектров $Mn_{1.38}Fe_{0.02}Zn_{0.6}Sb$ при $T= 77$ К и $T=291$ К.

Подспектр №	1		2			3		
	(дублет)		(секстет)			(секстет)		
температура								
T, К	ИС, мм/с	КР, мм/с	ИС, мм/с	ϵ , мм/с	$H_{eff.}$, Т	ИС, мм/с	ϵ , мм/с	$H_{eff.}$, Т
77 К	-0,11	0,38	0,61	-0,16	19,2	0,63	-0,14	21,6
293 К	-0,19	0,34	0,46	-0,15	16,6	0,44	-0,14	17,9

Обозначения:
 ИС – изомерный сдвиг подспектра относительно металлического железа при комнатной температуре,
 ϵ – квадрупольный сдвиг линий секстета,
 КР – квадрупольное расщепление линий дублета,
 H_{eff} – значение сверхтонкого магнитного поля на ядре.

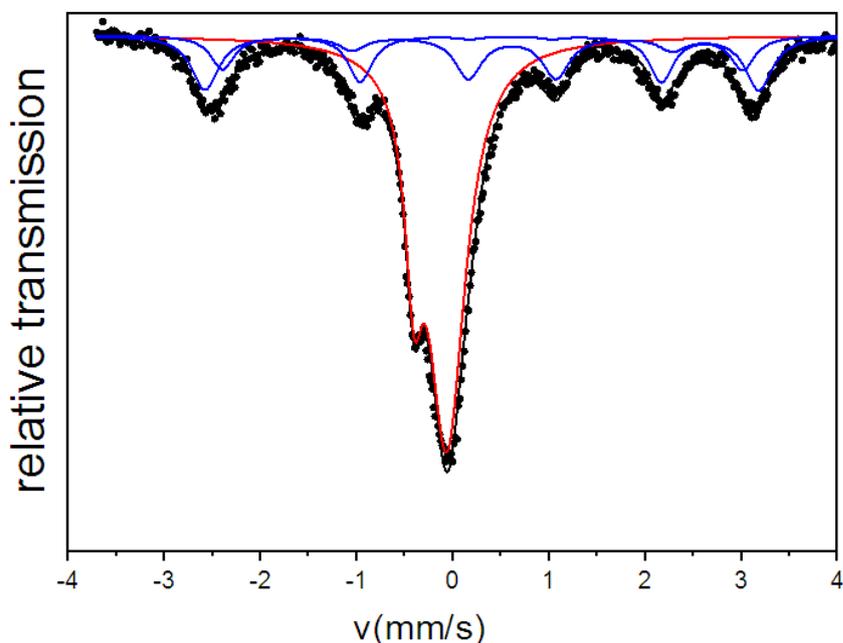


Рисунок 4 – Мессбауэровский спектр состава $\text{Mn}_{1.38}\text{Fe}_{0.02}\text{Zn}_{0.6}\text{Sb}$ и его разложение на секстеты и дублет при $T=293$ К.

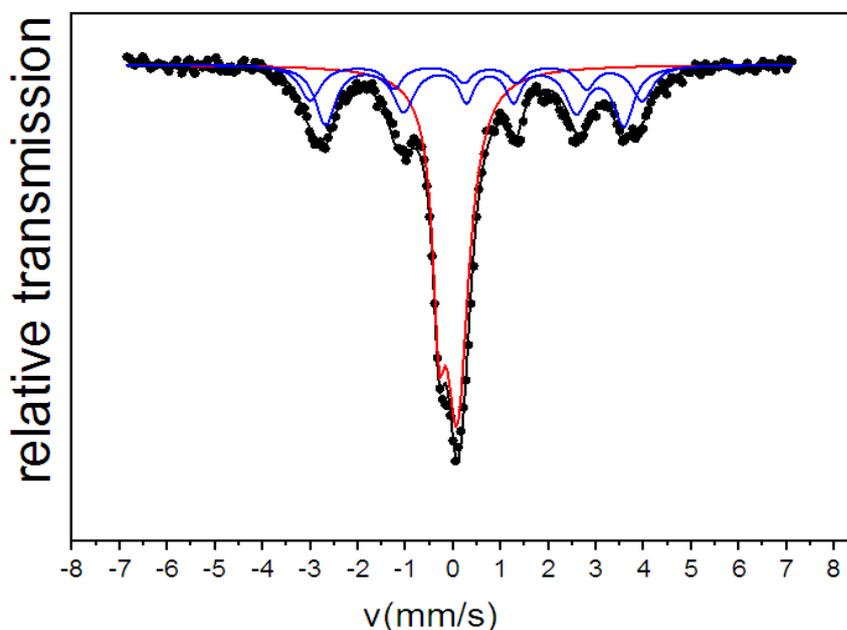


Рисунок 5 – Мессбауэровский спектр образца $\text{Mn}_{1.38}\text{Fe}_{0.02}\text{Zn}_{0.6}\text{Sb}$ и его разложение на секстеты и дублет в результате эксперимента при $T=77$ К.

Гамма-резонансные спектры $\text{Mn}_{1.38}\text{Fe}_{0.02}\text{Zn}_{0.6}\text{Sb}$ на ^{57}Fe при $T_{\text{к}}=293$ К и $T_{\text{Н}}=77$ К состоят из магнитного и парамагнитного подспектров. Величины изомерных сдвигов (ИС), величины квадрупольных расщеплений (КР) и сверхтонких магнитных полей (H_{eff}) спектров при указанных температурах различаются незначительно, что коррелирует с результатами измерений удельной намагниченности. Однако линии секстетов в спектре значительно уширены относительно ширины линии стандартного поглотителя

($\Gamma_{ст.} \sim 0.30$ мм/с). Это в первую очередь свидетельствует о наличии неразрешенных сверхтонких магнитных взаимодействий. Причем линии секстета при 77 К уширены больше линий секстета при $T=293$ К: ширины крайних линий при $T=77$ К составляют $\Gamma=0.96$ мм/с, а при $T=293$ К - $\Gamma=0.62$ мм/с.

Дополнительными причинами уширения линий могут быть также неоднородность локального окружения резонансных атомов в образце, увеличение градиента электрического поля при снижении температуры, несовпадение направлений градиента электрического поля и магнитного поля на ядре [28] и т.п. Учитывая различие в ширинах линий, мессбауэровский спектр при 77 К может быть представлен двумя близкими по величинам полей секстетами и одним дублетом, а спектр при 293 К – также двумя близкими по величинам полей секстетами и дублетом.

По положению крайних линий в секстетах можно оценить величины магнитных моментов железа в сплаве $Mn_{1.38}Fe_{0.02}Zn_{0.6}Sb$, используя аналитическое выражение, аналогичное примененному в [29] для тройных сплавов системы $(Fe_{1-x}Co_x)Si$, и экспериментальную величину поля на ядре.

Связь эффективного магнитного поля на ядрах атомов Fe с величинами узельных моментов задается в виде [30]:

$$H_{eff}^{(AB)C} = a\mu_{Fe}^{(AB)C} + Z_b[y_{Fe}^{C(AB)}\mu_{Fe}^{C(AB)} + y_{Co}^{C(AB)}\mu_{Co}] \quad (1)$$

Это соотношение применительно к позициям металла Me I и Me II в данной структуре переписывается следующим образом. Для атома железа в позиции Me I с учетом его локального окружения:

$$H_{eff.} = a\mu_{FeI} - Z_{II}by_{II}\mu_{MnII} + Z_Iby_I\mu_{MnI} \quad (2)$$

где a и b – парциальные коэффициенты, учитывающие вклад в $H_{eff.}$ от резонансного атома и атомов окружения, соответственно; Z_I , Z_{II} – число ближайших соседей подрешеток I и II; y_I , y_{II} – относительные концентрации атомов металла в подрешетках I и II; μ_{MnI} , μ_{MnII} – атомные магнитные моменты марганца в соответствующих подрешетках. Коэффициенты a и b по данным [30] составляют 8 и $1 T/\mu_B$, атомные магнитные моменты марганца при 77К равны 2.0 и 3.8 μ_B [22], $Z_I=Z_{II}=4$; $y_I=1$; а $y_{II}=0.4$, поскольку атомы Zn, расположенные во второй подрешетке, не имеют магнитного момента. Знак «-» учитывает, что магнитные моменты атомов MnI и MnII противоположно направлены. Экспериментальная величина первого сверхтонкого магнитного поля составляет $H_{eff.1}=19.2$ Т при 77К. Тогда расчетная величина атомного магнитного момента железа равна 2.0 μ_B .

Если атомы железа занимают позиции Me II, аналитическое выражение величины эффективного магнитного поля H_{eff} на ядре Fe примет вид:

$$H_{eff.} = a\mu_{FeII} - Z_Iby_I\mu_{MnI} \quad (3)$$

Используя приведенные выше значения параметров для соотношения (2), получим, что для экспериментальной величины сверхтонкого поля $H_{eff.1}=19.2$ Т величина магнитного момента железа FeII составляет 3.4 μ_B , что маловероятно для железа в твердых растворах.

Появление при температуре жидкого азота в спектре образца второго магнитного секстета, отличающегося по величине эффективного магнитного поля ($H_{eff.2} \sim 21.6$ Т), мы относим к тем атомам Fe I, которые имеют в локальном окружении только катионы MnI, то есть в сплаве образуются локальные области, где имеет место ферромагнитное взаимодействие ионов металла первой подрешетки.

В этом случае:

$$H_{eff.} = a\mu_{FeI} - Z_I b y_I \mu_{MnI} \quad (4)$$

где $y_I=0.5$. Расчет атомного магнитного момента железа в таких областях дает значение его величины 2,17 μ_B магнетонов Бора.

Ранее [31] методом мессбауэровской спектроскопии для твердых растворов $Mn_{2-x}Fe_xSb$ и $Mn_{2-x}Cr_x(Fe)Sb$ показано, что изомерный сдвиг не зависит от концентраций и составляет 0.6 мм/с при 80 К и 0.5 мм/с при 300 К, что полностью соответствует и результатам данной работы. В [32] сделаны выводы о принадлежности магнитно расщепленного подспектра железа в позициях Me I. В нашем случае есть основания считать, что первый секстет в спектре сплава дают ионы железа, встроенные в ферримагнитные цепочки Mn II-Mn I-Mn II, а уширение линий секстета при $T=293$ К, и появление второго секстета при $T=77$ К происходит за счет катионов, участвующих в ферромагнитных взаимодействиях в первой подрешетке Mn I-Mn I. То есть магнитный подспектр, состоящий из двух секстетов, относится к магнитоактивным элементам в структурных позициях MeI - (FeI, MnI), так и к магнитоактивным катионам, находящимся в локальных областях Me II-Me I-Me II, где реализуется взаимодействие по ферримагнитному типу. Железо в позициях Me II, в локальном окружении которых располагается цинк, не участвуют в магнитном взаимодействии и приводят к образованию в ЯГР-спектре квадрупольного дублета.

Таким образом, анализ спектров эксперимента методом эффекта Мёссбауэра позволяет сделать следующие выводы: 1) об отсутствии магнитных взаимодействий в подрешетке Me II заполненных цинком, что приводит к проявлению квадрупольного дублета в ЯГР спектре сплава; 2) о проявлении магнитных обменных взаимодействий между катионами двух различных подрешеток в цепочках Mn II-Mn I-Mn II, представленным первым секстетом сверхтонкого магнитного расщепления; 3) о наличии ферромагнитного взаимодействия катионов металла в первой подрешетке между собой (Mn I-Mn I), при понижении температуры имеет место усиление ферромагнитного взаимодействия в подрешетке Mn I.

Магнитокалорический эффект в интерметаллическом сплаве MnZnSb

Интерметаллический сплав MnZnSb обладает тетрагональной сингонией с кристаллической структурой типа Cu_2Sb (пространственная группа $P4/nmm$). Пик теплоемкости для MnZnSb наблюдается при температуре 305 К и составляет $C_p \approx 20$ Кал/моль·К. Температура перехода из ферромагнитного в неупорядоченное состояние, определенная по результатам измерения намагниченности в магнитном поле напряженностью 16 кЭ составляет 302 К. Более поздние результаты дают температуру перехода «магнитный порядок-магнитный беспорядок» $T_c=320$ К. В работе температура Кюри была определена с помощью метода термодинамических коэффициентов Белова-Аррота и оказалась равной $T_c=310$ К. В MnZnSb это магнитное фазовое превращение сопровождается достаточно резким изменением удельной намагниченности в магнитном поле 8,6 кЭ в области температур магнитного фазового перехода из ферромагнитного состояния в парамагнитное при $T_c \approx 320$ К. Известно, что MnZnSb - это ферромагнетик с намагниченностью насыщения 1.2-1.5 μ_B на атом марганца, и высокой одноосной магнитокристаллической анизотропией (МКА) $K_1 = 6.7 \cdot 10^6$ эрг/см³ при температуре 4.2 К. Сильная МКА сохраняется вплоть до температуры ~ 290 К, выше которой влияние МКА на процессы намагничивания незначительно. Таким образом, в соединении MnZnSb можно ожидать гигантского значительного магнитного вклада в энтропию в области температур вблизи комнатной.

На рис. 6 показана полученная из изотерм намагничивания зависимость $-\Delta S_m(T)$ для MnZnSb при изменении магнитного поля до 140 кЭ. Зависимости намагничивания измерялись при последовательном увеличении температуры с шагом 4-5 К и увеличении магнитного поля с шагом 1 кЭ.

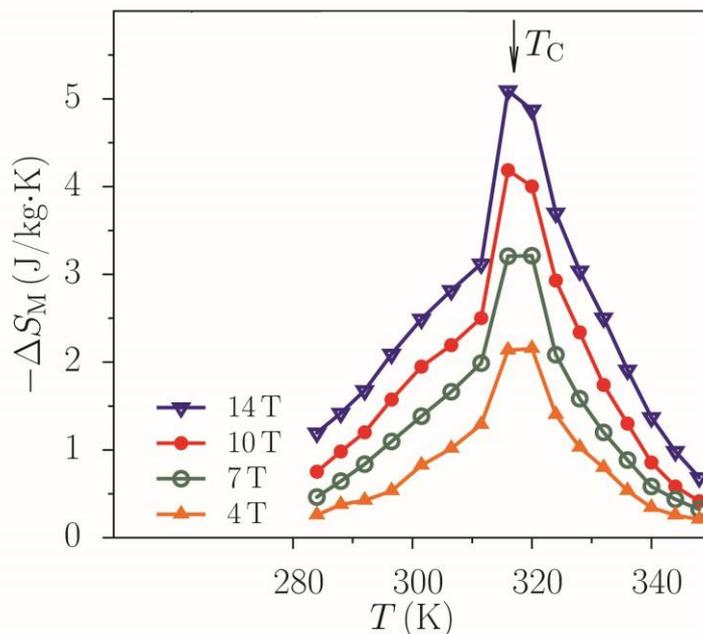


Рисунок 6 – Температурная зависимость изменения магнитной энтропии для MnZnSb.

Установлено, что максимальное изменение магнитной энтропии составляет ~ 5 Дж/кг·К при изменении магнитного поля от 0 до 140 кЭ при положительном магнитокалорическом эффекте, т.е. выделении тепла с увеличением магнитного поля и соответствующем уменьшении энтропии. Вычисленные значения МКЭ в виде зависимости $-\Delta T(T)$ для магнитного поля 100 и 140 кЭ представлены на рис. 7. Для расчета использовалось значение теплоемкости $C_p \approx 20$ Кал/моль·К для MnZnSb. Из представленных зависимостей следует, что максимальная величина ΔT в магнитном поле 140 кЭ составляет $\Delta T \approx 4.5$ К. Известно, что определение изменений магнитной составляющей энтропии ΔS_m и соответственно величины МКЭ на основе соотношения Максвелла обычно правомочно в сильных магнитных полях, когда необратимые потери энергии в процессе намагничивания-размагничивания образца незначительны. Адекватно оценить эффективность магнитокалорического материала в более слабых магнитных полях позволяют непосредственные измерения МКЭ прямым методом.

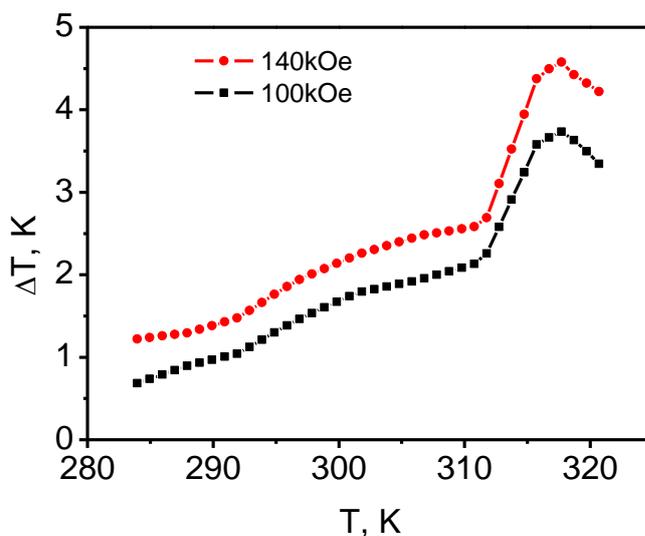


Рисунок 7 – Температурные зависимости изменения МКЭ в магнитных полях 100 кЭ и 140 кЭ.

На рис. 8 представлены температурные зависимости магнитокалорического эффекта для сплава MnZnSb в магнитном поле напряженностью 12.5 кЭ, полученные прямым методом. Измерения выполнены при последовательном нагреве от температуры жидкого азота до 350 К и при последующем охлаждении.

Видим, что гистерезис по температуре в циклах нагрев-охлаждение практически отсутствует, что свидетельствует об обратимости МКЭ. Величина магнитокалорического эффекта в магнитном поле напряженностью 12.5 кЭ достигает $\Delta T \approx 0.45$ К.

Рисунок 8 демонстрирует, что для соединения MnZnSb температура магнитного фазового превращения равна $T_C = 317$ К. Вычисленная из измерений намагниченности максимальная величина МКЭ в магнитных полях 140, 100, 70 и 40 кЭ составляет $\Delta T \approx 4.5$ К, 3.7 К, 3 К и 2 К, соответственно, т.е. в первом приближении с учетом данных прямых измерений МКЭ ($\Delta T = 0.4$ К) величина ΔT пропорциональна напряженности поля H в соответствии с соотношением Максвелла. Что также подтверждается полевыми зависимостями МКЭ, измеренного прямым методом в полях до 12.5 кЭ в области температур вблизи магнитного фазового перехода.

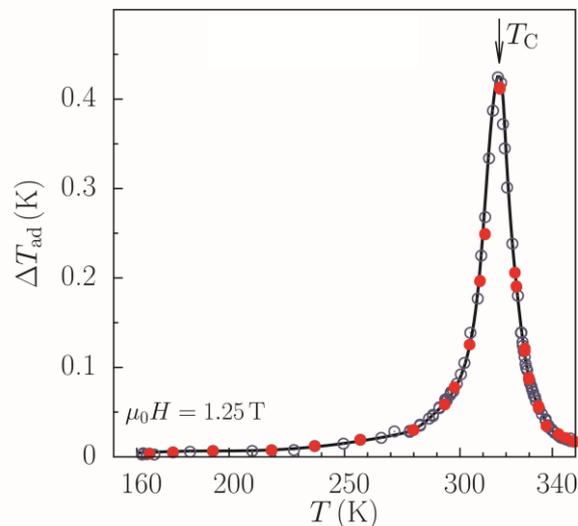


Рисунок 8 – Температурная зависимость магнитокалорического эффекта сплава MnZnSb магнитном поле 12,5 кЭ, полученная прямым методом.

Как видно из рисунка 9, линейный характер полевых зависимостей хорошо выполняется для температур 299 - 318 К.

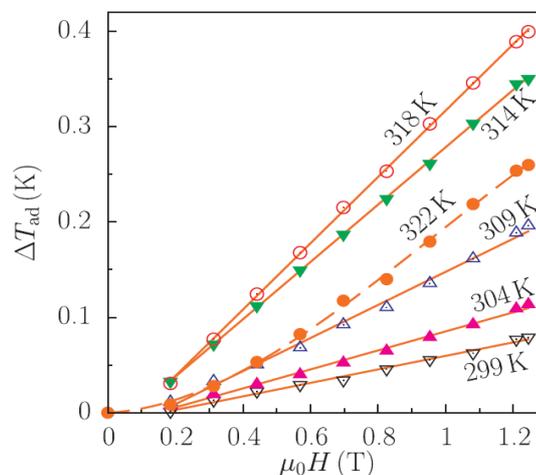


Рисунок 9 – Полевая зависимость магнитокалорического эффекта сплава MnZnSb в поле 12,5 кЭ.

При температуре $T=322$ К, которая выше температуры Кюри, зависимость $\Delta T(K)=f(\mu_0 H(T))$ отклоняется от линейного изменения (см. рис. 9). Обобщая результаты эксперимента и расчётов, следует отметить, что магнитокалорические характеристики состава $MnZnSb$ четко выражены по величине соответствующих величин сопоставимы с таковыми для ряда других веществ, которые рассматриваются как потенциально перспективные для дальнейшей разработки и практического применения в холодильных устройствах.

Величина МКЭ в $MnZnSb$ в магнитном поле 12.5 кЭ сравнительно невелика. Это несколько сдерживает его практического использования в конкретных холодильных устройствах. Требуется дальнейшие исследования с целью повышения МКЭ путём увеличения намагниченности при вариациях допирования состава иными элементами, а также, возможно, изменением агрегатного состояния. Выявленные положительные особенности как отсутствие температурного и полевого гистерезиса, существенные значения изменения МКЭ с магнитным полем $\Delta T/\Delta H$ и хладоёмкости, проявление гигантского МКЭ в области комнатной температуры, относительная дешевизна материала делают интерметаллический сплав $MnZnSb$ достаточно привлекательным для разработок в практических целях.

Из результатов эксперимента по магнитокалорике уточнена температура магнитного фазового превращения «магнитный порядок-магнитный беспорядок». В сплаве $MnZnSb$ она равна $T_c = 317$ К.

Заключение

Анализ экспериментальных данных дает основание полагать, что для образцов $Mn_{2-x}Zn_xSb$ ($0.6 \leq x \leq 1.0$) реализуется неоднородное магнитное состояние, содержащее две однородные области по кристаллическому упорядочению с различным характером магнитного упорядочения: 1) с ферромагнитной структурой MnI ($MnII$ замещен Zn); 2) с ферримагнитной структурой типа Mn_2Sb , определяемой атомами MnI и не замещенными цинком атомами $MnII$.

Результаты Мессбауэровского эксперимента позволяют сделать следующие выводы: 1) об отсутствии магнитных взаимодействий в областях подрешетки $MeII$ заполненной атомами цинка, что определяет квадрупольный подспектр в спектре сплава; 2) о наличии магнитного взаимодействия между атомами двух различных подрешеток в цепочках $MnII-MnI-MnII$, представленным первым магнитным секстетом; 3) о наличии ферромагнитного взаимодействия атомов металла в первой подрешетке между собой ($MnI-MnI$), причем при понижении температуры происходит усиление ферромагнитного взаимодействия в подрешетке атомов MnI , что проявляется в уширении линий секстета при $T=293$ К и расщеплением его на два секстета при 77 К.

Определены основные магнитокалорические характеристики интерметаллического сплава $MnZnSb$ — изотермическое изменение магнитной энтропии ΔS_m при магнитном фазовом переходе, величина магнитокалорического эффекта ΔT , хладоёмкость q . При количественной оценке магнитокалорических свойств материала использованы как расчетные методы на основе термодинамических соотношений, так и прямые экспериментальные измерения. Установлено, что исследованный сплав представляет интерес с точки зрения практических приложений (магнитное охлаждение), однако требует дальнейших исследований с целью улучшения его эксплуатационных характеристик. Из данных магнитокалорических измерений прямым методом уточнена температура магнитного разупорядочения ($T_c = 317$ К) в сплаве $MnZnSb$.

СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дымонт, В.П. Фазовая диаграмма магнитного состояния системы твердых растворов $Mn_{2-x}Zn_xSb$ ($0 \leq x \leq 1.0$) / В.П. Дымонт, Г.И. Маковецкий, В.М. Рыжковский // ФТТ. – 1994. – Т. 36, № 10. – С. 2916—2925.

2. Caron L. Magnetocaloric effect in transition metal-based compounds. Handb. Magn. Mater. Brück E. eds. (2020) v. 29, pp. 111 - 166. DOI:10.1016/bs.hmm.2020.09.003

3. Roy S.B. Chapter Two - Magnetocaloric Effect in Intermetallic Compounds and Alloys. In *Handb. Magn. Mater.* Ed. by K.H.J. Buschow (2014) v. 22, pp. 203 - 316, DOI: 10.1016/B978-0-444-63291-3.00002-7
4. Kitanovski A., Applications on Magnetocaloric Materials. *Encyclopedia of Smart Materials*, Editor(s): Abdul-Ghani Olabi, Elsevier, 2022, v.5, P.418-432. doi:10.1016/B978-0-12-803581-8.11710-2.
5. Franco V. Magnetocaloric effect: From materials research to refrigeration devices / V. Franco, J.S. Blazquez, J.J. Ipus, J.Y. Law, L.M. Moreno-Ramirez, A. Conde // *Progress in Materials Science*, 2018, vol. 93, pp. 112–232. Doi:10.1016/j.pmatsci.2017.10.005
6. Khovaylo, V.V. Magnetic Refrigeration: From Theory to Applications. *Encyclopedia of Smart Materials* / V.V. Khovaylo, S.V. Taskaev // Elsevier, Editor(s): Abdul-Ghani Olabi, 2022, P.407-417. doi:10.1016/B978-0-12-815732-9.00132-7.
7. Pankratov, N.Y. Direct measurement of the magnetocaloric effect in MnZnSb intermetallic compound / N.Y. Pankratov, V.I. Mitsiuk, V.M. Ryzhkovskii, et.al. // *J. Magn. Mater.*, 2019, vol. 470. pp. 46-49. Doi: 10.1016/j.jmmm.2018.06.035
8. Val'kov V.I. Features of the formation of magnetocaloric phenomena in the systems Mn_{1-t}Ti_tAs and Mn_{1-x}Cr_xNiGe / V.I. Val'kov, I.F. Gribanov, B.M. Todris, et.al. // *Physics of the Solid State*, 2018, vol. 60, no. 6, pp. 1113–1121. Doi: 10.1134/S1063783418060343
9. Ciesielski, K. Structural defects in compounds ZnXSb (X=Cr, Mn, Fe): Origin of disorder and its relationship with electronic properties / K. Ciesielski, L.C. Gomes, G.A. Rome, E.A. Bensen, J.M. Adamczyk, D. Kaczorowski, E. Ertekin, E.S. Toberer, // *Physic. Rev. Mat.* (2022) 6 (6), 063602, DOI:10.1103/PhysRevMaterials.6.063602
10. Nabi, M.R.U. Giant topological Hall effect in centrosymmetric tetragonal Mn_{2-x}Zn_xSb / M.R.U. Nabi, A. Wegner, F. Wang, Y. Zhu, Y. Guan, A. Fereidouni, K. Pandey, R. Basnet, G. Acharya, H.O.H. Churchill, Z. Mao, J. Hu // *Phys. Rev. B* (2021) 104 (17), 174419, DOI: 10.1103/PhysRevB.104.174419
11. Murgatroyd, P.A.E. Magnetic Transition Temperature and Magneto-Elastic Coupling in MnZnSb Compounds / P.A.E. Murgatroyd, K. Routledge, S. Durdy, M.W. Gaultois, T.W. Surta, M.S. Dyer, J.B. Claridge, S.N. Savvin, D. Pelloquin, S. Hébert // *Adv. Funct. Mater.* (2021) 31 (17), 2100108, DOI: 10.1002/adfm.202100108
12. Greve, M.M. Electric-Potential-Induced Complete Control of Magnetization in MnZnSb Metallic Ferromagnets / M.M. Greve, B. Das, I. Issac, R. Witte, D. Wang, R. Kruk, H. Hahn, S. Dasgupta // *Adv. Electron. Mater.* (2021) 7 (1), 2000790, DOI: 10.1002/aelm.202000790
13. Dinkar, D.K. Magnetocaloric properties and critical exponents in anti-PbFCI type ZnMnSb room temperature ferromagnet prepared via different routes / D.K. Dinkar, M. Palit, R. Gopalan, B. Das // *J Magn Magn Mater.* (2019) 489, 165437, DOI: 10.1016/j.jmmm.2019.165437
14. Budzyński, M. Preparation and characterization of (MnZn)_{1-x}FexSb solid solutions with the Cu₂Sb structure / M. Budzyński, V.I. Mitsiuk, Z. Surowiec, T.M. Tkachenka // *Inorg. Mater.* (2013) 49 (12), pp. 1170-1174. DOI:10.1134/S0020168513120030
15. Mitsiuk, V.I. Phase transitions and magnetocaloric effect in MnAs, MnAs_{0.99}P_{0.01}, and MnAs_{0.98}P_{0.02} single crystals / V.I. Mitsiuk, G.A. Govor, M. Budzynski // *Inorganic Materials*, 2013, vol. 49, pp.14–17. Doi: 10.1134/S002016851301007X
16. Pankratov, N.Y. Giant magnetocaloric effect in the region of magnetic phase transition in Mn(As,Sb) / N.Y. Pankratov, V.I. Mitsiuk, et.al. // *Solid State Phenomena*, 190 (2012), 343, <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.190.343>.
17. N. Pankratov, V. Mitsiuk, A. Vetcher, et.al., Giant magnetocaloric effect in composites based on polymeric matrix and manganese arsenide, *EPJ Web of Conferences*, 185 (2018), 05010.
18. Sivachenko, A.P. Magnetostrictive and magnetocaloric effects in Mn_{0.89}Cr_{0.11}NiGe / A.P. Sivachenko, V.I. Mityuk, V.I. Kamenev et.al. // *Low Temperature Physics*, 2013. vol. 39, № 12. pp. 1051-1054. Doi: 10.1063/1.4843196
19. Pankratov, N.Yu. Giant magnetocaloric effect in composites based on polymeric matrix and manganese arsenide / N.Yu. Pankratov, V. I. Mitsiuk, A. Vetcher, A. Krokhotin, G. Govor, S.A. Nikitin. // *The European Physical Journal Conferences* 185(4):05010.

20. Материал для магнитного холодильника : пат. 19913 Респ. Беларусь, МПК F 25B 21/00, F 25B 9/00, C 09K 5/14, H 01L 37/04/ В.И. Митюк, Г.А. Говор, Н.Ю. Панкратов, С.А. Никитин; заявитель Гос. науч.-практ. объедин. «НПЦ НАН РБ по материаловедению». – №а 20121487; заявл. 25.10.2012; опубл. 28.02.2016 // Афіцыйны бюл. / Нац. Цэнтр інтэлектуал. уласнасці. – 2016. – № 1. – С. 111-112.
21. Lagarec, K. Recoil Mössbauer spectral analysis software for Windows / K. Lagarec and D.G. Rancourt, Department of Physics, University of Ottawa, Ottawa, ON, Canada, 1998, version 1.0, pp. 43.
22. Dymont, V.P. Neutron diffraction determination of Mn and Zn structure positions in MnZnSb / V.P. Dymont, G.I.Makovetskii, V.M. Ryzhkovskii // Phys. Stat. Sol. (a). – 1988. – Vol. 107. – P. 89-91.
23. Белов, К.П. Ферримагнетики со „слабой“ магнитной подрешеткой /К.П. Белов // Успехи физических наук. – 1996. – Т. 166. –№ 6. –С. 669–681.
24. Mori, S. Magnetic Properties of MnZnSb / Sinichi Mori, Takeshi Kanomata, Hiroshi Yamauchi, Shinichi Sakatsume and Takejiro Kaneko. // Jpn. J. Appl. Phys.– 1993. – Vol. 32-3. – P.273-274.
25. Smit, J. High-field magnetization of giant moment-spin glass PdMn alloys in pulsed fields up to 40 T /J. J. Smit, G. J. Nieuwenhuys and L. J. de Jongh// Solid State Communications Sol. St. Communications. – 1979. – Vol. 30. – P.243-247.
26. Вертхейм, Г. Эффект Мессбауэра. Принципы и применения / Г.Вертхейм. – М.: Мир, 1966. – 172 с.
27. Kittel, C. Model of Exchange-Inversion Magnetization / C. Kittel // Phys. Rev. – 1960. – Vol. 120. – № 2. – P.335-342.
28. Шпинель, В.С. Резонанс гамма-лучей в кристаллах / В.С. Шпинель – М.: Наука, 1969. – 407 с.
29. Даниаров, Ш.М. Мессбауэровское исследование распределения атомов в твердых растворах $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_3\text{Si}$ / Ш.М. Даниаров [и др.]// Физика металлов и материаловедение. – 1985. – Т. 60. –С. 736-741.
30. Рыжковский, В.М. Структурные и магнитные свойства твердых растворов $\text{Mn}_{2-x}\text{Fe}_x\text{Sb}$ ($0 \leq x \leq 0,7$) / В.М. Рыжковский [и др.] // Неорганические материалы. – 1997. – Т. 33, № 8. – С. 1–3.
31. Blaauw, C. Mössbauer investigation of Mn₂Sb doped with Fe and Cr / C. Blaauw, G. R. MacKay and W. Leiper // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 1978. – Vol. 8. – P. 240-248.
32. Ryzhkovskii, V.M. Mössbauer Study of Mn_{1.6}Fe_{0.4}Sb Alloy with Cu₂Sb-Type Structure / V.M. Ryzhkovskii [et al.] // Phys. Stat. Sol. (a). – 1996. – Vol. 158. № 12. – P. k27–k29.

Глава 5 ОПТИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СОЛНЕЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ НА ОСНОВЕ ТОНКИХ ПЛЕНОК СО СТРУКТУРОЙ ХАЛЬКОПИРИТА $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ И КЕСТЕРИТА $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$

Живулько В.Д.¹, Мудрый А.В.¹, Яблонский Г.П.²

¹Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по материаловедению, г. Минск, Беларусь

²Институт физики Национальной академии наук Беларуси, г. Минск, Беларусь
E-mail: vad.zhiv@gmail.com

Введение

На современном этапе развития полупроводниковой фотовольтаики одними из наиболее востребованных материалов являются твердые растворы $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ (CIGSe) со структурой халькопирита и соединения $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ (CZTSe) со структурой кестерита. Тонкие пленки прямозонных полупроводников CIGSe и CZTSe, сформированные на стеклянных подложках, обеспечивают создание солнечных элементов с коэффициентом полезного действия (к.п.д.) $\sim 13,0 - 23,35\%$ [1–6]. Перспективность этих материалов обусловлена их характеристиками: прямозонной энергетической структурой и, соответственно, высокими значениями коэффициента поглощения $\alpha \sim 10^4 - 10^5 \text{ см}^{-1}$ в области края поглощения. Значение ширины запрещенной зоны E_g тонких пленок твердых растворов CIGSe, используемых для создания высокоэффективных солнечных элементов варьируется в области энергий $\sim 1.05 - 1.40$ эВ в зависимости от состава $x = [\text{Ga}]/([\text{Ga}]+[\text{In}])$, а для соединения CZTSe значение E_g составляет ~ 1.05 эВ [5,7– 11]. Это означает, что вышеуказанные полупроводники обладают сильным поглощением в ближней инфракрасной и видимой области спектра. В альтернативу твердым растворам CIGSe в последние годы (2015–2023 гг.) начались интенсивные исследования по созданию солнечных элементов на основе прямозонного соединения CZTSe [3,4,8–12]. Из-за высокой стоимости основных элементов в CIGSe – In и Ga, достигающей 680 \$/кг и 820 \$/кг, соответственно, и ограниченности их запасов в земной коре значительно повысилось внимание к соединениям CZTSe [8]. Более низкая стоимость Zn и Sn и широкое распространение этих элементов в земных условиях стимулировало замену In и Ga на Zn и Sn. Поэтому создание солнечных элементов на основе соединений CZTSe со структурой кестерита, которая идентична структуре халькопирита, является перспективной задачей современной полупроводниковой фотовольтаики. Дальнейшее повышение к.п.д. солнечных элементов для обоих типов полупроводников CIGSe и CZTSe возможно только при получении новых научных данных о фундаментальных оптических и структурных параметрах и установлении их связи с характеристиками солнечных элементов. Важным также является установление влияния технологических факторов на формирование базовых поглощающих слоев CIGSe и CZTSe и их физические свойства.

Материалы и методика исследований

Солнечные элементы на основе тонких пленок твердых растворов CIGSe или CZTSe создавались на контактном слое молибдена Mo, предварительно сформированном на натрийсодержащей стеклянной подложке, рисунок 1. Базовые светопоглощающие слои CIGSe формировались на основе металлических прекурсоров Cu, Ga, In, осажденных на Mo методом магнетронного распыления. С использованием термического испарения от линейного источника на поверхности прекурсоров создавалась пленка Se. Селенизация прекурсоров Cu, In, Ga проводилась с использованием двухстадийного термического отжига при температурах $\sim 300 - 580$ °C [13, 14]. Солнечные элементы имели следующую структуру: Ni-Al/ZnO:Al/i-ZnO/CdS/Cu(In,Ga)Se₂/Mo/стекло, где Ni-Al – верхний контакт, рисунок 1. Аналогичную структуру имели солнечные элементы, созданные на основе тонких пленок CZTSe: Ni-Al/ZnO:Al/i-ZnO/CdS/ Cu₂ZnSnSe₄/Mo/стекло. Формирование тонких пленок CZTSe проводилось методом магнетронного напыления прекурсоров металлов Cu, Zn и Sn с последующей их селенизацией в интервале температур $\sim 300 - 550$ °C в течение 5–15

минут по технологии, описанной [9,10,15,16]. На рисунке 1 приведена толщина тонких пленок прямозонных полупроводников в гетероструктурах (базовые поглощающие слои CuInGaSe_2 или $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ p-типа проводимости, буферный слой CdS n-типа проводимости, переходной нелегированный слой i-ZnO , контактный проводящий слой легированный слой ZnO:Al и Ni/Al - контактный слой).



Рисунок 1 – Гетероструктура солнечного элемента на основе тонких пленок твердых растворов $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ или соединения $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$

Полупроводниковые буферные слои CdS n-типа проводимости толщиной 30 – 50 нм создавались методом химического осаждения при температуре $\sim 70 - 80^\circ\text{C}$. Переходной нелегированный слой i-ZnO с толщиной $\sim 30 - 50$ нм осаждался с использованием магнетронного напыления. Проводящим контактным слоем в солнечных элементах являлась пленка ZnO:Al . Осаждение слоя ZnO:Al с толщиной $\sim 300 - 700$ нм проводилось с использованием магнетронного распыления керамических мишеней на основе композита ZnO и Al_2O_3 . Сравнительные исследования структурных и оптических характеристик проводились на солнечных элементах, а также тонких пленках CuInGaSe_2 и $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$, сформированных непосредственно на стекле или на структурах Mo/стекло . Основная цель исследований состояла в установлении влияния неоднородности распределения химических элементов Cu , In , Ga и Se и их соотношения $x = [\text{Ga}]/([\text{Ga}]+[\text{In}])$ по толщине пленок твердых растворов $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ на оптические характеристики при криогенных температурах $\sim 4.2 - 300$ К: ширину запрещенной зоны E_g , спектральное положение, полуширину и интенсивность полос ближней люминесценции и т. д. Совокупность этих данных позволила оценивать качество выращенных тонких пленок CuInGaSe_2 и $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$, а также устанавливать связь их оптических свойств с электрическими характеристиками и к.п.д. солнечных элементов создаваемых на их основе.

В качестве подложек использовалось натрийсодержащее стекло толщиной ~ 1 мм. Как известно, осаждение элементов Cu , In и Ga для создания пленок CuInGaSe_2 или Cu , Zn и Sn для пленок $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ и их селенизация при температурах $\sim 300 - 580^\circ\text{C}$ приводят к диффузии натрия из стекла через контактные слои молибдена и улучшению их электронных свойств и, соответственно, характеристик солнечных элементов [9,10,16–19]. Исследование морфологии поверхности, поперечного скола тонких пленок CuInGaSe_2 и $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$, а также их элементного состава проводилось на сканирующем электронном микроскопе высокого разрешения с полевой эмиссией JSM-7600F производства компании JEOL (Япония), оснащенного приставкой для рентгеноспектрального микроанализа EDX XMax с энергетической дисперсией. Анализ элементного состава поверхности и распределения элементов по глубине проводился

также с использованием электронного Оже-спектрометра PHI 660 фирмы Perkin Elmer (США), разрешение по глубине составляло ~ 3 нм, локальность ~ 1 мкм, чувствительность $\sim 1,0$ ат. %. При исследовании распределения элементов Cu, In, Ga и Se методом Оже-электронной спектроскопии послойное распыление тонких пленок CIGSe проводилось низкоэнергетическим пучком аргона.

Измерение спектров фотолюминесценции (ФЛ), спектров возбуждения люминесценции (СВЛ) и спектров поглощения при криогенных температурах $\sim 4,2 - 300$ К проводилось по методикам, описанным в работах [9,10,16–22].

Результаты и их обсуждение.

По данным анализа морфологии поверхности и поперечного скола тонких пленок CIGSe и CZTSe установлено, что их толщина составляет $\sim 1,3 - 2,0$ мкм с размерами отдельных зерен $\sim 0,3 - 1,1$ мкм. Зерна в пленках плотно упакованы, имеют хорошую адгезию со стеклянной подложкой и для структуры характерна малая пористость. Отметим, что подобными морфологическими характеристиками поверхности и поперечных сколов обладали также тонкие пленки CIGSe и CZTSe, осажденные на контактные слои молибдена. Необходимо отметить, что структурные и оптические характеристики тонких пленок CIGSe и солнечных элементов, созданных на основе гетероструктур ZnO:Al/i-ZnO/CdS/CIGSe/Mo/стекло, исследовались на образцах CIGSe с различным составом x . Соотношение элементов In и Ga в пленках CIGSe и, соответственно, в базовых слоях солнечных элементов варьировалось в диапазоне $x = [Ga]/([Ga]+[In]) \sim 0,1 - 0,4$ в зависимости от температуры и времени осаждения элементов на стеклянные подложки и других технологических условий.

На рисунке 2а представлены данные электронной Оже-спектроскопии, полученные для одной из исследовавшихся тонких пленок твердых растворов CIGSe, характеризующие их элементный состав (образец 1). При падении электронного возбуждающего пучка в результате ионизации внутренних оболочек атомов пленки в приповерхностном слое толщиной $\sim 5 - 10$ атомных слоев эмитируются электроны, возникающие в результате Оже-процесса со значениями энергии, характерными для атомов Cu, In, Ga и Se. Интенсивность пиков в энергетическом распределении Оже-электронов отражает концентрацию соответствующих элементов, рисунок 2а.

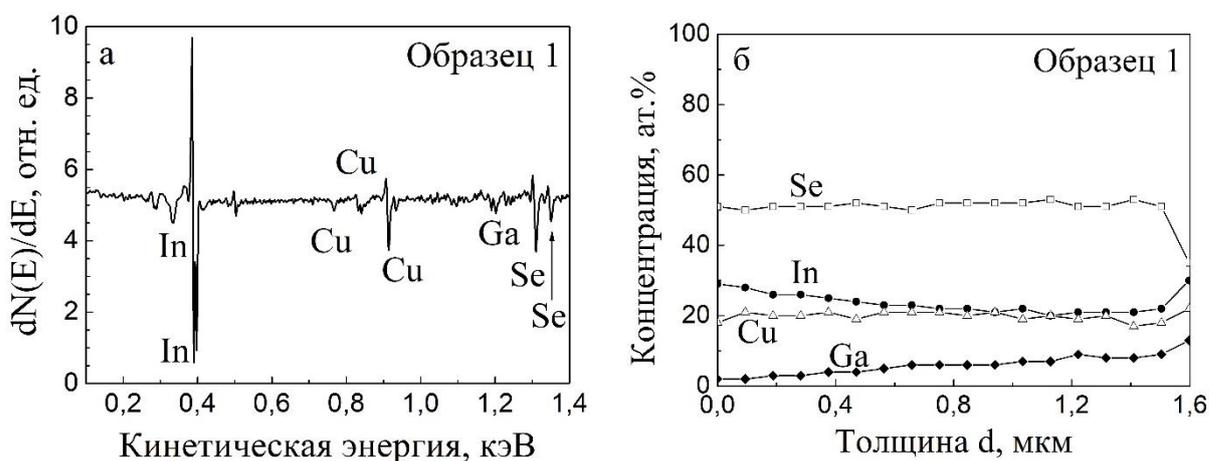
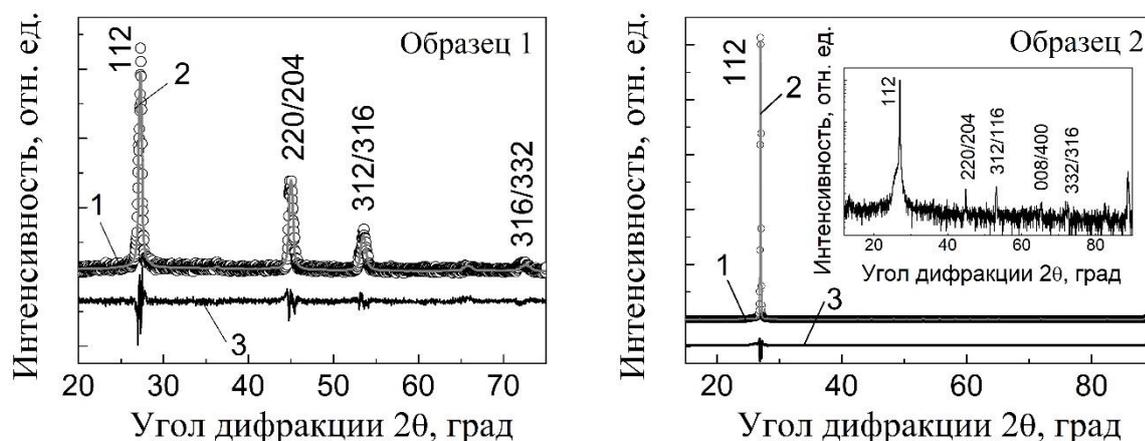


Рисунок 2 – Энергетическое распределение Оже-электронов, эмитированных с поверхности тонкой пленки CIGSe (а) и профиль распределение элементов (б)

На рисунке 2б приведен профиль распределения элементов по толщине тонких пленок CIGSe, снятый при их послойном распылении пучком аргона. Эксперименты показали, что элементы Cu и Se распределены неоднородно по толщине пленки. Элемент In в области поверхности имеет повышенную концентрацию ~ 29 ат. %, которая снижается по мере удаления от поверхности до ~ 22 ат. % на глубине $\sim 1,2$ мкм. Для Ga наоборот характерно увеличение концентрации от ~ 2 ат. % на поверхности до ~ 9 ат. % в области стеклянной подложки. Оценки показывают, что соотношение элементов Ga и In в поверхностных слоях пленки CIGSe составляет

$x = [\text{Ga}]/([\text{Ga}]+[\text{In}]) \approx 0,06$, а в области стеклянной подложки $x = [\text{Ga}]/([\text{Ga}]+[\text{In}]) \approx 0,29$, т.е. наблюдается градиент изменения состава по толщине тонкой пленки. Подобные исследования были проведены для тонких пленок CIGSe на контактном слое Mo и при анализе поперечных сколов в солнечных элементах. Изменение состава твердых растворов CIGSe по толщине тонких пленок указывает на неоднородность распределения ширины запрещенной зоны E_g в этом прямозонном материале и согласуется с данными, полученными в различных научных центрах [23, 24]. Поэтому наличие градиента в распределении In и Ga в кристаллической решетке твердых растворов CIGSe по толщине пленок было учтено при анализе оптических характеристик в настоящей работе. Отметим, что элементный состав в поверхностных слоях тонких пленок CIGSe, определенный методом рентгеноструктурного локального микроанализа с энергетической дисперсией (EDX), показал незначительное отличие на уровне $\sim 3 - 5\%$ от значений, полученных методом Оже-электронной спектроскопии.

На рисунке 3 приведены дифрактограммы двух тонких пленок CIGSe.



1 – эксперимент, 2 – подгоночная кривая, 3 – разностная кривая

Рисунок 3 – Дифрактограммы тонких пленок CIGSe на стеклянных подложках

Основные дифракционные рефлексы $\langle 112 \rangle$, $\langle 220/204 \rangle$, $\langle 312/116 \rangle$ и др., соответствуют кристаллической структуре халькопирита. Наличие высокоинтенсивного рефлекса отражения $\langle 112 \rangle$ в области углов дифракции $2\theta \sim 27^\circ$ на дифрактограмме по отношению к другим рефлексам в области углов дифракции $2\theta > 40^\circ$ указывает на преимущественную ориентацию отдельных зерен в поликристаллической пленке CIGSe, сформированной на стеклянной подложке. Для образца 1 степень преимущественной ориентации зерен в кристаллографическом направлении $\langle 112 \rangle$ по отношению к ориентации $\langle 220/204 \rangle$, оцененная по соотношению интенсивностей соответствующих линий составила: $I_{112}/I_{220/204} \sim 2,5$, а для образца 2 это соотношение оказалось равным ~ 300 , рисунки 3а и 3б (вставка в логарифмическом масштабе), соответственно. Очевидно, что для образца 2 практически все зерна ориентированы по оси $\langle 112 \rangle$, перпендикулярно к плоскости стеклянной подложки, а плоскость (112) зерен параллельна подложке. Обработка дифрактограмм тонких пленок была проведена с использованием аппроксимации контуров линий кривыми Pseudo-Voigt в сочетании с процедурой подгонки данных по программе FullProf. Это позволило определить параметры элементарной ячейки кристаллической решетки твердых растворов CIGSe с разным составом x . На рисунке 3 разностная кривая 3 указывает на хорошее соответствие экспериментальных данных и подгоночной аппроксимирующей кривой. Для образцов 1 и 2 с градиентом распределения состава по толщине пленок CIGSe численные значения параметров элементарной ячейки после подгонки контуров

рефлексов отражения с использованием программы FullProf составили: $a \sim 5,745 \text{ \AA}$ и $c \sim 11,49 \text{ \AA}$ и $a \sim 5,738 \text{ \AA}$ и $c \sim 11,46 \text{ \AA}$, соответственно. Отметим, что эти численные значения параметров элементарной ячейки соответствуют составу $x \sim 0,20 - 0,22$ и $x \sim 0,26 - 0,28$ для образцов 1 и 2 [14, 23].

На рисунках 4а и 4б приведены спектры ФЛ тонких пленок CIGSe снятые при температуре жидкого гелия $\sim 4,2 \text{ К}$ и генерации неравновесных носителей заряда лазерным излучением на длине волны 532 нм при различных уровнях возбуждения для образцов 1 и 2, соответственно. Для образца 1 при плотности мощности лазерного излучения $\sim 1,0 \text{ Вт/см}^2$ спектральное положение полосы ближкраевой ФЛ составляет $ВТ \sim 1,03 \text{ эВ}$ и полуширина $\sim 51 \text{ мэВ}$. Полоса $ВТ$ обусловлена излучательной рекомбинацией электронов из зоны проводимости с дырками в «хвостах» акцепторных состояний вблизи валентной зоны [17, 24], рисунок 4а. По сравнению с образцом 1 для образца 2 при плотности мощности $\sim 4,0 \text{ Вт/см}^2$ максимум полосы смещен в область более высоких энергий и составляет $ВТ \sim 1,143 \text{ эВ}$, рисунок 4б. При этом полоса имеет ассиметричный контур с резким высокоэнергетическим и затянутым низкоэнергетическим краями в спектральной области $1,15 - 0,95 \text{ эВ}$. Полуширина полосы при $T \sim 4,2 \text{ К}$ составляет $\sim 50 \text{ мэВ}$.

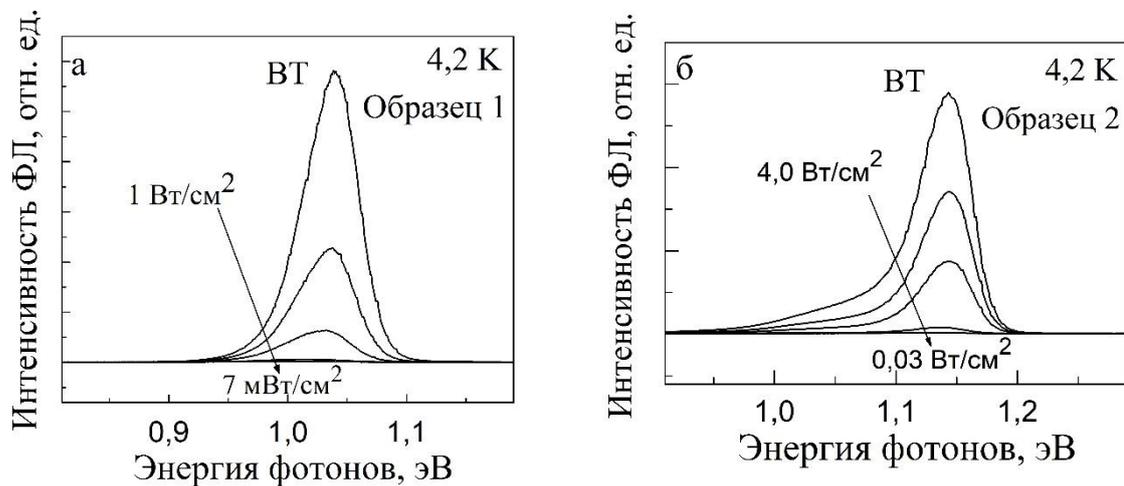


Рисунок 4 – Спектры фотолюминесценции пленок CIGSe при различных интенсивностях лазерного возбуждения

Эксперименты показали, что для образцов 1 и 2 с уменьшением плотности мощности возбуждения интенсивность полос $ВТ$ уменьшается, их максимумы смещаются в область низких энергий и полуширина увеличивается.

На рисунке 5 приведена зависимость сдвига максимума полосы $ВТ$ от плотности мощности лазерного излучения для образцов 1 и 2. Коэффициент j – характеризует смещение полосы $ВТ$ на порядок изменения плотности мощности лазерного излучения. Повышенное значение коэффициента $j \sim 18 \text{ мэВ}$ свидетельствует о более сильном влиянии флуктуаций потенциала в кристаллической решетке твердых растворов CIGSe на размытие энергетических состояний вблизи разрешенных зон для образца 1 по сравнению с образцом 2, где $j \sim 15 \text{ мэВ}$. Образование плато для образца 2 при увеличении уровня возбуждения указывает на пониженную энергетическую плотность состояний в этой спектральной области.

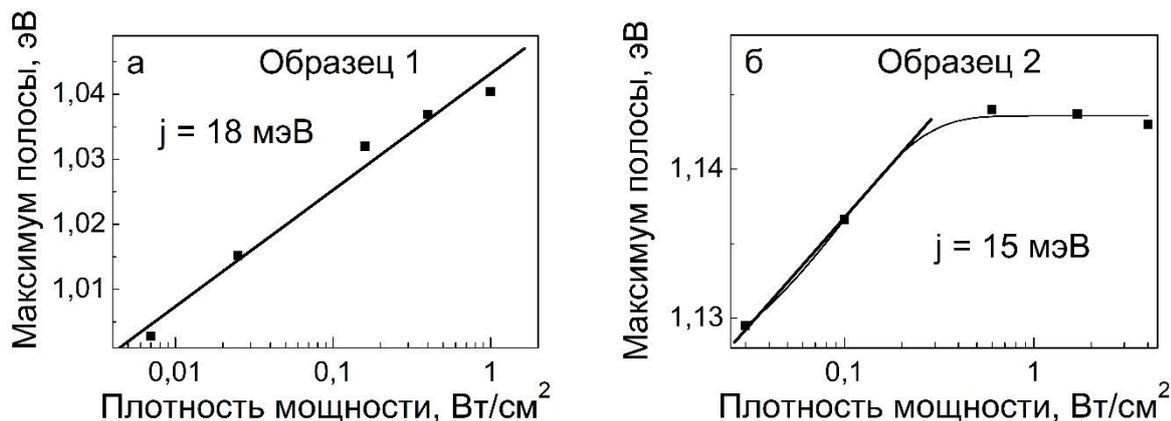


Рисунок 5 – Сдвиг максимума полосы ВТ для пленок CIGSe от интенсивности лазерного возбуждения

Анализ спектров ФЛ, проведенный для тонких пленок CIGSe с различными составами в диапазоне $x \sim [\text{Ga}]/([\text{Ga}]+[\text{In}]) \sim 0,3 - 0,4$ показал, что значение коэффициента j может увеличиваться до ~ 25 мэВ из-за нарушения стехиометрии кристаллической решетки и образования более высокой концентрации дефектов структуры в твердых растворах. Для образцов 1 и 2 установлено, что зависимость интенсивности полос ВТ от мощности возбуждения подчиняется закону $I(P) = P^k$, где $k \sim 0,8$. Численное значение $k < 1$ позволяет отнести эту полосу к излучательной рекомбинации неравновесных носителей заряда на ростовых дефектах структуры с участием «хвостов» плотности энергетических состояний вблизи экстремумов разрешенных зон, преимущественно акцепторных уровней из-за p - типа проводимости тонких пленок CIGSe. Наличие затянутого низкоэнергетического крыла полосы ВТ в области энергий 0,95 – 1,08 эВ для образца 2 свидетельствует об образовании дефектов другого типа в кристаллической решетке тонких пленок CIGSe. Предполагается, что квазидонорно-акцепторные пары (Q-DAP), находящиеся в условиях сильного влияния флуктуаций потенциала в кристаллической решетке CIGSe из-за отклонения состава от стехиометрии, обуславливают менее интенсивную неразрешаемую полосу с максимумом $\sim 1,07$ эВ, рисунок 4б.

На рисунке 6а приведен спектр оптического пропускания образца 2, снятый при температуре 4,2 К. Измеренный коэффициент отражения R в спектральной области 1,0 – 1,25 эВ вблизи края фундаментального поглощения составил $\sim 0,15$. Как видно из рисунка 6а, пленки характеризуются резким краем фундаментального поглощения и относительно высоким пропусканием $\sim 60\%$ в области прозрачности CIGSe. Обработка спектральных кривых оптического отражения $R(\lambda)$ и пропускания $T(\lambda)$ была проведена с использованием известного соотношения, характеризующего прямые межзонные переходы: $\alpha(h\nu) = A(h\nu - E_g)^{1/2}$, где A – константа, E_g – ширина запрещенной зоны [14].

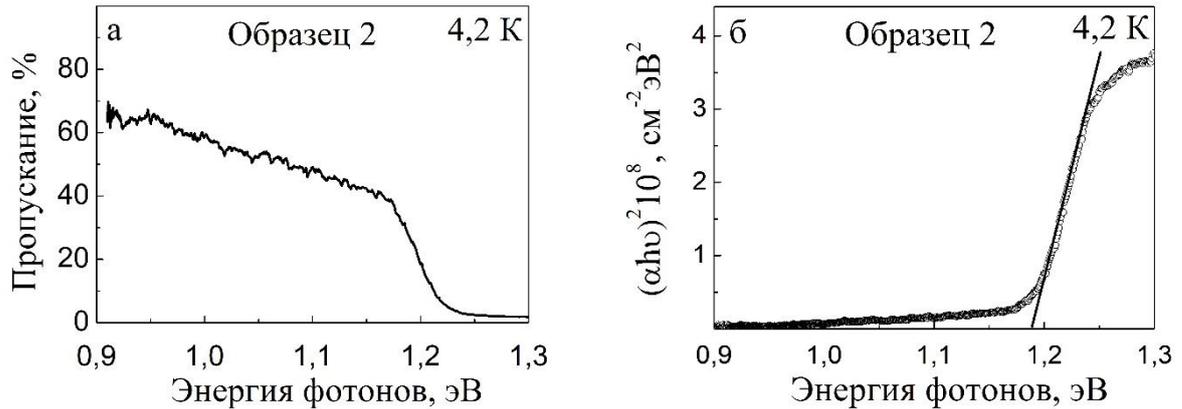
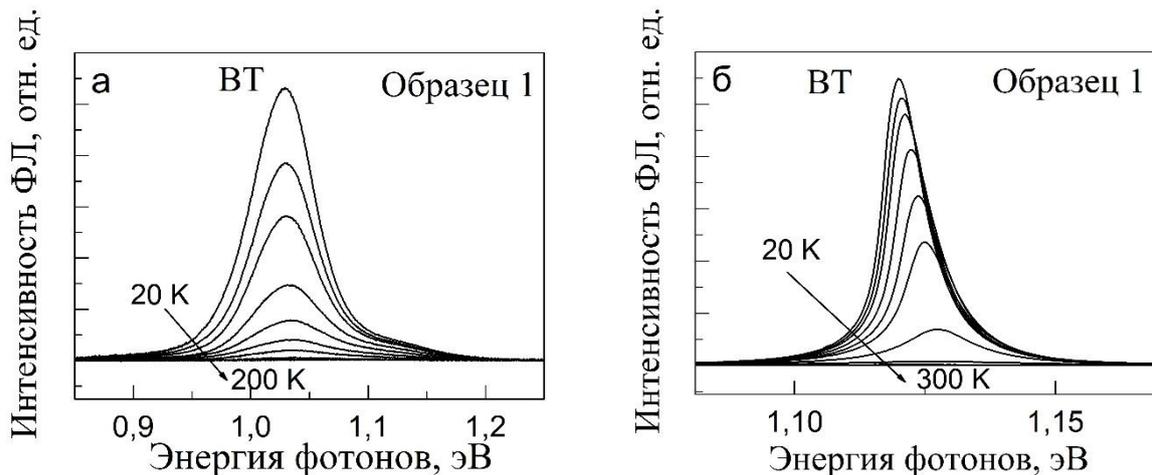


Рисунок 6 – Спектр оптического пропускания (а) и спектральная зависимость параметра $(\alpha h\nu)^2$ от энергии фотонов $h\nu$ (б) для твердых растворов CIGSe

На рисунке 6б представлена зависимость параметра $(\alpha h\nu)^2$ от энергии фотонов при 4,2 К. Ширина запрещенной зоны E_g тонких пленок CIGSe оценивалась по экстраполяции линейной области к оси энергии фотонов $h\nu$ (прямая линия) на спектральной зависимости параметра $(\alpha h\nu)^2$ в высокоэнергетической области спектров оптического поглощения и составила $E_g \sim 1,188 \pm 0,004$ эВ. Отметим, что для образца 2 численное значение ширины запрещенной зоны по данным оптического пропускания составило $E_g \sim 1,188$ эВ, что подтверждает отнесение полосы близкраевой фотолюминесценции с максимумом $\sim 1,143$ эВ к механизму излучательной рекомбинации электронов с участием «хвостов» акцепторных состояний с глубиной залегания менее 47 мэВ, рисунок 4б.

Значение E_g для образца 1 по измерению спектров пропускания и отражения составило $\sim 1,170 \pm 0,004$ эВ. Для уточнения механизмов излучательной рекомбинации проводились измерения температурной зависимости спектров ФЛ в диапазоне 4,2 – 300 К для непрерывного и импульсного лазерного излучения, рисунки 7а и 7б, соответственно.



а – лазер $\lambda=532$ нм, $P=0,5$ Вт/см²; б – лазер $\lambda=337$ нм, $P=100$ кВт/см², $F=525$ Гц, $\tau=10$ нс

Рисунок 7 – Спектры фотолюминесценции тонких пленок CIGSe для различных длин волн и интенсивности лазерного возбуждения

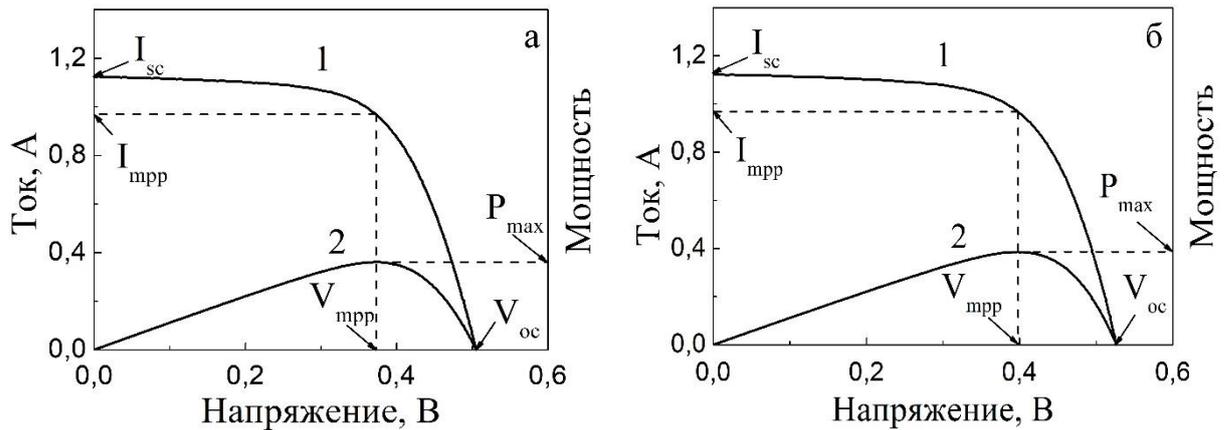
Как видно из рисунка 7а, основной эффект увеличения температуры измерений сводится к уменьшению интенсивности полосы ВТ, увеличению ее полуширины и

изменению спектрального положения. В частности, в случае возбуждения непрерывным излучением на длине волны 532 нм при плотности мощности $P \sim 0,5 \text{ Вт/см}^2$ увеличение температуры от 20 до 200 К приводит к высокоэнергетическому смещению ($\sim 10 \text{ мэВ}$) полосы ВТ с 1,03 эВ до 1,04 эВ. Такое смещение полосы в область высоких энергий от температуры характерно для сильнолегированных прямозонных полупроводников с наличием «хвостов» плотности энергетических состояний вблизи разрешенных зон от дефектов структуры, которые создают большие флуктуаций потенциала в поликристаллических твердых растворах CIGSe [18, 24]. На основании анализа зависимости интенсивности полосы ВТ от температуры, описываемой выражением $I(T) = I_0[1 + A1 \cdot \exp(-E_{A1}/kT) + A2 \cdot \exp(-E_{A2}/kT)]$, определена энергия активации E_A процесса гашения ее интенсивности, составившая $E_{A1} \sim 8 \text{ мэВ}$ и $E_{A2} \sim 47 \text{ мэВ}$, рисунок 7а. Предполагается, что эта энергия $E_{A2} \sim 47 \text{ мэВ}$ соответствует ионизации акцепторных уровней в запрещенной зоне, из-за наличия в кристаллической решетке CIGSe вакансий меди V_{Cu} .

Максимум полосы ФЛ при 20 К и возбуждении тонких пленок CIGSe импульсным азотным лазером на длине волны $\lambda = 337 \text{ нм}$ с плотностью мощности $\sim 100 \text{ кВт/см}^2$ находится при $\sim 1,12 \text{ эВ}$, рисунок 7б. При снижении температуры эксперимента полоса ВТ смещается в область высоких энергий до значения 1,13 эВ. Наиболее важным фактом является значительное уменьшение полуширины полосы ВТ с 50 мэВ до 10 мэВ при таком уровне возбуждения. Появление затянутого контура и смещение полосы ВТ в высокоэнергетическую область от температуры однозначно доказывает существование «хвостов» плотности состояний в запрещенной зоне CIGSe, рисунок 7.

Сужение полосы ВТ до 10 мэВ, и нелинейная зависимость её интенсивности от плотности мощности лазерного возбуждения указывают на наличие стимулированного излучения в тонких пленках твердых растворов. Это явление было обнаружено для пленок CIGSe другого состава [17]. Обнаружение стимулированного излучения очень важно для оценки структурного качества и электронных свойств твердых растворов CIGSe. Механизм рекомбинации при возникновении стимулированного излучения в области энергии $\sim 1,12 \text{ эВ}$ можно объяснить образованием электрон-дырочной плазмы в приповерхностном слое твердых растворов CIGSe, с пониженным значением состава $x = [\text{Ga}]/([\text{Ga}]+[\text{In}]) \approx 0,06 - 0,12$, т.е. наличием градиента распределения элементов по толщине пленки, рисунок 1. Отметим, что для образца 2 стимулированное излучение обнаружено в области энергий $\sim 1,178 \text{ эВ}$ при ширине запрещенной зоны $E_g \sim 1,188 \text{ эВ}$. Эксперименты показали, что оптические характеристики базовых поглощающих слоев CIGSe в структурах CIGSe/стекло и CIGSe/Mo/стекло идентичны и не изменяются при формировании гетероструктур ZnO:Al/i-ZnO/CdS на поверхности тонких пленок. Установлено, что эффективность фотопреобразования в солнечных элементах, характеризующаяся к.п.д., напрямую связана с оптическими характеристиками тонких пленок CIGSe. В частности, обнаружено, что если в базовых слоях твердых растворов CIGSe в области близкраевой ФЛ появляется стимулированное излучение, то по статистике к.п.д. соответствующих элементов выше 5 – 7 %. Поэтому достижение максимальной интенсивности полосы близкраевой ФЛ при непрерывном лазерном излучении и, особенно, обнаружение стимулированного излучения в тонких пленках твердых растворах CIGSe являются основными критериями для контроля качества их структуры и электронных свойств на всех технологических стадиях изготовления солнечных элементов.

В качестве примера, на рисунках 8а и 8б приведены вольтамперные характеристики (ВАХ) солнечных элементов (СЭ) с размером $6,0 \times 6,5 \text{ см}^2$ с к. п. д. $\eta \sim 9,2 \%$ и $\eta \sim 9,8 \%$, соответственно.



1 – ВАХ: V_{oc} – напряжение холостого хода, I_{sc} – ток короткого замыкания;
 2 – Мощность: I_{mpp} – максимальный ток; V_{mpp} – максимальное напряжение,
 P_{max} – максимальная мощность

Рисунок 8 – Световая вольтамперная характеристика солнечных элементов со структурой ZnO:Al/i-ZnO/CdS/CIGSe/Mo/стекло

Световые ВАХ солнечных элементов измерялись в стандартных условиях освещения AM1,5 с плотностью мощности $\sim 100 \text{ мВт/см}^2$ с использованием имитатора солнечного света:

$$\eta = FF \cdot V_{oc} \cdot J_{sc} / P, \quad (1)$$

где η – к. п. д., FF – фактор заполнения вольтамперной характеристики, V_{oc} – напряжение холостого хода, J_{sc} – плотность тока короткого замыкания, P – плотность мощности светового потока. Сравнительный анализ ВАХ показал, что более высокие значения $V_{oc} \approx 0,525 \text{ В}$ и $V_{mpp} \approx 0,398 \text{ В}$ по сравнению с $V_{oc} \approx 0,506 \text{ В}$ и $V_{mpp} \approx 0,372 \text{ В}$ определяют повышенное значение к. п. д. $\eta \sim 9,8 \%$ и $9,2 \%$, рисунок 8б и рисунок 8а, соответственно.

Отметим, что оптические характеристики базовых поглощающих слоев CIGSe при криогенных температурах $\sim 4,2 \text{ К}$ определялись на тестовых образцах солнечных элементов с размером $1 \times 1 \text{ см}^2$. Оптические характеристики тонких пленок CIGSe, измеренные через буферный слой CdS, переходный слой i-ZnO и контактный легированный слой ZnO:Al в солнечном элементе с к. п. д. $\eta \sim 9,8 \%$ показали большую интенсивность полосы ВТ (в 2 раза) по сравнению с интенсивностью аналогичной полосы ВТ в солнечном элементе с к. п. д. $\eta \sim 9,2 \%$. По данным измерения и обработки спектров возбуждения люминесценции (СВЛ) при $T = 4,2 \text{ К}$ численные значения ширины запрещенной зоны тонких пленок CIGSe составили $E_g \sim 1,20 \text{ эВ}$ и $E_g \sim 1,19 \text{ эВ}$ в солнечных элементах с к. п. д. $\eta \sim 9,8 \%$ и к. п. д. $\eta \sim 9,2 \%$, соответственно. В основу сравнительного анализа тонких пленок CIGSe в солнечных элементах была положена интенсивность близкраевой ФЛ полос ВТ, их спектральная форма, полуширина, энергетическое положение по отношению к E_g , степень крутизны СВЛ и энергетический зазор между E_g и спектральным положением полос ВТ в диапазоне температур $\sim 4,2 - 300 \text{ К}$. Многочисленные исследования тонких пленок CIGSe различного состава показали, что определяющим критерием для контроля качества структуры и их электронных характеристик является наличие стимулированного излучения [17, 18, 20, 21].

Соединение CZTSe с прямозонной энергетической структурой и $E_g \sim 1,05 \text{ эВ}$ является перспективной альтернативой твердым растворам CIGSe для создания солнечных элементов [9, 16]. Поэтому для дальнейшей оптимизации технологии формирования тонких пленок CZTSe и солнечных элементов на их основе необходимо определение их оптических и структурных характеристик.

Технология создания базовых слоев включала несколько этапов. Многослойные прекурсоры металлов Cu-Zn-Sn осаждались на натрийсодержащие подложки

толщиной ~ 1 мкм с предварительно нанесенным на них контактным слоем Mo с использованием метода магнетронного распыления. Селенизация прекурсоров Cu-Zn-Sn проводилась в интервале температур $300 - 550$ °C в течение $5 - 15$ минут. Элементный состав пленок CZTSe определялся с использованием рентгеноспектрального локального микроанализа с энергетической дисперсией. Для выяснения влияния отклонения состава соединения CZTSe от стехиометрии исследования проводились при соотношении элементов $\text{Cu}/(\text{Zn}+\text{Sn}) \sim 0,99 - 0,69$, $\text{Zn}/\text{Sn} \sim 1,30 - 1,01$ и $\text{Se}/(\text{Cu}+\text{Sn}+\text{Zn}) \sim 1,15 - 1,02$. Исследовались тонкие пленки и солнечные элементы, созданные на их основе, со структурой ZnO:Al/i-ZnO/CdS/CZTSe/Mo/стекло.

Анализ морфологии поверхности и поперечных сколов тонких пленок CZTSe, сформированных при температурах 450 °C и 500 °C на стеклянных подложках с контактным слоем Mo, проводился с использованием сканирующего электронного микроскопа. Тонкие пленки CZTSe имели поликристаллическую структуру с плотно упакованными зернами и их размером $0,5 - 1,2$ мкм. Наблюдалась четкая очертания граней зерен, малая пористость и высокая адгезия с контактным слоем Mo. Отметим, что повышение температуры селенизации приводило к формированию более крупных зерен.

В качестве примера на рисунке 9 приведена дифрактограмма тонкой пленки CZTSe, выращенной при температуре 500 °C. Из рисунка 9 видно, что на дифрактограмме присутствуют интенсивные хорошо разрешаемые рефлексы отражения: $\langle 101 \rangle$, $\langle 110 \rangle$, $\langle 112 \rangle$, $\langle 103 \rangle$, $\langle 105 \rangle$, $\langle 220/204 \rangle$ и др., характерные для полупроводникового соединения CZTSe со структурой кестерита.

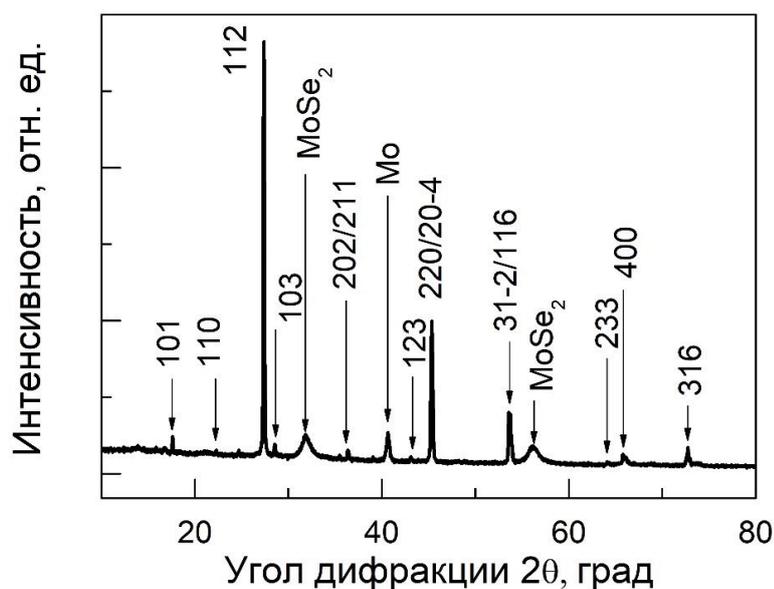


Рисунок 9 – Дифрактограмма тонкой пленки соединения CZTSe, сформированной на стеклянной подложке со слое Mo при температуре 500 °C

Параметры элементарной ячейки соединения CZTSe для пленок, сформированных при температурах 450 °C и 500 °C составили: $a = 5,692$ Å и $c = 11,33$ Å. Рентгенодифракционные измерения показали присутствие дополнительной фазы Mo и $MoSe_2$ для пленок CZTSe, сформированных при температуре 500 °C.

Необходимо отметить, что оптические характеристики базовых поглощающих слоев CZTSe определялись непосредственно в солнечных элементах после формирования гетероструктур ZnO:Al/i-ZnO/CdS на поверхности контактного слоя Mo/стекло.

На рисунке 10а и 10б приведены спектры ФЛ, снятые при температуре жидкого гелия $\sim 4,2$ K с использованием лазерного излучения на длине волны 532 нм при

различных уровнях возбуждения для солнечных элементов, (образцы 6 и 9, соответственно). Для образца 6 при плотности мощности лазерного излучения $\sim 4,0 \text{ Вт/см}^2$ спектральное положение полосы ближкравеой ФЛ составило $\text{ВТ} \sim 0,933 \text{ эВ}$ и полуширина $\sim 85 \text{ мэВ}$, рисунок 10а. Полоса ВТ обусловлена излучательной рекомбинацией электронов из зоны проводимости с дырками в «хвостах» акцепторных состояний вблизи валентной зоны [10, 16]. Для образца 9 при плотности мощности $\sim 4,0 \text{ Вт/см}^2$ максимум полосы составил $\text{ВТ} \sim 0,931 \text{ эВ}$, а полуширина $\sim 95 \text{ мэВ}$, рисунок 10б. При этом полоса имеет более затянутый низкоэнергетический контур в спектральной области $0,93 - 0,79 \text{ эВ}$.

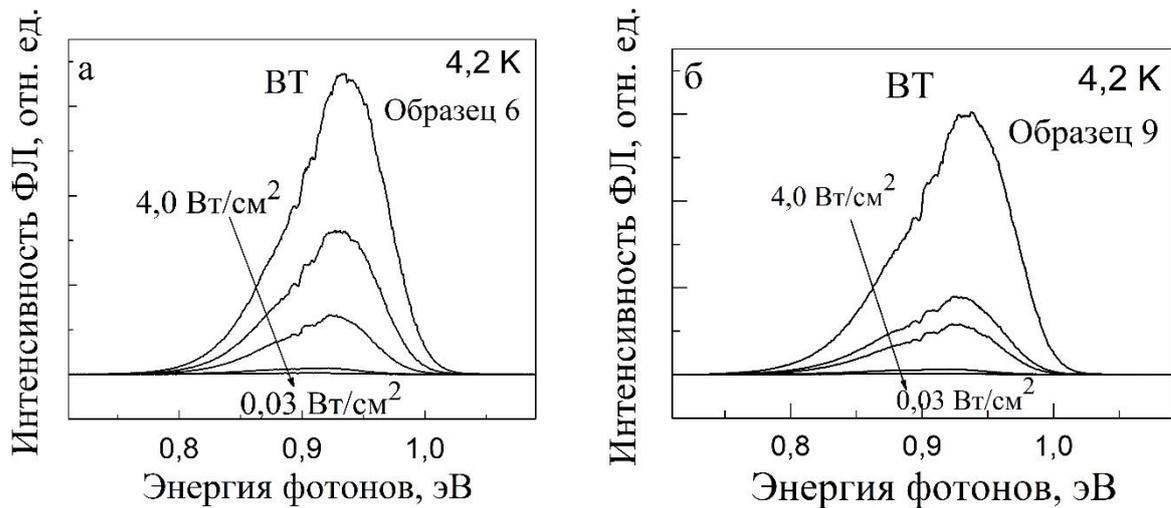


Рисунок 10 – Спектры фотолюминесценции пленок CZTSe при различных интенсивностях лазерного возбуждения

На рисунках 11а и 11б представлена зависимость сдвига максимума полос ВТ от плотности мощности лазерного излучения для образцов 6 и 9, соответственно. Эксперименты показали, что при увеличении плотности мощности интенсивность полос ВТ увеличивается и их максимумы смещаются в область высоких энергий по закону $I(P) \sim P^k$, а полуширина полос ВТ уменьшается на 10 – 15 %. Численные значения коэффициентов k для полос ВТ в образцах 6 и 9 составили 0,8 и 0,9, соответственно. Значение $k < 1$ указывает на участие энергетических уровней дефектов структуры в процессах излучательной рекомбинации неравновесных носителей заряда.

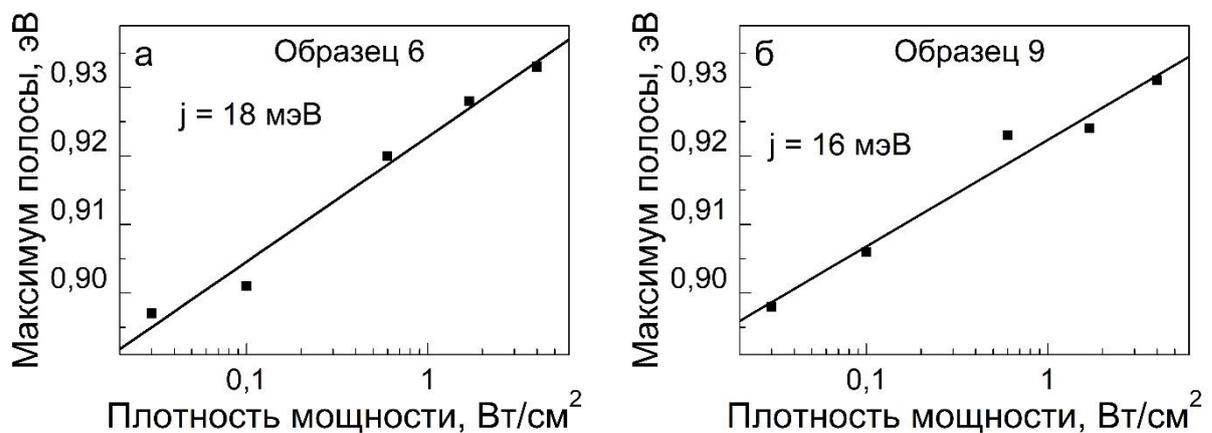


Рисунок 11 – Сдвиг полосы ВТ для пленок CZTSe при различных интенсивностях лазерного излучения

В дополнение к этому, были определены коэффициенты смещения (*j*-shift) полос ВТ при изменении плотности мощности возбуждения на порядок. Коэффициенты *j* для образцов 6 и 9 составили 18 и 16 мэВ, соответственно, рисунок 11. С физической и технологической точки зрения это означает, что солнечные элементы, сформированные при температуре 450 °С, характеризуются более сильным отклонением состава от стехиометрии и флуктуациями потенциала в кристаллической решетке, а также повышенным уровнем компенсации по сравнению с солнечными элементами, созданными при температуре 500 °С, рисунок 11.

На рисунке 12 представлены спектры ФЛ и СВЛ, снятые при температуре жидкого гелия ~ 4,2 К. СВЛ регистрировались в максимумах основных полос люминесценции ВТ с энергиями ~ 0,908 эВ и ~ 0,945 эВ для образцов 6 и 9, сформированных при температурах 450 °С и 500 °С, соответственно. Обработка спектров СВЛ позволила определить значение ширины запрещенной зоны E_g для тонких пленок соединения CZTSe в солнечных элементах. Определение E_g проводилось по экспоненциальной подгоночной функции, описываемой уравнением: $I(E) = \alpha_0 / [1 + \exp((E_g - E) / \Delta E)]$, где ΔE – параметр уширения, α_0 – постоянная, E – энергия возбуждения, при которой регистрируется интенсивность люминесценции.

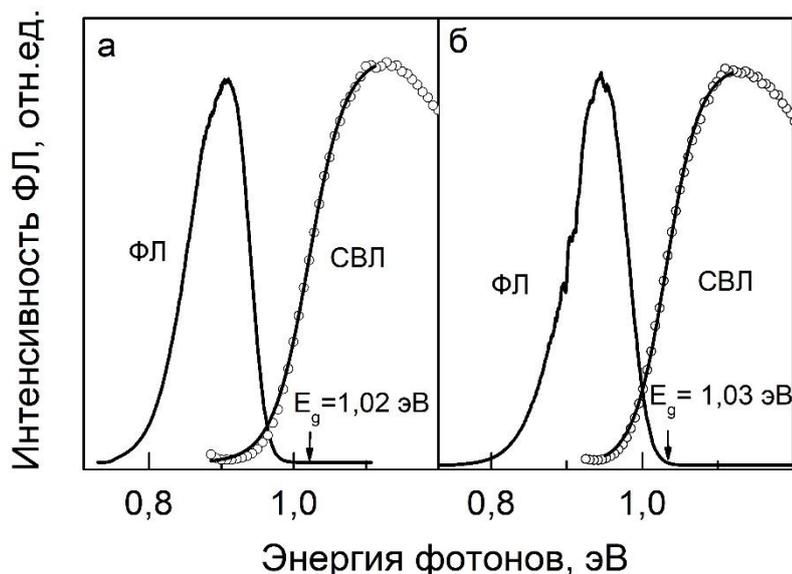


Рисунок 12 – Спектры фотолюминесценции и спектры возбуждения люминесценции для различных пленок соединения CZTSe при 4,2 К

Значения E_g , оцененные по обработке СВЛ, составили ~ 1,02 эВ и ~ 1,03 эВ для образцов 6 и 9, соответственно. Следует отметить, что определение значения E_g по данным измерения и обработки СВЛ крайне необходимо для тонких пленок CZTSe, созданных на слоях молибдена или солнечных элементах, поскольку не существует других неразрушающих оптических методик для определения важного фундаментального параметра – ширины запрещенной зоны.

С целью расширения возможностей использования оптических методик для контроля электронных свойств соединения CZTSe и солнечных элементов на их основе, а также установления механизмов излучательной рекомбинации неравновесных носителей заряда, была исследована зависимость спектров ФЛ от температуры в диапазоне 6 – 300 К.

На рисунках 13а и 13б приведены спектры ФЛ снятые при различных температурах для солнечных элементов 6 и 9, соответственно.

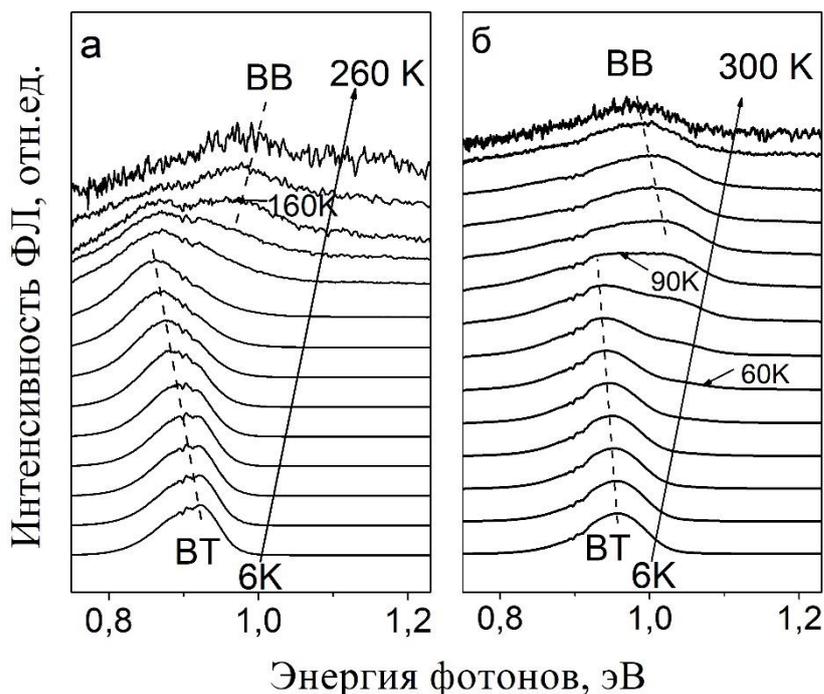
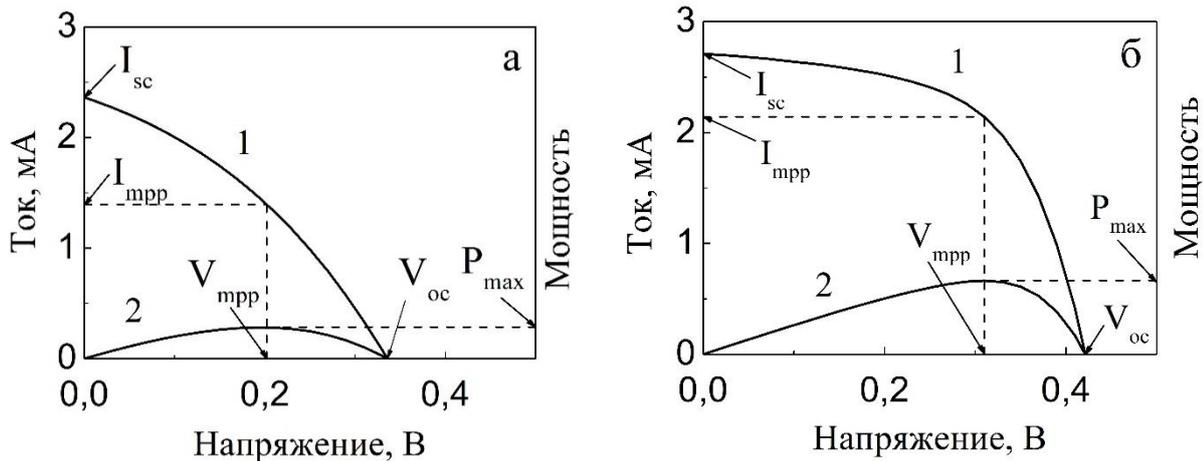


Рисунок 13 – Спектры фотолюминесценции солнечных элементов на основе пленок CZTSe при различных температурах

Исследования показывают, что увеличение температуры приводит к значительному сдвигу полос ВТ в низкоэнергетическую область и уменьшению их интенсивности. Для температур 140 – 260 К и 60 – 300 К в спектрах ФЛ обнаруживается высокоэнергетическая полоса ВВ $\sim 1,02$ эВ, соответствующая межзонным переходам, рисунок 13а и рисунок 13б, соответственно. Многочисленные эксперименты показали, что отсутствие в спектрах ФЛ тонких пленок CZTSe полос межзонной рекомбинации ВВ в диапазоне температур 160 – 300 К не позволяет формировать солнечные элементы с к.п.д. более 3 %. Поэтому обнаружение полосы ВВ с наибольшей интенсивностью в спектрах ФЛ при комнатной температуре являются надежным критерием, указывающим на высокое структурное совершенство тонких пленок CZTSe и их пригодность для создания солнечных элементов с более высокими значениями к.п.д.

С целью установления связи оптических свойств с характеристиками солнечных элементов было исследовано более 10 образцов, обладающих значениями к.п.д. в диапазоне значений 3 – 8,4 %. В качестве примера на рисунках 14а и 14б приведены световые вольтамперные характеристики двух солнечных элементов со значениями к.п.д. 3,2 % и 7,4 %, соответственно. Как видно из рисунка 14, для элемента с высоким к.п.д. $\sim 7,4$ % характерно более высокое значение напряжения холостого хода U_{oc} , тока короткого замыкания I_{sc} и фактора заполнения вольтамперной характеристики FF.



1 – ВАХ; 2 – Мощность; I_{mpp} – максимальный ток; V_{mpp} – максимальное напряжение

Рисунок 14 – Световые вольтамперные характеристики солнечных элементов на основе тонких пленок CZTSe

В таблице 1 приведены данные для шести солнечных элементов, созданных на основе тонких пленок CZTSe при различных технологических режимах. Эксперименты показали, что отклонение состава от стехиометрии, температура селенизации металлических прекурсоров и содержание меди играют решающую роль в создании солнечных элементов с повышенной эффективностью. Наиболее существенным фактором является температура селенизации. Для температуры селенизации ~ 550 °C измерение ВАХ для солнечных элементов оказалось невозможным из-за образования дополнительной фазы соединения $MoSe_2$ на границе раздела CZTSe/Mo. Образование фазы $MoSe_2$ приводило к полному шунтированию p-n перехода в гетероструктурах n-CdS/p-CZTSe. При температурах селенизации ~ 450 °C к.п.д. солнечных элементов оказался низким и составил $\sim 3,2$ %. Наиболее оптимальной оказалась температура селенизации ~ 500 °C. Как показали эксперименты, уменьшение содержания меди и избыток Zn увеличивают значение ширины запрещенной зоны E_g , определенное по данным измерения СВЛ, Таблица 1. Эти значения E_g оказались близкими к значению $E_g \sim 1,05$ эВ, установленному нами ранее для высококачественных пленок CZTSe экситонного качества [9].

Таблица 1 – Химический состав, соотношение элементов, электрические и оптические характеристики солнечных элементов (V_{oc} – напряжение холостого хода, I_{sc} – ток короткого замыкания, FF – фактор заполнения вольтамперной характеристики, η – коэффициент полезного действия, E_g – ширина запрещенной зоны)

Характеристика	Номер элемента					
	6	9	3	4	5	7
Температура, °C	450	500	550	500	500	500
Cu	низкое	низкое	низкое	высокое	стехиом.	стехиом.
Cu/(Zn + Sn)	0,70	0,72	0,79	0,99	0,94	0,80
Zn/Sn	1,28	1,28	1,16	1,04	1,01	1,18
V_{oc} , мВт	336,0	421,6	–	367,0	374,0	410,0
I_{sc} , mA/cm ²	26,5	30,2	–	33,0	29,7	31,9
FF, %	35,2	58,0	–	58,0	57,7	56,3
η , %	3,2	7,4	–	6,9	6,4	7,4
Спектральное положение полосы ФЛ, эВ	0,933	0,931	0,911	0,816	0,834	0,920
E_g , эВ	1,02	1,03	1,04	0,99	0,99	1,04

Заключение

Определение элементного состава тонких пленок твердых растворов CIGSe и соединения CZTSe и их оптических характеристик при измерении спектров поглощения, ФЛ и СВЛ дает важную информацию о качестве солнечных элементов, и эти методы могут быть использованы при отбраковке солнечных элементов в технологическом процессе их производства.

Работа выполнена по проекту Ф22-064 БРФФИ 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, G. Siefer, M. Yoshita, N. Kopidakis, X. Hao. Solar cell efficiency tables (version 61) / Prog. Photovolt. Res. Appl. – 2023, V. 31, Is. 1. – P. 3–16.

[2] M. Nakamura, K. Yamaguchi, Y. Kimoto, Y. Yasaki, T. Kato, H. Sugimoto. Cd-free Cu(In,Ga)(Se,S)₂ thin-film solar cell with record efficiency of 23.35% / IEEE J. Photovolt. – 2019, V. 9, Is. 6. – P. 1863–1867.

[3] Y. S. Lee, T. Gershon, O. Gunawan, T. A. Todorov, T. Gokmen, Y. Virgus, S. Guha. Cu₂ZnSnSe₄ thin-film solar cells by thermal co-evaporated with 11.6 % efficiency and improved minority carrier diffusion length / Adv. Energy Mater. – 2015. – V. 5. – P. 1401372-1–1401372-4.

[4] W. Wang, M. T. Winkler, O. Gunawan, T. Gokmen, T. A. Todorov, V. Zhu, D. V. Mitzi. Device characteristics of CZTSSe thin-film solar cells with 12.6 % efficiency / Adv. Energy Mater. – 2014. – V. 4. – P. 1301465-1–1301465-5.

[5] P. Jackson, D. Hariskos, R. Wuerz, W. Wischman, M. Powalla. Compositional investigation of potassium doped Cu(In,Ga)Se₂ solar cells with efficiencies up to 20.8 % / Phys. Status Solidi RRL. – 2014. – V. 8, № 3. – P. 219–222.

[6] P. Jackson, R. Wuerz, D. Hariskos, E. Lotter, W. Witte, M. Powalla. Effects of heavy alkali elements in Cu(In,Ga)Se₂ solar cells with efficiencies up to 22.6 % / Phys. Status Solidi RRL. – 2016. – V. 10, № 8. – P. 583–586.

[7] T. Kato. Cu(In,Ga)(Se,S)₂ solar cell research in Solar Frontier: Progress and current status / Appl. Phys., 2017, V. 56, P. 04CA02-1–04CA02-8.

[8] 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.

[9] F. Luckert, D. I. Hamilton, M.V. Yakushev, N. S. Beattie, G. Zoppi, M. Moynihan, I. Forbes, A. V. Karotki, A.V. Mudryi, G. Grossberg, J. Krustok, R. W. Martin. Optical properties of high quality Cu₂ZnSnSe₄ thin films / Appl. Phys. Lett. – 2011. – V. 99, № 6. – P. 062104-1 – 062104-3.

[10] M. V. Yakushev, J. Marquez-Prieto, I. Forbes, P. R. Edwards, V. D. Zhivulko, A. V. Mudryi, J. Krustok, R. W. Martin. Radiative recombination in Cu₂ZnSnSe₄ thin films with Cu deficiency and Zn excess / J. Phys. D: Appl. Phys. – 2015. – V. 48. – P. 475109-1–475109-7.

[11] 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.

[12] S. Campbell, Y. Qu, J. Gibbon, H. J. Edwards, V. R. Dhanak, D. Tiwari, V. Barrioz, N.S. Beattie, G. Zoppi. Defect limitations in Cu₂ZnSn(S,Se)₄ solar cells utilizing an In₂S₃ buffer layer / J. Appl. Phys. – 2020. – V. 127. – P. 205305-1–205305-12.

[13] B. Dimmler, M. Powalla, H. W. Schock. CIS-based thin-film photovoltaic modules: Potential and prospects / Prog. Photovolt. Res. Appl. – 2002. – V. 10. – P. 149–157.

[14] A. V. Mudryi, V. F. Gremenok, A. V. Karotki, V. B. Zaleski, M. V. Yakushev, F. Luckert, R. Martin. Structural and optical properties of thin films of Cu(In,Ga)Se₂ semiconductor compounds. J. Appl. Spectroscopy. – 2010. – V. 77, № 3. – P. 371–377.

- [15] G. Zoppi, I. Forbes, R. W. Miles, P. J. Dale, J. J. Seragg, L. M. Peter, $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ produced by selenization of magnetron sputtered precursors / *Prog. Photovolt. Res. Appl.* – 2009. – V. 17. – P. 315–319.
- [16] J. Marquez-Prieto, M. V. Yakushev, I. Forbes, J. Krustok, P. R. Edwards, V. D. Zhivulko, O. M. Borodavchenko, A. V. Mudryi, M. Dimitrievska, V. Izquierdo-Roca. Impact of the selenization temperature on the structural and optical properties of CZTSe absorbers / *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* – 2016. – V. 152. – P. 42–50.
- [17] I. E. Svitsiankou, V. N. Pavlovskii, E. V. Lutsenko, G. P. Yablonskii, A. V. Mudryi, O. M. Borodavchenko, V. D. Zhivulko, M. V. Yakushev, R. Martin. Stimulated emission and optical properties of solid solutions of $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ direct band gap semiconductors / *J. Appl. Spectroscopy.* – 2018, V. 85, №2. – P. 267–273.
- [18] И. Е. Свитенков, В. Н. Павловский, Е. В. Луценко, Г. П. Яблонский, В. Я. Ширипов, Е. А. Хохлов, А. В. Мудрый, В. Д. Живулько, О. М. Бородавченко, М. В. Якушев / *Люминесценция и стимулированное излучение поликристаллических пленок $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$, осажденных методом магнетронного напыления / ФТП .* – 2018. – Т. 52, Вып.10. – С. 1120–1125.
- [19] O. M. Borodavchenko, V. D. Zhivulko, A. V. Mudryi, M. V. Yakushev, I. A. Mogilnikov. Radiative recombination at ion-implanted defects in $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ alloy thin films / *Semiconductors.* – 2021. V. 55, №2. – P. 127–133.
- [20] I. E. Svitsiankou, V. N. Pavlovskii, E. V. Lutsenko, G. P. Yablonskii, A. V. Mudryi, O. M. Borodavchenko, V. D. Zhivulko, R. W. Martin, M. V. Yakushev. Photoluminescence, stimulated and laser emission in CuInSe_2 crystals / *Appl. Phys. Lett.* – 2021. – V. 119, Is. 21. – P. 212103-1–212103-5.
- [21] А. В. Мудрый, В. Д. Живулько, О. М. Бородавченко, М. В. Якушев, В. Н. Павловский, Е. В. Луценко, Г. П. Яблонский. / Спонтанное, стимулированное излучение и лазерная генерация в кристаллах и тонких пленках CuInSe_2 / *Вес. Нац. акад. наук Беларусі. Сер. физ.-мат. навук.* – 2022. – Т. 58, № 2. – С. 245– 254.
- [22] E. Avancini, R. Carron, B. Bissing, P. Reinhard, R. Mannozi, G. Sozzi, S. Napoli, T. Feurer, S. Nishiwaki, S. Buecheler, A. N. Tiwari / Impact of compositional grading and overall Cu deficiency on the near-infrared response in $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ solar cells / *Prog. Photovolt. Res. Appl.* – 2016. – V. 25, Is. 3 – P. 233–241.
- [23] T. Tinoco, C. Rincon, M. Quintero, G. Sanchez Perez. Phase diagram and optical energy gaps for $\text{CuIn}_y\text{Ga}_{1-y}\text{Se}_2$ alloys / *Phys. Stat. Sol (a).* – 1991. – V. 124. – P. 427–434.
- [24] A. P. Levanyuk, V. V. Osipov. Edge Luminescence of the Direct Gap Semiconductors / *Usp. Fiz. Nauk.* – 1981. – Vol. 133. – P. 427–477.

Глава 6 АЛМАЗНО-АБРАЗИВНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ С ГИБРИДНОЙ СТРУКТУРОЙ ДЛЯ ОБРАБОТКИ СВЕРХТВЁРДЫХ МАТЕРИАЛОВ

Костюкевич П.А., Кузей А.М., Лебедев В.Я.

*Государственное научное учреждение «Физико-технический институт
Национальной академии наук Беларуси», г. Минск, Республика Беларусь,
anatkuzei@gmail.com*

Введение

Эффективность применения алмазно-абразивного инструмента принято определять следующими показателями: качеством обработанной поверхности, режущей способностью и удельным расходом алмаза. Эти показатели взаимосвязаны: увеличение режущей способности инструмента приводит, при прочих равных условиях, и к увеличению удельного расхода алмаза. Такая взаимосвязь между режущей способностью инструмента и удельным расходом алмаза проявляется при шлифовании твёрдых сплавов и инструментальной керамики, при условии, что повышение силовых режимов обработки сопровождается увеличением скорости изнашивания связки и не приводит к изменению механизма изнашивания зёрен алмаза. При шлифовании моно-, поликристаллов алмаза, композиционных материалов на основе алмаза и кубического нитрида бора (СТМ), твёрдость обрабатываемого материала близка к твёрдости инструмента – алмазного зерна. Вследствие этого, режущая способность алмазно-абразивного инструмента при шлифовании СТМ снижается в большей степени, чем в случае шлифования твёрдых сплавов [1]. Шлифование с постоянными значениями режущей способности в режиме «самозатачивания» достигается электрохимическим, химическим или механическим воздействием на алмазосодержащий композиционный материал в процессе резания [2]. Другими методами стабилизации значений режущей способности алмазно-абразивного инструмента является изменение динамических режимов шлифования и (или) характеристик связки алмазосодержащего композиционного материала. Изменение физико-механических характеристик связки достигается изменением её состава, либо структуры (прочности, пористости и др.). Возможности обоих методов ограничены. Помимо этого, увеличение пористости связки алмазно-абразивного композиционного материала снижает прочность закрепления алмазных зёрен в связке. Прочность закрепления алмазных зёрен в связке определяется множеством факторов, одни из них – физико-механические характеристики связки. При прочих равных условиях, увеличение режущей способности инструмента может быть достигнуто снижением физико-химических характеристик только тонкого, приповерхностного слоя связки, контактирующим с обрабатываемым материалом. Снижение физико-химических характеристик поверхностного слоя связки достигается образованием пор в поверхностном слое при растворении частиц наполнителя под воздействием смазочно-охлаждающих технологических сред (СОТС) [3]. Применение такого подхода при разработке алмазно-абразивных композиционных материалов для шлифования композиционных материалов на основе алмаза и кубического нитрида бора позволяет избежать технологических противоречий – снижения физико-механических характеристик связки и, одновременно их увеличения, для повышения прочности удержания алмазных зёрен в связке. Прочностные характеристики связки на основе фенолформальдегидной смолы определяются её составом – содержанием дисперсных и ультрадисперсных частиц наполнителей (SiC, Al₂O₃ и т. д.), и режимами изготовления алмазно-абразивного инструмента.

Методы испытаний

В данной работе методами электронной сканирующей микроскопии, рентгеновского фазового анализа изучена структура алмазосодержащих композиционных материалов с полимерным связующим, показано её влияние на эксплуатационные характеристики алмазно-абразивного инструмента при шлифовании композиционных материалов на основе кубического нитрида бора и алмаза. Алмазно-абразивный инструмент формы 1А1 (150×5×6×32) получали горячим прессованием

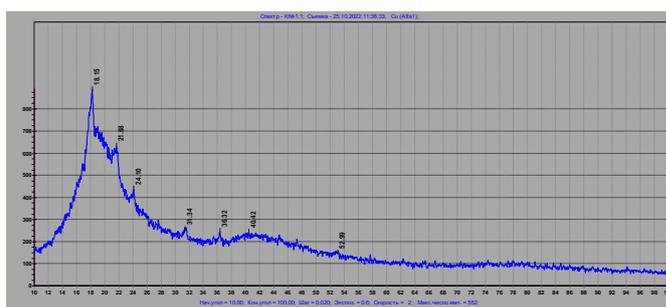
шихты из алмазных порошков, фенолформальдегидной смолы, дисперсных наполнителей (карбид кремния, фосфат натрия) и ультрадисперсного наполнителя – пирогенного диоксида кремния. Концентрация алмазного порошка зернистости 80/63 (50/40) мкм в алмазосодержащем композиционном материале составляла 35 об. %, фенолформальдегидной смолы СФП-012А – 40 об. %, диоксида кремния – 2 об. %, 4 об. %, фосфата натрия – 5 об. %, 10 об. %, карбид кремния – остальное. В отдельной серии экспериментов по режиму изготовления алмазно-абразивного инструмента изготавливались образцы (20×10 мм) связки и связующего и алмазосодержащих композиционных материалов.

Шлифование заготовок из композиционного материала на основе кубического нитрида бора (заготовок круглой формы размерами Д7х5 массой 502 и 487 мг) и композиционного материала на основе алмаза массой 120 и 124 мг проводили на круглошлифовальном станке марки ШП-6 при частоте вращения алмазного круга 200 об/мин. Частота вращения заготовок составляла – 2000 об/мин, частота осцилляций вдоль рабочей поверхности алмазно-абразивного круга – 10 двойных ходов в минуту. Длительность процесса шлифования 4 минуты.

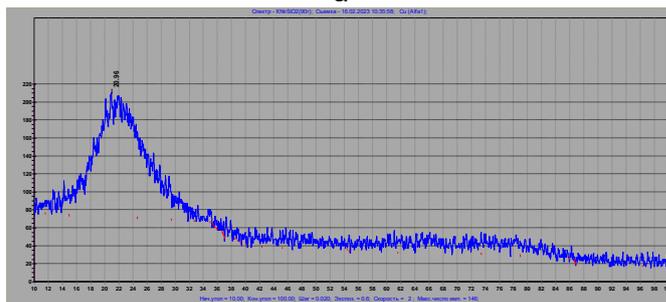
Алмазосодержащий композиционный материал представляет собой матрицу (связку) на основе фенолформальдегидной смолы, в которой закреплены зёрна алмаза. Связка также представляет собой композиционный материал, состоящий из связующего и дисперсных частиц наполнителей: карбида кремния и фосфата натрия. Размеры частиц наполнителей составляют 0,5 – 0,1 от размеров алмазных зёрен [3]. Размеры частиц диоксида кремния составляют 2 – 40 нм и в их структуре присутствуют группы –ОН, и некомпенсированные химические связи [4]. Размеры частиц пирогенного диоксида кремния сравнимы с размерами (150 нм) макромолекул фенолформальдегидной смолы [5]. Размеры частиц диоксида кремния, присутствие на их поверхности групп –ОН делают возможным взаимодействие групп –ОН диоксида кремния с группами –ОН макромолекулами фенолформальдегидной смолы, что позволяет рассматривать диоксид кремния как компонент связующего, наряду с гексаметилентетрамином, входящим в состав фенольного связующего СФП-012А.

Результаты экспериментов и их обсуждение

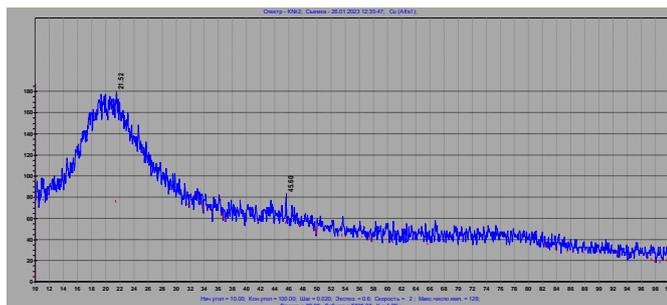
Пирогенный диоксид кремния, как и фенолформальдегидная смола, аморфны (рис. 1). После горячего прессования, связующее фенолформальдегидная смола – пирогенный диоксид кремния сохраняет аморфную структуру, слабовыраженные рефлексы на рентгенограмме принадлежат продуктам неполного взаимодействия фенолформальдегидной смолы с гексаметилентетрамином (рис. 1).



а



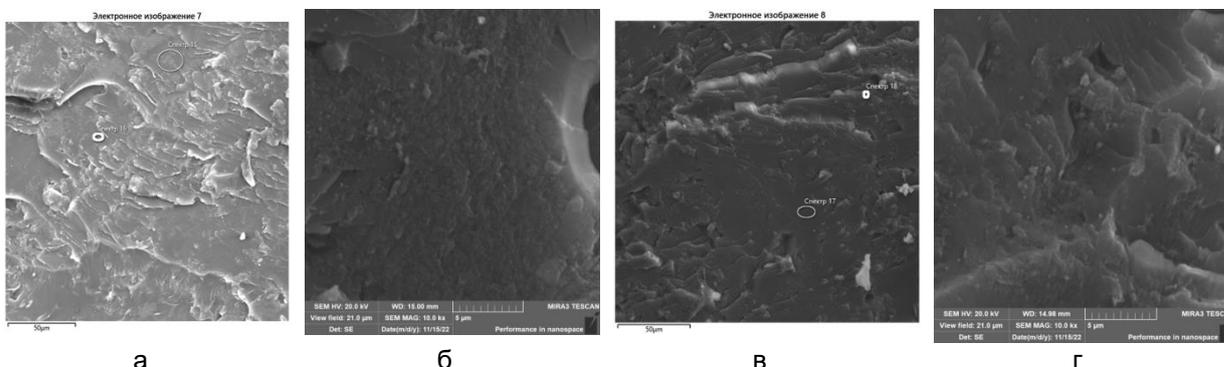
б



В

Рисунок 1 – Рентгенограммы фенолформальдегидной смолы (а), пирогенного диоксида кремния (б) в исходном состоянии и связующего фенолформальдегидная смола – пирогенный диоксид кремния после спекания при 435 К (в)

Морфологии поверхностей разрушения связующих – композиционных материалов систем полимер – диоксид кремния отражают их микроструктуры. Морфологии поверхностей разрушения связующих полимер – диоксид кремния (2, 4 об.%) представляют собой волнообразные гребни, округлые впадины, гребни из нескольких выступов, между которыми расположены участки с плоской поверхностью (рис. 2). Эти структурные элементы морфологических картин поверхностей разрушения связующих состоят из углерода, кремния, кислорода, азота (табл. 1, 2). Морфология этих структурных элементов, их состав, дают основания считать, что они представляют собой агломераты диоксида кремния, в которых находится полимер в отверждённом состоянии. Структурные элементы поверхностей разрушения представляют собой агломераты диоксида кремния различной формы, пропитанные полимером, расположенные в полимере с меньшим содержанием диоксида кремния. Таким образом, связующее представляет собой композиционный материал, состоящий из сгустков диоксида кремния различной формы (дисперсная фаза) и прослойки полимера (матрица) между ними (рис. 2, табл. 1, 2).



а

б

в

г

Рисунок 2 – Морфологии поверхностей разрушения связующего фенолформальдегидная смола – диоксид кремния
а, б – 4 об. % диоксида кремния
в, г – 2 об. % диоксида кремния
Спекание при 435 К, давления 50 МПа

Таблица 1 – Элементный состав композиционного материала фенолформальдегидная смола – диоксид кремния (4 об. %). Горячее прессование при 435 К

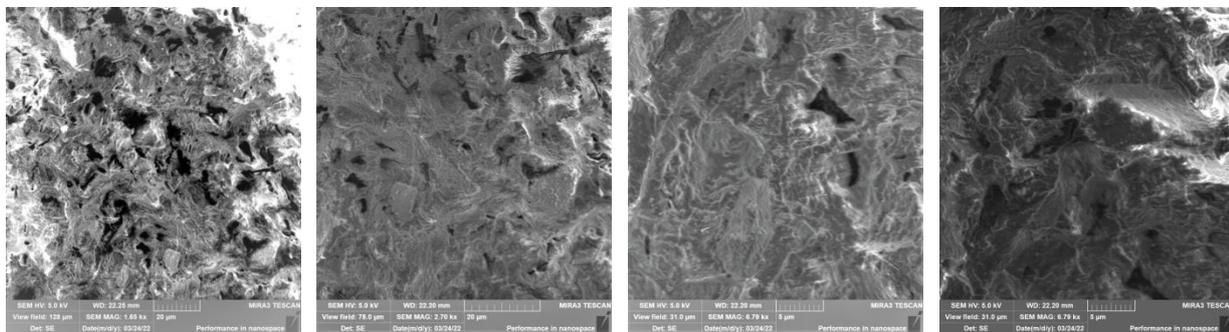
Метка спектра	Спектр 15	Спектр 16
C	75.66	80.97
N	1.10	1.00
O	18.75	16.95
Si	4.49	1.09
Всего	100.00	100.00

Таблица 2 – Элементный состав участков композиционного материала фенолформальдегидная смола – диоксид кремния (2 об. %). Горячее прессование при 435 К, давлении 50 МПа

Метка спектра	Спектр 17	Спектр 18
C	82.04	83.10
N	0.23	0.00
O	16.73	15.02
Si	1.00	1.88
Всего	100.00	100.00

Разрушение связующих с 4 об. % и 2 об. % диоксида кремния происходит по поверхностям раздела сгусток диоксида кремния (частица) – полимер, что указывает на большую прочность «частиц», чем матрицы из полимера.

Морфологии поверхностей разрушения связки, представляющей собой частицы карбида кремния и фосфата натрия, объединённые связующим показывают, что разрушение проходит по связующему. Только на отдельных участках частиц карбида кремния по границе раздела карбид кремния – связующее (рис. 3 г).



а

б

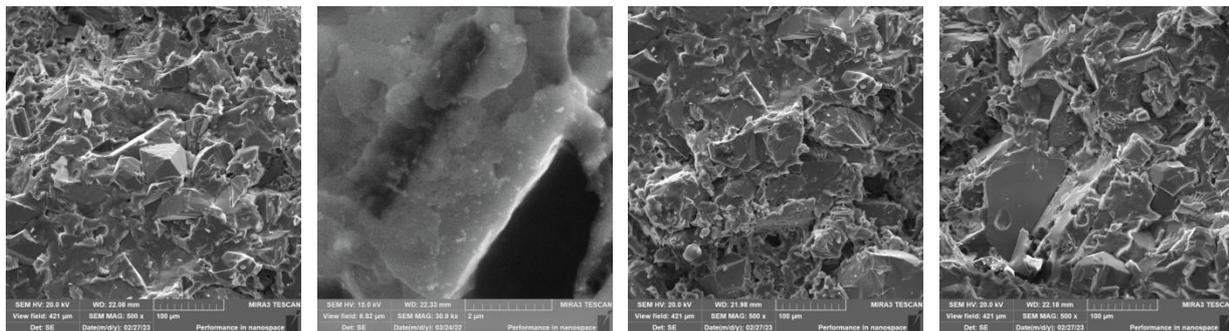
в

г

Рисунок 3 – Морфология поверхности разрушения связки

а, б – 4 об. % диоксида кремния, а – 10 об. % фосфата натрия, б – 5 об. % фосфата натрия
в, г – 2 об. % диоксида кремния, в – 5 об. % фосфата натрия, г – 10 об. % фосфата натрия

Морфологию поверхностей разрушения алмазосодержащих композиционных материалов формируют участки, на которых алмазные зёрна расположены в связке и участки, на которых алмазные зёрна выступают над связкой (рис. 4). На поверхности выступающих над связкой алмазных зёрен и частиц карбида кремния присутствуют плёнки связующего.



а

б

в

г

Рисунок 4 – Морфология поверхностей разрушения алмазно-абразивных композиционных материалов

а, б – композиционный материал, содержащий 5 об. % диоксида кремния и 5 об. % фосфата натрия
в – композиционный материал, содержащий 2 об. % диоксида кремния и 5 об. % фосфата натрия
г – композиционный материал, содержащий 2 об. % диоксида кремния и 10 об. % фосфата натрия

Режущая способность алмазно-абразивных кругов с алмазосодержащими композиционными материалами, содержащими 5 и 10 об. % фосфата натрия и 2 об. % диоксида кремния при обработке заготовки кубического нитрида бора составила 2,4 мг/мин и 3,1 мг/мин. При содержании диоксида кремния 4 об. %, режущая способность алмазно-абразивного круга составила 1,8 мг/мин и 2,9 мг/мин соответственно.

Режущая способность алмазно-абразивных кругов при шлифовании заготовок кубического нитрида бора, при прочих равных условиях, зависит от содержания наполнителя в алмазосодержащих композиционных материалах. При увеличении содержания наполнителя с 5 до 10 об. % в алмазосодержащем композиционном материале с 2 об. % диоксида кремния режущая способность инструмента возрастает. Увеличение содержания диоксида кремния в алмазосодержащих композиционных материалах до 4 об. % приводит к снижению режущей способности инструмента с 5 об. % фосфата натрия в связке, и не влияет на режущую способность инструмента с 10 об. % фосфата натрия в связке.

Увеличение длительности шлифования заготовок кубического нитрида бора с 4 мин до 8 мин не приводит к существенному изменению режущей способности инструмента с алмазосодержащими композиционными материалами, содержащими 5 об. % и 10 об. % фосфата натрия и по 2 об. % диоксида кремния (2,3 мг/мин и 3,4 мг/мин) и 2,0 мг/мин и 3,1 мг/мин при 4 об. % диоксида кремния соответственно. Подобная зависимость режущей способности инструмента от длительности процесса шлифования показывает, что связка изнашивается со скоростью достаточной для поддержания постоянного количества алмазных зёрен, участвующих в процессе резания заготовки кубического нитрида бора. Анализ продуктов изнашивания, образовавшихся при шлифовании заготовок из кубического нитрида бора алмазно-абразивным кругом с алмазосодержащим композиционным материалом, содержащем 10 об. % фосфата натрия и 4 об. % диоксида кремния показал, что содержание алмазных зёрен фракции +63 мкм в шламе составляет 12% от исходного содержания алмазных зёрен в алмазно-абразивном инструменте. Большая часть алмазных зёрен, находящаяся в рабочем слое алмазосодержащего композиционного материала, в процессе шлифования заготовок кубического нитрида бора была разрушена множественными сколами, и только часть зёрен была разрушена частично, и выкрошилось из связки (12 об. %).

Морфологии поверхностей изнашивания заготовок кубического нитрида бора (связующее на основе Cr_xN_y и Zr_xN_y , где x, y – стехиометрические коэффициенты) после шлифования алмазно-абразивными инструментами с содержанием фосфата натрия в алмазосодержащем композиционном материале 5 об. % и 10 об. % при содержании диоксида кремния 4 об. % представляет собой зёрна кубического нитрида бора с плоскими площадками изнашивания и канавок между ними (рис. 5).

Канавки между зёрнами нитрида бора образуются при разрушении (изнашивании) прослоек связующего между зёрнами. На отдельных зёрнах нитрида бора, после шлифования заготовок инструментом с алмазосодержащим композиционным материалом, содержащим 10 об. % фосфата натрия присутствуют борозды со сглаженными краями, ориентированными в направлении шлифования (рис. 5 б).

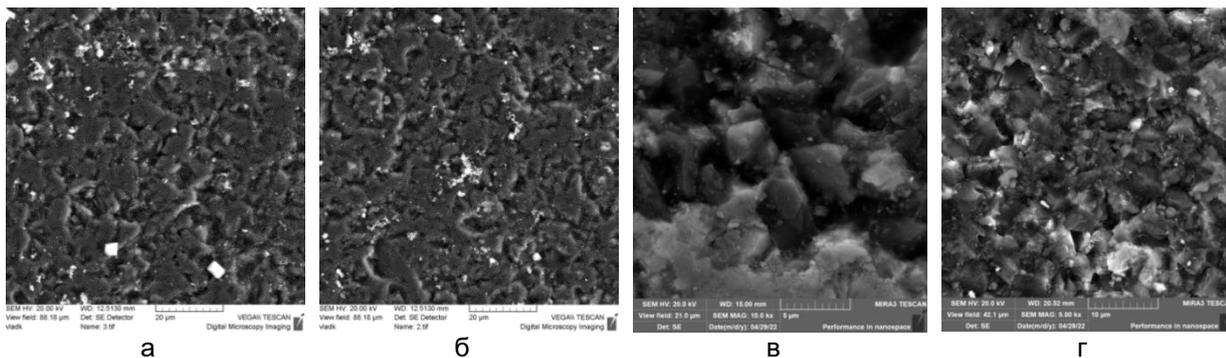


Рисунок 5 – Морфологии обработанных поверхностей заготовок из кубического нитрида бора
 а – шлифование инструментом с 4 об. % диоксида кремния и 5 об. % фосфата натрия
 б – шлифование инструментом с 4 об. % диоксида кремния и 10 об. % фосфата натрия
 в – шлифование инструментом с 2 об. % диоксида кремния и 5 об. % фосфата натрия
 г – шлифование инструментом с 2 об. % диоксида кремния и 10 об. % фосфата натрия

Морфологии обработанных поверхностей заготовок из кубического нитрида бора и режущая способность инструмента зависят не только от состава алмазосодержащего композиционного материала, режима шлифования, но и от состава, режимов изготовления заготовок кубического нитрида бора. Шлифование заготовок кубического нитрида бора иного состава (связующее на основе TiC) приводит к формированию на их поверхности рельефов с иной морфологией (рис. 6). На поверхности заготовок кубического нитрида бора после шлифования инструментом с алмазосодержащим композиционным материалом, содержащим 4 об. % диоксида кремния и 10 об. % фосфата натрия присутствуют борозды, гребни с плоскими вершинами, ориентированными в направлении продольной подачи при шлифовании и углублениями на поверхности гребней. На границах раздела зерно кубического нитрида бора – связка – зерно кубического нитрида бора в заготовках кубического нитрида бора, шлифованных инструментом с 4 об. % диоксида кремния в алмазосодержащем композиционном материале, отсутствуют канавки изнашивания связки (рис. 6 б).

Морфология обработанных поверхностей заготовок из кубического нитрида бора зависит, в первую очередь, от размера алмазных зёрен в алмазосодержащем композиционном материале (рис. 7).

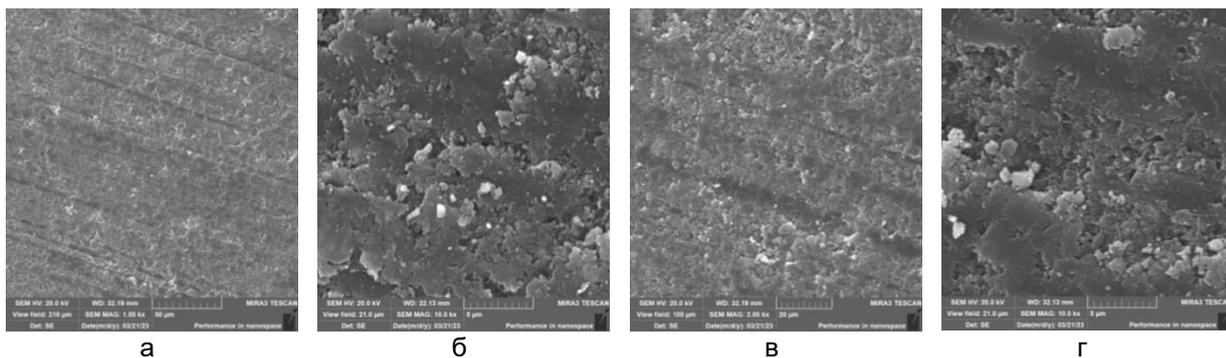


Рисунок 6 – Морфология обработанных поверхностей заготовок кубического нитрида бора после шлифования инструментом, содержащим 4 об. % диоксида кремния, фосфата натрия 5 об. % (а, б) и 10 об. % (в, г) в алмазосодержащем композиционном материале

Снижение размеров алмазных зёрен в алмазосодержащем композиционном материале (зернистостью 80/63 - 50/40) приводит к изменению морфологии и микрорельефа поверхности заготовок кубического нитрида бора после их шлифования алмазно-абразивным инструментом (рис. 7). После шлифования заготовки кубического нитрида бора в течение 8 минут на границах раздела между зёрнами кубического нитрида бора сохраняются прослойки связки (рис. 7). Изнашивание связки и зёрен кубического нитрида бора при шлифовании заготовки кубического нитрида бора инструментом с алмазными зёрнами зернистостью 50/40 протекает с близкими

скоростями, несмотря на различия в значениях их физико-химических характеристик. Режущая способность алмазно-абразивных кругов с алмазосодержащими композиционными материалами, содержащими 5 и 10 об. % фосфата натрия и 2 об. % диоксида кремния при шлифовании заготовок из кубического нитрида бора составила 1,6 мг/мин и 2,1 мг/мин соответственно. При содержании диоксида кремния в алмазосодержащих композиционных материалах 4 об. %, режущая способность алмазно-абразивных кругов составила 1,3 мг/мин и 1,8 мг/мин соответственно.

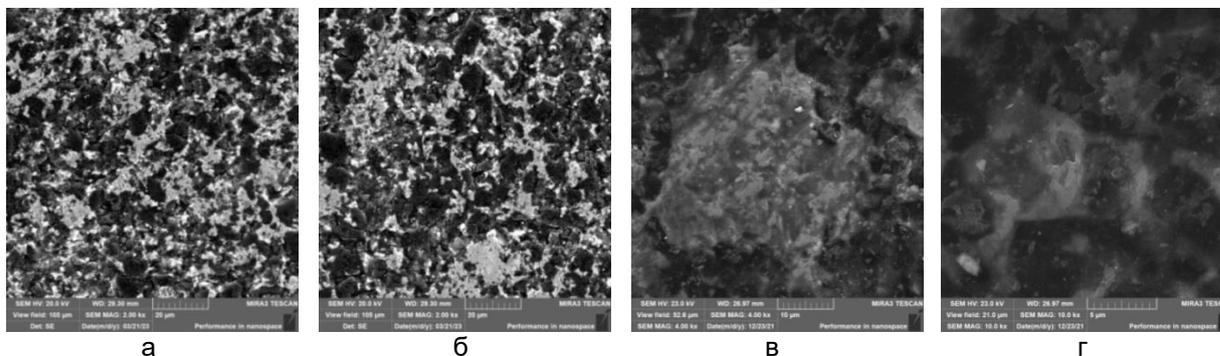


Рисунок 7 – Морфология обработанных поверхностей заготовок кубического нитрида бора после шлифования инструментом с композиционным материалом, содержащим алмазные зёрна зернистостью 50/40, 4 об. % диоксида кремния, 5 об. % (а, в) и 10 об. % (б, г) фосфата натрия в алмазосодержащем композиционном материале

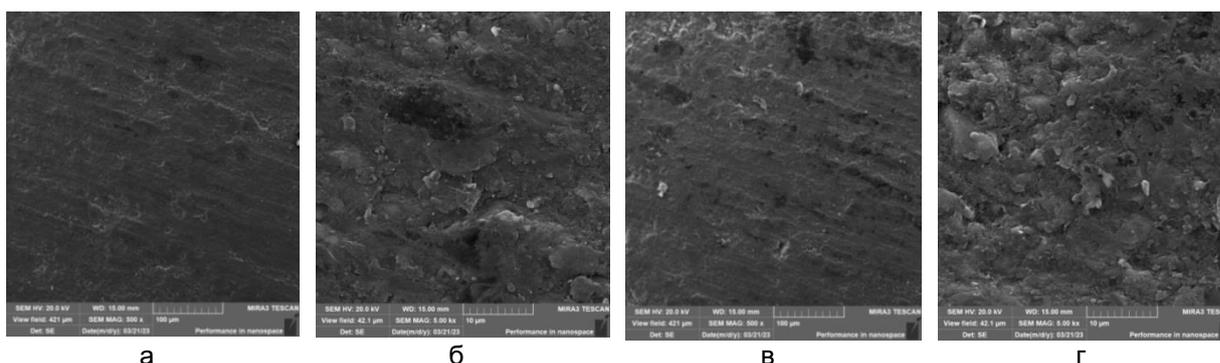


Рисунок 8 – Морфология обработанных поверхностей заготовок поликристаллического алмаза после шлифования алмазно-абразивным инструментом
а, б – содержание фосфата натрия и диоксида кремния в композиционном материале 5 об. % и 4 об. % соответственно
в, г – содержание фосфата натрия и диоксида кремния в композиционном материале 10 об. % и 4 об. % соответственно

Шлифование заготовок поликристаллического алмаза алмазно-абразивными инструментами, вне зависимости от состава алмазосодержащих композиционных материалов, образует на их поверхности характерные микрорельефы (рис. 8). Эти микрорельефы состоят из гребней с округлыми и плоскими вершинами, цепочек из выступов, ориентированных в направлении шлифования, и отдельно расположенных выступов различных размеров. Морфология поверхности изнашивания поликристаллов коррелирует с их микроструктурой, которая представляет собой множество зёрен алмаза различных размеров, объединённых прослойками связи.

Образование на поверхности заготовок поликристаллического алмаза рельефов из гребней с плоскими вершинами можно связать с различной твёрдостью зёрен алмаза, обусловленную различной их кристаллографической ориентацией в направлении шлифования [6].

Режущая способность алмазно-абразивных кругов с алмазосодержащими композиционными материалами, содержащими 5 и 10 об. % фосфата натрия и 2 об. % диоксида кремния при шлифовании заготовок из поликристаллического алмаза массой 120 мг и 122 мг составила 0,9 мг/мин и 1,3 мг/мин соответственно. При содержании диоксида кремния в алмазосодержащих композиционных материалах 4 об. %, режущая

способность алмазно-абразивных кругов составила соответственно 0,7 мг/мин и 1,3 мг/мин.

В отличие от морфологий поверхностей заготовок кубического нитрида бора, на поверхности заготовок из поликристаллического алмаза отсутствуют чётко выраженные границы между зёрнами и связующим (рис. 6, 7, 8).

Морфологии поверхностей изнашивания заготовок композиционных материалов на основе кубического нитрида бора показывают, что вне зависимости от состава, структуры заготовок кубического нитрида бора, шлифование инструментами с композиционными материалами, содержащим 10 об. % фосфата натрия приводит к формированию на поверхности заготовок более развитых микрорельефов, чем в случае шлифования инструментами с алмазосодержащими композиционными материалами, содержащими 5 об. % фосфата натрия. (рис. 5, 6). Шлифование заготовок кубического нитрида бора инструментом с композиционным материалом с 10 об. % фосфата натрия (и 2 об. % диоксида кремния) в алмазосодержащем композиционном материале сопровождается образованием на их поверхности борозд, ориентированных в направлении шлифования и канавок по границам зёрен кубического нитрида бора (рис. 5). Образование канавок между зёрнами нитрида бора обусловлено преимущественным изнашиванием связки из-за различий в твёрдости зёрен кубического нитрида бора и связующего, и неравномерным распределением связки между зёрнами кубического нитрида бора (рис. 5). Повышение концентрации фосфата натрия в связке увеличивает скорость её изнашивания и высоту выступания алмазных зёрен над связкой. Контактное взаимодействие вершин алмазных зёрен с поверхностью заготовки кубического нитрида бора приводит к их внедрению в композиционный материал и образованию борозд. Образование борозд на поверхности заготовок кубического нитрида бора является косвенным подтверждением, что последующее увеличение концентрации фосфата натрия в связке приведёт к увеличению удельного расхода алмаза.

При шлифовании заготовок поликристаллического алмаза увеличение концентрации фосфата натрия в алмазосодержащем композиционном материале с 5 об. % до 10 об. %, содержащем 2 об. % диоксида кремния приводит к увеличению режущей способности алмазно-абразивного инструмента. Увеличение содержания диоксида кремния с 2 до 4 об. % в алмазосодержащем композиционном материале с 5 об. % фосфата натрия сопровождается снижением режущей способности алмазно-абразивного инструмента (до 0,4 мг/мин). При содержании фосфата натрия в алмазосодержащем композиционном материале 10 об. % увеличение содержания диоксида кремния в алмазосодержащем композиционном материале существенно не влияет на режущую способность инструмента. Подобная закономерность отмечается и при шлифовании заготовок кубического нитрида бора.

Таким образом, морфология микрорельефов на поверхности заготовок сверхтвёрдых материалов на основе кубического нитрида бора и поликристаллического алмаза, формирующихся при шлифовании инструментом с алмазосодержащими композиционными материалами определяются условиями контактного взаимодействия алмазосодержащего композиционного материала с поверхностью заготовок. При прочих равных условиях (давление на заготовки, скорости вращения заготовки и алмазно-абразивного круга) условия контактного взаимодействия алмазосодержащего композиционного материала с заготовкой сверхтвёрдого материала будет определяться способностью алмазосодержащего композиционного материала к восстановлению режущей способности. Основным фактором, определяющим режущую способность инструмента (алмазосодержащего композиционного материала) является содержание порообразующего компонента в связке алмазно-абразивного инструмента.

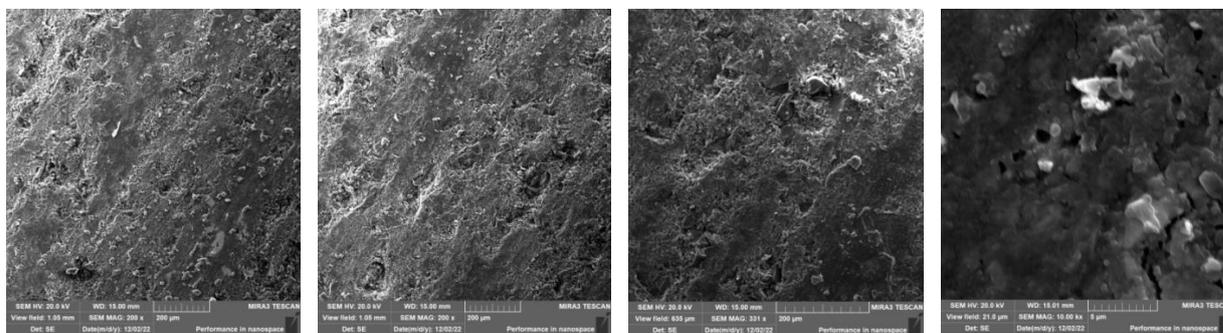
В области концентраций фосфата натрия 5 об. % и 10 об. % в алмазосодержащем композиционном материале, шлифование заготовок сверхтвёрдых материалов проходит с постоянными значениями режущей способности в течение 8 минут. Образование на поверхности заготовок кубического нитрида бора при их шлифовании инструментом с алмазосодержащим композиционным материалом,

содержащем 10 об. % фосфата натрия, борозд, ориентированных в направлении шлифования, показывает, что изнашивание связки происходит со скоростью, обеспечивающей большее выступание алмазных зёрен над связкой, что приводит к внедрению их вершин в поверхность заготовок кубического нитрида бора, т. е. концентрация фосфата натрия в алмазосодержащем композиционном материале является предельной для круглого шлифования заготовок кубического нитрида бора (и поликристаллов алмаза). Влияние диоксида кремния на режущую способность алмазно-абразивного инструмента проявляется в повышении износостойкости, твёрдости связки и косвенно в повышении прочности закрепления алмазных зёрен в связке. Это влияние в наибольшей степени заметно при обработке заготовок кубического нитрида бора, твёрдость которых меньше, чем заготовок из поликристаллического алмаза.

Шлифование заготовок поликристаллического алмаза алмазно-абразивными инструментами, вне зависимости от состава алмазосодержащих композиционных материалов, образует на их поверхности характерные микрорельефы (рис. 7). Эти микрорельефы состоят из гребней с округлыми и плоскими вершинами, цепочек из выступов, ориентированных в направлении шлифования, и отдельно расположенных выступов различных размеров. Морфология поверхности изнашивания поликристаллов коррелирует с их микроструктурой, которая представляет собой множество зёрен алмаза различных размеров, объединённых прослойками связки.

Формирование в процессе шлифования на поверхностях заготовок композиционных материалов на основе кубического нитрида бора и поликристаллического алмаза характерных микрорельефов обусловлено составом, структурой композиционных материалов и механизмами фрикционного взаимодействия между поверхностями обрабатываемых композиционных материалов и инструментов – алмазосодержащих композиционных материалов.

Морфологии поверхностей изнашивания алмазосодержащих композиционных материалов после шлифования заготовок сверхтвёрдых композиционных материалов представляет собой участки с плоскими поверхностями и участки с развитыми микрорельефами (рис. 9).



а

б

в

г

Рисунок 9 – Морфологии рабочей поверхности круга из алмазосодержащих композиционных материалов при шлифовании заготовок кубического нитрида бора
а – композиционный материал, содержащий 10 об. % фосфата натрия и 4 об. % диоксида кремния

б – композиционный материал, содержащий 10 об. 5 фосфата натрия и 2 об. % диоксида кремния

в, г – композиционный материал, содержащий 5 об. % фосфата натрия и 4 об. % диоксида кремния

Участки с плоскими поверхностями представляют собой связку, в которой расположены алмазные зёрна с острыми и плоскими вершинами (рис. 9). Участки с развитыми микрорельефами представляют собой участки связки с выступами и углублениями, на которых расположены разрушенные, в различной степени, алмазные зёрна, выступающие из связки (рис. 9).

Морфологию поверхности изнашивания связки на плоских участках алмазосодержащего композиционного материала формируют округлые выступы размерами 0,2 – 0,3 мкм и поры размерами 0,3 – 1 мкм.

Морфологии поверхностей разрушения связующего связки и алмазосодержащих композиционных материалов позволяют судить о их структуре. Различия в составе, физико-химических характеристиках структурных элементов, прочности связи с соседними элементами приводят к формированию, при разрушении этих материалов, рельефов с различной морфологией, которые и отражают эти различия. Такие структурные элементы морфологии поверхности разрушения как округлые выступы, гребни, плоские участки между ними, представляют собой частицы иного состава, чем матрица, в которой они расположены (рис. 2, 3, 9). Присутствие в составе этих частиц кремния, кислорода, азота показывает, что «частицы» можно рассматривать как агломераты из ультрадисперсных частиц диоксида кремния, содержащие полимер. Эти частицы сформировались из сгустков полимер – диоксид кремния на операции горячего прессования композиционных материалов (рис. 2, табл. 1, 2).

Форма этих частиц зависит от режимов получения связки композиционных материалов (рис. 2, 3). Течение связки при получении композиционных материалов горячим прессованием приводит к формированию в связке алмазосодержащих композиционных материалов, волокон, частиц различной формы и строения (рис. 2, 3). Морфологии поверхностей разрушения алмазосодержащих материалов, присутствие связки в областях двойных, тройных стыков между зёрнами алмаза, присутствие плёнок связки на поверхности алмазных зёрен и частиц карбида кремния указывает на то, что разрушение композиционных материалов происходит по связующему, и плёнки связующего прочно связаны с поверхностью алмазных зёрен и частиц карбида кремния (рис. 3, 4).

Кремний и кислород присутствует в прослойках между «частицами» и «волоконками», а также и на плоских участках поверхностей разрушения связующего, что указывает на присутствие в этих участках сгустков из диоксида кремния меньших размеров (рис. 2, табл. 1, 2).

Округлые «частицы» (сгустки диоксида кремния) присутствуют и на поверхностях изнашивания связки композиционных материалов (рис. 9). Морфология поверхности изнашивания из связки, представляющая собой совокупность округлых выступов, пор и микротрещин показывает, что выступы (сгустки из диоксида кремния и полимера) изнашиваются с меньшей скоростью, чем прослойки полимера между ними.

Морфология рабочих поверхностей круга из алмазосодержащих композиционных материалов, фракционный состав осколков алмазных зёрен в продуктах изнашивания (шламе) композиционных и сверхтвёрдых материалов показывает, что алмазные зёрна достаточно прочно закреплены в связующем.

Заключение

Исследование влияния состава, структуры алмазно-абразивных композиционных материалов на режущую способность инструмента показали, что режущая способность инструмента определяется двумя компонентами связки. Один из них (фосфат натрия) снижает физико-химические характеристики тонкого слоя связки, что приводит к увеличению значений режущей способности, другой – диоксид кремния, повышает физико-химические характеристики связующего и связки на его основе, что способствует снижению режущей способности инструмента. Физико-механические характеристики композиционных материалов полимер-диоксид кремния обеспечивают прочное закрепление алмазных зёрен в связке, и алмазные зёрна разрушаются множественными сколами, а не выкрашиваются (вырываются) из связки при шлифовании сверхтвёрдых материалов. Снижение физико-механических характеристик связки в процессе шлифования заготовок сверхтвёрдых материалов происходит в тонком приповерхностном слое связки, и её износ при контактом взаимодействии с поверхностью заготовки обеспечивает стабильные значения режущей способности. Ультрадисперсные агломераты из частиц диоксида кремния, размеры которых близки к размерам макромолекул полимера, при горячем

прессовании шихты взаимодействуют с полимером с образованием композиционных материалов, с глобулярными и волокнистыми структурами, которые подобны структурам в стареющих алюминиевых сплавах, что позволяет рассматривать такие материалы как гибридные (полимер-оксид).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Захаренко И.П. Алмазные инструменты и процессы обработки / И.П. Захаренко. – Киев: Техника, 1980. – 215 с.
2. Семко М.Ф. Алмазное шлифование синтетических сверхтвёрдых материалов / М.Ф. Семко, А.И. Грабченко, М.Г. Ходаревский. – Харьков : Віща шк., 1980. – 192 с.
3. Грабченко А.И. Расширение технологических возможностей алмазного шлифования / А.И. Грабченко. – Харьков : Віща шк., 1975. – 184 с.
4. Диоксид кремния - кремнезём (орисил). Технические условия: ТУ 24.1-31695418-002:2008. – Введ.02.09.2008 (вводится вместо ТУ У 24.1-31695418-002-2003).
5. Вернигорова В.Н. Материаловедение полимеров и композиционных материалов на их основе: моногр. / В.Н. Вернигорова, С.М. Саденко. – Пенза: ПГУАС, 2013. – 420 с.
6. Епифанов В.И. Технология обработки алмазов в бриллианты: Учебник для сред. проф.-техн. училищ / В.И. Епифанов, А.Я. Песина, Л.В. Зыков. – Изд. 3-е.– М.: Высш. школа, 1982. – 351 с.

Глава 7 ИССЛЕДОВАНИЕ РОЛИ ЛЕГИРОВАНИЯ, ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ И МЕГАПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ НА СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕДНЫХ СПЛАВОВ С ЭФФЕКТОМ ПАМЯТИ ФОРМЫ

Свирид А.Э., Пушин В.Г., Куранова Н.Н.
Институт физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН,
г. Екатеринбург, Россия, svirid2491@rambler.ru

Введение

Уже многие годы мощную фундаментальную основу самых разных направлений мировой экономики составляют наиболее распространенные многокомпонентные конструкционные и полифункциональные металлические стали и сплавы, испытывающие бездиффузионные мартенситные превращения (МП) и другие связанные с ними фазовые превращения (распад пересыщенных твердых растворов и атомное упорядочение). МП являются деформационными фазовыми переходами I рода, сопровождаемыми эффектами удельных объемных изменений ($\Delta V/V$), и обеспечивают высокие прочностные, пластические и другие эксплуатационные характеристики данных широко применяемых конструкционных материалов на основе железа [1, 2]. Механические свойства сталей благодаря МП в основном определяются высокой плотностью дислокаций внутри высокодисперсных кристаллов α -мартенсита, морфологически и ориентационно связанных соотношениями Курдюмова-Закса, закономерно распределенных в объеме зерен [2]. Напротив, высокообратимые термоупругие мартенситные превращения (ТМП), реализующиеся в различных преимущественно цветных сплавах, имеют пакетную попарно-двойникованную бездислокационную субструктуру, которая вследствие близости кристаллических решеток аустенита и мартенсита и гораздо меньших значений $\Delta V/V$ является полностью обратимой [3-6]. ТМП отвечают за целый ряд необычных и исключительно важных физических явлений и эффектов памяти формы [3-12].

Необходимо отметить, что обсуждая некоторые особые возможности необычных применений МП и ТМП, еще в 50-е годы в сталях были обнаружены значительные по величине эффекты выделения тепла при прямом $\gamma \rightarrow \alpha$ МТ и, напротив, поглощения тепла при обратном $\alpha \rightarrow \gamma$ МТ [1, 12]. Измеренные асимметричные тепловые эффекты в сплаве Fe-25 ат.%Ni составили -2.4 кДж/моль и +1.5 кДж/моль, соответственно, продемонстрировав возможность реального воплощения принципа мартенситного теплового насоса. Более того обратимое бароиндуцированное полиморфное превращение в кристаллах RbCl сопровождалось выделением тепла как при приложении давления, так и при его обратимом снятии [12].

Обусловленные ТМП уникальные циклически обратимые гигантские эффекты памяти формы (ЭПФ), сверхэластичности, демпфирования и многими другими выделяют smart стали и сплавы в отдельный класс новых перспективных и практически полезных конструкционных полифункциональных прикладных материалов [3-13, 16]. Но только сплавы на основе никелида титана отличаются уникальным сочетанием прочностных и пластических свойств и ЭПФ и находят все более широкое применение в технике и медицине [3-13]. Ранее было обнаружено, что их мелко- и ультрамелкозернистая (МЗ и УМЗ) структура приводит к улучшению прочностных, пластических и усталостных характеристик сплавов с ЭПФ [18, 18]. УМЗ-структура TiNi сплавов обеспечивается различными термомеханическими технологиями с использованием методов мегапластической деформации (МПД), в том числе многопроходных равноканального углового прессования (РКУП), прокатки, волочения в полосу, стержни или проволоку. Аналогичным методом измельчения зеренной структуры титановых сплавов является теплое abc-прессование [19].

Медные β -сплавы систем Cu-Al-Ni, Cu-Zn-Al, Cu-Zn-Sn и других имеют действительно гораздо меньшую стоимость, лучшую тепло- и электропроводность, технологическую обрабатываемость, даже по сравнению со сплавами никелида титана [3-7]. Сплавы в монокристаллическом состоянии демонстрируют привлекательные

эффекты памяти формы. Вместе с тем, в обычном грубозернистом состоянии, присущем данным поликристаллическим сплавам, они имеют чрезвычайно низкие пластичность, трещиностойкость, долговечность, исключив данные эффекты, характерные для их монокристаллов [4, 20]. В условиях высокой упругой анизотропии продуцирование ЭПФ за счет ТМП невозможно вследствие катастрофической хрупкости сплавов. Это явление в поликристаллических крупнозернистых (КЗ) сплавах обусловлено прогрессирующим накоплением когерентных упругих напряжений при ТМП из-за роста величины объемного эффекта $|\Delta V/V|$, когда границы зерен общего типа становятся единственной значимой локализацией упругих напряжений. Проблему в КЗ медных β -сплавах усугубляет не только сильное размягчение модуля упругости C' и рост упругой анизотропии A в предмартенситном состоянии, но и зернограницный распад, повышая их зернограницную хрупкость [20]. Эти причины препятствуют коммерческому применению данных стареющих или эвтектоидных сплавов с ЭПФ. Разработка технологий, обеспечивающих измельчение зерен для повышения их прочности, пластичности и предотвращения хрупкости является единственно приемлемым направлением при учете всех трех критических обстоятельств (размер зерна, упругая анизотропия, зернограницный распад). В цикле наших работ [17, 22-28] было установлено существенное ослабление охрупчивания медных сплавов с ЭПФ за счет радикального уменьшения при МПД размера зерен и увеличения протяженности их границ. Наконец, следует отметить ключевую роль предмартенситных явлений не только в обеспечении термоупругих механизмов зарождения и последующего роста кристаллов мартенсита, но и, собственно, в физико-механическом поведении метастабильных сплавов при ТМП в различных условиях. Хотя известно, что медные β -сплавы в предмартенситном состоянии испытывают сильное размягчение модуля упругости C' и рост упругой анизотропии A [6], они изучены далеко не в полной мере современными высокоразрешающими структурными методами электронной микроскопии и микродифракции электронов. Поэтому целью настоящей работы является исследование структурных особенностей, предмартенситного состояния и его связи с ТМП и физико-механических свойств многокомпонентных сплавов системы DO_3 -Cu-Al-Ni в зависимости от легирования и термомеханических обработок, в том числе МПД, преимущественно на основе опубликованных собственных оригинальных исследований [17, 22-28].

Материалы и методы исследования

Для получения более полной картины структурно-фазовых превращений и формирования физико-механических свойств были изготовлены две группы мастер-сплавов из высокочистых Cu, Al, Ni (99.99%) систем: Cu-xAl-3Ni ($10 \leq x \leq 14$ мас.%) и Cu-xAl-yNi ($7.5 \leq x \leq 14$ мас.%, $3 \leq y \leq 4.5$ мас.%), следуя известным трехкомпонентным разрезам диаграмм фазовых равновесий [4]. Сплавы выплавляли в электрической печи, используя атмосферу очищенного гелия. Химический состав сплавов был измерен методом спектрального анализа на спектрометре Bruker Q4 Tasman Spectrometer и приведен в таблицах 1, 2. Слитки после гомогенизации при (1173 ± 25) К, в течение 8 часов, были подвергнуты горячей ковке в прутки сечением 20 мм \times 20 мм при $(1173-1273)$ К и финишной закалке от 1223 К, 10 мин., в воде при комнатной температуре (КТ). Отдельные сплавы после закалки на мартенсит подвергали повторной закалке от 1273 К, 30 мин., в воде при КТ. Ряд сплавов был подвергнут многопроходной прокатке при повышенных температурах. Кручение под высоким давлением 6 ГПа (КВД) в наковальнях Бриджмена выполняли в высокотвердых бойках (плоских или с цилиндрическим углублением). Образцы для КВД имели форму дисков диаметром 10 или 20 мм и толщиной 0.5 или 1.2 мм, соответственно. Одноосное мегапластическое сжатие (осадка) при различных температурах и скоростях деформации осуществляли в электромеханической измерительной системе Instron 8862, оснащенной электропечью для деформации в изотермических условиях при температурах вплоть до 1073 К, на цилиндрических образцах диаметром (d_0) 7.5 мм и высотой (h_0) 9.2 мм. Предотвращение распада в сплавах после осадки обеспечивали закалкой в воде при КТ. Для механических испытаний на растяжение применяли испытательные машины Instron 5982 (на стандартных образцах d_0 3 мм) и 3545 (на

плоских образцах с рабочей частью 1×0.2×3 мм). Микротвердость по Виккерсу HV измеряли на приборе NanoTest-600. Структурно-фазовые исследования проводили методами оптической (ОМ), сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на микроскопах Quanta-200 Pegasus и Tescan Mira (при 30 kV) и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на микроскопе Tescan G² 30 (при 300 kV), а также X-Ray дифрактометрии (РСФА) на дифрактометре Bruker D8 Advance в монохроматизированном излучении CuK α . Критические температуры начала (M_s , A_s) и конца (M_f , A_f) прямых и обратных ТМП были определены методом касательных на температурных гистерезисах кривых зависимостей электрического сопротивления $\rho(T)$ и магнитной восприимчивости $\chi(T)$.

Таблица 1 – Механические свойства, средний размер зерен и критические температуры ТМП закаленных от 1223 К, 10 мин. сплавов Cu-xAl-3 мас.%Ni

x, мас.% Al	σ_B , МПа	$\sigma_{0.2}$, МПа	δ , %	$\langle d \rangle$, мкм	A_s , К	A_f , К	M_s , К	M_f , К
9.0	880	380	9.0	60	920	940	920	900
9.5	600	370	11.0	70	-	-	-	-
10.0	520	240	5.0	80	890	920	880	850
10.5	500	250	4.0	100	-	-	-	-
11.0	490	260	5.0	130	750	780	740	710
11.5	460	260	4.0	200	-	-	-	-
12.0	450	260	4.0	350	600	630	580	550
12.5	420	240	5.0	500	-	-	-	-
13.0	390	200	5.0	750	440	470	420	400
13.5	330	150	5.0	900	-	-	-	-
14.0	250	120	3.5	1000	260	280	250	230

Таблица 2 – Механические свойства, средний размер зерен и критические температуры ТМП сплавов Cu-xAl-4.5 мас.%Ni

Обработка	x, мас.% Al	σ_B , МПа	$\sigma_{0.2}$, МПа	δ , %
Закалка от 1223 К, 10 мин. в воду	7.5	760	260	14.0
	8.0	840	320	14.5
	9.0	450	200	3.0
	10.0	480	280	4.0
Закалка от 1223 К, 10 мин. в воду +473 К, 1 ч.	8.0	470	-	2.6
Закалка от 1223 К, 10 мин. в воду +573 К, 1 ч.	8.0	880	-	2.0
Закалка от 1323 К, 10 мин. в воду	10.0	180	130	1.5
	8.0	300	230	4.5
	10.0	265	140	5.0

Результаты экспериментов и их обсуждение Структура и свойства закаленных сплавов

Ранее было установлено, что литые и кованные медные β -сплавы при последующем охлаждении на воздухе испытывают эвтектоидный распад $\beta \rightarrow \beta_1 + \gamma_2$ или $\beta \rightarrow \beta_1 + \alpha$ при температурах выше $T_{эп}$, близкой 840 К, и эвтектоидный распад $\beta_1 \rightarrow \alpha + \gamma_2$ при температурах ниже $T_{эп}$ [4]. Однако процедура их закалки может предотвратить эвтектоидный распад. На рис. 1 приведены типичные примеры зеренной эвтектической микроструктуры сплавов в литом состоянии (а), β_1 – аустенита (б), а также внутриверенной морфологии мартенсита (в) закаленных сплавов. По данным РСФА в сплавах после закалки выявлены две известные мартенситные фазы: β'_1 (параметры ее длиннопериодной решетки 18R с малым моноклинным искажением близки $a = 0.443$

нм, $b = 0.533$ нм, $c = 3.819$ нм, $\beta = 89.0-89.5^\circ$) и γ'_1-2H (параметры ее орторомбической решетки близки $a = 0.440$ нм, $b = 0.534$ нм, $c = 0.424$ нм).

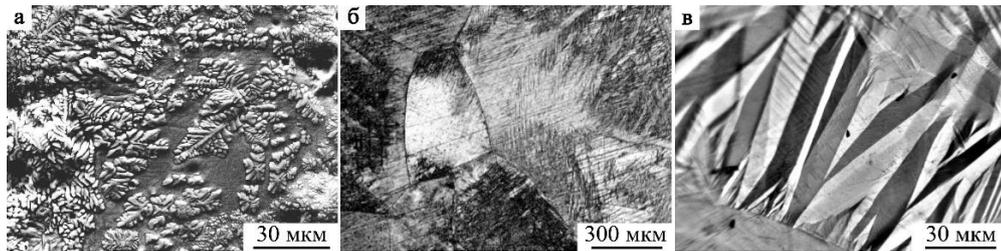


Рисунок 1 – (а) СЭМ-изображения в режиме обратнорассеянных электронов и (б, с) и ОМ-изображения сплавов (а, в) Cu–13.5Al–3.5Ni и (б) Cu–14Al–3Ni в (а) литом, (б) аустенитном и (в) мартенситном состояниях.

Типичной особенностью их мартенситной структуры является преимущественно пакетная морфология чередующихся попарнодвойникованных кристаллов с пластинчатой или зигзагообразной клиновидной морфологией мартенсита (Рис. 2, 3). Основными кристаллоструктурными характеристиками пакетов являются плоские границы первичных двойниково-ориентированных кристаллов с кристаллографическими габитусами, близкими $\{110\}_{\beta_1}$, и ориентационными соотношениями по типу Бейновских. По совместным данным ПЭМ и картин микродифракции клиновидную морфологию чаще имеет тонкодвойникованный β'_1 -мартенсит, а пластинчатую морфологию – γ'_1 -мартенсит, и все они содержат тонкие вторичные нанодвойники (Рис. 3). Наблюдаемая микроструктура мартенсита является в целом типичной для мартенсита в поли- и монокристаллических сплавах на основе Cu-Al-Ni и Cu-Zn-Al и других [29].

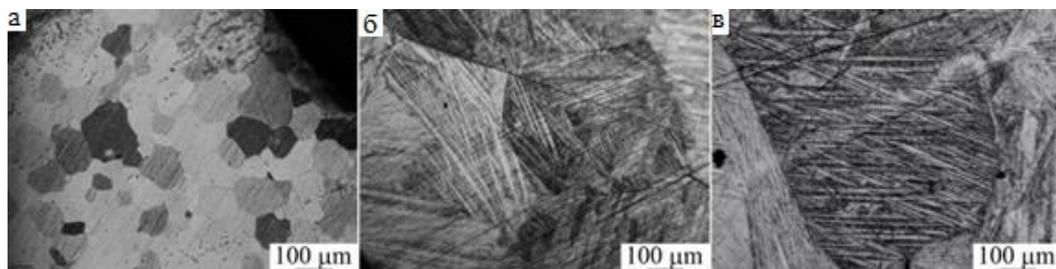


Рисунок 2 – ОМ-изображения структуры сплавов (а) Cu-10Al-3Ni, (б) Cu-12Al-3Ni и (в) Cu-10Al-4.5Ni после закалки

Измерения линейных размеров зерен были проведены в закаленных сплавах, предварительно подвергнутых горячей ковке и последующему рекристаллизационному отжигу в течение 10 мин. при 1223 К с закалкой в воде. Из таблицы 1 и рисунка 4 видно, что в зависимости от химического состава в сплавах системы Cu-xAl-3Ni средний размер зерна $\langle d \rangle$ закономерно изменялся, нарастая от 80 мкм до 1000 мкм (т.е. более чем на порядок) при увеличении содержания Al от 10 до 14% [24]. Более однородная равноосная МЗ структура положительно влияет на прочностные характеристики сплавов (предел прочности σ_b , предел текучести σ_T). Однако их относительное удлинение (δ) остается на низком уровне – 3-5%. Рисунок 4 демонстрирует концентрационную зависимость пределов σ_b , $\sigma_{0.2}$, δ и критических температур ТМП (по данным измерений $\rho(T)$ и $\chi(T)$ [17]) от содержания Al. Оказалось, что КЗ сплавы с повышенным содержанием Al испытывают хрупкое межзеренное разрушение, тогда как в МЗ сплавах с наименьшим содержанием Al механизм разрушения сменяется на вязкий (Рис. 5). В сплавах с промежуточными содержанием Al и размерами зерен он был смешанным вязко-хрупким. На рисунке 6 представлены кривые « σ - δ », полученные при испытаниях на растяжение ряда сплавов другой исследуемой системы Cu-xAl-4.5Ni после закалки или изохронного

низкотемпературного отжига при 473 или 573 К. Механические свойства сплавов представлены в таблице 2.

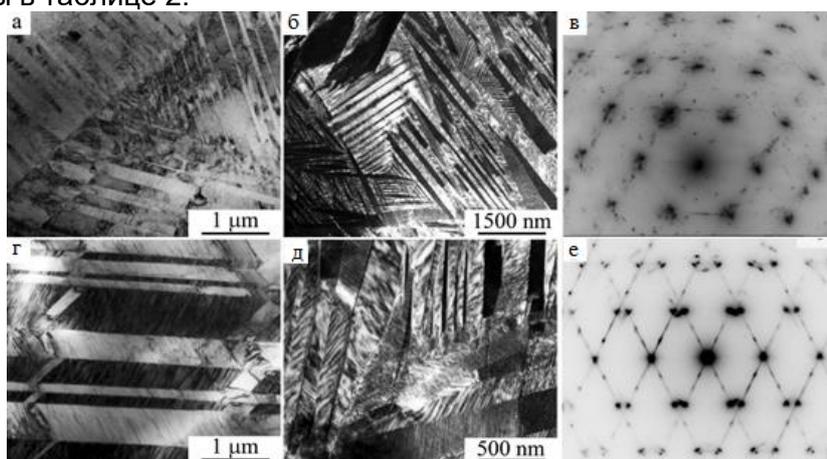


Рисунок 3 – (а, г) Светло- и (б, д) темнопольные ПЭМ-изображения (а-в) γ'_1 или (г-е) β'_1 мартенсита закаленных сплавов Cu-Al-Ni

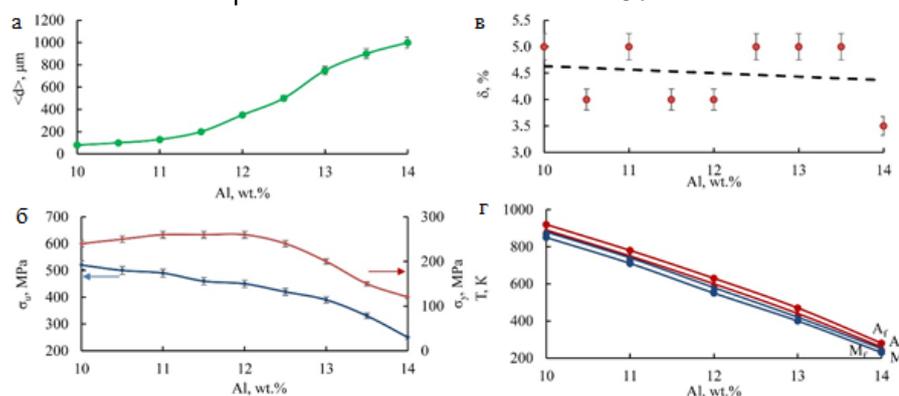


Рисунок 4 – Концентрационные зависимости от (а) среднего размера зерен $\langle d \rangle$, (б) пределов прочности σ_u (синяя линия) и текучести σ_y (красная), (в) удлинения δ и (г) температур начала и конца прямого (M_s , M_f) и обратного (A_s , A_f) ТМП в сплавах Cu-xAl-3Ni

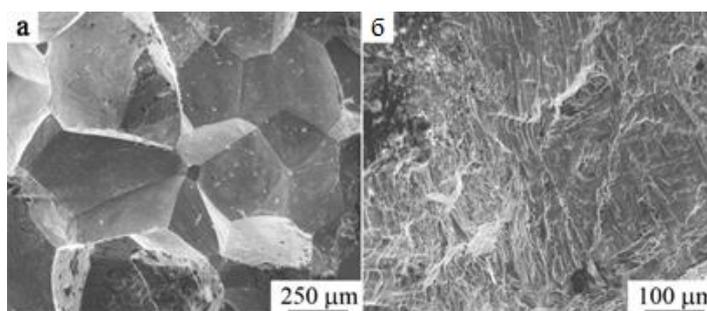


Рисунок 5 – СЭМ-изображения поверхности разрушения сплавов (а) Cu-14Al-3Ni и (б) Cu-10Al-3Ni

Детальное изучение взаимосвязи химического и фазового состава сплавов методами ОМ и СЭМ установило, что закалка не смогла устранить химическую ликвацию, наблюдаемую на рисунке 7. В таблице 3 в качестве примера показаны данные интегрального спектрального анализа и рентгеновского энергодисперсионного микроанализа для сплава Cu-13Al-3Ni. Можно полагать, что образование МЗ структуры аустенита сплавов при рекристаллизации послековки было обусловлено барьерным эффектом торможения роста зерен за счет обнаруженной химической неоднородности ликвационного происхождения. Данный эффект ослабевал по мере изменения концентрации Al, смещающего состав сплавов от границы раздела фазовых состояний ($\alpha+\beta$) и β или β и ($\gamma_2+\beta$). Но в этом случае в более гомогенных по химическому составу сплавах при отжиге происходил заметнее рост зерен аустенита (см. Табл. 1) и, как следствие, КЗ сплавы испытывали хрупкое разрушение при растяжении. Тогда как МЗ

сплавы с содержанием легирующих элементов вблизи границы растворимости напротив, подвергались частичному проэвтектоидному распаду в процессе закалки преимущественно на границах зерен, что также приводило к их охрупчиванию (Рис. 4).

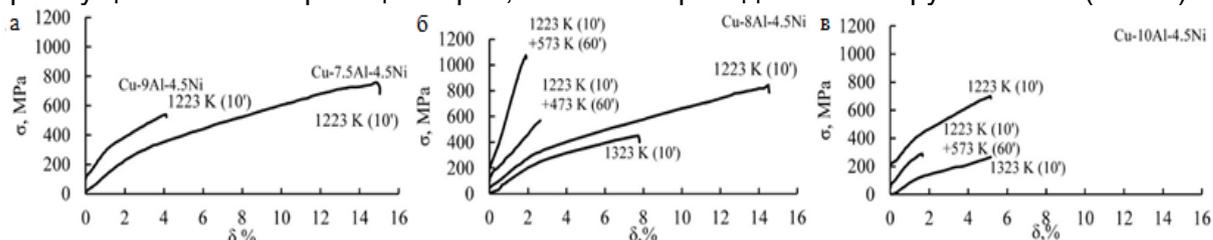


Рисунок 6 – Кривые «Напряжение-деформация» полученные при испытаниях на растяжение для сплавов Cu-xAl-4.5Ni (указаны режимы закалки, отжига и весовые составы).

Таблица 3 – Данные интегрального спектрального анализа и рентгеновского энергодисперсионного микроанализа для сплава (А) Cu-13Al-3Ni после закалки от 1223 К, 10 мин. и (В) Cu-14Al-3Ni после закалки от 1223 К, 10 мин. и повторной закалки от 1273 К, 30 мин.

А

Элемент	Интегральный состав, мас. %	Матрица, мас. %	Область 1, мас. %	Область 2, мас. %	Область 3, мас. %
Алюминий	13.0	13.2	10.3	10.1	9.6
Никель	3.0	2.9	2.7	2.1	4.0
Медь	84.0	83.9	87.0	87.8	86.4

Б

Элемент	Интегральный состав, мас. %	Область 1, wt. %	Область 2, wt. %	Интегральный состав, мас. %
	Закалка от 1223 К, 10 мин			Повторная закалка от 1273 К, 30 мин
Алюминий	13.9	10.9	14.5	14.0
Никель	3.1	3.9	5.4	3.0
Медь	83.0	85.2	80.1	83.0

Для устранения структурно-фазовой и химической неоднородности и получения гомогенного твердого раствора в аустените повторный нагрев мартенситного сплава был произведен при температуре 1273 К, 30 мин. с последующей повторной закалкой в воде. Рисунок 8 показывает изображения микроструктуры сплава после данной процедуры закалки. При этом химический анализ показал, что проведенная термообработка эффективно обеспечила химическую и фазовую однородность сплава (ср. Табл. 3 А, Б). Но наиболее важно, что было обнаружено заметное измельчение зеренной структуры. Уменьшение среднего размера зерен $\langle d \rangle$ от 1000 до 250 мкм очевидно связано с эффектом перекристаллизации в исходно негомогенном мартенситном сплаве вследствие обратного ТМГ, хорошо известным для сталей [2]. Данный МЗ сплав проявил хорошую деформируемость при холодной многопроходной прокатке и после определенной обработки показал способность к обратимой деформации (см. пример реализации ЭПФ на Рис. 9).

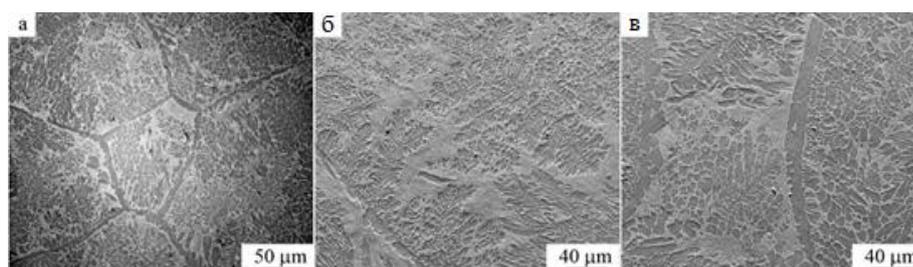


Рисунок 7 – (а) ОМ-изображения структуры сплава Cu-14Al-3Ni, СЭМ-изображения в режиме ОРЭ для сплавов (б) Cu-13Al-3Ni и (в) Cu-14Al-3Ni после закалки

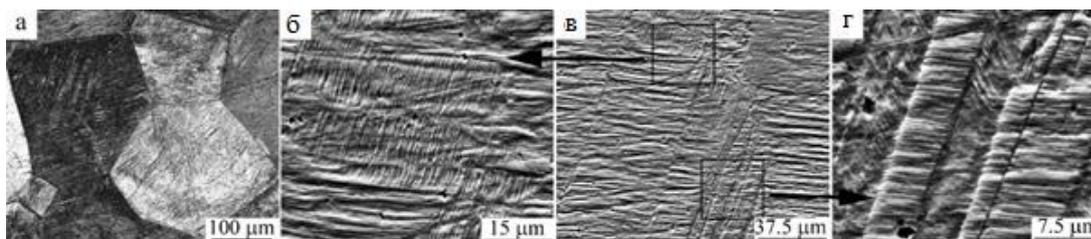


Рисунок 8 – (а) ОМ-изображения и (б-г) СЭМ –изображения микроструктуры пакетного мартенсита сплава Cu-14Al-3Ni после повторной закалки от 1273 К, 30 мин. Стрелками показано размещение увеличенных фрагментов (б) и (г)

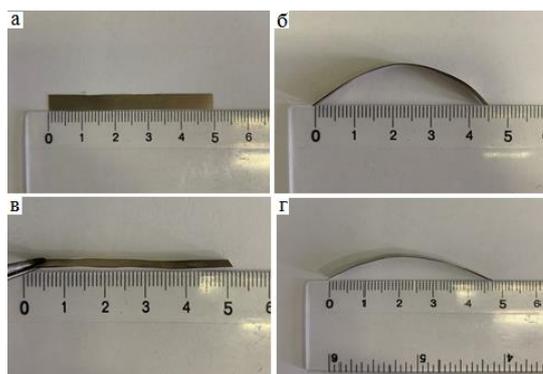


Рисунок 9 – Фотографии демонстрации ЭПФ в закаленном сплаве Cu-14Al-3Ni, подвергнутом охлаждению в ж/а (а), изгибу (б), восстановительному в исходную прямолинейную форму за счет ЭПФ отогреву до комнатной температуры (в) и, наконец, охлаждению в ж/а с реализацией обратимого ЭПФ (г).

Как известно, β -аустенит сплавов выше $T_{\text{зр}}$ и M_s успевает испытать два последовательных фазовых перехода «беспорядок-порядок» ($\beta \rightarrow \beta_2(B2) \rightarrow \beta_1(D0_3)$) [3, 29]. Вследствие многозародышевого механизма образуется особая субструктура антифазных доменов, границы которых (АФГ) отчетливо видны на темнопольных ПЭМ-изображениях в сверхструктурных при ПЭМ-отражениях (Рис. 10а, б). Дальний атомный порядок исходной аустенитной фазы наследуется структурой мартенсита, определяя его важную роль в реализации эффектов ориентационной кристаллоструктурной обратимости и фазовой термоупругости при ТМП [3-5]. АФГ имели преимущественную кристаллографическую огранку по плоскостям $\{100\}$ и $\{110\}$ кубоидных доменов (Рис.10). При ПЭМ исследовании на светло- и темнопольных изображениях аустенита наблюдался также твидовый полосчатый дифракционный контраст (Рис. 10 с-е). Как показал анализ, твид ориентирован вдоль различных кристаллографических направлений, являющихся, в основном пересечениями плоскостей $\{110\}$ с поверхностью фольги [27]. Он имеет тонкое строение, формируемое равноосными и кубическими элементами однородного контраста, чередующегося по типу квазипериодической 3D модулированной FCC-структуры. На его фоне часто наблюдается контраст от дислокаций и АФГ были выше. При этом контрастность и размеры элементов твида на АФГ выше, указывая на их предпочтительную гетерогенную локализацию вдоль данных когерентных сверхструктурных субграниц. Подобное усиление твидового контраста было отмечено и на изображениях дислокаций, как наклонных, так и горизонтально залегающих.

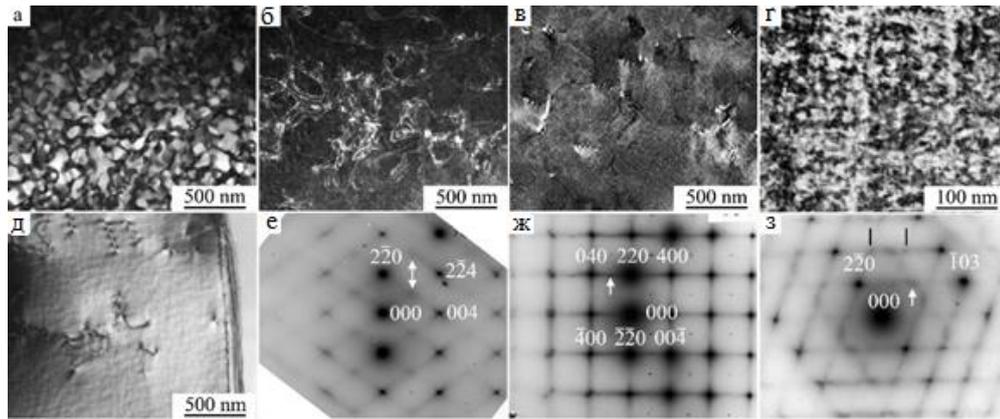


Рисунок 10 – (а-в) Темно- и (г, д) светлопольные ПЭМ-изображения (а, б) АФГ (в-д) твидового контраста и (е-з) соответствующие картины микродифракции, с осями зон (е) [110], (ж) [001], и (з) [331] DO_3 Cu-14Al-3Ni сплава. Наблюдения при (д, е) 450 К, и (а-г, ж, з) – КТ.

Сложная картина диффузного рассеяния обнаруживалась на электронограммах наряду с брэгговскими отражениями (Рис. 10, 11). Она в обратной решетке (ОР) формирует плоские диффузные слои $\{111\}^*$, проходящие через все узлы hkl , за исключением центрального узла 000 [27]. Рассеяние более интенсивно вблизи рефлексов, чем между ними. Наиболее интенсивные диффузные тяжи располагаются вдоль нерадиальных направлений $\langle 110 \rangle^*$. Дополнительным свидетельством повышенной интенсивности тяжей по $\langle 110 \rangle^*$ является их визуализация в виде диффузных пятен, когда тяжи располагаются в ОР под углом к плоскости дифракции и «прокалывают» сферу Эвальда. Эти «проколы» обусловлены наличием наклонных тяжей по $\langle 110 \rangle^*$ как вблизи брэгговских рефлексов, так и между ними (например, $1/2\langle 112 \rangle^*$ в сечениях ОР $\{110\}^*$, $\{311\}^*$ или $\{210\}^*$). Такое рассеяние видно уже при температурах наблюдения *in situ* выше M_s на 100-150 К (Рис. 10г, 11а).

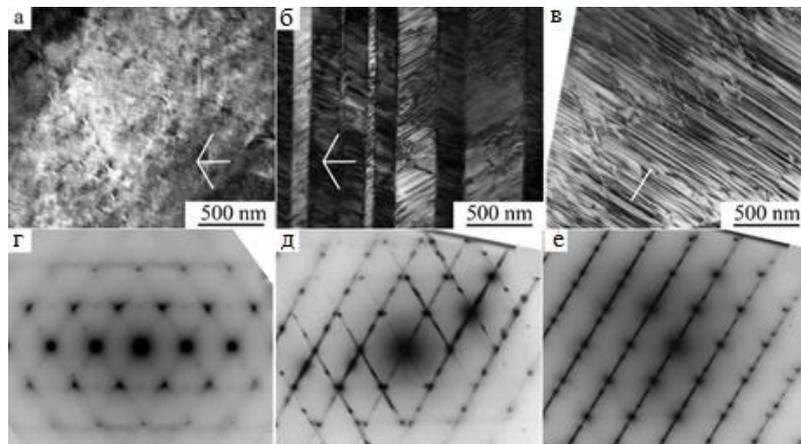


Рисунок 11 – Темно- (а) и светлопольные (б, в) ПЭМ-изображения деформационного твидового контраста β_1 -ауэниты (а) и ДУ мартенсита γ_1' (б) и β_1' (в) сплава Cu-13.5Al-3.5Ni и соответствующие микроэлектронограммы (г-е) с осью зоны, близкой [111] DO_3 . Наблюдения (а, г) при 450 К и (б, в, д, е) – при КТ.

По мере приближения к M_s интенсивность тяжей по $\langle 110 \rangle^*$ нарастает и, кроме того, что наиболее важно, по качественной и количественной оценке на них усиливаются экстрарефлексы (или сателлиты) в положениях ОР, близких $1/2\langle 110 \rangle^*$, $1/3\langle 110 \rangle^*$, $1/6\langle 110 \rangle^*$ (Рис.10, 12), а на тяжах по $\langle 112 \rangle^*$ - $1/2\langle 112 \rangle^*$, $1/3\langle 112 \rangle^*$. На сателлитной стадии длиннопериодной модуляции кристаллической решетки выделяется несколько решеточных волн смещений атомов, описываемых волновыми векторами $\pm k$, со своими векторами поляризации e_k . В соответствии с экспериментальными данными установлены следующие моды смещений атомов: - поперечная волна с $k=1/2\langle 110 \rangle^*$, e_k параллелен $\langle 1\bar{1}0 \rangle$; - поперечная волна с

$k_1=1/6\langle 110 \rangle^*$, e_k параллелен $\langle 1\bar{1}0 \rangle$; -поперечная волна с $k_2=1/3\langle 110 \rangle^*$, e_k параллелен $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ [27]. Поперечная волна с $k=1/3\langle 112 \rangle^*$ является суперпозицией двух волн с k , равными $\langle 1/3 \ 1/3 \ 0 \rangle^*$ и $\langle 1/3 \ 0 \ 1/3 \rangle^*$ (порождая на дифракционной картине сателлиты типа $1/3\langle 211 \rangle^*$).

Таким образом, типичные черты наблюдаемого деформационного твидового контраста и диффузного рассеяния электронов позволяют интерпретировать их локализованными поперечными и продольными коротко- и длинноволновыми смещениями атомов, периодически искажающими исходную кристаллическую решетку. На рисунке 13 показаны спектры волн атомных смещений в k -пространстве ОР Кристаллографический анализ полученных данных позволяет построить физическую модель реальной микроструктуры и ее эволюцию, а также устанавливает ее важную роль в механизме зарождения ТМП в сплавах Cu-Al-Ni [27].

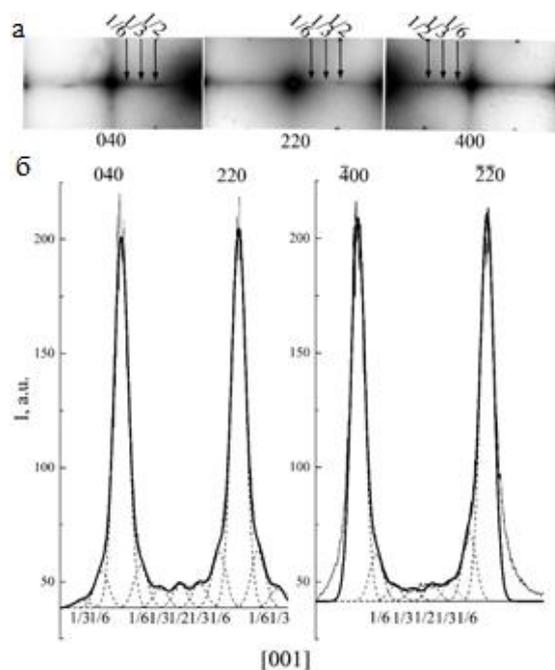


Рисунок 12 – Фрагменты микроэлектронogramмы с осью зоны [001] с диффузными эффектами (а) и профили интенсивности при сканировании диффузного рассеяния вдоль тяжей с сателлитами типа $1/6 \langle 220 \rangle$, $1/3 \langle 220 \rangle$, $1/2 \langle 220 \rangle$ (б). Сплошные тонкие линии представляют собой экспериментальные профили интенсивности, которые были «измерены» с помощью программного обеспечения Digital Micrograph при обработке электронogramм. Сплошные жирные линии представляют собой профили, рассчитанные с использованием функции Гаусса в рамках программы Origin для основных отражений. Пунктирные линии представляют рассчитанные профили для сателлитов типов $1/6 \langle 220 \rangle$, $1/3 \langle 220 \rangle$, $1/2 \langle 220 \rangle$.

Итак, в сплавах с ВСС решеткой рассеяние между рефлексами в виде плоских диффузных слоев $\{111\}^*$ обусловлено коротковолновыми акустическими, преобладающими в спектре колебаний некоррелированными смещениями плотноупакованных по $\langle 111 \rangle$ цепочек атомов друг относительно друга. При предмартенситном размягчении модулей упругости, особенно C' [8, 30], амплитуды и корреляции таких своеобразных динамических линейных дефектов атомных смещений постепенно нарастают прежде всего в плотноупакованных плоскостях $\{110\}$. Если корреляции смещений атомов в этих плоскостях выше, чем плоскостей друг относительно друга, диффузное рассеяние имеет вид сплошных тяжей по $\langle 110 \rangle^*$. Из анализа твидового контраста следует, что атомные смещения локализованы в нанообластях или нанодоменах. Анализ диффузного рассеяния и его погасаний позволяет определить коротко- и длинноволновые (в пределе однородные) смещения атомов, описывающие ближний порядок смещений атомов (БПС) спектром волн векторами k и e_k в данных нанодоменах с искаженной структурой и симметрией (см.

Рис. 13) [8, 27]. Здесь обращает на себя внимание наличие продольных волн смещений типа $\langle 100 \rangle^*$, $\langle 100 \rangle^*$, коррелирующих с продольной бейновской дисторсией.

Когда при охлаждении сплавов на дифракционной картине появляются слабо несоразмерные сателлиты ниже некоторой температуры $T_{нс}$, начинается новый этап внутрифазовой трансформации структуры аустенита, обозначаемый как квазистатическая или статическая стадия слабо несоразмерных сателлитов. Это в основном сателлиты типа "1/6", "1/3" и "1/2", соответствующие длиннопериодным модулированным наноструктурам сдвига, ПСС-I (для сателлитов типа "1/6" и "1/3") и ПСС-II (для сателлитов типа "1/2"). Сателлитная стадия как самостоятельное состояние сменяет БПС. Рисунок 14 схематически показывает смещения атомов, описывающие упорядоченные промежуточные субструктуры сдвига. Поскольку все кристаллографически эквивалентные варианты дисторсионных нанодоменов (ориентационных и антифазных) расположены в объеме аустенитной фазы статистически, структура таких метастабильных сплавов в среднем сохраняет исходную кубическую симметрию, макроскопически по рентгенографическим данным являясь внутрифазовым состоянием.

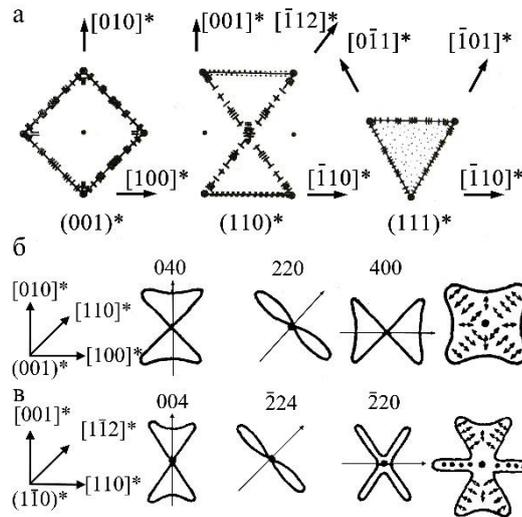


Рисунок 13 – Спектры волн атомных смещений в виде плоских поперечных сечений $(001)^*$, $(110)^*$, и $(111)^*$ обратного k -пространства (а) и в окрестности узлов обратной решетки в плоскостях $(001)^*$ и $(110)^*$ (б, в). Проекции e_k для k волн повышенной амплитуды и, следовательно, более интенсивного диффузного рассеяния показаны точками, стрелками или штрихами.

По данным картин дифракции внутренняя дисторсия и локальная симметрия ПСС-нанодоменов отличаются от исходной симметрии аустенита и, очевидно, приближаются к структуре будущих мартенситных фаз при сохранении когерентной связи в условиях специфики прогрессирующей локальной неустойчивости решетки аустенитной фазы и ее ангармонизма [8, 27]. Экспериментально этот структурный механизм ТМП, во-первых подтверждается тем, что рефлекссы образующихся мартенситных кристаллов фаз β_1' и γ_1' на электронограммах практически располагаются на месте сателлитов типа 1/3 и 1/2 (см. Рис. 10, 11).

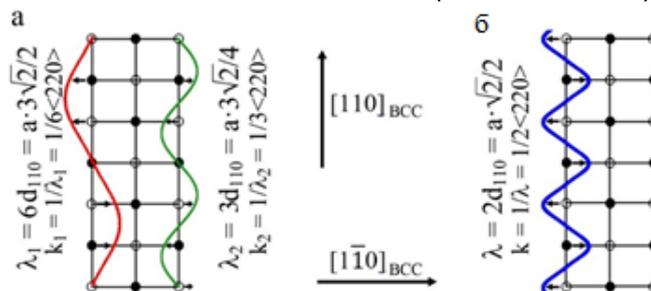


Рисунок 14 – Схемы перетасовочных смещений, обеспечивающие преобразования кубической решетки $D0_3$ по типу ПСС-I (а) и ПСС-II (б).

Во-вторых, при их зарождении и росте возникает большое количество планарных хаотических дефектов упаковки (ДУ), параллельных базисной плоскости типа (001) для обеих β_1' и γ_1' мартенситных фаз. Появление ДУ обусловлено многозародышевым механизмом образования кристаллов из нанодоменов ПСС-I и ПСС-II (см. Рис. 15). При этом наблюдаются характерные особенности эффекта контраста и диффузного рассеяния в виде резких сплошных штрихов через мартенситные брэгговские рефлекссы (Рис. 11).

В кристаллоструктурном смысле ПСС-домены являются особыми «неклассическими» нанозародышами (со структурой, неидентичной структуре как аустенитной, так и будущих мартенситных фаз) и, очевидно, играют роль реальных физических центров зарождения кристаллов мартенсита. Тогда при определенной синхронизации однородной дисторсии типа Бейна и поперечных волн статических смещений атомов, описывающих структуру нанодоменов ПСС-I волнами типа $1/6$ и $1/3\langle 110 \rangle_k \langle 1\bar{1}0 \rangle_e$, в том числе при их возможной суперпозиции, может быть реализована перестройка в реальную структуру мартенсита β_1' (18R) в изучаемых сплавах (см. Рис. 15а). А при сочетании соответствующей однородной дисторсии Бейна с модой периодических перетасовочных смещений типа удвоения $1/2\langle 110 \rangle_k \langle 1\bar{1}0 \rangle_e$, формирующих структуру нанодоменов ПСС-II, кристаллографически задается тренд на перестройку $\beta_1 \rightarrow \gamma_1'$ (2H) (Рис. 15б). Локальные нарушения идеальной укладки по базисной плоскости, очевидно, порождают её различные «сбои» в виде ДУ.

В заключение отметим, что измерения температурных зависимостей $\rho(T)$ и $\chi(T)$ в термоциклах «охлаждение от RT до 90 К – нагрев до RT» (Таблица 4) выявили не только петли гистерезиса ТМП, но и предмартенситные отклонения зависимостей от линейности в преддверии ТМП, как прямого, так и обратного в интервале 10-20 К (Рис. 16а).

Кроме того, как уже отмечалось, исследованные в работе метастабильные по отношению к ТМП медные сплавы отличает низкая величина модуля C' и, соответственно, высокая анизотропия упругих модулей $A=C_{44}/C'$ (12-13 единиц) [30]. Тогда как, например, для упругоизотропных низко модульных и пластичных сплавов никелида титана величина A составляет всего 1-2 единицы [8, 27].

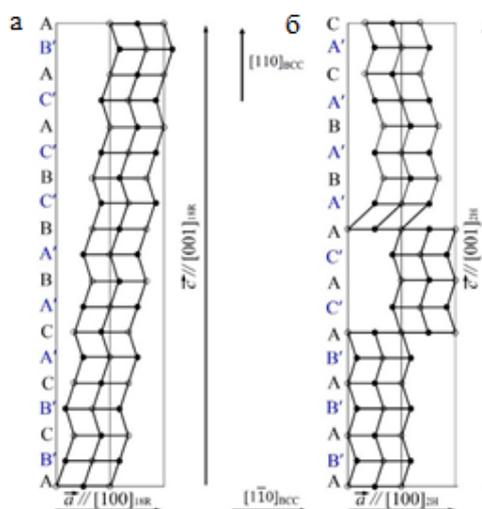


Рисунок 15 – Схемы перестройки кристаллической решетки мартенсита: (а) $D0_3 \rightarrow 18R$ and (б) $D0_3 \rightarrow 2H$.

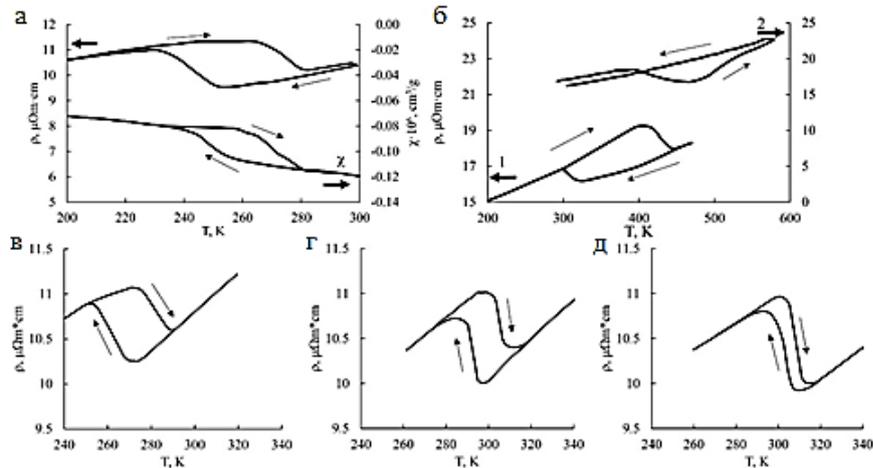


Рисунок 16 – (а) Температурные зависимости $\rho(T)$ и $\chi(T)$ сплава Cu–14Al–3Ni после закалки от 1223 K при термоциклах: охлаждение от КТ до 90 K—нагрев до КТ. (б) Температурные зависимости $\rho(T)$ сплава Cu–14Al–3Ni после КВД в циклах измерений 300 K → Ж/А → 470 K → 300 K (кривая 1) и 300 K → 573 K → 300 K (кривая 2). (в-д) Температурные зависимости $\rho(T)$ сплава Cu–14Al–4Ni после (в) закалки, (г) осадки при 973 K, и (д) 773 K.

Аномально большая упругая анизотропия обуславливает доминирование в предмартенситном состоянии локализованных нанодоменов БПС и ПСС по типу $\langle 110 \rangle_k$, $\langle 1\bar{1}0 \rangle_e$ и, соответственно, специфическую квазипериодическую 3D-FCC морфологию нанодоменов, визуализируемых по деформационному твидовому контрасту, а также кристаллографию сдвиговой трансформации при ТМП по единственному каналу атомных смещений перетасовочного типа $\{110\}\langle 1\bar{1}0 \rangle$. Возможные вариации длиннопериодической сдвиговой модуляции типа «утроения» и «удвоения» отвечают двум вариантам мартенситной трансформации в фазы β_1' (18R) и γ_1' (2H).

Таблица 4 – Критические температуры начала (M_s , A_s) и конца (M_f , A_f) ТМП в сплавах Cu–14Al–3Ni и Cu–14Al–4Ni после различных термообработок.

Сплав	Обработка	M_s , K	M_f , K	A_s , K	A_f , K	ΔT , K
Cu–14Al–3Ni	Закалка от 1223 K ($\rho(T)$)	250	230	265	280	33
	Закалка от 1223 K ($\chi(T)$)	255	240	265	280	25
	КВД 10 об. (1)	320	300	400	440	110
	КВД 10 об. (2)	-	-	380	470	-
Cu–14Al–4Ni	Закалка	270	250	275	290	22
	Осадка при 973 K	295	285	300	310	15
	Осадка при 773 K	305	290	300	315	10

Эффект изотермического мегапластического сжатия

Систематические исследования влияния изотермического сжатия (осадки) при различных температурах были выполнены на КЗ ($\langle d \rangle$ близко 1 мм) сплаве Cu–14Al–4Ni в исходном закаленном состоянии. Результаты испытаний на осадку при КТ показали, что сплав испытывает достаточно большую пластическую деформацию до разрушения, близкую $\varepsilon=22\%$, при высоких напряжениях σ_T и σ_B , близких 400 и 1150 МПа, соответственно (Рис. 17а). Кривая « σ - δ », полученная на данном сплаве при одноосном растяжении при КТ, приведена на вставке к Рис. 17а. Сопоставление полученных данных показало, что при близких значениях коэффициента деформационного упрочнения $\theta=d\sigma/d\varepsilon$ (~3.5 и 4.5 ГПа, соответственно при сжатии и растяжении) относительное удлинение сплава до разрушения при растяжении ($\delta=4\%$) более чем в 5 раз меньше величины относительного сжатия до разрушения ($\varepsilon \approx 22\%$).

Механические испытания на сжатие при повышенных температурах 673, 773, 873 К показали, что сплав Cu-14Al-4Ni способен испытывать большую пластическую деформацию без разрушения вплоть до высоких значений σ_b , которые достигали 1600-2000 МПа (Рис. 17б-г). На кривых « σ - ε » видны стадии упругой деформации; легкой установившейся равномерной деформации, отличающейся в зависимости от температуры и скорости величиной σ_T и коэффициентами упрочнения ($\sigma_1 = d\sigma_1/d\varepsilon$); переходная стадия быстро нарастающего деформационного упрочнения; и наконец, стадия сильного упрочнения ($\sigma_2 = d\sigma_1/d\varepsilon$) при завершающейся деформации.

На рисунке 18а, б представлены СЭМ-изображения мартенситной микроструктуры сплава после испытаний на растяжение и на сжатие при КТ. Как видно после осадки по сравнению с растяжением, существенно изменилась морфология и значительно измельчились кристаллы мартенсита в доминирующей пакетной морфологии.

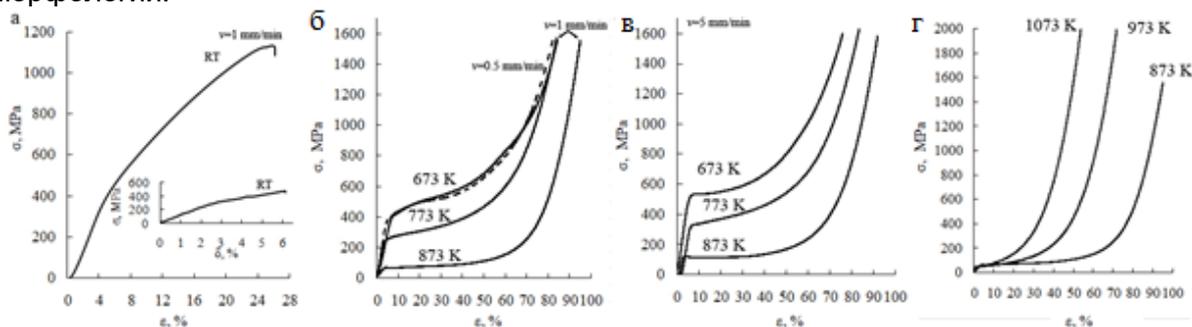


Рисунок 17 – Кривые «Напряжение-деформация» (МПа) для сплава Cu-14Al-4Ni подвергнутого осадке при (а, б, в) 1 мм/мин (сплошная линия), (б) 0.5 мм/мин (пунктирная линия) и (в) 5 мм/мин, при различных температурах (КТ, 673, 773, 873, 973 и 1073 К); (на вставке (а)) кривая растяжения при КТ для закаленного сплава от 1223 К

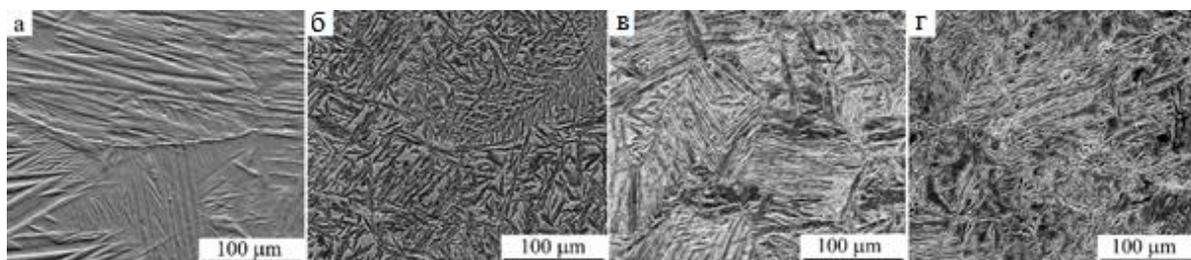


Рисунок 18 – СЭМ-изображения деформационно-индуцированного мартенсита в Cu-14Al-4Ni сплаве после (а) растяжения или (б-г) одноосного сжатия при (б) КТ и (в, г) 773 К ((в)— $v=5$ мм/мин, (а, б, г)— $v=1$ мм/мин).

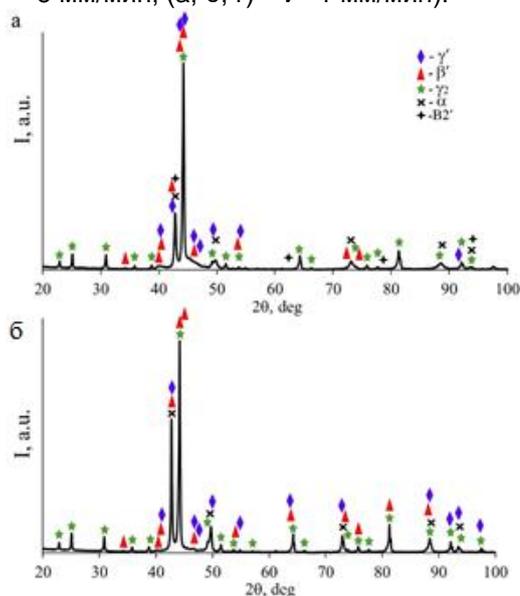


Рисунок 19 – Рентгеновские диффрактограммы сплава Cu-14Al-4Ni после мегапластического сжатия при скорости деформации 1 мм/мин при (а) 673 и (б) 873 К.

Практически не выявлялись крупные фермообразные сочленения, а размеры как индивидуальных кристаллов мартенсита, так и их пакетов существенно уменьшились. По данным РСФА в сплаве присутствовали две мартенситные фазы (\square' типа 18R и \square' типа 2H), выделения \square_2 – фазы после сжатия при 873-1073 К, а также, возможно, и \square фазы после осадки при 673 и 773 К (Рис. 19).

Заключение

Как уже отмечалось, исследованные в работе метастабильные по отношению к ТМП медные сплавы отличает низкая величина модуля C' и, соответственно, высокая анизотропия упругих модулей $A=C_{44}/C'$ (12-13 единиц). Аномально большая упругая анизотропия определяет доминирование в предмартенситном состоянии локализованных нанодоменов БПС и ПСС по типу $\langle 110 \rangle^*$, $\langle 1-10 \rangle^*$ и, соответственно, специфическую морфологию нанодоменов, визуализируемых по твидовому контрасту, а также кристаллографию сдвиговой трансформации при ТМП по единственному каналу атомных смещений перетасовочного типа $\{110\}\langle 1\bar{1}0 \rangle$. Вместе с тем, возможны вариации длиннопериодической сдвиговой модуляции типа «утроения» и «удвоения», что отвечает двум мартенситным фазам \square_1' (18R) и \square_1' (2H).

В настоящей главе основные научные подходы и закономерности конструирования прочных и пластичных материалов были развиты для многокомпонентных сплавов на медной основе с ЭПФ. Показано, что принцип многоуровневой иерархии структурно-фазового состояния является ключевой основой разработки высокопрочных и пластичных полифункциональных многокомпонентных сплавов с ЭПФ. Две группы наиболее репрезентативных эвтектоидных тройных систем сплавов Cu-xAl-3Ni ($10 \leq x \leq 14$ мас.%) и Cu-xAl-yNi ($7.5 \leq x \leq 14$ wt.%, $3 \leq y \leq 4.5$ мас.%) были выбраны для комплексного изучения современными методами их тонкой структуры, фазовых превращений и механических свойств в широком интервале силовых, деформационных и температурных внешних воздействий.

Синтез сплавов и изучение влияние ВТМО и МПД на структуру и механические свойства выполнены за счет средств Российского научного фонда (проект № 22-72-00056, <https://rscf.ru/project/22-72-00056/>, ИФМ УрО РАН). Технологию ВТМО осуществляли в рамках государственного задания МИНОБНАУКИ России (тема «Структура», № АААА-А18-118020190116-6).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Kaufman, L.; Kohen, M. Thermodynamics and Kinetics of Martensite Transformations; In Progress Metal Physics. V. 7. Pergamon Press: London, New York, Paris, Los Angeles, 1958.
2. Kurdymov G.V., Utevsky L.M., Entin R.I. Transformations in Iron and Steel. Nauka: Moscow, 1977. (In Russian)
3. Perkins, J. (Ed.) Shape Memory Effects in Alloys; Plenum: London, UK, 1975.
4. Otsuka, K.; Shimizu, K.; Suzuki, Y.; Sekiguchi, Y.; Tadaki, C.; Honma, T.; Miyazaki, S. Shape Memory Alloys; Funakubo, H., Ed.; Funakubo: Kyoto, Japan, 1984.
5. Duering, T.W.; Melton, K.L.; Stockel, D.; Wayman, C.M.; (Eds.) Engineering Aspects of Shape Memory Alloys; Butterworth-Heinemann: London, UK, 1990.
6. Хачин В.Н., Пушин В.Г. Кондратьев В.В. Никелид титана: Структура и свойства. Москва.: Наука, 1992. 160 с.
7. Otsuka, K.; Wayman, C.M. Shape Memory Materials; Cambridge University Press: Cambridge, UK, 1999.
8. Пушин В.Г., Кондратьев В.В., Хачин В.Н. Предпереходные явления и мартенситные превращения. Екатеринбург: УрО РАН, 1998. 368 с.
9. Прокошкин С.Д., Пушин В.Г., Рыклина Е.П., Хмелевская И.Ю. Применение сплавов на основе никелида-титана в медицине // ФММ. 2019. Т. 120. С. 1257 – 1263.
10. Wilson, J.; Weselowsky, M. Shape Memory Alloys for Seismic Response Modification: A State-of-the-Art Review. Earth. Spectra 2005, 21, 569–601.
11. Yoneyama, T.; Miyazaki, S. Shape Memory Alloys for Medical Applications; Wordhead Publishing: Cambridge, UK, 2009.
12. Любодюк, В.А. Мартенситные превращения / В.А. Любодюк, Э. Эстрин. – М.: Физматлит, 2009. – 352 с.

13. Rodriguez, C.; Brown, L.C. The thermal effect due to stress-induced martensite formation in β -CuAlNi single crystals. *Metall. Mater. Trans.* 1980, A 11, 147–150.
14. Bonnot, E.; Romero, R.; Mañosa, L.; Vives, E.; Planes, A. Elastocaloric effect associated with the martensitic transition in shape-memory alloys. *Phys. Rev. Lett.* 2008, 100, 125901-1–125901-1.
15. Mañosa, L.; Jarque-Farnos, S.; Vives, E.; Planes, A. Large temperature span and giant refrigerant capacity in elastocaloric Cu-Zn-Al shape memory alloys. *Appl. Phys. Lett.* 2013, 103, 211904-1–211904-4.
16. Cui, J. Shape memory alloys and their applications in power generation and refrigeration. In *Mesoscopic phenomena in multifunctional materials*; Eds. A. Saxena, A. Planes; Springer, Germany, 2014; pp. 289–307.
17. Pushin, V.; Kuranova, N.; Marchenkova, E.; Pushin, A. Design and Development of Ti-Ni, Ni-Mn-Ga and Cu-Al-Ni-based Alloys with High and Low Temperature Shape Memory Effects. *Materials* 2019, 12, 2616–2640.
18. Prokoshkin, S.; Brailivski, V.; Korotitskiy, A.; Inaekyan, K.; Dubinsky, S.; Filonov, M.; Petrzhic, M. Formation of Nanostructures in Thermo-Mechanically-Treated Ti-Ni and Ti-Nb-(Zr, Ta) SMAs and Their Roles in Martensite Crystal Lattice Changes and Mechanical Behavior. *J. Alloy. Comp.* 2011, 509, 2066–2075.
19. Lotkov, A.I.; Grishkov, V.N.; Baturin, A.A.; Dudarev, E.F.; Zhapova, D.Yu.; Timkin, V.N. The Effect of Warm Deformation by abc-Pressing on the Mechanical Properties of Titanium Nickelide. *Letters on materials* 2015 5 (2), 170-174.
20. Dasgupta, R. A look into Cu-based shape memory alloys: Present Scenario and future prospects. *J. Mater. Res.* 2014, 29, №16, 1681-1698.
21. Lukyanov, A.V.; Pushin, V.G.; Kuranova, N.N.; Svirid, A.E.; Uksusnikov, A.N.; Ustyugov, Yu.M.; Gunderov, D.V. Effect of the Thermomechanical Treatment on Structural and Phase Transformations in Cu-14Al-3Ni Shape Memory Alloy Subjected to High-Pressure Torsion. *Phys. Met. Metallogr.* 2018, 119, 374–383.
22. Svirid, A.E.; Lukyanov, A.V.; Pushin, V.G.; Belosludtseva, E.S.; Kuranova, N.N.; Pushin, A.V. Effect of the Temperature of Isothermal Upsetting on the Structure and the Properties of the Shape Memory Cu-14 wt % Al-4 wt % Ni Alloy. *Phys. Met. Metallogr.* 2019, 120, 1159–1165.
23. Svirid, A.E.; Kuranova, N.N.; Lukyanov, A.V.; Makarov, V.V.; Nikolayeva, N.V.; Pushin, V.G.; Uksusnikov, A.N. Influence of thermomechanical treatment on structural-phase transformations and mechanical properties of the Cu-Al-Ni shape-memory alloys. *Rus. Phys. J.* 2019, 61, 1681–1686.
24. Svirid, A.E.; Luk'yanov, A.V.; Makarov, V.V.; Pushin, V.G.; Uksusnikov, A.N. Effect of thermomechanical treatment on the structural, phase transformations and properties of the Cu-Al-Ni shape memory alloys. *Chelyabinsk Phys. Mathematic. J.* 2019, 4 (1), 108–117.
25. Svirid, A.E.; Pushin, V.G.; Kuranova, N.N.; Belosludtseva, E.S.; Pushin, A.V.; Lukyanov, A.V. The Effect of Plastification of Cu-14Al-4Ni Alloy with the Shape Memory Effect in High-Temperature Isothermal Upsetting. *Tech. Phys. Lett.* 2020, 46, 118–121.
26. Svirid, A.E.; Lukyanov, A.V.; Pushin, V.G.; Kuranova, N.N.; Makarov, V.V.; Pushin, A.V.; Uksusnikov, A.N. Application of Isothermal Upset for Megaplastic Deformation of Cu-Al-Ni β Alloys. *Tech. Phys.* 2020, 65, 1044–2093.
27. Svirid, A.E.; Pushin, V.G.; Kuranova, N.N.; Makarov, V.V.; Ustyugov, Yu.M. Structural and Phase Transformations and Physical and Mechanical Properties of Cu-Al-Ni Shape Memory Alloys Subjected to Severe Plastic Deformation and Annealing. *Materials* 2021, 14 (16), 4394.
28. Pushin, V.; Kuranova, N.; Svirid, A.; Ustyugov, Y. Mechanical behavior and structure characterization of a Cu-Al-Ni-based shape memory alloys subjected to isothermal uniaxial mega-plastic compression. *Materials* 2022, 15, 3713.
29. Varlimont, H.; Delaey, L. *Martensitic Transformations in Alloys on Base of Cu, Ag and Au.* Nauka: Moscow, 1980.
30. Sedlak, P.; Seiner, H.; Landa, M.; Novák, V.; Šittner, P.; Manosa, L.I. Elastic Constants of bcc Austenite and 2H Orthorhombic Martensite in CuAlNi Shape Memory Alloy. *Acta Mater.* 2005, 53, 3643–3661.

Глава 8 ГАРМОНИЗАЦИЯ МЕЖДУНАРОДНЫХ СТАНДАРТОВ НА КОНСТРУКЦИОННЫЕ СТАЛИИ СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА КРУГЛОГО ПРОКАТА В ОАО «БМЗ – УПРАВЛЯЮЩАЯ КОМПАНИЯ ХОЛДИНГА «БМК»

Покровский А.И.¹, Хина Б.Б.¹, Терлецкий С.В.², Толкачева О.А.¹, Глушаков А.Н.¹

¹Физико-технический институт НАН Беларуси, г.Минск, Беларусь, art@phti.by

²ОАО «БМЗ» – управляющая компания холдинга «БМК», г.Жлобин, Беларусь

Введение

Значительная часть действующих в настоящее время в Беларуси стандартов в области металлургии и материаловедения были разработаны еще в советское время, и лишь некоторые из них были пересмотрены в последние 10-20 лет. Между тем, за истекшие годы существенно вырос технический уровень предприятий, появилось новое оборудование и технологии, приборная база, новые методики исследований. Поэтому действующие стандарты во многом потеряли актуальность и устарели. Существует острая потребность, как в разработке новых национальных стандартов, так и в гармонизации передовых зарубежных стандартов применительно к специфике своей страны. Принятие нового стандарта влечет повышенные требования к качеству продукции, что неизбежно сказывается на действующих технологиях, которые требуют существенной переработки и совершенствования для увеличения продаж и выхода на мировые рынки. Вопросам гармонизации стандартов на металлопрокат, совершенствованию на их основе существующей технологии и увеличению выпуска качественной продукции и посвящена настоящая работа.

Актуальность темы, существующие проблемы и нерешенные задачи

По данным Национального статистического комитета Республики Беларусь общий объем производства готового проката металлургическими предприятиями Беларуси, включая ОАО «БМЗ – управляющая компания холдинга «БМК» (далее БМЗ), в 2021 году составил 2 284,4 тыс. тонн [1]. Основными машиностроительными предприятиями-потребителями проката являются ОАО «Гомсельмаш» – управляющая компания холдинга» (далее ОАО «Гомсельмаш»), ОАО «Кузнечный завод тяжелых штамповок», ОАО «МАЗ» – управляющая компания холдинга «БЕЛАВТОМАЗ», ОАО «Белкард», «МТЗ-ХОЛДИНГ», ЗАО «Атлант», ОАО «Могилевлифтмаш» и другие. Марочный состав потребляемых сталей достаточно широк, наиболее применяемыми марками являются: стали 20, 35, 40, 40Х, 45, 18ХГТ, 25ХГТ, 40ХГНМ, ШХ15СГ и ШХ20СГ.

Однако в настоящее время существует ряд противоречий между мелкосерийной структурой потребления сталей в Беларуси и их крупнотоннажным производством.

1. Изготовитель проката. БМЗ является единственным в Беларуси производителем горячекатаного круглого проката конструкционных сталей диаметром 20-160 мм. На БМЗ преобладает массовое производство. Предприятие насчитывает более 11 тысяч человек, работающих круглосуточно. В непрерывном режиме работают три 100-тонные дуговые сталеплавильные печи, производя ежегодно около 2,5 миллионов тонн стали [2].

Важно отметить, что около 80% продукции, выпускаемой БМЗ, поставляется на экспорт в 50* стран мира (* - на момент выполнения данной работы). Завод входит в пятерку крупнейших экспортеров Беларуси, а валютная составляющая БМЗ во всем экспорте страны составляет весомые 15%*. В частности, значительная часть круглого проката конструкционных сталей БМЗ поставляется крупным европейским автопроизводителям. При этом конечными изделиями, изготавливаемыми из проката БМЗ, являются разнообразные автомобильные компоненты: зубчатые колеса, валы, балки, рулевые тяги, рычаги, детали подвески.

Однако к недостаткам современного крупнотоннажного металлургического производства относятся значительные потери металла при смене марки выплавляемой стали: с учетом остатка металла в ковше, хвостовой и головной обрезки на машине непрерывного литья заготовок (МНЛЗ) потери металла могут достигать

нескольких десятков тонн.

Поэтому для любого металлургического завода предпочтителен выпуск унифицированного марочного сортамента крупными сериями. Приведенный в таблице 1 пример технико-экономического расчета при различной серийности показывает, что вес годного и себестоимость может существенно отличаться.

Таблица 1 – Выход годного металла при различной серийности плавов

Серийность (число плавов):	
1	5
Неизбежные потери, тонн:	
32	32
Вес годных заготовок, тонн:	
75	503
Выход годного, %:	
70,1	94,0

2. Потребители проката в Беларуси. Объемы единичных заказов белорусских машиностроителей на БМЗ относительно небольшие, потребление проката происходит мелкими партиями, причем марочная номенклатура весьма разнообразна. Однако при наличии в стране передового металлургического завода (БМЗ) многие белорусские предприятия продолжают закупать металл за рубежом – в России и Украине, производимый по устаревшим стандартам и техническим требованиям. Таким образом, на момент начала данной работы существовали противоречия между мелкосерийной структурой потребления в Беларуси и крупнотоннажным производством на БМЗ.

3. Качество и цена металла зависят от технологии. В условиях рыночной экономики невозможно заставить потребителя покупать прокат конкретного предприятия. Поскольку заказчик делает свой выбор по критерию «цена-качество», спрос можно обеспечить только гарантированным высочайшим качеством продукции и конкурентоспособной ценой. Поэтому не менее важны своевременное совершенствование заводской технологии производства металлопроката на всех его стадиях (плавки, внепечной обработки, прокатки) для приведения ее в соответствие требованиям современных стандартов.

4. Стандарты. Кроме того, немаловажен фактор нормативных документов на металлопрокат. Речь идет о качестве и полноте описания материала в стандарте, а также регулярной актуализации содержимого стандартов. Следует подчеркнуть, что материалы большинства отечественных ГОСТов не меняются по 5–10, а иногда и по 20 лет и имеют недостаточно проработанное описание и небольшой объем. Зарубежные стандарты ISO (International Organization for Standardization – Международная организация по стандартизации) и EN (European norms – так называемые евронормы, принятые Европейским комитетом по стандартизации) гораздо содержательнее, полнее по объему и включают множество приложений. Важно и то, что зарубежные стандарты ежегодно редактируются, причем это не просто замена года выпуска, а существенная переработка текста. В этом отношении БМЗ всегда был нацелен на высочайшие требования зарубежных потребителей, базирующиеся на современных европейских и международных стандартах. БМЗ располагает более 50 сертификатами соответствия на производство различных видов продукции, в том числе на сортовой прокат из конструкционной стали. Однако экспортные возможности предприятия все еще недостаточны из-за отсутствия гармонизированных современных международных стандартов.

Поэтому назрела необходимость переработки нормативной базы на металлопрокат, применяемый машиностроительными предприятиями Беларуси. Адаптация нормативной базы будет способствовать унификации марочного состава с международным, сокращению номенклатуры применяемых конструкционных сталей (до 30%) и сокращению импорта в Беларусь аналогичных сталей из-за рубежа.

Из вышеизложенного следует, что проблемы адаптации зарубежных стандартов, совершенствование на их базе заводской технологии, повышение качества выпускаемой продукции и увеличение продаж металлопроката как в Беларуси, так и за рубежом завязаны в единый узел.

Цель работы: повышение качества и конкурентоспособности металлопроката БМЗ и выпуск его в соответствии с современными международными нормами, увеличение экспорта и объемов реализации в Беларуси и импортозамещение (уменьшение аналогичных закупок в России и на Украине проката, изготовленного по устаревшим стандартам).

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

1) Выбор наиболее современного международного стандарта, обеспечивающего наивысшие требования к качеству металла, и его гармонизация, т.е. создание на его основе стандарта Беларуси (СТБ), в котором должны быть унифицированы с международным стандартом химический состав и свойства сталей, сохранены все современные требования к качеству продукции и при этом учтена специфика белорусской металлургии. Согласование проекта СТБ со всеми госорганами и предприятиями-потребителями в Беларуси, утверждение его Госстандартом РБ и введение в действие на территории Беларуси.

2) Совершенствование существующей технологии производства сталей на всех стадиях (выплавка, выпечная обработка, прокатка), исходя из повышенных требований нового стандарта.

3) Внедрение новой технологии на БМЗ и организация серийного выпуска готовой продукции в запланированных объемах.

Объекты исследования

1) Круглый прокат конструкционных (углеродистых и легированных) сталей диаметром 20–160 мм производства БМЗ;

2) Стали марок 45, 20Г2, 18ХГТ, 25ХГТ, 38ХМ, 40Х по действующим ГОСТам и стали С35R, С35E, С45R, С45E, 16MnCrS5, 20MnCrS5 и 42CrMoS4 по стандартам ISO;

3) Металлургическая технология производства круглого проката и возможности ее совершенствования.

1 Гармонизация стандартов

Гармонизация стандарта – это приведение его содержания в соответствие с наиболее передовым в данной области стандартом для обеспечения взаимозаменяемости продукции и взаимного понимания результатов испытаний. Гармонизация стандартов имеет важнейшее значение для расширения обмена товарами (услугами), устранения технических препятствий в международной торговле и промышленном сотрудничестве, заключения соглашений по сертификации, совместного решения насущных научно-технических проблем и повышения качества продукции.

В западноевропейских странах гармонизовано с международными около 80% национальных стандартов. В Российской Федерации к настоящему времени гармонизовано до 20% стандартов, а в Республике Казахстан – 95% стандартов в области металлов и металлообработки.

Основным международным органом по стандартам является ISO, в который входит 165 стран. Члены ISO, в том числе Беларусь, осуществляют перевод и распространение стандартов. Госстандарт, в состав которого входит Белорусский государственный институт стандартизации и сертификации (БелГИСС), осуществляет ведение Национального фонда технических нормативных правовых актов, обеспечивая промышленности и бизнесу доступ к государственным, международным, региональным и национальным стандартам других стран.

Согласно ISO, существует следующая классификация гармонизированных стандартов по степени их соответствия первоисточнику:

1) Идентичные стандарты (IDT): полностью идентичные по содержанию и по форме. Это так называемый «метод обложки» - точный перевод международного

стандарта и новая обложка. Отметим, что создание IDT – наименее затратная работа, однако она требует тщательной адаптации терминологии и понятийного аппарата, которые в различных языках могут сильно отличаться. В стандартах категории IDT допускается создание дополнений, отражающих национальные требования к объекту стандартизации. Это весьма актуальная деятельность, требующая значительных усилий.

2) Измененные или модифицированные стандарты (MOD): это аутентичные стандарты, но с дополнительными требованиями, отражающими специфику национальной экономики. Они содержат технические отклонения, которые должны быть ясно идентифицированы и объяснены. Создание MOD – наиболее трудоемкий вариант, поскольку нужно одновременно гармонизировать все ссылочные стандарты, а в них имеются свои ссылки, по каждой из которых нужно принимать решение – в каком виде их гармонизировать.

1.1 Стандарты на конструкционные стали

Нормативная база конструкционных сталей у потребителей проката в Беларуси и за рубежом различается. Для примера приведем некоторые соответствия между аналогичными марками сталей в РБ и в ЕС:

40X – 42CrMo4;
18ХГТ – 16MnCrS5;
25ХГТ – 20MnCrS5;
45 – C45;
30Г – 28Mn6;
20ХГНМ – 20NiCrMo2-2.

В Беларуси действуют разработанные еще в СССР стандарты на прокат конструкционных сталей марок 45, 40X, 18ХГТ, 25ХГТ, 20Г2: ГОСТ 4543-71, 14959-79 и 1050-2013.

В мире и в странах ЕС существуют аналоги этих сталей, но с более жесткими требованиями как по содержанию вредных примесей (сера, фосфор), так и с более узкими пределами легирования хромом, молибденом и другими элементами (например, марки 42CrMo4, 20MnCrS5, S355J2 и др.).

За рубежом эти стали изготавливаются по следующим стандартам:

- до 20.06.2018 – по DIN EN 10025-2005 в 6-ти частях (DIN EN 10025-1:2005 – DIN EN 10025-6:2009), DIN EN 10083-2006 и DIN EN 10084-2008;

- после 01.07.2018 – по ISO 683-1:2016, ISO 683-2:2016 и ISO 683-2:2016 (в 2019 году заменен на ISO 683-3:2019).

Отметим, что в начале данной работы предусматривалась гармонизация четырех стандартов EN на конструкционные стали: DIN EN-10083-1:2006, DIN EN-10083-2:2006, DIN EN-10083-3:2007 и DIN EN-10083-4:2008. Но осенью 2018 года, когда работа была почти завершена, стало известно, что они отменены и в действие введены три стандарта ISO, существенно отличающиеся от EN. Потому всю работу пришлось выполнять заново с учетом приобретенного опыта. Также отметим, что осенью 2019 года стандарт ISO 683-3:2016, который действовал на момент начала работы, был заменен на новую версию ISO 683-3:2019. Стоит пояснить, что от начала пересмотра стандарта до ввода его в действие может пройти до двух лет. Поэтому разработчик должен самостоятельно отслеживать появление новых версий на сайте ISO.

Таким образом, для гармонизации нами были выбраны три стандарта серии ISO 683. По степени соответствия выбран вариант IDT – идентичный стандарт с дополнениями. При гармонизации международного стандарта применительно к выпускаемому на БМЗ стальному прокату необходимо было учитывать:

- более досконально проработанные требования к стальному прокату в международных стандартах;

- существенное различие терминологии и понятий в русскоязычном и англоязычном металловедении;

- белорусскую металлургическую специфику: особенности технологии (шихтовки, внепечной обработки, разливки) и оборудования БМЗ, преобладающие типы металлолома;

- специфику механической обработки металлопроката у потребителей.

1.2 Выполнение работ по гармонизации трех стандартов ISO серии 683

Порядок гармонизации стандартов регламентирован ГОСТ 1.2-2015 и Постановлением Государственного комитета по стандартизации Республики Беларусь 12 июля 2017 г. № 59 «Об утверждении Правил разработки государственных стандартов Республики Беларусь». Он включает 6 этапов:

1. Подается заявка и технико-экономическое обоснование для гармонизации стандарта в План государственной стандартизации (ПГС) Республики Беларусь, которая регистрируется на портале e-ТК для рассмотрения соответствующим техническим комитетом по стандартизации (ТК).

2. Разработка включается в ПГС.

3. Госстандарт утверждает техническое задание, а организация-разработчик приступает к разработке проекта стандарта.

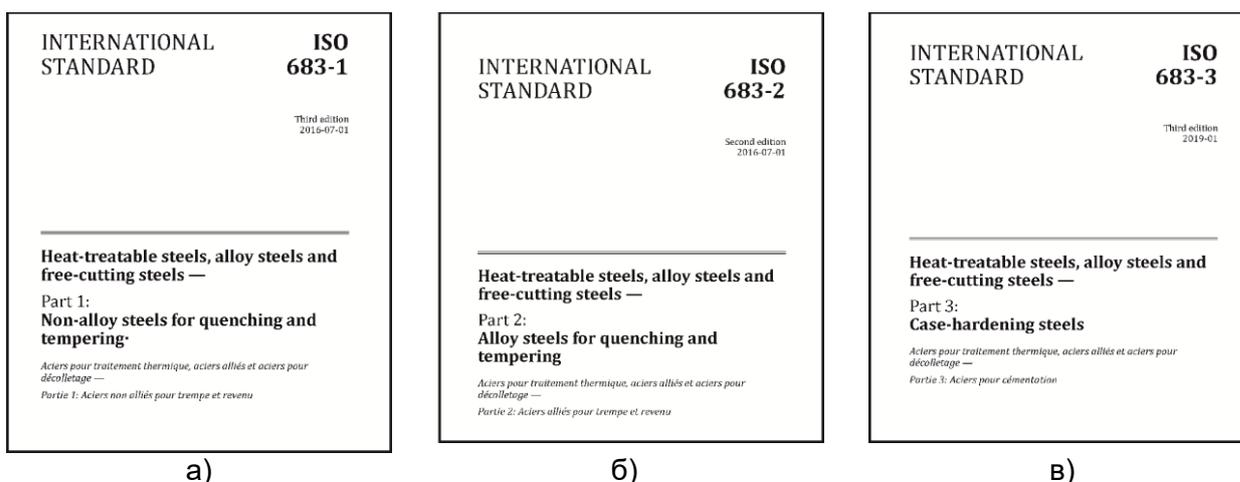
4. Проект стандарта размещается на ресурсе www.stb.by в открытом доступе и направляется заинтересованным предприятиям на согласование.

5. Комментарии предприятий рассматриваются разработчиком и по каждому из них принимается решение: учесть или отклонить. В последнем случае необходимо обосновать свое решение. Комментарии вместе с ответами разработчика включаются в сводку отзывов. По результатам готовится окончательная редакция проекта стандарта, которая также размещается на www.stb.by.

6. После проведения экспертиз окончательный вариант предоставляется в Госстандарт для утверждения.

При поиске исходного стандарта для гармонизации надо учитывать, что в интернете большинство сайтов, как правило, демонстрируют только обложку, а текст предлагается за оплату. Полный текст в ряде случаев можно найти в интернете бесплатно, но использование подобных пиратских копий не допускается. Легальную версию можно получить только в БелГИСС за оплату. При включении в ПГС организация-разработчик получает статус легального пользователя и все материалы предоставляется бесплатно. Поэтому важно во-время включить выполняемую работу в ПГС.

Титульные листы оригиналов стандартов (легальных копий) показаны на рис. 1. Объем текста велик: ISO 683-1 – 39 стр., ISO 683-2 – 40 стр., ISO 683-3 – 35 стр.



а) б) в)
Рисунок 1 – Титульные листы англоязычных оригиналов стандартов ISO 683
«Стали термообработываемые, легированные и автоматные:

а) часть 1 – нелегированные стали для закалки и отпуска, б) часть 2 – легированные стали для закалки и отпуска, в) часть 3 – цементуемые стали

1.3 Особенности перевода стандартов

Обычно разработчик гармонизированного стандарта получает от БелГИСС официальный перевод, выполненный за оплату Службой инопереводов Гильдии профессиональных переводчиков. Однако к качеству перевода часто имеются существенные претензии, поскольку текст оригинала достаточно сложен и насыщен техническими терминами, которыми профессиональные переводчики-гуманитарии, как правило, не владеют.

Приведем несколько ошибок в переводе стандарта EN 10083-2018, полученного от БелГИСС:

- «стали должны быть успокоенными». Правильно: «спокойными», т.е. полностью раскисленными;
- «закаливаемость». Речь шла о прокаливаемости, а не о закаливании (это разные понятия в материаловедении);
- «если не возникает феномена предела текучести». Речь идет о явлении «зуб текучести»;
- «дезоксидация». Правильно: «раскиснение»;
- «начальная длина измерения». Речь идет о начальной длине измерительной базы стандартного образца для испытания на растяжение;
- «с последующим расслаблением при 150 °С». Речь идет об отпуске;
- «диапазоны рассеянности твердости С по Роквеллу при проверке закаливаемости». Правильно: «Полосы прокаливаемости в единицах твердости С по Роквеллу»;
- «нормализация может быть заменена нормализующей формовкой». Правильно: «нормализацией с температуры обработки давлением»;
- «определения удельного веса алюминия». Правильно: «концентрации алюминия»;
- «жесткость С по Роквеллу». Правильно: «твердость по Роквеллу», шкала С;
- «требования к жесткости». Речь идет о твердости, а не о жесткости (это совершенно разные понятия);
- «внутренние свойства». Речь идет о внутренней целостности, т.е. об отсутствии несплошностей в макроструктуре;
- «высококачественные стали». Речь идет о качественных сталях, понятие «высококачественная сталь» в EN 10083 отсутствует.

Но главная проблема при переводе стандартов состоит в несоответствии русской и английской терминологии, а в ряде случаев – и понятийного аппарата, и распознать это может только специалист, владеющий иностранным языком. В специализированных словарях на один русский термин приводится несколько английских, и наоборот, но каждый из них относится только к конкретной области науки или техники. Часто правильного термина нет в словаре, а найти его можно только в профессиональной литературе. Таким образом, специалист, выполняющий работу по гармонизации, должен не просто знать и английский, и металлургия, но знать металлургия на английском языке.

Поскольку оригиналы ISO 683 (см. рис. 1) на момент гармонизации поступили в Беларусь на английском языке, нами использована предусмотренная законодательством «возможность гармонизации стандарта разработчиком на основе собственного перевода».

1.4 Различия в английской и русской терминологии по металлургии

В процессе работы нами выполнен не просто перевод с английского языка с учетом профессиональной специфики, но и адаптация терминологии и ряда понятий. В случае, когда термины и условные обозначения величин (в частности, механических свойств) отличаются от принятых в русскоязычной литературе и ГОСТах, нами были приведены соответствующие русскоязычные термины и обозначения.

Следует отметить различие английской и русской терминологии и понятий в области металлургии и металлургия. В частности, в английском языке отсутствует термин «улучшение», который в русскоязычном материаловедении означает закалку с последующим отпуском. В английском языке используется термин «quenching and

tempering” – закалка и отпуск, и при этом не уточняется, что это именно высокий отпуск.

Классификация видов термической обработки и, в особенности, видов отжига, в англоязычной литературе несколько отличается от традиционно используемой в русском языке. Приведем некоторые примеры:

- смягчающий отжиг (“soft annealing”, буквенный код “+A”) – это аналог неполного отжига (отжига I рода), который осуществляется при температуре ниже точки A_{c1} для данной стали;

- в русском языке имеется один термин «обрабатываемость резанием», который означает возможность любой мехобработки. В английском языке есть два разных термина: “cold shearability” («разрезаемость в холодном состоянии») – возможность разрезания проката на мерные заготовки в металлургическом производстве, и “machinability” (собственно «обрабатываемость»), который относится к обработке на металлорежущих станках;

- отжиг на сфероидальные карбиды (“annealing for spheroidal carbide”) – это аналог термина “сфероидизирующий отжиг” («отжиг на зернистый перлит»). По [3, 4], его проводят на 20 °C ниже точки A_{c1} (для нелегированных или легированных сталей), либо начинается на 10 °C выше A_{c1} и заканчивается на 30 °C ниже ее (для легированных сталей), либо это отжиг с термоциклированием (± 5 °C) вокруг A_{c1} (для заэвтектоидных сталей).

Кроме того, термин “scatter band” (в переводе «полоса разброса» – это чисто математический термин). Применительно к материаловедению он означает «полоса прокаливаемости» при испытании методом торцевой закалки по Джомини. Английский термин “normalizing forming” (дословно – «нормализующая формовка») отсутствует в русскоязычном материаловедении и означает нормализацию с нагрева под обработку давлением.

В случаях, когда термины и обозначения величин в англоязычных международных стандартах отличаются принятых в русскоязычной литературе и ГОСТах, нами в скобках в ряде случаев были указаны соответствующие русскоязычные аналоги. Следует отметить, что при гармонизации стандарта ISO 683-3:2019 в английском оригинале нами обнаружена серьезная ошибка: в ISO 683-3:2019 сказано: “the cementite precipitating on the grain boundaries of the hypoeutectoid zone of the carburized layer”, что означает “цементит, выделяющийся по границам зерен доэвтектоидной зоны цементированного слоя”. На самом деле в цементированном слое цементит по границам зерен выделяется только в заэвтектоидной зоне (“hypereutectoid zone”), а не в доэвтектоидной (“hypoeutectoid zone”). Эта ошибка была исправлена по согласованию с БелГИСС.

1.5 Взаимосвязь ISO 683 с другими зарубежными стандартами

Одной из проблем в гармонизации ISO 683 является его увязка с многими другими зарубежными стандартами, затрагивающими:

- принципы маркировки сталей;
- классификацию сталей на легированные и нелегированные;
- обозначения и терминологию;
- механические испытания.

Принятие СТБ ISO 683 влечет за собой огромный объем изменений в классификации, маркировке и терминологии. Вот несколько примеров:

1) Различие в принципах классификации сталей: ГОСТ 4543-2016 классифицирует только по химсоставу, а ISO 683-1-2020 – как по химсоставу, так и разделяет стали на качественные и специальные.

2) Различие в разделении сталей на нелегированные и легированные.

Таблица 2 – Разделение сталей на нелегированные и легированные по EN 10020:2000

Химический элемент	Граничное содержание, % по массе
Алюминий	0,30
Бор	0,0008
Кобальт	0,30
Хром	0,30
Медь	0,40
Марганец	1,65
Молибден	0,08
Никель	0,30
Свинец	0,40
Кремний	0,50
Титан	0,05
Ванадий	0,10
Вольфрам	0,30
Цирконий	0,05
Другие элементы, кроме С, Р, S и N (каждый)	0,10

В русскоязычной литературе низколегированные – это стали, содержащие $\leq 0,22\%$ С и легирующие элементы, не более: 1,8% Mn, 1,2% Si, 0,8% Cr, 0,8% Ni, 0,5% Cu, 0,15% V, 0,03% Ti, 0,15% N. В ГОСТ 1050-2013 и 4543-2016 определение не приведено, есть лишь ссылка на стандарт EN 10020:2000. Поэтому, например, стали 30Г2–50Г2 (1,40–1,80% Mn) отнесены к нелегированным. В ISO 683 также действует классификация согласно EN 10020:2000 (табл. 2). Так, стали 23Mn6, 28Mn6, 36Mn6 и 42Mn6 по СТБ ISO 683-1 считаются нелегированными.

3) Различия в правилах маркировки сталей. По Евронормам правила маркировки определяются стандартами EN 10027-1:2016 «Система обозначения сталей. Часть 1. Наименование сталей» и EN 10027-2:2015 «Система обозначения сталей. Часть 2. Цифровая система».

Маркировка сталей по ГОСТ 4543 основана на химическом составе и представляет собой комбинацию букв и следующих за ними цифр. Маркировка нелегированных и легированных сталей в СТБ ISO 683 (с учетом EN 10027-1:2016) основана на ином принципе:

1) Маркировка нелегированных сталей осуществляется по химическому составу. Например, марки С35Е и С35R (аналоги стали 35) означают: С – углерод, 35 – его среднее массовое содержание в сотых долях процента, Е – максимальное содержание серы, %, R – заданный диапазон содержания серы, %.

2) Маркировка легированных сталей в СТБ ISO 683-2 и 683-3 также основана на химическом составе, но используется иной принцип: первые 2 цифры – среднее содержание углерода в сотых долях процента, далее перечисляются основные легирующие элементы (химические символы) в порядке уменьшения их содержания. Затем через черточку идут цифры, показывающие среднее содержание элементов в порядке их упоминания, умноженное на соответствующий коэффициент (таблица 3). Если такая величина одинакова для двух и более элементов, то указывается только одна цифра (т.е. цифр может быть меньше, чем элементов).

Таблица 3 – Коэффициенты для указания содержания химических элементов

Элементы	Коэффициент
Cr, Co, Mn, Ni, Si, W	4
Al, Be, Cu, Mo, Nb, Pb, Ta, Ti, V, Zr	10
Ce, N, P, S	100
B	1000

Пример расшифровки марки 27MnCrB5-2 по ISO 683-2: 27 – среднее содержание углерода в сотых долях процента; Mn – содержание марганца ($5/4 =$

1,25%); Cr – содержание хрома ($2/4 = 0,5\%$); В – содержание бора ($2/1000 = 0,002\%$), т.е. здесь 5 относится к Mn, а 2 – к Cr и В.

1.6 Различия в методиках механических испытаний

Испытания на ударный изгиб по методу Шарпи в ГОСТ 1050-2013, ГОСТ 4543-2016 и в стандартах ISO 683-1:2016 и ISO 683-2:2016 выполняются на разных образцах, и результаты имеют различную размерность.

По ГОСТ 1050-2013 испытания проводятся по ГОСТ 9454-78 на стандартных образцах с концентратором вида U и результат называется «работа удара KU», Дж, для комнатной температуры. Термин «ударная вязкость KCU» в ГОСТ 1050-2013 используется для металлопродукции с нормированной ударной вязкостью с указанием температуры испытания (обозначается как КУВ1 и КУВ2), измеряется на термически обработанных образцах (закалка с отпуском) и имеет размерность Дж/см², т.е. здесь измеренная энергия делится на площадь сечения образца в месте концентратора.

В ГОСТ 4543-2016 эта величина также называется «ударная вязкость KCU», Дж/см².

В международных стандартах ISO 683-1:2016 и ISO 683-2:2016 испытание на ударный изгиб методом Шарпи проводится на образцах только одного типоразмера с концентратором вида V, результат обозначается KV₂ и имеет размерность Дж – т.е. измеренная энергия не делится на площадь сечения образца; здесь нижний индекс “2” означает глубину концентратора в миллиметрах.

1.7 Различия в обозначениях механических свойств по ГОСТ и ISO

В ГОСТ 1050-2013, ГОСТ 4543-2016 и в стандартах ISO 683-1:2016 и ISO 683-2:2016 используется разное обозначение механических свойств стали, полученных при испытании на растяжение (табл. 4).

Таблица 4 – Обозначения механических свойств при испытании на растяжение

Наименование показателей	Обозначение по:	
	ГОСТ 1050-2013, ГОСТ 4543-2016	ISO 683-1, ISO 863-2
Временное сопротивление (предел прочности)	σ_B , Н/мм ² (МПа)	R_m , МПа
Предел текучести	σ_T , Н/мм ² (МПа)	R_{eH} – верхний предел текучести при наличии “зуба текучести” или $R_{p0.2}$ при его отсутствии (0,2% остаточной деформации), МПа
Относительное удлинение при разрыве	δ_5 , % (относительное удлинение)	A, %, при регламентированной длине измерительной базы
Относительное уменьшение поперечного сечения при разрыве	ψ , % (относительное сужение)	Z, %

Поэтому при гармонизации стандартов ISO 683-1:2016 и ISO 683-2:2016 нами указаны также обозначения этих свойств в соответствии с ГОСТ 1050-2013, поскольку они присутствуют в русскоязычных книгах по материаловедению и привычны для инженеров машиностроительных предприятий Беларуси.

1.8 Сравнение требований международных стандартов и ГОСТов

По требованию БМЗ, ОАО «Гомсельмаш» и ряда других машиностроительных предприятий нами было проведено сравнение конструкционных сталей, описанных в международных стандартах ISO 683-1:2016, ISO 683-2:2016, ISO 683-3:2019 с их аналогами, приведенными в ГОСТ 1050-2013, ГОСТ 4543-2013, ГОСТ 10702-2016 и ГОСТ 14959-2016, по химическому составу и по механическим свойствам с учетом различных видов испытаний. Для этого прежде всего были разработаны критерии для поиска аналогов, поскольку для многих сталей по ISO отсутствуют прямые аналоги по

ГОСТам. Результаты сравнения по химическому составу и механическим свойствам включены нами в СТБ ISO 683 как справочные приложения по согласованию с БелГИСС [5–7]. Они позволяют расширить выбор марок стали и дают основу для замены сталей по ГОСТ на стали по ISO при производстве продукции, поставляемой на мировой рынок.

После обсуждения и учета замечаний, поступивших на проекты гармонизированных стандартов от машиностроительных предприятий, и согласований с БМЗ, ОАО «Гомсельмаш» и БелГИСС, окончательные версии трех стандартов СТБ ISO 683 были сданы в Госстандарт Республики Беларусь.

1.9 Результаты гармонизации стандартов ISO 683

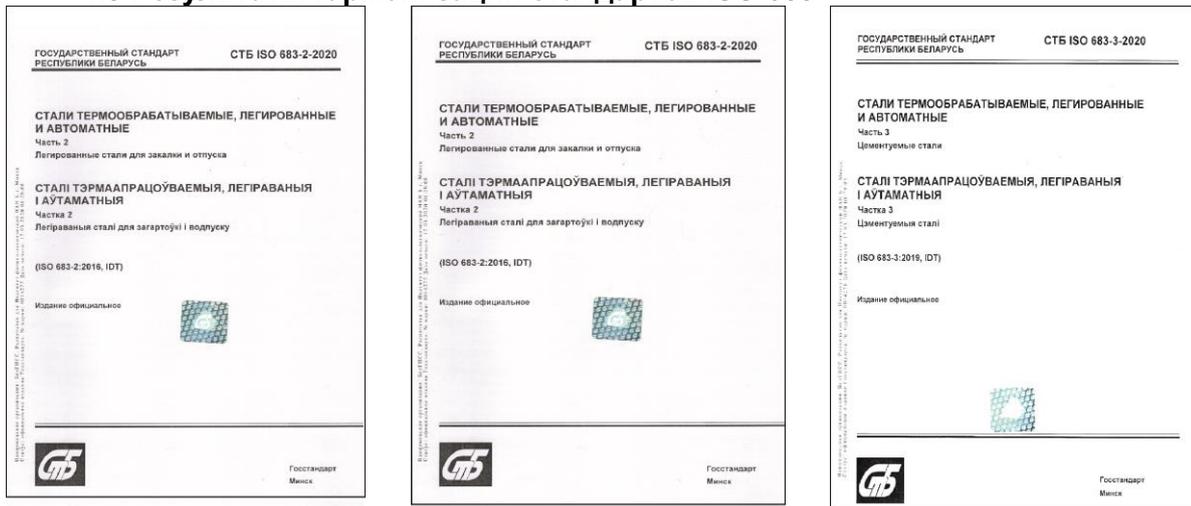


Рисунок 2 – Титульные листы официальных изданий СТБ ISO 683-1-2020 (а), СТБ ISO 683-2-2020 (б) и СТБ ISO 683-3-2020 (в), вступивших в действие с 01.05.2020 г.

Таким образом, впервые разработаны три государственных стандарта Республики Беларусь на конструкционные термообработываемые, легированные и автоматные стали (класс соответствия IDT), которые введены в действие с 01.05.2020 г. Постановлением Госстандарта от 02.02.2020 № 6 и размещены на сайте <http://tnpa.by/#!/index> (см. титульные листы на рис. 2).

2 Совершенствование технологий производства круглого проката конструкционных сталей по СТБ ISO 683 на БМЗ

В данном разделе изложены основные отличия и усовершенствования, внесенные в технологический процесс, которые потребовались для производства сталей по введенным в действие гармонизированным СТБ ISO 683, поскольку в них ряд требований отличаются от тех, которые относятся к сталям, выплавляемым по старым ГОСТам.

2.1 Исходные данные для производства круглого проката

Исходным материалом для получения горячекатаных прутков является непрерывнолитая заготовка (НЛЗ) сечением 250x300 мм, производимая в одном из электросталеплавильных цехов БМЗ. Горячекатаные заготовки диаметром более Ø 80 мм производят из НЛЗ сечением 300x400 мм, т.е. из блюмов. Типовая комплектация сталеплавильного цеха включает печное отделение со 100-тонной дуговой сталеплавильной электропечью, участок внепечной обработки с установками «ковш-печь» и многоручьевую МНЛЗ.

2.2 Выплавка и внепечная обработка стали

Завалка шихты выполняется по традиционной технологии. После загрузки шихта расплавляется за счет тепловой энергии электрической дуги и пламени газокислородных горелок.

Однако в некоторые из последующих технологических операций выплавки были внесены корректировки в связи с тем, что к сталям по СТБ ISO 683, как отмечено

выше, предъявляются более жесткие требования по содержанию вредных примесей (сера, фосфор), а также регламентированы более узкие пределы по легированию хромом, молибденом и другими элементами (например, марки 42CrMo4, 20MnCrS5 и др.).

Плавка и пробоотбор. После расплавления большей части металлошхты отбирается проба для химического анализа по C, Si, Mn, P, S, Cr, Ni, Cu и др. элементов. При выявлении повышенного содержания C и/или P их удаляют путем кислородного рафинирования. После доводки по химическому составу измеряется температура и степень окисленности. Внесенным дополнением в технологию является требование максимальной серийности – не менее 5 плавов подряд. Это приводит к существенному снижению себестоимости продукции (см. пример, показанный в табл. 1).

Выпуск металла в сталеразливочный ковш осуществляется по стандартной технологии.

Обработка на установке внепечной обработки стали (УВОС) в агрегате «ковш-печь». Продувка аргоном. Наведение шлака. Раскисление. После выпуска металла в стальковш он передается на УВОС. При этом химический состав по контролируемым элементам (кроме серы) должен быть близок к нижнему пределу. На агрегате «ковш-печь» выполняется продувка аргоном, цель которой – перемешивание для усреднения химического состава и усвоения легирующих элементов. Конкретные параметры продувки были уточнены в процессе совершенствования технологии.

Вакуумирование. Водород удаляется в основном вакуумированием. Откорректирована длительность вакуумирования при давлении менее 1,5 мбар, которая должна составлять не менее 7 мин. На рис. 3 показано влияние этого процесса на дегазацию стали [8]. Видно, что рекомендованное время вакуумирования соответствует максимальной скорости выделения водорода для низкоуглеродистых сталей.

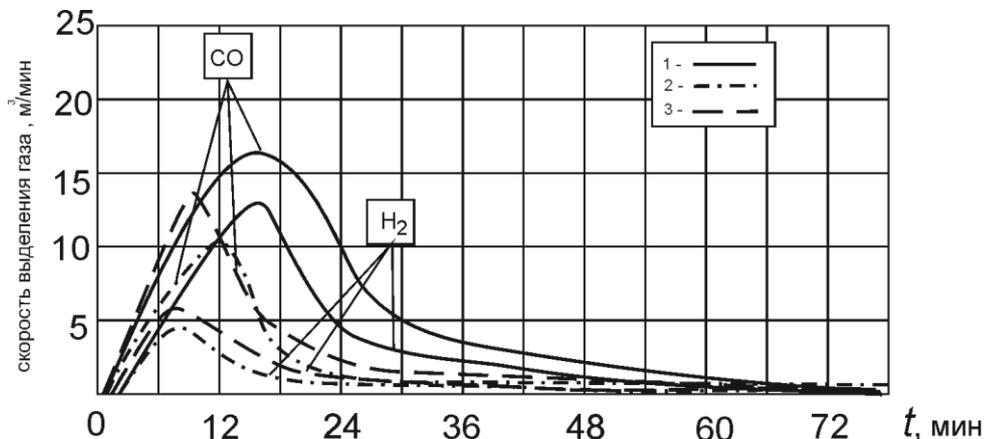


Рисунок 3 – Кинетика газовой выделенности при вакуумировании низкоуглеродистой (1), среднеуглеродистой (2) и высокоуглеродистой (3) стали [8]

Финишное рафинирование. В установке «ковш-печь» производится финишная рафинирующая продувка стали аргоном. Показано, что ее минимальная длительность должна составлять не менее 7 мин.

На стадиях внепечной обработки формируется окончательный химический состав стали по стандарту ISO-683. Важным дополнением в технологию является обеспечение нормированного содержания серы в интервале 0,020–0,035%. В части дополнительного легирования внесены следующие изменения: для стали 42CrMo4 – требуется легирование молибденом; для стали 16MnCrS5 – легирование титаном не требуется; для стали S355J2 – содержание марганца должно составлять 1,20–1,60%.

2.3 Непрерывная разливка на машине непрерывного литья заготовок

При корректировке технологии на этапе разливки стали на МНЛЗ большое внимание было уделено защите от вторичного окисления и регулированию скорости истечения металла из промежуточного ковша.

Промежуточный ковш. При получении НЛЗ высокого качества важно правильно регулировать скорость подачи металла из промежуточного ковша в кристаллизатор, контролировать поддержание уровня металла в кристаллизаторе и осуществлять регламентированной действующей технологией электромагнитное перемешивание (ЭМП).

Новое в технологии – регламентированная температура металла в промежуточном ковше: 1500–1560 °С в зависимости от марки стали. В качестве корректировки технологии также предложено использовать дополнительную защиту жидкой стали от вторичного окисления путем подачи аргона при наполнении промежуточного ковша и в зоне стыка металлопроводки.

Стадия «мягкого обжатия» слитка. Скорость вытягивания слитка является очень важным параметром. Новое в технологии – регламентированная скорость разливки, в частности для бьюма сечения 250х300 мм она должна составлять 0,80–1,10 м/мин, а при отключенной системе «мягкого» обжатия – 0,7 м/мин. Для бьюма сечением 300х400 мм скорость разливки должна быть 0,55–0,70 м/мин.

Важно отметить, что в усовершенствованной технологии выход годного по сталеплавильному комплексу достиг 85%.

2.4 Прокатка круга диаметром 20–160 мм

Круглый металлопрокат диаметром 20–80 мм производится из заготовок сечением 250х300 мм на мелкосортном прокатном стане, а большего диаметра – на крупносортном стане.

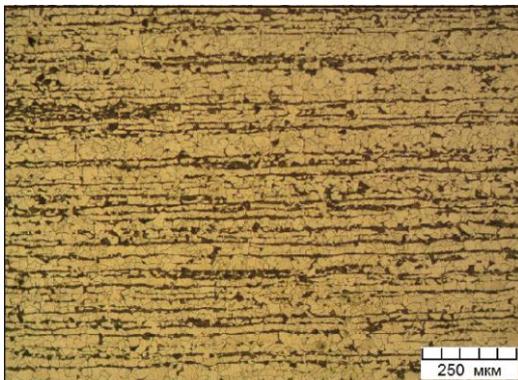
Нагрев под прокатку осуществляется в газовой печи с шагающими балками, и его параметры не корректировались.

Прокатка и калибровка осуществляются по ранее применяемой технологии. За счет того, что стали по СТБ ISO 683 обладают большей чистотой по вредным примесям (S и P) и более высоким качеством по содержанию неметаллических включений, уменьшилось количество дефектов прокатки. В конечном результате выход годного по прокатному производству может достигать 95%.

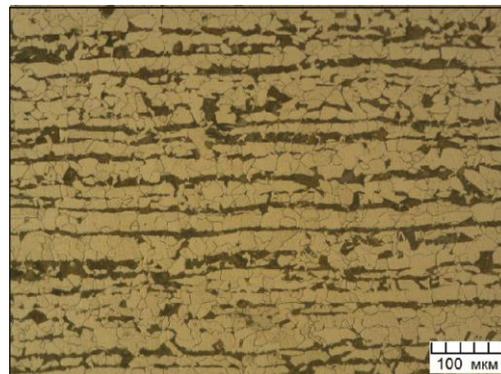
2.5 Структура и механические свойства проката

Некоторые микроструктуры конструкционных сталей производства БМЗ приведены на рис. 4, а примеры требований к прокату стали 16MnCrS5 приведены в табл. 5.

Результаты испытания образцов проката в сертифицированной лаборатории показали, что стали, изготовленные по СТБ ISO 683, не уступают, а по некоторым показателям превосходят стали, изготовленные по ГОСТ.



а)



б)

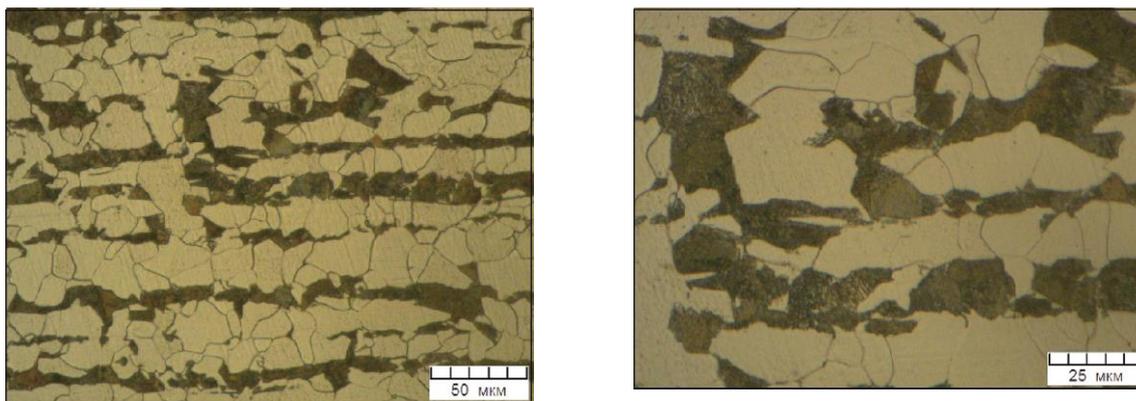


Рисунок 4 – Примеры типичной микроструктуры стали S355J2 (аналог 20Г2):
а) x100, б) x200, в) x500, г) x1000

Таблица 5 – Требования к прокату стали марки 16MnCrS5 (аналога стали 18ХГТ) по СТБ ISO 683

Наименования показателей	Единица измерения	Требования
Предел прочности	МПа	мин. 1150
Предел текучести	МПа	мин. 930
Твердость сердцевины после нормализации и отпуска	НВ	макс. 207
Относительное удлинение	%	мин. 18
Ударная вязкость	Дж/см ²	мин. 80
Прокаливаемость (твердость для полосы прокаливаемости на расстоянии 15 мм от торца) при закалке с 900 ⁰ С	HRC	24–38
Твердость проката в горячекатаном состоянии	НВ	макс. 220

2.6 Результаты совершенствования технологии

Разработаны и введены в действие с 2022 года технологии выплавки, внепечной обработки, разливки и прокатки конструкционных сталей по трем гармонизированным стандартам СТБ ISO 683:

1. Комплект ТД с литерой «О₁» часть №1. Технологический процесс № ТП 25010.00036 на выплавку опытных партий сталей в дуговой сталеплавильной печи емкостью 100 тонн, их внепечную обработку и разливку в условиях БМЗ.

2. Комплект ТД с литерой «О₁» часть №2. Технологический процесс № ТП 25021.00018 на производство сортового проката опытных партий сталей на стане 850 в условиях БМЗ.

3. Комплект ТД с литерой «О₁» часть №3. Технологический процесс № ТП 25021.00019 на производство сортового проката опытных партий сталей на стане 370/150 в условиях БМЗ.

Технология внедрена на БМЗ по Акту внедрения от 21 декабря 2021 г.

3 Производство круглого проката конструкционных сталей по СТБ ISO 683 для автомобильных компонентов

3.1 Освоение выпуска продукции и экономические показатели

В соответствии с заданием ТМ-1.59 от 06.04.2018 Министерства промышленности Республики Беларусь, план выпуска продукции был рассчитан на 3 года (2020-2022 гг.) и составлял 1900 т проката конструкционных сталей (рис. 5). По состоянию на 04.10.2022 показатели превышены: выпущено 1960,191 т, в том числе на

экспорт 1910,36 т. В настоящее время выпуск круглого металлопроката сталей по СТБ ISO 683 продолжается.



Рисунок 5 – Примеры готовой металлопродукции: внешний вид различных типоразмеров (от 20 до 160 мм) круглого проката конструкционных сталей

В Беларуси в 2020-2022 гг. металлопрокат был реализован на ОАО «Гомсельмаш» (основной потребитель в РБ), ОАО «Завод «Легмаш»», ОАО «Салео» – управляющая компания холдинга, ЧП «Гидродеталь». Заинтересованность в покупке проката по новым СТБ выразил ряд ведущих машиностроительных предприятий Беларуси. В 2020-2021 гг. значительная часть произведенной продукции была экспортирована на передовые машиностроительные предприятия Германии, Италии и Литвы.

Общий объем выпуска продукции на 04.10.2022 г. составил 3 397 466 руб. / 1 316 332 долл. США. Объем затраченных бюджетных средств по заданию № ТМ-1.59 от 06.04.2018, в рамках которого выполнялась данная работа, составил 270 000 руб. / 104 695 долл. США. Реализовано продукции на сумму: 3 397 466 руб. / 1 316 332 долл. США (из них за пределы РБ – 3 268 758 руб. / 1 268 035 долл. США). Таким образом, коэффициент эффективности задания составил 12,57, что существенно превысило рекомендуемый Министерством промышленности Республики Беларусь показатель 5,0.

Экономическая эффективность разработки обеспечивается за счет:

- 1) унификации марочного состава сталей с международным стандартом и сокращения до 30% номенклатуры конструкционных сталей;
- 2) увеличения серийности выпуска современных однотипных марок сталей, увеличения производительности МНЛЗ и снижения технологических остатков металла;
- 3) увеличения объема реализации конструкционных марок стали;
- 4) существенного снижения импорта аналогичных сталей.

В настоящее время осуществляется работа по гармонизации стандарта ISO 683-17 на подшипниковые стали и продолжается сотрудничество с БМЗ по совершенствованию технологии их производства.

Заключение

1. Впервые разработаны и введены в действие на территории Республики Беларусь три гармонизированных стандарта на термически упрочняемые конструкционные углеродистые стали: СТБ ISO 683-1-2020, СТБ ISO 683-2-2020 и СТБ ISO 683-3-2020.

2. В гармонизированные стандарты впервые введены приложения, описывающие сравнения химического состава и механических свойств стали по СТБ ISO с их аналогами по действующим ГОСТам. Эти приложения обеспечивают инженерно-техническим работникам базу для замены сталей по ГОСТам на стали по СТБ ISO для продукции, поставляемой на экспорт, и расширяют выбор марок стали.

3. На основе исследования микроструктуры конструкционных сталей оптимизированы параметры технологии на стадиях выпечки, вакуумирования, продувки аргоном и некоторых других.

4. Предложенные технологические решения позволили производить круглый прокат конструкционных углеродистых сталей с более высоким качеством по требованиям гармонизированных стандартов СТБ ISO.

5. Выпуск проката по СТБ ISO существенно расширил экспортный потенциал продукции БМЗ и обеспечил выход на международные рынки. Значительная часть продукции в 2020-2021 гг. была экспортирована на машиностроительные предприятия Германии, Италии и Литвы.

Работа выполнена в рамках задания ТМ-1.59 подпрограммы «Технологии машиностроения» ГНТП «Инновационное машиностроение и машиностроительные технологии», 2021-2025 годы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Промышленность Республики Беларусь. Статистический буклет. – Минск: Национальный статистический комитет Республики Беларусь, 2022. – 44 с.
2. Белорусский металлургический завод. Официальный сайт [Электронный ресурс] <https://belsteel.com/> (дата обращения 18.05.2023).
3. F. Klocke. Manufacturing Processes. Cutting. – Berlin: Springer-Verlag, 2011. – 504 pp.
4. Steel Heat Treatment Handbook, 2nd edition / Edited by G.E.Totten. – New York, NY: Taylor & Francis Group, 2007. – 820 pp.
5. Б.Б. Хина, А.И. Покровский, О.А. Толкачева. Гармонизация в Беларуси стандарта ISO на конструкционные углеродистые нелегированные стали: различия в определении состава и механических свойств // Неразрушающий контроль и диагностика. – 2021. – № 2. – С. 46-58.
6. Б.Б. Хина, А.И. Покровский, О.А. Толкачева. Гармонизация в Беларуси стандарта ISO на конструкционные легированные стали: различия в определении химического состава // Неразрушающий контроль и диагностика. – 2021. – № 4. – С. 44-51.
7. Б.Б. Хина, А.И. Покровский, О.А. Толкачева. Гармонизация в Беларуси международного стандарта ISO на цементуемые стали: различия в определении химического состава // Неразрушающий контроль и диагностика. – 2022. – № 2. – С. 45-52.
8. В.А. Кудрин. Теория и технология производства стали. – М.: Издательство АСТ, 2003. – 528 с.

Глава 9 ПРОЧНОСТЬ И «ПЛАСТИЧНОСТЬ» КОМПОЗИЦИОННОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ

Дмитриевский А.А., Ефремова Н.Ю., Овчинников П.Н.

Тамбовский государственный университет имени Г.Р. Державина, г. Тамбов, Россия,
aadmitr@yandex.ru

Аннотация. Проведен анализ комплексных исследований влияния добавки SiO_2 на механические свойства (микротвердость, вязкость разрушения, модуль упругости, пределы прочности на разрыв и на сжатие), микроструктуру и фазовый состав циркониевой керамики (стабилизированной оксидом кальция), упрочненной оксидом алюминия (ATZ керамики). Показано, что введение SiO_2 (в концентрациях $3 \div 5 \text{ mol.}\%$) в ATZ керамику вызывает повышение соотношения микротвердости и вязкости разрушения (до значений $H = 10.9 \text{ GPa}$ и $K_C = 12.43 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$), пределов прочности на разрыв и на сжатие (до значений $\sigma_t = 0.45 \text{ GPa}$ и $\sigma_c = 2.5 \text{ GPa}$ соответственно), а также предельной деформации (более 1.5 % при сжатии) при комнатной температуре. Установлено, что наблюдаемое повышение прочности и соотношений микротвердости и вязкости разрушения, а также проявление пластичности (переход к неупругой деформации в процессе одноосного сжатия при комнатной температуре) кремнийсодержащей ATZ керамики обусловлены сохранением в ней сравнительно малого размера кристаллитов ZrO_2 (за счет снижения температуры спекания), проявлением дисперсионного механизма упрочнения (за счет армирующей добавки Al_2O_3) и повышением роли трансформационного механизма упрочнения (за счет снижения энергетического барьера для механоиндуцированных тетрагонально-моноклинных фазовых превращений). Использование оксида кальция в качестве стабилизатора тетрагональной фазы диоксида циркония обеспечивает ATZ+ SiO_2 керамике повышение стойкости к низкотемпературной деградации. Таким образом, по совокупности достигнутых показателей разработанная ATZ+ SiO_2 керамика (стабилизированная оксидом кальция) превосходит многие аналоги. Ее использование в качестве конструкционного материала обеспечит повышение надежности и ресурса деталей и инструментов, подверженных в процессе эксплуатации механическим нагрузкам и длительному воздействию влаги.

Введение

Циркониевая керамика с повышением температуры (при нормальном давлении) претерпевает два фазовых превращения (Рис. 1, а, b, c): из моноклинной ($m\text{-ZrO}_2$) в тетрагональную ($t\text{-ZrO}_2$) при $T \approx 1175 \text{ }^\circ\text{C}$ и из тетрагональной в кубическую ($c\text{-ZrO}_2$) при $T \approx 2370 \text{ }^\circ\text{C}$ [1,2]. В моноклинной фазе ZrO_2 имеет низкие значения механических характеристик, поэтому долгие годы циркониевая керамика использовалась лишь как термостойкий, но хрупкий материал. В 1975 году была обнаружена возможность стабилизации тетрагональной фазы диоксида циркония при комнатной температуре [3]. Такая стабилизация достигается путем введения специальных добавок, так называемых, стабилизаторов. Так, введение оксидов металлов, таких как Y_2O_3 , CeO_2 , MgO , CaO и некоторых других позволяет термодинамически неравновесным высокотемпературным фазам ($t\text{-ZrO}_2$ и $c\text{-ZrO}_2$) сохраняться при комнатной температуре в метастабильном состоянии в течение длительного времени. На сегодняшний день наиболее распространенным стабилизатором является оксид иттрия.

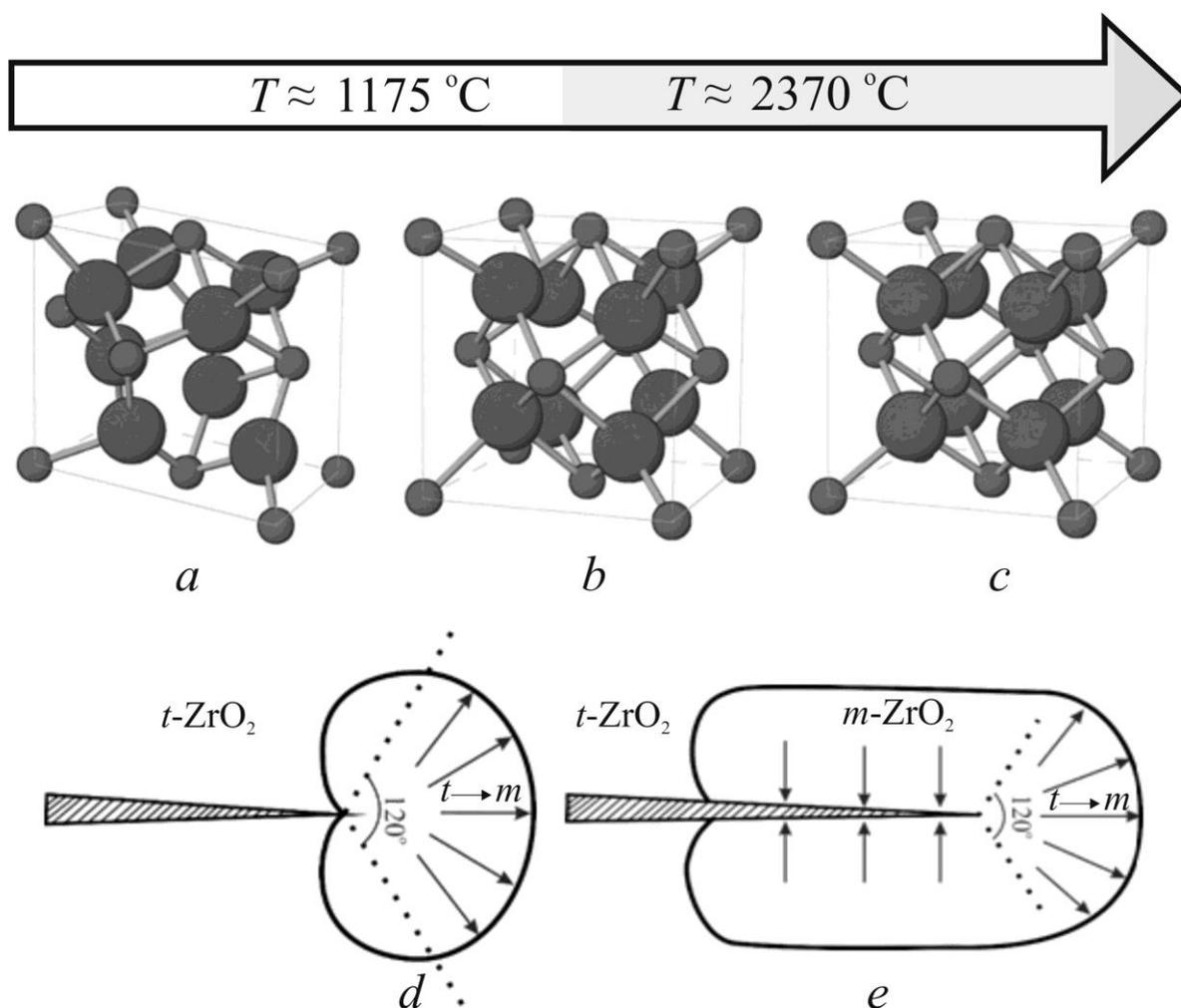


Рисунок 1 – Схематическое изображение полиморфных превращений ZrO_2 : моноклинная ($P2_1/c$) (a), тетрагональная ($P4_2/nmc$) (b), кубическая ($Fm\bar{3}m$) (c); области растягивающих напряжений в вершине развивающейся трещины (d) и области сжимающих напряжений в трансформированной ($t \rightarrow m$) зоне, связанной с перемещением вершины трещины (e).

Адаптировано из [2]

Для циркониевой керамики, стабилизированной в тетрагональной фазе, свойственен трансформационный механизм упрочнения [2]: в вершине развивающейся трещины формируется область с растягивающими напряжениями, которые вызывают тетрагонально-моноклинные $t \rightarrow m$ превращения, сопровождающиеся 4-процентным увеличением объема (Рис. 1, d). В результате этого, в процессе развития трещины, по ее берегам образуются области со сжимающими напряжениями (Рис. 1, e), что препятствует дальнейшему раскрытию и движению трещины. Благодаря этому открытию, появилась возможность изготовления циркониевой керамики (стабилизированной в тетрагональной фазе) с уникальным комплексом свойств [4]. На сегодняшний день она сочетает высокие значения прочности на изгиб, вязкости разрушения и износостойкости. Такая циркониевая керамика используется для металлических покрытий, в качестве огнеупорного материала, в абразивах, как износостойкий материал, применяется в газовых сенсорах и высокотемпературных топливных элементах. ZrO_2 является одной из наиболее радиационно-стойких керамик, благодаря чему играет важную роль в ядерной промышленности [4]. Наконец, циркониевая керамика биоинертна, что обеспечивает ей широкое применение в медицине (имплантаты, ортодонтические скобы, абатменты, коронки, мосты и пр.) [5].

В последние 2 – 3 десятилетия большой интерес вызывают композиционные керамики, в состав которых диоксид циркония входит как матричный или как

армирующий материал. Наилучшие успехи достигнуты при комбинировании ZrO_2 и Al_2O_3 . Так, если циркониевая керамика армирована мелкодисперсными частицами оксида алюминия (Al_2O_3 в сравнении с ZrO_2 имеет более высокие значения твердости и модуля упругости), то распространяющаяся трещина вынуждена огибать препятствия (частицы Al_2O_3), теряя при этом энергию (Рис. 2). В этом заключается сущность дисперсионного механизма упрочнения [6,7]. Циркониевую керамику, упрочненную оксидом алюминия, традиционно называют ATZ керамикой (alumina toughened zirconia).

Комплекс свойств композиционных керамик во многом зависит от состава (типа и концентрации компонентов), способов и условий их изготовления (помола, диспергирования, формования, термической обработки и т.д.) и, как следствие, их структуры (плотность, размер, форма и распределение кристаллитов матричного материала и наполнителей и многое другое). Это обеспечивает широчайшую вариативность свойств (модуля упругости, твердости, вязкости разрушения, пределов прочности на изгиб и на сжатие и пр.) композиционных керамик (в том числе, на основе диоксида циркония), отличающихся по составу и способу изготовления.

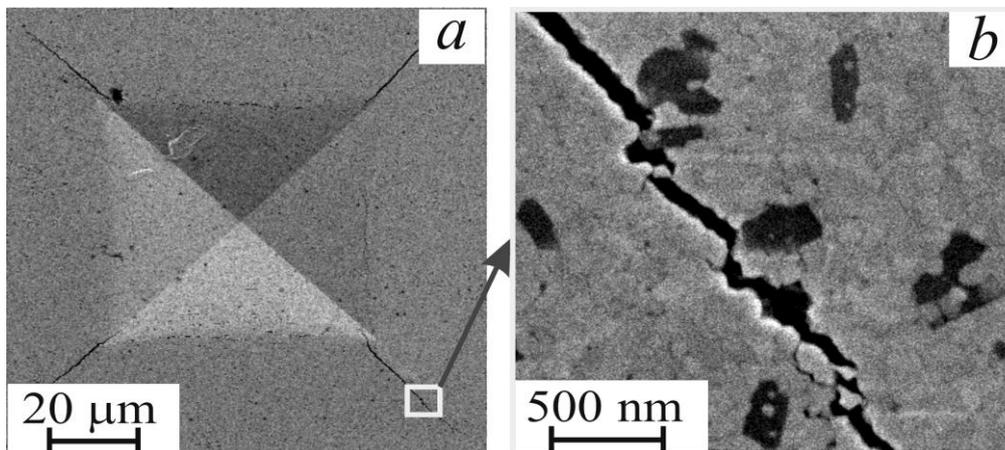


Рисунок 2 – СЭМ-изображения отпечатка индентора с радиальными трещинами (a) и участка радиальной трещины (b) в образце ATZ керамики (с концентрацией оксида алюминия $C_{Al_2O_3} = 5$ mol.%). Адаптировано из [7]

Практически все композиционные керамики на основе диоксида циркония демонстрируют хрупкое поведение при низкотемпературной ($T < 500$ °C) деформации. Вместе с тем, имеются достоверные данные, демонстрирующие пластическое (неупругое) поведение (появление стадии текучести) высокоплотных композиционных ATZ керамик в процессе деформации на изгиб [8,9] и на сжатие [10,11] при комнатных температурах. Важно отметить, что в обоих, отмеченных выше, случаях композиты содержали не менее трех компонентов (без учета стабилизатора), и в качестве стабилизатора тетрагональной фазы диоксида циркония был использован не традиционный оксид иттрия, а его аналоги – оксиды церия [8,9] или кальция [10,11]. Последнее обеспечивает значительное повышение стойкости циркониевых керамик к низкотемпературной деградации (деградации структуры и свойств, вызванной длительным воздействием влаги) [8,12]. Для практики это означает появление огромного потенциала, ранее не использовавшегося разработчиками циркониевых композиционных керамик. Обнаруженные явления недостаточно изучены, физические механизмы влияния добавок (в частности, SiO_2) на комплекс механических свойств циркониевых керамик, упрочненных оксидом алюминия (ATZ), и особенно на проявление в них низкотемпературной пластической деформации остаются далекими от полного понимания, что требует проведения комплексных исследований и анализа полученных результатов.

Методы испытаний

Для изготовления образцов наноструктурированной ATZ-керамики (в том числе, с добавкой диоксида кремния) использовали порошки ZrO_2 (Sigma-Aldrich), Al_2O_3 (Hongwu), CaO (Reachem) и SiO_2 (Sigma-Aldrich). Соотношение концентраций ZrO_2 и его стабилизатора (CaO) сохраняли неизменным ($C_{CaO} = 6.5 \text{ mol.}\%$). К полученной смеси добавляли $5.8 \text{ mol.}\% Al_2O_3$, что, согласно данным [13], обеспечивает высокое соотношение твердости и вязкости разрушения ATZ-керамики. Концентрацию SiO_2 по отношению к смеси $CaO+ZrO_2+Al_2O_3$ (до проведения помола) варьировали в диапазоне от 0 до $10 \text{ mol.}\%$. Процедура изготовления и подготовки образцов детально описана в [7]. Отметим, что после помола соотношения указанных выше концентраций компонентов несколько изменялись, что связано с неизбежным и трудноконтролируемым попаданием в порошковую смесь диоксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия, в результате износа помольных шаров. На всех, приведенных ниже зависимостях указаны концентрации диоксида кремния в смеси до помола. Отметим, что относительная плотность всех исследуемых композиционных керамик, не зависимо от состава, имела значение не ниже 95 %.

Информацию о фазовом составе получали с использованием рентгеновского дифрактометра D2 Phaser (Bruker AXS). Визуализацию структуры композиционной керамики производили на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) высокого разрешения Merlin (Carl Zeiss). Микротвердость по Виккерсу H тестировали на автоматизированном микротвердомере Duramin – A300 (EmcoTest). Модуль Юнга определяли методом индентирования с использованием наноиндентометра NanoIndenter G200 (MTS NanoInstruments). Величину вязкости разрушения K_C определяли, согласно [14] из выражения:

$$K_C = 0.016 \left(\frac{E}{H} \right)^{0.5} \frac{P}{l^{1.5}},$$

где E – модуль Юнга, H – микротвердость, P – максимальная нагрузка на индентор, l – длина радиальных трещин около отпечатка. Прочностные свойства при растяжении (методом «бразильского теста») и при одноосном сжатии определяли с использованием напольной двухколонной сервогидравлической испытательной машины MTS 870 Landmark (MTS). Важно отметить, что все механические свойства диагностировали при комнатной температуре.

Результаты экспериментов и их обсуждение

На Рис. 3, а представлены зависимости микротвердости H и вязкости разрушения K_C ATZ+ SiO_2 керамики от концентрации в ней диоксида кремния C_{SiO_2} . Видно, что по мере увеличения концентрации SiO_2 (в интервале $0 < C_{SiO_2} \leq 5 \text{ mol.}\%$) микротвердость постепенно уменьшается. Превышение пятипроцентного содержания SiO_2 приводит к увеличению наклона этой зависимости. Характер зависимости модуля Юнга E ATZ+ SiO_2 керамики от концентрации диоксида кремния C_{SiO_2} Рис. 3, б аналогичен зависимости $H(C_{SiO_2})$.

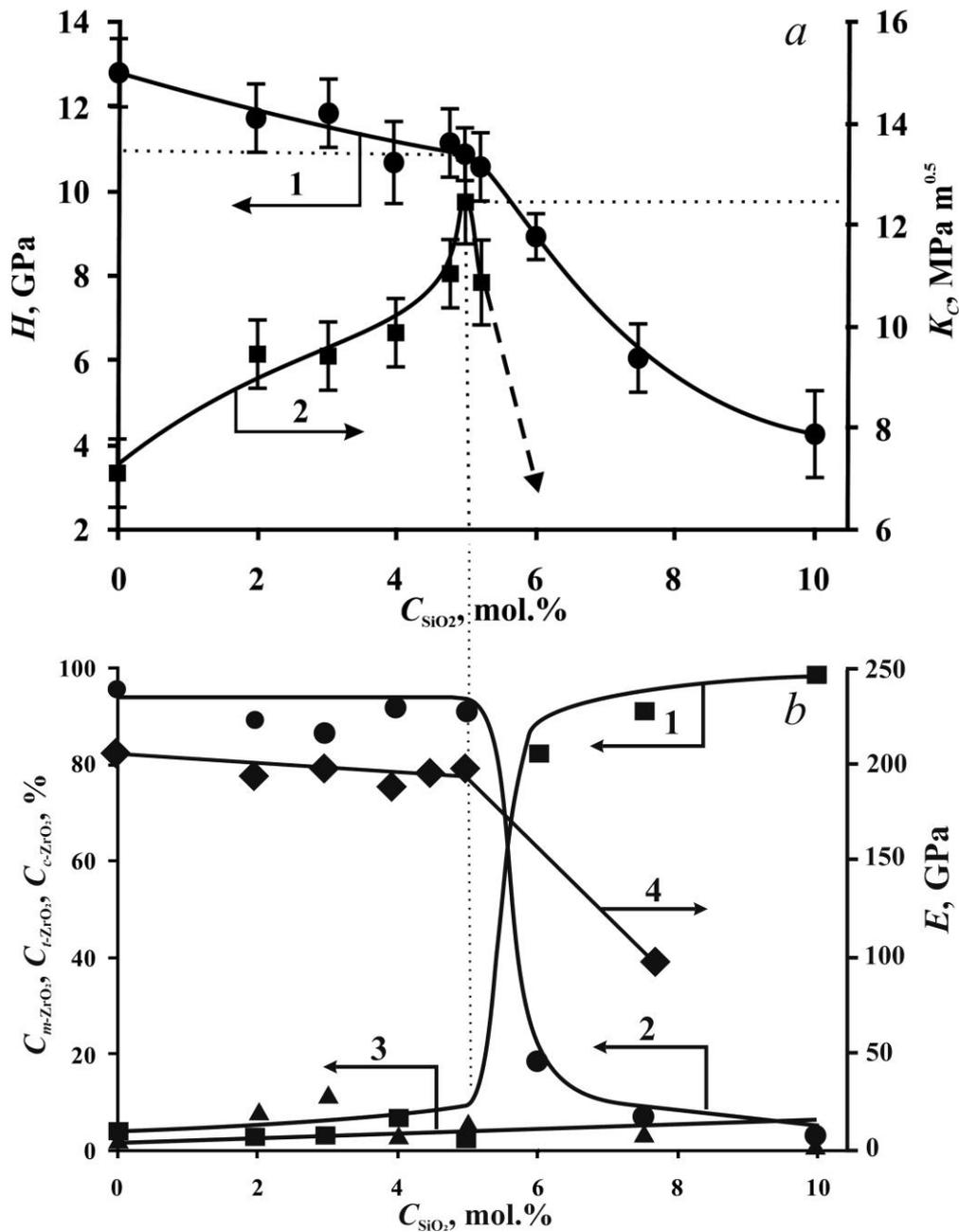


Рисунок 3 – Зависимости а) микротвердости H (кривая 1) и вязкости разрушения K_C (кривая 2) и б) относительных долей моноклинной C_{m-ZrO_2} (кривая 1), тетрагональной C_{t-ZrO_2} (кривая 2) и кубической C_{c-ZrO_2} (кривая 3) фаз диоксида циркония, а также модуля Юнга (кривая 4) от концентрации диоксида кремния C_{SiO_2} в ATZ+SiO₂ керамике (адаптировано из [7])

Отметим, что средний размер кристаллитов диоксида циркония в исследуемой бескремниевой ATZ керамике (рассчитанный независимыми методами: из уширения дифракционных пиков по уравнению Шерера и путем количественного анализа изображений, полученных на сканирующем электронном микроскопе) имеет сравнительно малый размер, $d_{ZrO_2} < 90$ nm [10]. При введении диоксида кремния в ATZ керамику (более 4 mol.%) средний размер кристаллитов увеличивается, но не превышает 170 nm (Рис. 4). В соответствии с правилом Холла-Петча, это объясняет постепенное снижение микротвердости в интервале концентраций диоксида кремния от 0 до 5 mol.% (Рис. 3, а, кривая 1). Не смотря на более чем полуторакратное увеличение d_{ZrO_2} при введении SiO₂ в ATZ керамику, размер ее кристаллитов остается существенно меньшим, чем в большинстве аналогов (с размером кристаллитов ~ 1 μ m и более), что обеспечивает ей сравнительно высокую микротвердость.

Размеры кристаллитов оксида алюминия $d_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ (рассчитанные теми же методами) приблизительно в два раза превышают d_{ZrO_2} . При этом кристаллиты Al_2O_3 равномерно распределены по объему керамики. Это обеспечивает проявление дисперсионного механизма упрочнения [7]. На поверхности скола $\text{ATZ}+\text{SiO}_2$ керамики видны следы трансгранулярного разрушения кристаллитов ZrO_2 (Рис. 4). Это свидетельствует о высокой степени межзеренного взаимодействия и, как следствие, о высокой вязкости разрушения.

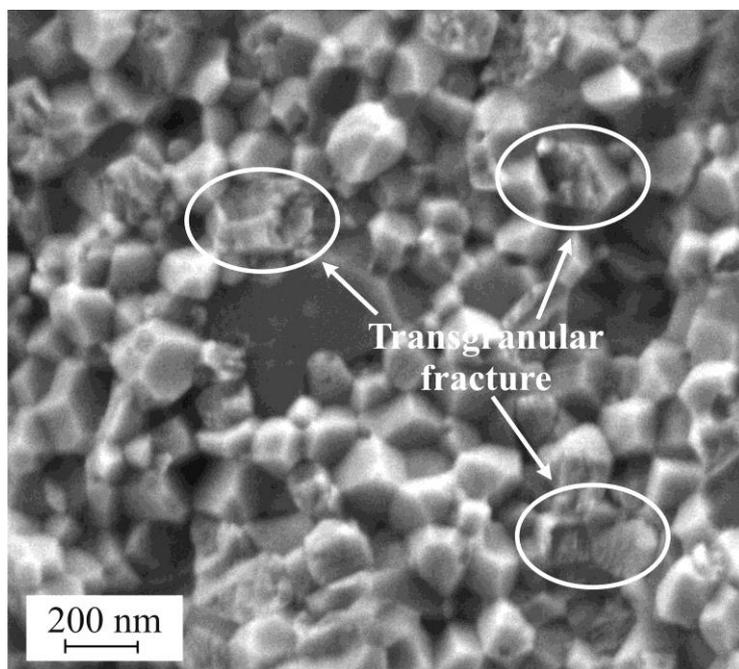


Рисунок 4 – Характерное СЭМ-изображение участка поверхности скола $\text{ATZ}+\text{SiO}_2$ керамики (адаптировано из [7])

Действительно, вязкость разрушения ATZ керамики, в отличие от микротвердости, существенно растет при добавлении в нее диоксида кремния (Рис. 3, а, кривая 2), достигая в максимуме 70-процентного увеличения [7]. Однако, превышение 5-процентного содержания диоксида кремния в $\text{ATZ}+\text{SiO}_2$ керамике вызывает резкое падение ее вязкости разрушения. Причиной этому может служить перераспределение относительных долей тетрагональной и моноклинной фаз диоксида циркония в пользу последней. В [7, 10] было показано, что при превышении 5-процентной концентрации SiO_2 в $\text{ATZ}+\text{SiO}_2$ керамике наблюдается резкое снижение доли тетрагональной фазы (от $93 \div 95 \%$ до $5 \div 7 \%$) и эквивалентное повышение доли моноклинной фазы диоксида циркония (Рис. 3, б). Это вызывает резкое снижение роли трансформационного механизма упрочнения [2] и, как следствие, столь же резкое падение трещиностойкости и микротвердости (Рис. 3, а).

Для керамик свойственна прямая пропорциональность между вязкостью разрушения (критическим коэффициентом интенсивности напряжений K_{IC}) и прочностью σ , вытекающая из уравнения Гриффитса [15]:

$$\sigma = \frac{K_{\text{IC}}}{Y\sqrt{\pi a}},$$

где a – длина трещины, Y – геометрический фактор. С учетом указанного соотношения и описанной выше зависимости $K_{\text{IC}}(C_{\text{SiO}_2})$ следует ожидать увеличения предела прочности ATZ керамики при введении в нее диоксида кремния в концентрациях, не превышающих 5 mol.%.

Определение предела прочности на растяжение σ_t хрупких материалов традиционным методом (одноосное растяжение) при комнатных температурах требует специальной (сложной с технической точки зрения) пробоподготовки и строгой

ориентации образца вдоль оси деформирования [16]. Однако, как было показано в [17] значение σ_t хрупких материалов может быть косвенно определено методом «бразильского теста». При сжатии короткого цилиндра (вдоль диаметра) действуют растягивающие напряжения, направленные по нормали к диаметральной плоскости, соосной сжатию (Рис. 5, а). При достижении критических значений растягивающих напряжений образцы хрупких материалов, как правило, раскалываются пополам по диаметральной плоскости, соосной сжатию. Соотношение предельной нагрузки и геометрических параметров образца позволяет оценивать величину σ_t . Стандарт ASTM D3967–95a предписывает определение предела прочности на растяжение методом бразильского теста по формуле:

$$\sigma_t = \frac{2F}{\pi Dt},$$

где F – предельная нагрузка, при которой произошло разрушение хрупкого образца, D – диаметр образца, t – его толщина.

На Рис. 5, *b* приведены в соответствие характерные σ - ε -диаграммы, полученные в процессе деформирования цилиндрических образцов ATZ+SiO₂ керамики (с концентрацией диоксида кремния от 0 до 6 mol.%) методом «бразильского теста». Зависимости предела прочности на растяжение σ_t и предельной деформации ε_c от концентрации SiO₂ в ATZ керамике представлены на соответствующих координатных плоскостях рисунка 5, *b*.

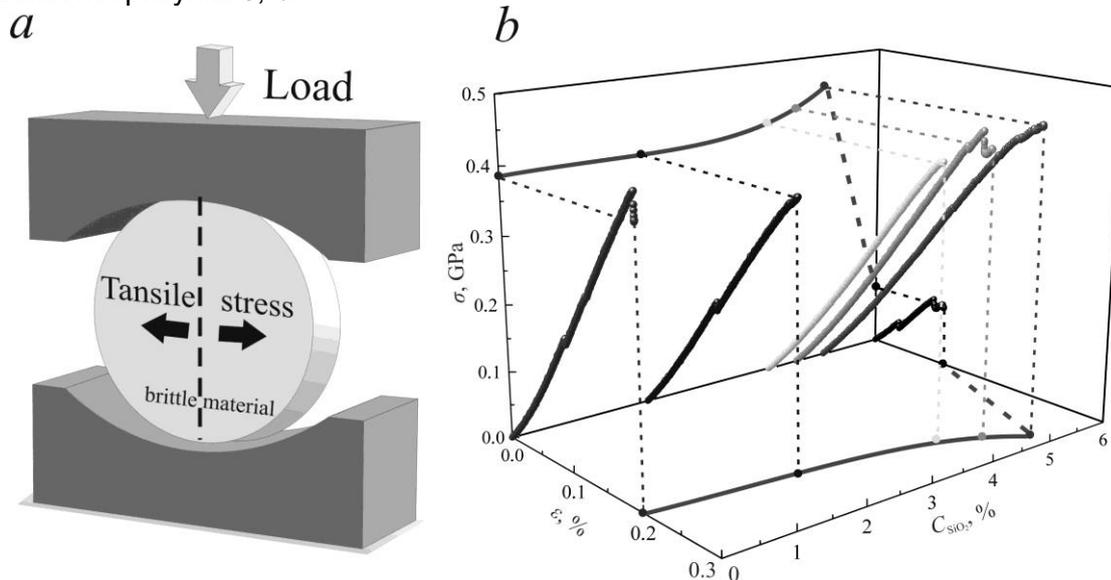


Рисунок 5 – Схематичное изображение испытания на растяжение хрупких образцов «бразильским тестом» (а) и характерные σ - ε -диаграммы, зарегистрированные при деформации образцов ATZ+SiO₂ керамики с различным содержанием диоксида кремния методом «бразильского теста» (b). Адаптировано из [18]

Из представленных зависимостей видно, что повышение концентрации диоксида кремния от 0 до 5 mol.% сопровождается постепенным увеличением как предела прочности на растяжение, так и предельных деформаций, измеренных методом «бразильского теста» при комнатных температурах. В интервале 5 mol.% < C_{SiO_2} ≤ 6 mol.% происходит охрупчивание ATZ+SiO₂ керамики и резкое снижение значений σ_t и ε_c [18]. Полученные результаты, с учетом уравнения Гриффитса, полностью согласуются с описанной выше зависимостью вязкости разрушения от концентрации диоксида кремния (Рис. 3, а). Резкое снижение предела прочности на растяжение и предельной деформации при $C_{SiO_2} > 5$ mol.% может быть объяснено (как и в случае с вязкостью разрушения) перераспределением относительных долей тетрагональной и моноклинной фаз диоксида циркония в пользу последней (Рис. 3, b).

На Рис. 6 представлено семейство характерных σ - ε диаграмм, зарегистрированных при одноосном сжатии образцов, изготовленных в виде

параллелепипедов, ATZ+SiO₂ керамики с различным содержанием диоксида кремния. Важно отметить, что, как и во всех описанных выше экспериментах, деформирование производили при комнатных температурах. Видно, что диаграмма деформирования бескремниевой ATZ керамики хорошо описывается линейной функцией, то есть является типичной для хрупких материалов. Диаграммы, зарегистрированные при деформировании ATZ+SiO₂ керамик, содержащих от 2 до 5 mol.% SiO₂, имеют ярко выраженную стадию текучести. То есть, ATZ керамика при введении в ее состав диоксида кремния приобретает способность к неупругой (пластической) деформации при комнатной температуре! Более того, ATZ+SiO₂ керамика обладает более высокими значениями предела прочности (на сжатие и на растяжение) и предельной деформацией по сравнению с бескремниевой ATZ керамикой. Превышение 5-процентного содержания диоксида кремния приводит к охрупчиванию (резкому падению предела прочности на сжатие и предельной деформации). Причины наблюдаемого охрупчивания, на наш взгляд, аналогичны описанным выше.

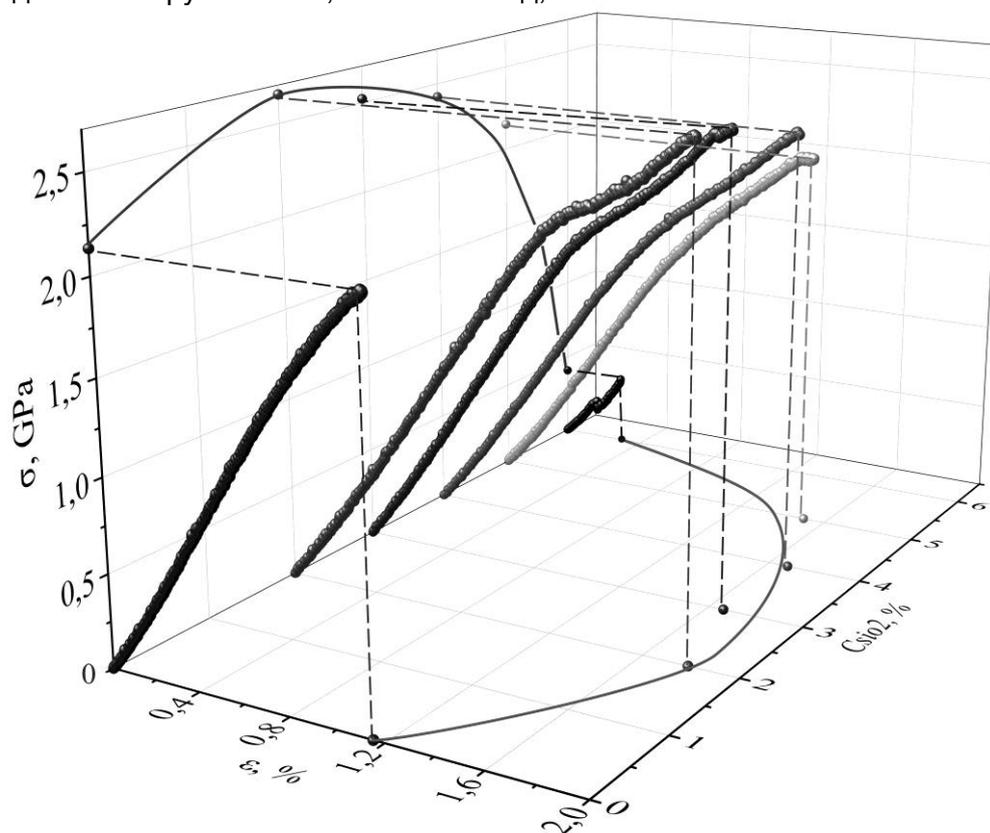


Рисунок 6 – Характерные σ - ε -диаграммы, зарегистрированные при деформации образцов ATZ+SiO₂ керамики с различным содержанием диоксида кремния методом одноосного сжатия при комнатных температурах

Гораздо более важным, на наш взгляд, является поиск ответа на вопрос о причинах повышения вязкости разрушения, пределов прочности на растяжение и сжатие, а также появления признаков пластичности при введении добавки диоксида кремния в ATZ керамику. В этой связи отметим, что в керамиках с сильными ионными или ковалентными связями (к которым относится циркониевая керамика [19] и композиты на ее основе) и сложной структурой (характерной для многокомпонентных композитов) движение дислокаций при комнатной температуре затруднено. В связи с этим, наблюдаемое проявление пластичности ATZ керамики при введении в ее состав нескольких процентов диоксида кремния невозможно связывать с дислокационным массопереносом.

В том случае, если в процессе пластической деформации материалов с зернистой структурой основополагающую роль играют зернограницная диффузия

и/или зернограничное проскальзывание, скорость деформации должна зависеть от приложенного напряжения [20] и, наоборот, при использовании жесткой нагружающей машины, характеристики, рассчитываемые на основе σ - ε -диаграмм, должны зависеть от скорости деформации. Отсутствие чувствительности напряжения текучести к скорости деформации, по мнению авторов [21], свидетельствует о том, что диффузионные процессы, как минимум, не являются доминирующими в массопереносе. На Рис. 7 приведены зависимости предела прочности на сжатие и предельной деформации от скорости деформации $V = dy/dt$ (где y – смещение верхнего штока) при одноосном сжатии ATZ+SiO₂ керамики ($C_{\text{SiO}_2} = 4 \text{ mol.}\%$). Видно, что указанные характеристики не зависят в пределах погрешности измерений от скорости деформации (в диапазоне $0.1 \text{ }\mu\text{m/s} \leq V \leq 10 \text{ }\mu\text{m/s}$). Отметим, что и пределы упругости, определяемые при разных скоростях деформации, имеют близкие значения ($\sim 1.85 \pm 0.15 \text{ GPa}$).

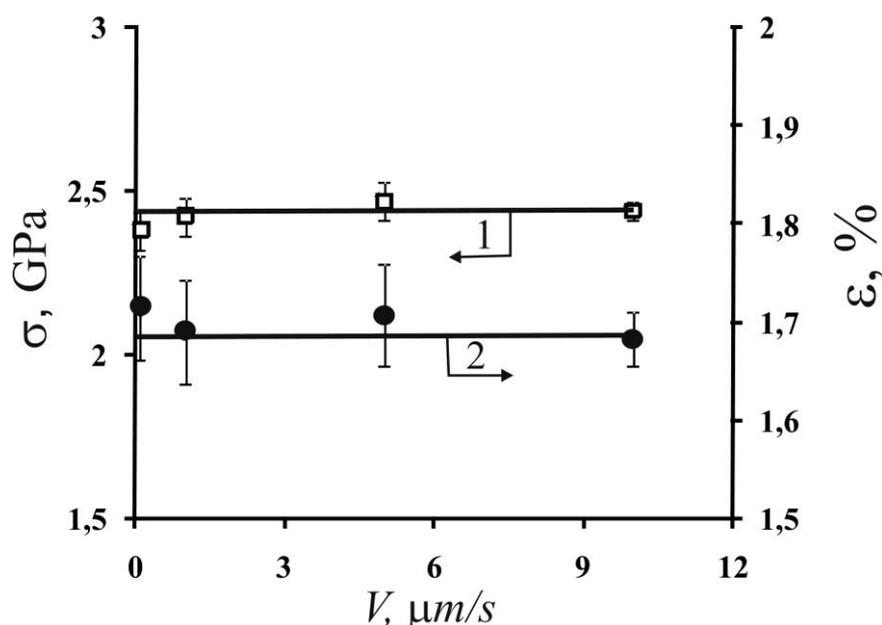


Рисунок 7 – Зависимости предела прочности σ_c (прямая 1) и предельной деформации ε_c (прямая 2) от скорости деформации V при одноосном сжатии ATZ+SiO₂ керамики ($C_{\text{SiO}_2} = 4 \text{ mol.}\%$)

В специальной серии измерений нагружение (деформирование) образца одноосным сжатием прерывали примерно на середине стадии текучести, после чего образец разгружался. Величина остаточной деформации при этом имела значение $\sim 0.15 \%$. На Рис. 8. приведены в соответствии 2 СЭМ-изображения одного и того же участка поверхности исследуемого образца ATZ+SiO₂ керамики ($C_{\text{SiO}_2} = 5 \text{ mol.}\%$) до и после деформации. На обоих изображениях отчетливо видны кристаллиты оксида алюминия (темные участки). Анализ представленных изображений позволяет утверждать, что размеры (геометрическая форма), ориентация и взаимное расположение кристаллитов Al₂O₃ в процессе пластической деформации образца не изменились. Следовательно, в процессе наблюдаемой неупругой деформации ATZ+SiO₂ керамики при комнатной температуре отсутствует зернограничное проскальзывание.

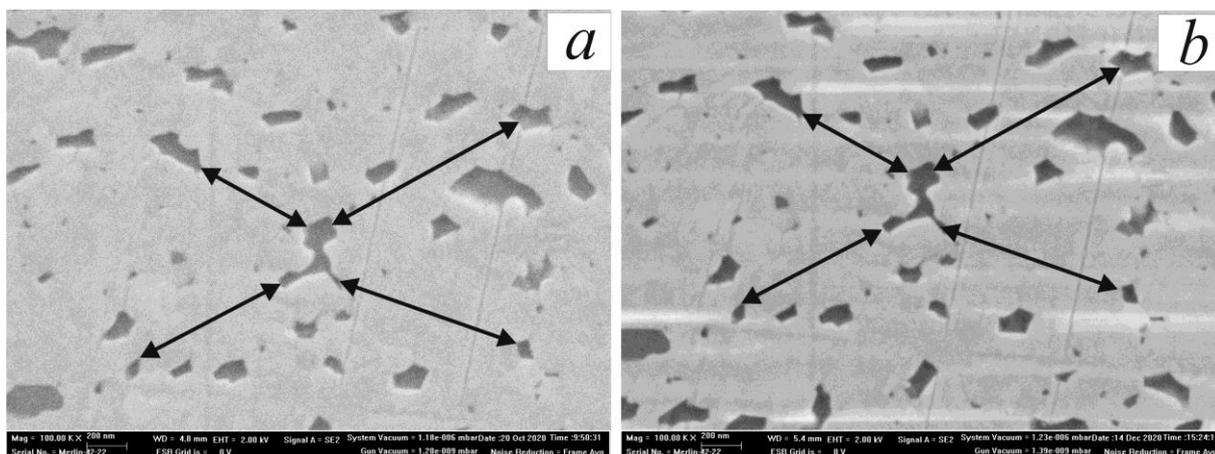


Рисунок 8 – СЭМ-изображения одного и того же участка полированной поверхности образца ATZ+SiO₂ керамики ($C_{SiO_2} = 5 \text{ mol.}\%$) до (a) и после (b) пластической деформации одноосным сжатием (остаточная деформация 0.15 %)

Таким образом, анализ зависимостей предела прочности и предельной деформации ATZ+SiO₂ керамики от скорости деформации (одноосное сжатие) в сочетании с микроструктурным анализом (до и после пластической деформации) и учетом типа химической связи позволили исключить из рассмотрения дислокационную подвижность, зернограничную диффузию и зернограничное проскальзывание при рассмотрении возможных механизмов наблюдаемой неупругой деформации кремнийсодержащих ATZ керамик при комнатных температурах.

Еще одним механизмом неупругой деформации, реализуемым в материалах с сильными ионными или ковалентными связями, являются механоиндуцированные фазовые превращения. Именно с этим механизмом (тетрагонально-моноклинными превращениями диоксида циркония в области растягивающих напряжений) авторы [8,9] связывают наблюдаемую ими пластичность ATZ керамики (стабилизированной оксидом церия, с добавлением SrAl₁₂O₁₉) при ее деформации на изгиб в условиях комнатных температур.

Одним из информативных методов исследования механоиндуцированных фазовых превращений в материалах является многоцикловое наноиндентирование с регистрацией P - h -диаграмм (нагрузка на индентор – глубина его внедрения). Так, P - h -диаграммы, зарегистрированные в процессе пятициклового наноиндентирования ATZ+SiO₂ керамики демонстрируют наличие гистерезисных петель между плечом разгрузки предыдущего цикла и плечом нагрузки следующего (Рис. 9, а), что свидетельствует о реализации фазовых превращений под индентором. Величина δ , представляющая собой отношение энергии гистерезисных потерь в данном цикле W_{loop} к энергии пластической деформации W_p , выраженная в процентах, пропорциональна относительной доле материала, претерпевшего фазовый переход [22]. Количественный анализ P - h -диаграмм, зарегистрированных при пятицикловом наноиндентировании керамических образцов с различным содержанием SiO₂, позволил заключить, что добавка диоксида кремния действительно повышает трансформируемость тетрагональной фазы диоксида циркония [23]. При этом, наибольший эффект проявляется при концентрации диоксида кремния $C_{SiO_2} = 4 \text{ mol.}\%$ (Рис. 9, б).

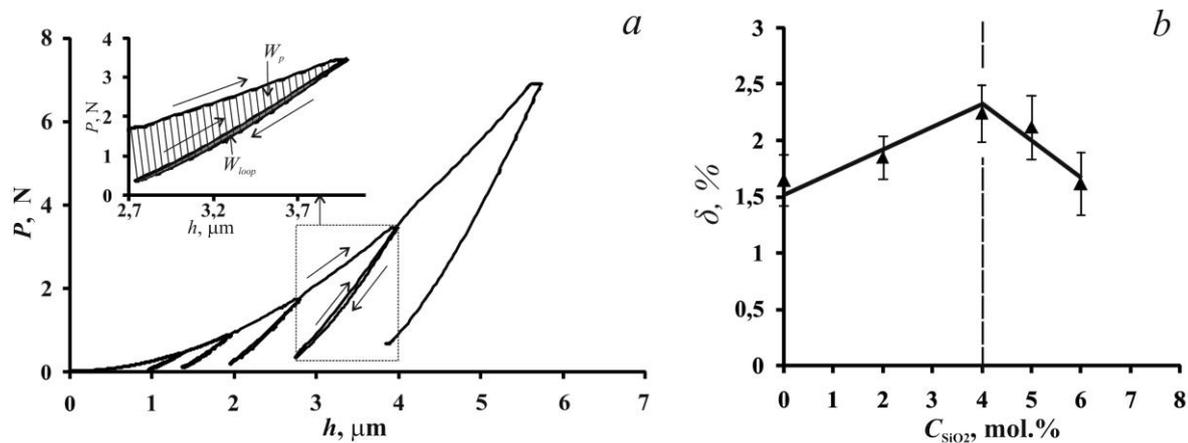


Рисунок 9 – Характерная P - h -диаграмма, зарегистрированная в процессе пятициклового наноиндентирования ATZ+SiO₂ керамики ($C_{\text{SiO}_2} = 4 \text{ mol.}\%$) (а) и зависимость величины δ (пропорциональной доли материала, претерпевшей фазовое превращение в данном цикле) от концентрации SiO₂ в ATZ+SiO₂ керамике (b). На врезке к рисунку (а) представлена детализация гистерезисной петли. Адаптировано из [23]

Сделанный вывод полностью подтверждается результатами [7] сравнительного анализа дифрактограмм, зарегистрированных на сколах образцов ATZ-керамик (разрушенных в процессе одноосного сжатия при комнатных температурах) с нулевым и 5-процентным содержанием SiO₂ (Рис. 10). Дифрактограмма, зарегистрированная на образце бескремниевой ATZ-керамики, помимо основных рефлексов, соответствующих тетрагональной фазе $t\text{-ZrO}_2$, содержит также рефлексы, соответствующие моноклинной фазе $m\text{-ZrO}_2$. Это свидетельствует о протекавших в процессе деформации тетрагонально-моноклинных фазовых превращениях, то есть о проявлении трансформационного механизма упрочнения. Однако, рефлексы, соответствующие моноклинной фазе, на дифрактограмме, зарегистрированной после разрушения ATZ+SiO₂ керамики ($C_{\text{SiO}_2} = 5 \text{ mol.}\%$), имеют гораздо большую амплитуду. То есть доля моноклинной фазы диоксида циркония в деформированной (разрушенной) ATZ+SiO₂ керамике значительно больше, чем в бескремниевой ATZ керамике. Это однозначно свидетельствует о том, что введение диоксида кремния в ATZ-керамику вызывает повышение механоиндуцированной трансформируемости тетрагональной фазы диоксида циркония $t\text{-ZrO}_2$ в моноклинную фазу $m\text{-ZrO}_2$.

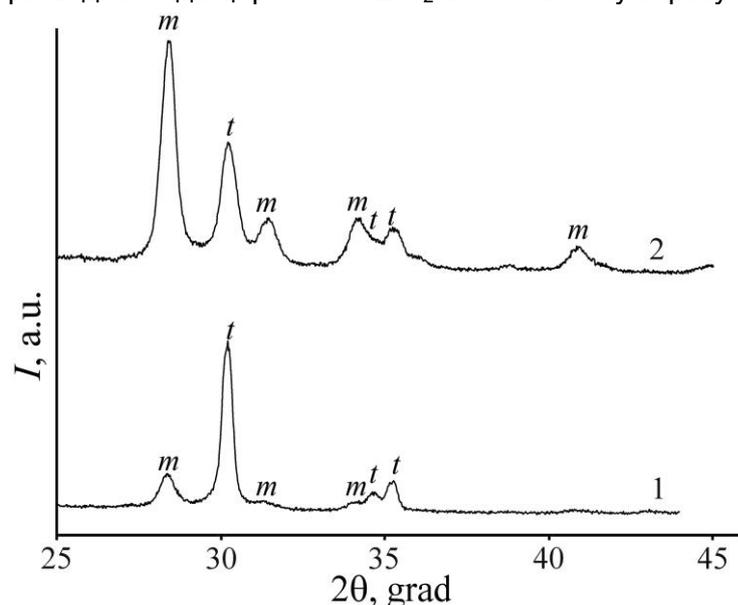


Рисунок 10 – Типичные дифрактограммы, зарегистрированные на образцах бескремниевой ATZ керамики (1) и ATZ+SiO₂ керамики с содержанием диоксида кремния 5 mol.%. Адаптировано из [7]

Из вышесказанного следует, что введение в ATZ керамику диоксида кремния (в концентрациях, не превышающих 5 mol.%) способствует повышению $t \rightarrow m$ трансформируемости посредством снижения высоты энергетического барьера E_a для механоиндуцированного тетрагонально-моноклинного перехода (Рис. 11.). При этом величина ΔE_a , на которую снижается высота энергетического барьера пропорциональна концентрации диоксида кремния (Рис. 11). Это обеспечивает повышение роли трансформационного механизма упрочнения по мере увеличения C_{SiO_2} и, как следствие, рост вязкости разрушения (трещиностойкости), повышение пределов прочности на растяжение и на сжатие и появление признаков пластичности (стадии текучести на диаграммах одноосного сжатия при комнатных температурах). Однако, превышение критической концентрации диоксида кремния ($C_{SiO_2} > 5 \text{ mol.}\%$) в ATZ+SiO₂ керамике приводит к чрезмерному снижению высоты энергетического барьера (ниже E_c на Рис. 11) для $t \rightarrow m$ трансформации, что вызывает самопроизвольные (в отсутствие механических воздействий) тетрагонально-моноклинные превращения диоксида циркония. Это подтверждается данными, представленными на Рис. 3, *b*. Столь существенное перераспределение относительных долей тетрагональной и моноклинной фаз диоксида циркония исключает возможность проявления трансформационного механизма упрочнения, вызывает появление микротрещин (в процессе самопроизвольного $t \rightarrow m$ превращения) и, как следствие, приводит к резкому ухудшению всех механических характеристик ATZ+SiO₂ керамик ($C_{SiO_2} > 5 \text{ mol.}\%$), что хорошо видно на рисунках 3, *a*, 5, *b* и 6.

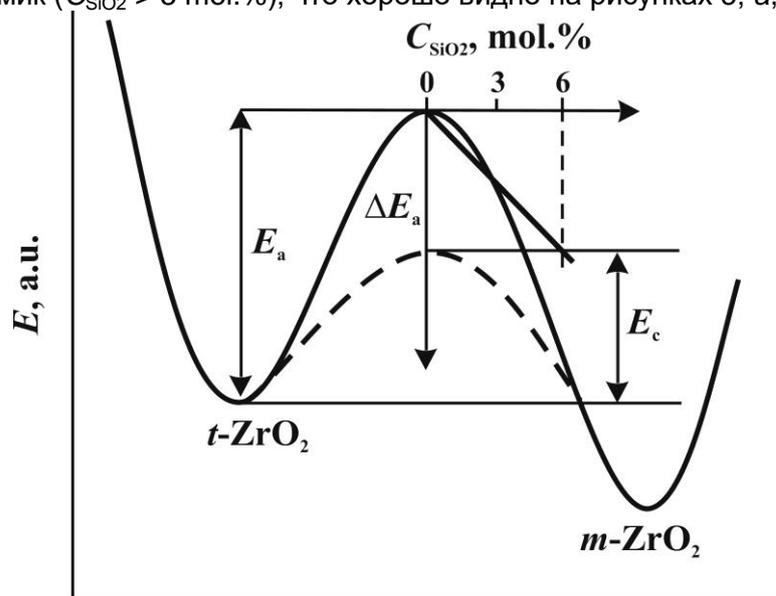


Рисунок 11 – Схематическое изображение энергетических переходов от метастабильной при комнатной температуре тетрагональной фазы $t\text{-ZrO}_2$ к стабильной моноклинной фазе $m\text{-ZrO}_2$ и зависимости уменьшения высоты энергетического барьера для $t \rightarrow m$ превращения от концентрации диоксида кремния в ATZ+SiO₂ керамике

Важно отметить, что в циркониевой керамике и в композитах на ее основе тетрагонально-моноклинные фазовые превращения при невысоких температурах могут протекать и под действием влаги. Так, начиная с работы К. Кобаяши с соавторами [24], многочисленные исследования показали, что длительное воздействие влаги (даже при комнатных температурах) вызывает в приповерхностных слоях циркониевых керамик (стабилизированных оксидом иттрия) самопроизвольные (в отсутствие механических воздействий) $t \rightarrow m$ превращения. Результатом является постепенное нарушение целостности (от поверхности, контактирующей с влагой, к объему) и деградация свойств циркониевой керамики. Это явление в научной литературе получило название «низкотемпературная деградация». На сегодняшний день, одним из наиболее действенных способов борьбы с низкотемпературной деградацией является переход от Y_2O_3 (традиционного и наиболее широко используемого стабилизатора тетрагональной фазы $t\text{-ZrO}_2$) к альтернативным

стабилизаторам (и их комбинированию), например, CeO_2 , CaO и пр. [25,26]. Еще одним способом борьбы с нежелательным результатом гидротермальных воздействий может служить введение малых концентраций специальных добавок, преципитирующихся в стыках зерен (тройных и более высокого порядка), способствующих снижению растягивающих напряжений на границах зерен [26] и, как следствие, сохранению высокой доли тетрагональной фазы $t\text{-ZrO}_2$.

Для исследования низкотемпературной деградации циркониевой керамики обычно используют метод ее ускоренного гидротермального старения: образцы выдерживают при температуре $T_{\text{ag}} = 132 - 134$ °С и давлении насыщенного водяного пара ~ 3 bar. Согласно [27], выдержка циркониевой керамики при таких условиях в течение одного часа эквивалентна 3 – 4 годам старения в естественных условиях. В [12] было показано (Рис. 12), что использование оксида кальция (вместо традиционного оксида иттрия) в качестве стабилизатора тетрагональной фазы диоксида циркония в бескремневой ATZ керамике обеспечивает сохранение низкого значения доли моноклинной фазы $m\text{-ZrO}_2$ (на уровне 3 – 4 %) в течение, как минимум, 25 часов гидротермального старения (соответствует 75 – 100 годам старения в естественных условиях).

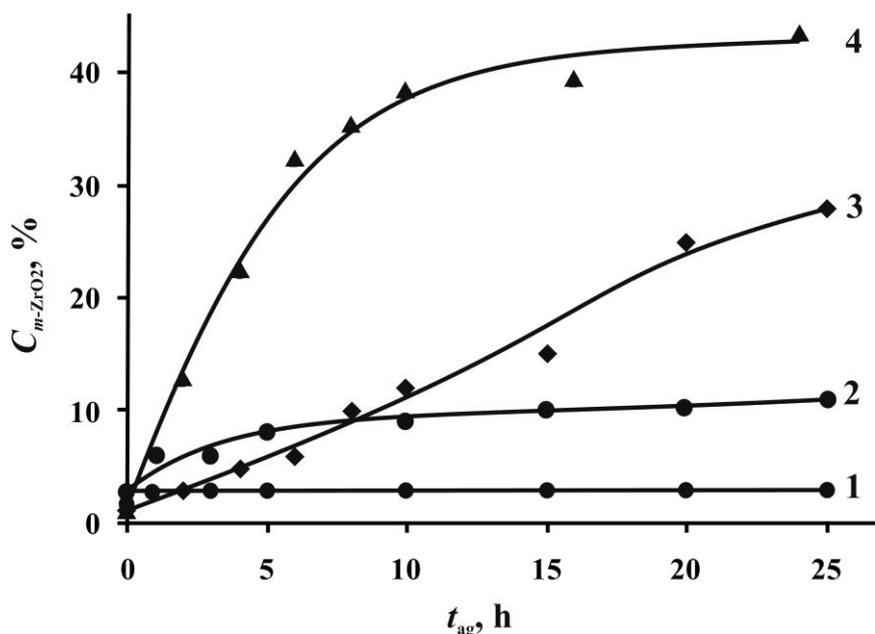


Рисунок 12 – Зависимости доли моноклинной фазы $m\text{-ZrO}_2$ от длительности ускоренного старения для образцов ATZ и ATZ+ SiO_2 керамик, стабилизированных оксидом кальция (кривые 1 и 2 соответственно) и образцов ZrO_2 и ATZ керамик, стабилизированных оксидом иттрия, (кривые 3 и 4 соответственно). Адаптировано из [12,27,28]

Введение добавки диоксида кремния ($C_{\text{SiO}_2} = 5$ mol.%) в ATZ керамику, стабилизированную оксидом кальция, вызывает увеличение доли $m\text{-ZrO}_2$ (за счет $t \rightarrow m$ превращения) в процессе 25-часового гидротермального старения до 10 %. Однако, наблюдаемое приращение доли $m\text{-ZrO}_2$ в ATZ+ SiO_2 керамике (стабилизатор CaO) в несколько раз меньше, чем в ZrO_2 и ATZ керамиках, стабилизированных оксидом иттрия, [27,28]. Таким образом, использование CaO в качестве стабилизатора $t\text{-ZrO}_2$ при изготовлении ATZ+ SiO_2 керамики обеспечивает ей более высокую стойкость по отношению к низкотемпературной деградации в сравнении с аналогами, стабилизированными Y_2O_3 .

Заключение

Выполнен анализ комплексных исследований влияния добавки диоксида кремния (в концентрациях, не превышающих 10 mol.%) на структуру, фазовый состав и механические свойства (микротвердость, вязкость разрушения, модуль Юнга, пределы прочности на растяжение и на сжатие) наноструктурированной циркониевой керамики (стабилизированной в тетрагональной фазе оксидом кальция), упрочненной оксидом

алюминия (ATZ+SiO₂). Для диагностики механических свойств были использованы классические методы микро- и наноиндентирования и одноосного сжатия, а также метод косвенного определения предела прочности на растяжение – «бразильский тест». Все исследования были выполнены при комнатных температурах. Сравнительный анализ зависимостей механических свойств и фазового состава ATZ+SiO₂ керамик от концентрации диоксида кремния позволил установить оптимальный (с точки зрения соотношений твердости и вязкости разрушения, а также прочности и предельной деформации) состав ATZ+SiO₂ керамик. В Таблице 1 приведены в соответствие значения основных характеристик для ATZ и ATZ+SiO₂ керамик ($C_{SiO_2} = 3 \div 5 \text{ mol.}\%$ в порошковой смеси до помола).

Таблица 1 – Относительные доли моноклинной $m\text{-ZrO}_2$, тетрагональной $t\text{-ZrO}_2$ и кубической $c\text{-ZrO}_2$ фаз диоксида циркония, размеры кристаллитов диоксида циркония d_{ZrO_2} и оксида алюминия $d_{Al_2O_3}$, модуль Юнга E , микротвердость H и вязкость разрушения K_{Ic} , а также пределы прочности на сжатие σ_c и на растяжение σ_t ATZ и ATZ+SiO₂ керамик

	$m\text{-ZrO}_2$ %	$t\text{-ZrO}_2$ %	$c\text{-ZrO}_2$ %	d_{ZrO_2} , nm	$d_{Al_2O_3}$, nm	E , GPa	H , GPa	K_{Ic} , MPa·m ^{1/2}	σ_c , GPa	σ_t , GPa
ATZ	3	92	5	85	190	208	12.8	7.0	2.2	0.38
ATZ+SiO ₂	5	92	3	150	200	198	10.9	12.43	2.5	0.45

Показано, что роль добавки SiO₂ к ATZ керамике (обеспечивающая последней проявление пластичности) заключается в увеличении тетрагонально-моноклинной трансформируемости ZrO₂ и, как следствие, в повышении роли трансформационного механизма упрочнения. С учетом высокой стойкости к низкотемпературной деградации, разработанная керамика имеет перспективы использования для изготовления деталей, испытывающих высокие механические нагрузки при эксплуатации, в том числе, в условиях повышенной влажности.

БЛАГОДАРНОСТИ И ФИНАНСИРОВАНИЕ

Результаты получены с использованием оснащения Центра коллективного пользования научным оборудованием ТГУ имени Г.Р. Державина. Работа поддержана Министерством науки и высшего образования Российской Федерации в рамках проекта по соглашению № 075-15-2021-709 (уникальный идентификатор проекта RF----2296.61321X0037)

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kisi E.H., Howard C.J., Crystal Structures of Zirconia Phases and their Inter-Relation // Key Engineering Materials. 1998. V. 153–154. P. 1–36. DOI: 10.4028/www.scientific.net/KEM.153-154.1
2. Hannink R.H.J., Kelly P.M., Muddle B.C. Transformation toughening in zirconiacontaining ceramics // Journal of the American Ceramic Society. 2000. V. 83. P. 461–487. doi.org/10.1111/j.1151-2916.2000.tb01221.x
3. Garvie R.C., Hannink R.H.J., Pascoe R.T. Ceramic Steel? // Nature. 1975. V. 258. P. 703–704.
4. Munoz M.C., Gallego S., Beltran J.I., Cerda J., Adhesion at metal–ZrO₂ interfaces // Surface Science Reports. 2006. V. 61. P. 303–344. DOI: 10.1016/j.surfrep.2006.03.002
5. Galante R., Figueiredo-Pina C.G., Serro A.P. Additive manufacturing of ceramics for dental applications: A review // Dental Materials. 2019. V. 35. № 6. P. 825-846. DOI: 10.1016/j.dental.2019.02.026
6. Lee J.-K., Kim M.-J., Lee E.-G. Influence of dispersed-alumina particle size on the fracture toughness of 3 mol% yttria-stabilized zirconia polycrystals (3Y-TZP) // Journal of Materials Science Letters. 2002. V. 21. P. 259–261. DOI:10.1023/A:1014737614591
7. Дмитриевский А.А., Жигачев А.О., Жигачева Д.Г., Родаев В.В., Влияние диоксида кремния на стабильность фазового состава и механические свойства

керамики на основе диоксида циркония, упрочненной оксидом алюминия // Журнал технической физики. 2020. Т. 90. №. 12. С. 2108-2117. DOI: 10.21883/JTF.2020.12.50128.84-20

8. Chevalier J., Liens A., Reveron H., Zhang F., Reynaud P., Douillard T., Preiss L., Sergo V., Lughi V., Swain M., Courtois N. Forty years after the promise of «ceramic steel?»: Zirconia-based composites with a metal-like mechanical behavior // Journal of the American Ceramic Society. 2020. V. 103. P. 1482–1513. doi.org/10.1111/jace.16903

9. Liens A., Swain M., Reveron H., Cavoret J., Sainsot P., Courtois N., Fabr`egue D., Chevalier J. Development of transformation bands in ceria-stabilized-zirconia based composites during bending at room temperature // Journal of the European Ceramic Society. 2021. V. 41. P. 691–705. doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.08.062

10. Дмитриевский А.А., Жигачева Д.Г., Жигачев А.О., Овчинников П.Н. Прочностные свойства циркониевой керамики, упрочненной оксидом алюминия, с добавлением диоксида кремния // Физика твердого тела. 2021. Т. 63. № 2. С. 259-263. DOI: 10.21883/FTT.2021.02.50475.138

11. Dmitrievskiy A.A., Zhigacheva D.G., Vasyukov V.M. and Ovchinnikov P.N. Low-temperature degradation resistance and plastic deformation of ATZ ceramics stabilized by CaO // Journal of Physics: Conference Series. 2021. V. 2103. P. 012075. doi:10.1088/1742-6596/2103/1/012075

12. Дмитриевский А.А., Жигачева Д.Г., Ефремова Н.Ю., Умрихин А.В. Стойкость фазового состава и механических свойств наноструктурированных композиционных керамик на основе CaO-ZrO_2 к гидротермальным воздействиям // Российские нанотехнологии. 2019. Т. 14. № 3–4. С. 39–45. doi.org/10.21517/1992-7223-2019-3-4-39-45

13. Дмитриевский А.А., Жигачев А.О., Жигачева Д.Г., Тюрин А.И. Структура и механические свойства композиционной керамики $\text{CaO-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ при малых концентрациях корунда // Журнал технической физики. 2019. Т. 89. № 1. С. 107-111. DOI: 10.21883/JTF.2019.01.46970.102-18

14. Moradkhani A., Baharvandi H. Effects of additive amount, testing method, fabrication process and sintered temperature on the mechanical properties of $\text{Al}_2\text{O}_3/3\text{Y-TZP}$ composites // Engineering Fracture Mechanics. 2018. V. 191. P. 446–460. DOI: 10.1016/j.engfracmech.2017.12.033

15. Imariouane M., Saadaoui M., Denis G., Reveron H., Chevalier J., Low-yttria doped zirconia: Bridging the gap between strong and tough ceramics // Journal of the European Ceramic Society. 2023. V. 43. № 11. P. 4906-4915. DOI:10.1016/j.jeurceramsoc.2023.04.021

16. Kondoh J., Shiota H., Kawachi K., Nakatani T. Yttria concentration dependence of tensile strength in yttria-stabilized zirconia // Journal of Alloys and Compounds. 2004. V. 365. P. 253–258. DOI:10.1016/S0925-8388(03)00640-6.

17. García V.J., Márquez C.O., Zúñiga-Suárez A.R., Zuñiga-Torres B.C., Villalta-Granda L.J. Brazilian Test of Concrete Specimens Subjected to Different Loading Geometries: Review and New Insights // International Journal of Concrete Structures and Materials. 2017. V.11. № 2. P. 343–363. DOI 10.1007/s40069-017-0194-7

18. Дмитриевский А.А., Жигачева Д.Г., Ефремова Н.Ю., Овчинников П.Н., Васюков В.М. Диагностика предела прочности на растяжение ATZ-керамики с различным содержанием SiO_2 методом «бразильского теста» // Физика твердого тела. 2022. Т. 6. № 8. С. 1018-1021. DOI: 10.21883/FTT.2022.08.52700.355

19. Chevalier J., Deville S., Fantozzi G., Bartolome J.F., Pecharrroman C., Moya J.S., Diaz L.A., Torrecillas R., Nanostructured Ceramic Oxides with a Slow Crack Growth Resistance Close to Covalent Materials // Nano Letters. 2005. V. 5. № 7. P. 1297-1301. DOI: 10.1021/nl050492j

20. Chokshi A.H., The role of diffusion creep in the superplastic deformation of 3 mol% yttria stabilized tetragonal zirconia // Scripta materialia. 2000. V. 42. P. 241–248. DOI: 10.1016/S1359-6462(99)00340-1

21. Xu X., Guo A., Gong Zh., Du H., Hou F., Liu J., Evaluation of metastable degree in amorphous Al₂O₃-ZrO₂-Y₂O₃ and its effect on plastic deformation // *Journal of Alloys and Compounds*. 2017. V. 701. P. 645-651. DOI: 10.1016/j.jallcom.2017.01.170
22. Головин Ю. И., Наноиндентирование и механические свойства твердых тел в субмикроробъектах, тонких приповерхностных слоях и пленках // *Физика твердого тела*. 2008. Т. 50. С. 2113–2142. <https://journals.ioffe.ru/articles/viewPDF/2862>
23. Дмитриевский А.А., Жигачева Д.Г., Ефремова Н.Ю., Овчинников П.Н., Григорьев Г.В., Влияние примеси SiO₂ на трансформируемость тетрагональной фазы циркониевой керамики, армированной частицами Al₂O₃ // *Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии*. 2021. Т. 11, № 1. С. 47–60. <https://techusgu.elpub.ru/jour/article/view/115/115>
24. Kobayashi K., Kuwajima H., Masaki T. Phase change and mechanical properties of ZrO₂-Y₂O₃ solid electrolyte after ageing // *Solid State Ionics*. 1981. V. 3-4. P. 489-493. DOI: 10.1016/0167-2738(81)90138-7
25. Lin J.-D., Duh J.-G., Lo C.-L., Mechanical properties and resistance to hydrothermal aging of ceria- and yttria-doped tetragonal zirconia ceramics // *Materials Chemistry and Physics*. 2002. V. 77. P. 808-818. DOI: 10.1016/S0254-0584(02)00161-X
26. Жигачев А.О., Головин Ю.И., Наноструктурная циркониевая керамика на основе отечественного сырья — бадделеита // *Российские нанотехнологии*. 2017. Т. 12. № 7-8. С. 71-79. <https://nanorf.elpub.ru/jour/article/view/12/11>
27. Chevalier J., Deville S., Münch E., Jullian R., Lair F., Critical effect of cubic phase on aging in 3mol% yttria-stabilized zirconia ceramics for hip replacement prosthesis // *Biomaterials*. 2004. V. 25. P. 5539-5345. DOI:10.1016/j.biomaterials.2004.01.002
28. Albano M.P., Calambás Pulgarin H.L., Garrido L.B., Ferraz E.P., Rosa A.L., de Oliveira P.T., Effect of ZrO₂ content on ageing resistance and osteogenic cell differentiation of ZrO₂-Al₂O₃ composite // *Ceramics International*. 2016. V. 42. P. 11363-11372. DOI.org/10.1016/j.ceramint.2016.04.063

Глава 10 ЕМКОСТНОЙ ДАТЧИК ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ ВЛАЖНОСТИ ЗЕРНА В ПОТОКЕ

Мозжаров С.Е.¹, Насиров Т.З.²

¹Институт технической акустики НАН Беларуси, г. Витебск, Республика Беларусь

²Ташкентский государственный технический университет, г. Ташкент, Республика Узбекистан

Введение

Влажность - один из ключевых показателей при хранении и важнейший контрольный показатель в процессе переработки зерна. Содержание влаги в только что убранном зерне, как правило, превышает показатель необходимый для хранения зерна без его порчи, поэтому его необходимо сушить [1]. Динамическое измерение влажности зерна в процессе сушки является предпосылкой автоматического управления сушилками, а повышение точности измерения позволит экономить топливно-энергетические ресурсы. Точность влагомера зависит от конструктивно-технологических особенностей его составных элементов, возможностей их эффективной работы, а также степени линейности статической характеристики первичного преобразователя. Сущность конструктивно-технологического метода повышения точности измерений заключается в том, что усовершенствуются касаются всех элементов измерения, в том числе и образование потока продукта через первичный преобразователь [3]. При этом выбор преобразователя, его принципов действия и конструкции, являются определяющими [4].

Методы измерения влажности принято делить на прямые и косвенные. В прямых методах производится непосредственное разделение материала на сухое вещество и влагу. В косвенных методах измеряется величина функционально связанная с влажностью материала. Среди косвенных методов в отдельную группу выделяются электрические методы, в основу которых положено прямое измерение электрических параметров материалов [5]. Среди электрических методов основными являются:

кондуктометрические – основанные на измерении электрической проводимости материала на постоянном токе и переменном токе промышленной или звуковой частоты;

диэлькометрические – основанные на измерении диэлектрических свойств (комплексной диэлектрической проницаемости и её составляющих) материала в широком диапазоне частот.

Существует определенное разночтение в названии измерителей влажности, основанных на измерении диэлектрических свойств, поскольку в одних источниках они называются диэлькометрическими [5], а в других [6] – емкостными. Если рассматривать практическую реализацию этих измерителей, то и те, и другие, являются емкостными. В них осуществляется один и тот же алгоритм преобразования, который может быть представлен в виде:

$$W_M = \varepsilon_M - C_M - B,$$

где W_M , ε_M , C_M – соответственно, влажность, диэлектрическая проницаемость, электрическая емкость контролируемого материала в датчике; B – выходная величина прибора.

В конечном итоге выходная величина пропорциональна измеряемой электрической емкости датчика, заполненного контролируемым материалом, которая в упрощенном виде для всех конструкций датчиков может быть представлена выражением:

$$C_M = \varepsilon_M \times K,$$

где K – приведенный конструктивный параметр датчика, который зависит от формы и размеров, как электродов, так и межэлектродного пространства [7].

В рамках нашей работы мы будем использовать название диэлькометрические методы. Эти методы базируются на использовании значительного превосходства величины диэлектрической проницаемости воды и диэлектрических проницаемостей других составляющих в контролируемых средах. Диэлектрическая проницаемость

воды при 20°C постоянна и равна 80, в то время как диэлектрическая проницаемость сыпучих материалов, требующих контроля влажности, находится в диапазоне 3...30 [8]. Такой контраст в значении диэлектрической проницаемости позволяет использовать величину диэлектрической проницаемости как показатель количества воды в материале и соответственно влажности материала.

Характеристиками, используемыми при диэлькометрических измерениях, являются: влажностные, частотные, температурные - характеристики, описывающие зависимость электрических параметров материала от его состава, плотности, распределения влаги и т.д.

Влажностные характеристики служат основой градуировки влагомеров и в значительной степени определяют их метрологические свойства. Линейные влажностные характеристики имеют лишь немногие материалы. У большинства материалов функцию $\varepsilon(W)$ можно аппроксимировать ломанной кривой состоящей из двух отрезков с одной сопрягающей точкой. Ниже этой точки крутизна характеристики и соответственно чувствительность измерений меньше, чем на участке выше этой точки.

Как отмечается в работе [9], в связи с развитием техники емкостные (диэлькометрические) влагомеры становятся самой многочисленной и популярной группой приборов в нашей стране и за рубежом. Широкое распространение эти приборы получили благодаря ряду неоспоримых достоинств, главными из которых являются: возможность использования их для широкого класса материалов, быстрое действие, малая энергоемкость, удовлетворяющая требованиям производства, точность измерений, простота конструкций, возможность введения приборов в системы автоматического управления и технологические процессы. Сейчас на базе диэлькометрического метода создана и находится в эксплуатации большая группа влагомеров дискретного и непрерывного действия. Несмотря на все возрастающие усилия по совершенствованию приборов, их схем и конструкций, до сих пор не удалось достичь радикального решения проблемы увеличения точности диэлькометрических влагомеров.

Повышение точности можно достичь программной коррекцией результатов измерений, формируемых датчиком влажности, учетом особенностей датчика, а также за счет применения статистической обработки результатов измерений.

Разработанный нами емкостной датчик на основе плоских преобразователей, прост в изготовлении, не засоряется зерном и имеет ряд других преимуществ.

Материалы и методы.

В настоящее время первичные преобразователи емкостных датчиков зерна в основном представлены двумя типами: цилиндрическим и плоскопараллельным. Плоскопараллельные емкостные преобразователи представляют собой две параллельные проводящие пластины, являющимися обкладками конденсатора. Такие преобразователи вставляются вертикально или встраиваются в поток зерна в сушилке. Чтобы улучшить чувствительность датчика влажности необходимо увеличивать начальное значение емкости первичного преобразователя. Обычно это делается путем увеличения относительной площади пластин, что заставляет увеличивать размеры сушилки, увеличивая объем инвестиций в оборудование. Можно уменьшать расстояние между электродами, но в этом случае существует риск засорения преобразователя при прохождении потока зерна. Кроме того, такие преобразователи довольно сложны в установке. Для решения вышеуказанных проблем был произведен расчет и изготовлен плоский преобразователь по схеме, предложенной в работе [10].

Для расчета емкостей в системах, состоящих из двух или более плоскопараллельных проводников, применим метод конформных преобразований, в основе которого лежит свойство емкости сохранять неизменным свое значение при таких преобразованиях. Как известно [11] конформным называют такое геометрическое преобразование на плоскости, при котором углы между любыми двумя пересекающимися линиями остаются неизменными, а длина всех бесконечно малых отрезков, проходящих через данную точку плоскости, изменяется в одно и то же число раз. Задачу определения емкости в любой плоскопараллельной системе проводников

можно заменить расчетом емкости в другой системе полученной из исходной путем конформных преобразований. И если, в частности, удастся свести исходную систему к какой-либо системе с известной емкостью, то тем самым необходимость собственно расчета емкости отпадает.

При практическом использовании рассматриваемого метода сечение плоскопараллельной системы проводников принимают за плоскость комплексного переменного z и подбирают такое конформное преобразование $f(z)$, в результате которого указанная система принимает более простой, доступный для расчетов вид.

Для нашего преобразователя, схема которого приведена на рисунке, формула полученная методом конформных преобразований с использованием непосредственного определения напряженности поля выглядит следующим образом:

$$\frac{C}{l} = 4\varepsilon \frac{K'}{K};$$

Она содержит полные эллиптические интегралы первого рода:

$$K(k) = \int_0^{\frac{\pi}{2}} \frac{d\theta}{\sqrt{1-k^2 \sin^2 \theta}};$$

подробные таблицы, которых приведены в справочнике [12]. Для нашего датчика, выражение для модуля эллиптического интеграла следующее:

$$k^2 = \left(1 + \frac{2\frac{a}{d}}{2 + \frac{b}{d}}\right)^2 \frac{1 + \frac{b}{d}}{(1 + \frac{a}{d})(1 + \frac{a+b}{d})};$$

a - ширина центрального электрода, b - ширина боковых электродов, d - расстояние между центральным и боковыми электродами (рисунок 1).

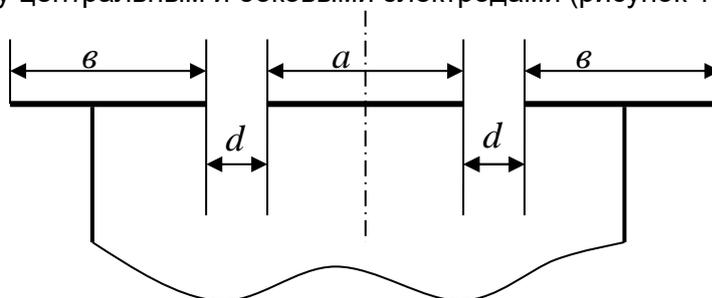


Рисунок 1 – Схема для расчета плоского емкостного датчика

Как известно для получения постоянного заполнения в датчиках без уплотнения материала, которые находят применение в автоматических влагомерах, выходное сечение делают меньше входного. По литературным данным [5], основанных на экспериментальных исследованиях рекомендуются следующие соотношения размеров проточного датчика для сыпучих материалов:

$$2R > 5m; (R - r) > 10m; H > 10m,$$

где R и r — диаметры электродов — внутренний наружного и внешний внутреннего; H — высота электродов; m — максимальный размер частиц материала. Выпускное отверстие рекомендуется делать круглого сечения с диаметром, равным $10m$; угол выходного конуса должен быть на 15 — 20° больше угла естественного откоса исследуемого материала.

Максимальный размер зерна пшеницы выбранного нами в качестве исследуемого материала 5 мм. Угол естественного откоса сухого зерна пшеницы 28° [13].

Результаты экспериментов и их обсуждение

Из формул приведенных выше, следует что чем меньше межэлектродный зазор, тем больше емкость измерительного конденсатора. Так при ширине электродов 0.04 м и зазоре между ними 0.001 м расчетная емкость преобразователя 12,8 ϵ_0 , при зазоре 0.0005 м расчетная емкость 15,3 ϵ_0 . С учетом проведенных вычислений нами были изготовлены плоские преобразователи с минимально технически возможным межэлектродным зазором – 0.0005 м.

Ранее нами была предложена конструкция конусного датчика влагомера [14] со следующими геометрическими параметрами – высота 10 см, радиус выпускного отверстия 5 см, радиус входа 10 см. Угол выходного конуса при таких размерах 54°. Уменьшив радиус входа на 1 см., мы получим угол 44°, что будет соответствовать рекомендуемому углу выходного конуса датчиков. Изготовление усеченного конуса и нанесение на его поверхность электродов со сложной геометрией нам представилось не очень технологичным, поэтому была изготовлена измерительная ячейка в виде шестигранной усеченной пирамиды, которая вписывается в конус с приведенными размерами. Электроды на гранях сделаны в виде рассчитанного плоского конденсатора. Внешний вид измерительного конденсатора показан на рисунке 2, а изготовленный датчик в виде усеченной пирамиды на рисунке 3. Для того чтобы рассмотреть возможные варианты подключения данного устройства к измерителю условно обозначим грани пирамиды цифрами от 1 до 6, по кругу. При этом нужно пояснить, что можно замкнуть электроды плоского конденсатора и рассматривать его как единый электрод.

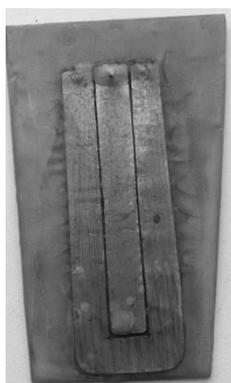


Рисунок 2 – Внешний вид плоского конденсатора



Рисунок 3 – Датчик влагомера

Измерение емкости проводили цифровым измерителем Е7-8 на частоте 1 кГц. Самый простой случай, когда грани 1-2-3 образуют один электрод, а грани 4-5-6

второй. Емкость такого конденсатора с воздухом около 12 пф, заполненного пшеницей 10% влажности около 18 пф. Этот случай можно рассматривать как, параллельное соединение трех конденсаторов 1-4, 2-5 и 3-6. Емкость таких конденсаторов около 4 и 6 пф, пустого и с зерном соответственно. Здесь необходимо заметить, что наш контроллер допускает подключение до 14 датчиков влажности, и мы можем использовать подключение каждого из возможных конденсаторов как отдельного датчика влажности, тем самым увеличив число параллельных измерений. Еще один случай это когда грани 1-3-5 образуют один электрод, а грани 2-4-6 второй. Емкость такого конденсатора около 42 пф пустого и 54 пф заполненного зерном. Этот случай можно рассматривать как, параллельное соединение шести конденсаторов 1-2, 2-3, 3-4, 4-5, 5-6 и 6-1. Емкость таких конденсаторов около 7 и 9 пф, пустого и с зерном, соответственно. И наконец, случай, когда грань пирамиды является плоским конденсатором. Емкость такого конденсатора около 12 пф когда датчик пустой и около 17 пф когда датчик заполнен зерном. Емкость при параллельном соединении около 70 пф и около 100 пф соответственно, пустого и заполненного зерном. Как известно [15], при проведении измерений, при отсутствии систематических погрешностей, к которым, например, относится неправильность градуировки, среднеквадратичная погрешность измерения может быть сделана сколь угодно малой, если увеличивать число параллельных измерений. Таким образом, вариант датчика в виде шестигранной усеченной пирамиды, каждая из граней которой плоский конденсатор, является оптимальным, как с точки зрения выполнения параллельных измерений (шесть измерений одновременно), так и в случае единичного датчика (максимальна разность емкости пустого и заполненного датчика).

Одним из старых и популярных методов решения проблемы измерения малой емкости является использование этой емкости, как элемента определяющего частоту генератора. Поэтому было принято решение изготавливать датчик с частотным выходом. Генератор датчика выполнен на микросхеме TLC555. Схема генератора приведена на рисунке 4.

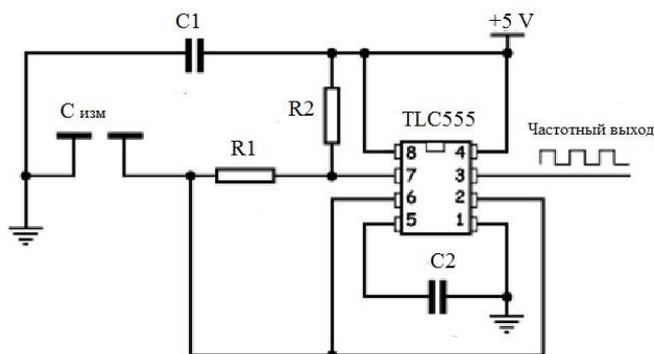


Рисунок 4 – Схема измерительного генератора

Выходная частота приведенного генератора определяется формулой:

$$f=1.44/((R1+2*R2)*C_{изм},$$

где $C_{изм}$ - емкость измерительного конденсатора ячейки, изменяющаяся в зависимости от влажности зерна.

Теоретически микроконтроллер способен измерить частоту равную $\frac{1}{2}$ его тактовой частоты. Тактовая частота используемого нами микроконтроллера 16 МГц. Используя резисторы R1 и R2 по 10 Ком, а в качестве измерительного конденсатора одну ячейку, изготовленного датчика, получаем изменение частоты от 4 МГц (датчик пустой) до 2,8 МГц (датчик заполнен зерном). Учитывая, что точность измерения 1 Гц, наш диапазон можно разбить на больше чем на миллион частей, что вполне достаточно для измерения влажности в сотых долях процента. Генератор,

изготовленный по приведенной выше схеме, размещается непосредственно на секции измерительной ячейки. Ранее нами экспериментально получены значения температурных коэффициентов для зерна семенной пшеницы различной влажности [16]. Поскольку температурные коэффициенты изменяются в довольно широких пределах (от 0,038 до 0,41 при изменении влажности от 10 до 30%), был сделан вывод о необходимости дифференцировки измеряемой влажности по диапазонам с различными температурными коэффициентами. Температура измеряется датчиком DS18B20, также расположенном на грани измерительной ячейки.

Для тестирования разработанного датчика в поточном режиме, была изготовлена установка, представленная на рисунке 5.



Рисунок 5 – Установка для тестирования датчика влажности зерна в поточном режиме

Датчик влажности расположен в широкой цилиндрической части установки. Пробы зерна определенной влажности готовились по методике, описанной в работе [17]. Зерно, высушенное под вакуумом при 120 °С, до прекращения потери веса, засыпалось в сосуды с притертыми пробками. Для достижения требуемой влажности в каждый из сосудов добавлялось необходимое количество воды, которое определялось из формулы:

$$P_i = P_0 * (W_i - W_0 / 1 - W_i)$$

Где W_i – требуемая влажность, W_0 – исходная влажность, P_0 – вес зерна, P_f – вес добавляемой воды

Кондиционирование образцов проводилось в холодильнике, при температуре $5 \pm 2^\circ\text{C}$ в течении 3 суток, с периодическим встряхиванием сосудов. Перед проведением измерений образцы выдерживались 12 часов при комнатной температуре. Поскольку, при прочих равных условиях, большая точность измерения влажности достигается при весовой дозировке образца (постоянство навески) [5], она нами и использовалась. Взвешивание проводили на электронных весах МН-1000 с разрешением 0.01 г. Готовилось три пробы по 1 кг, с разницей во влажности по 0,25%.

Поскольку влагомер еще не калибровался, измерения проводили в единицах частоты. Проба загружалась в верхний бункер, измерялась частота в статическом режиме. Затем открывалась нижняя задвижка и фиксировалась частота при движении зерна. Измерения проводились по 6 раз. Средняя частота для пробы с минимальной влажностью 3,622 МГц, со средней влажностью 3,555 МГц, и с максимальной влажностью 3,490 МГц. Т.е. испытания показали, что изготовлены датчик, обладает достаточной точностью для измерения влажности зерна при её изменении на 0,5%.

Заключение.

Разработан емкостной датчик влажности зерна в потоке, позволяющий производить измерение влажности с точностью 0,5%. Датчик выполнен в форме усеченной шестигранной пирамиды, имеет частотный выход и позволяет проводить до шести параллельных измерений.

Работа выполнена при поддержке БРФФИ (проект T21Y3BG-014) и гранта Узбекистан-Беларусь ИЛ-423105684.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Ramli, N A M A Review on Frequency Selection in Grain Moisture Content Detection /N A M Ramli et al , 2019 IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 705 012002
2. Li, Z. On research of automatic control about moisture content for cereal grains / Z. Li, Y. Zhang, L. Zhang // Journal of Shenyang Normal University. – 2008. – № 26 (1). – P. 79 –81.
3. Uljayev, E. Capacity transformer of coaxial and cylindrical form of humidity meter/ E.Uljayev, U.M. Ubaydullayev, Sh.N. Narzullayev // Chemical Technology, Control and Management . – 2020. – № 4 (94)). – P. 23-30
4. Романов, В.Г. Поверка влагомеров твердых веществ/ В.Г. Романов//М. Изд. Стандартов . –1983. – 176 с.
5. Берлинер, М.А. Измерение влажности / М.А. Берлинер. – М.: Энергия, 1973.– 400 с.
7. Кричевский, Е.С. Контроль влажности твердых и сыпучих материалов / Е.С. Кричевский, А.Г. Волченко, С.С. Галушкин; под. ред. Е.С. Кричевского. – М.: Энергоатомиздат, 1986. – 136 с.
8. Галушкин, С.С. Диэлькометрический измеритель влажности сыпучих сред / С.С. Галушкин // Записки Горного института. – 2008. – Т. 178. – С. 130–134.
9. Коряков, В. Приборы в системах контроля влажности твердых веществ и их метрологические характеристики / В. Коряков, А. Запорожец // Інформаційні управляючі системи та комп'ютерний моніторинг – 2011: матеріали II міжнародної науково-технічної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених / ДонНТУ. – Донецьк, 2011. – Т. 2. – С. 132–136.
10. Liu, Yang. Development of plane polar probe of capacitive grain moisture sensor [J] / Yang Liu, Mao Zhihuai, Dong Lanlan // Transactions of the CSAE. – 2010. – № 26 (2). – P. 185–189. (in Chinese with English abstract)
11. Иоссель , Ю.Я. Расчет электрической емкости / Ю.Я. Иоссель ,Э.С. Качанов, М.Г. Струнский // Л. Энергоиздат. –1981. – 288 с.
12. Милн-Томсон Л. Эллиптические интегралы // Справочник по специальным функциям с формулами, графиками и таблицами / Под ред. М. Абрамовица и И.

Стиган; пер. с англ. под ред. В. А. Диткина и Л. Н. Карамзиной. — М.: Наука, 1979. — 832 с.

13. Насиров, Т.З. Расчет емкости конусного преобразователя влагомера зерна и зернопродуктов / Т.З. Насиров, П.Р. Исматуллаев, Х.Ш. Жаборов // Приборы. – 2019. – № 4 (226). – С. 11–16.

14. Угол естественного откоса [Электронный ресурс], Режим доступа: https://ru.wikipedia.org/wiki/Угол_естественного_откоса .– Дата доступа: 12.02.2023

15. Пустыльник, Е.И. Статистические методы анализа и обработки результатов наблюдений/ Е.И. Пустыльник // Наука, Москва, 1968 г., 288 стр.

16. Мозжаров, С.Е. Емкостной датчик влажности зерна и его температурные характеристики/ С.Е. Мозжаров, Т.З Насиров // Техническое обеспечение инновационных технологий в сельском хозяйстве : сборник научных статей Международной научно-практической конференции (Минск, 24–25 ноября 2022 года). – Минск : БГАТУ. – 2022, С.187-189

17. Лисовский, В.В. Микроволновой контроль влажности в технологических процессах АПК / В.В. Лисовский, И.А. Титовицкий. – Минск, БГАТУ, 2013.– 232 с.

Глава 11 СИНТЕЗ И ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В СЕЛЕНИДЕ МАРГАНЦА ЗАМЕЩЕННОГО 4f-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

Актуальность изучения халькогенидов вызвана возможностью их широкого применения в технических устройствах и химической промышленности. Уникальность этих соединений заключается, прежде всего, в том, что в них реализуются практически все известные типы магнитного упорядочения и электрической проводимости [1,2].

Моноселенид марганца является полупроводником p-типа с энергетической щелью в спектре одночастичных электронных возбуждений (2.0 - 2.5 эВ) и обнаруживает структурные и магнитные переходы с увеличением степени гибридизации катионов марганца с анионами селена [3]. Уникальным свойством моноселенида марганца является - полиморфизм, проявляющийся в сосуществовании различного типа кристаллических структур. Так в области температур 248-270К обнаружен структурный фазовый переход из кубической NaCl в NiAs структуру, а ниже этой температуры наблюдается сосуществование двух фаз в образце [4, 5]. Самая распространенная альфа модификация моноселенида марганца, которая имеет кубическую плотную упаковку. В гексагональной модификации селенида марганца ионы марганца образуют гексагональную плотную упаковку, в тетраэдрических пустотах которой располагаются анионы селена. Наличие гистерезиса и аномалий на температурной зависимости магнитной восприимчивости связывают с существованием двух температур Нееля $T_N=134\text{K}$ для кубической и $T_N=178\text{K}$ для гексагональной фаз [6, 7]. На температурной зависимости теплоемкости селенида марганца [8] обнаружена слабая аномалия при 116 K и большой максимум при 247 K, вызванный полиморфным превращением.

Селенид гадолиния перспективный и широкоприменяемый материал в производстве радиоизотопных источников энергии. Соединение GdSe обнаруживает металлический тип проводимости, при низких температурах 50 K переходит в магнитоупорядоченное состояние антиферромагнитного типа [9], кристаллизуется в кубической структуре типа NaCl. Замещение катионов марганца ионами редкоземельных элементов приводит к электронному допированию и образованию дополнительных обменных ферромагнитных взаимодействий между ионами марганца, в результате кинетического s-d взаимодействия. Ожидаются изменения магнитной структуры и усиления ферромагнитных свойств, изменение типа проводимости, носителей тока и обнаружение магниторезистивного эффекта.

Моноселенид тулия имеет кубическую структуру типа NaCl пространственной группы $Fm\bar{3}m$, с параметром элементарной ячейки $a=5.640 \text{ \AA}$, $Z= 4$ [10, 11]. Соединение TmSe является антиферромагнетиком с температурой Нееля $T_N = 3.5 \text{ K}$. При повышении давления до $P = 3 \text{ GPa}$ меняется магнитная структура [12]. Селенид и сульфид тулия обладают металлической проводимостью [9]. Электрическое сопротивление этих материалов вызвано рассеянием заряда на дефектах и магнитных флуктуациях. Этот механизм рассеяния проявляется в виде аномально резкого изменения температурной зависимости кинетических коэффициентов вблизи температуры магнитного фазового перехода [13, 14]. Сильное взаимодействие электронов с упругой подсистемой может реализоваться в сульфидах редкоземельных элементов с переменной валентностью [15]. В результате наших исследований [15] в твердых растворах $\text{Re}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ ($\text{Re} = \text{Tm}, \text{Yb}$) обнаружена корреляция температур максимумов затухания звука и температурного коэффициента электросопротивления, которые связывают с конденсацией электронов и дырок. Найдены максимумы затухания ультразвука в окрестности искажения решетки и локализации дырок. Для концентраций меньше концентрации протекания, коэффициент затухания звука увеличивается при нагревании выше 300 K, и уменьшается в $\text{Yb}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{S}$ при

протекании ионов иттербия по решетке. Возможно, это связано с уменьшением энергии потенциального барьера потенциальных ям и захватом электронов в динамические потенциальные ямы, индуцируемые продольной звуковой волной.

Важной составляющей частью в ряду новых синтезируемых веществ являются твердые растворы. Исследования, проведенные ранее [16, 17] показали, что замещение марганца в халькогенидах марганца катионами переходных 3d- металлов (например: хрома и кобальта) и 4f – элементов приводит к проявлению в твердых растворах новых фазовых переходов и физических свойств, не свойственных исходному халькогенидному соединению.

Цель данной работы заключается в изучении влияния допирования селенида марганца ионами тулия и гадолиния на структурные, магнитные и электронные фазовые переходы при сохранении свойств исходной матрицы моноселенида марганца.

Синтез $Mn_{1-x}Gd_xSe$ и $Mn_{1-x}Tm_xSe$

Методом реакций в твердой фазе с использованием ступенчатого режима синтеза получены однофазные составы в квазибинарном разрезе $MnSe-TmSe$ и $MnSe-GdSe$. Синтез выполнен из порошков исходных химических элементов в вакуумированных кварцевых ампулах в однозонной печи сопротивления с ручной регулировкой температуры. Необходимые количества порошков тщательно перемешивались и загружались в кварцевые ампулы с последующим вакуумированием до 10–20 Па. Первые сутки поддерживалась температура 670–720 К, затем 870–970 К. Далее после двухчасовой выдержки при 1370 К следовала закалка спрессованных образцов в холодную воду. Синтезированные, таким образом, вещества, после гомогенизирующего отжига, были достаточно монолитными, прочными и более качественными без примеси посторонней фазы. После каждого этапа синтеза проводились рентгеноструктурные исследования в $CuK\alpha$ -излучении для выявления оптимальных энергосберегающих условий синтеза новых материалов, перспективных для практических применений.

Структурные характеристики

Рентгенографический анализ синтезированных образцов системы $MnSe-TmSe$ и $MnSe-GdSe$ проведен в $Cu-K\alpha$ - излучении. Съемка рентгенограмм осуществлена в режиме по точкам с шагом сканирования 0.03° и временем экспозиции 3 с. Угловые положения максимумов дифракционных рефлексов определены по центрам тяжести их площадей. Состав и относительное количество основной и примесных фаз в виде промежуточных соединений оценены с помощью программы PCPDFWIN. В результате эксперимента (рис.1), проведенного с использованием указанных методов, установлено, что системы $Mn_{1-x}Gd_xSe$ и $Mn_{1-x}Tm_xSe$ в интервале концентраций $0 \leq X < 0.5$ при комнатной температуре обладают кубической сингонией пространственной группы S.G.: $Fm\bar{3}m$, характерной для α -MnSe. По результатам анализа дифрактограмм рентгеновских исследований определен параметр a кубической элементарной ячейки синтезированных составов (таблицы 1, 2). Для уточнения значений параметра элементарной кристаллической ячейки выполнен полнопрофильный анализ методом Ритвельда [18], который положен в основу программы FullProf. Погрешность полученных значений составила $\pm 0,002$ нм.

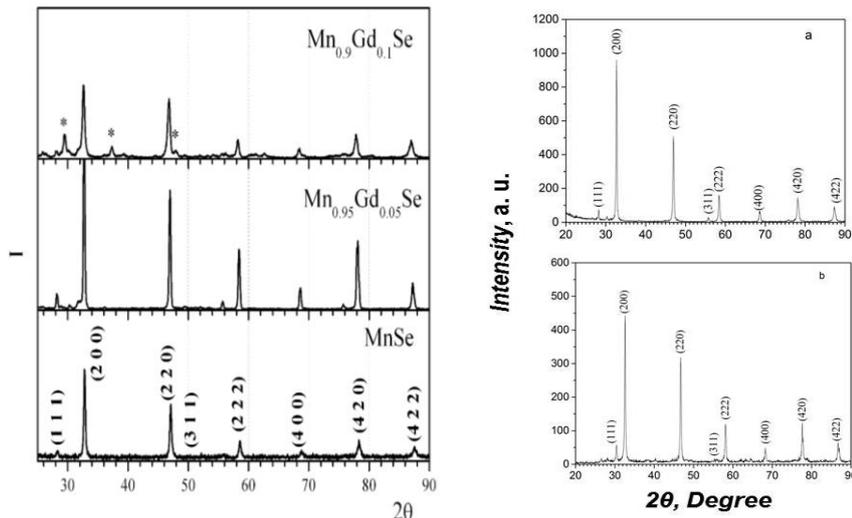


Рисунок 1 – Рентгеноструктурный анализ при 300К для исходной матрицы MnSe и синтезированных на ее основе систем $Mn_{1-x}Gd_xSe$ (a) и $Mn_{1-x}Tm_xSe$ X=0.025 и 0.2 (b)

Таблица 1 – Параметр a элементарной ячейки твердых растворов $Mn_{1-x}Gd_xSe$

X , концентрация	Параметр решетки, a (Å)
0	5.4678
0.05	5.4759
0.1	5.491
0.15	5.5141
0.2	5.5299
0.3	5.5646
0.35	5.5619
0.4	5.6086
0.5	5.6085

Таблица 2 – Параметр a элементарной ячейки твердых растворов $Mn_{1-x}Tm_xSe$

X , концентрация	Параметр решетки, a (Å)
0	5.4678
0.05	5.476
0,075	5.486
0.1	5.491
0.2	5.533
0.3	5.555
0.4	5.582
0.5	5.627
0.6	5.637
0.7	5.664
0.8	5.651
0.9	5.635
1	5.637

Из таблицы 1 видно, что постоянная a элементарной кристаллической ячейки линейно растет с увеличением содержания гадолиния в матрице MnSe, что свидетельствует об образовании твердых растворов. Основные предпосылки для ограничения пределов растворимости: достаточно большая разница температур плавления марганца и гадолиния; различная активность химического взаимодействия халькогена Se с катионами Mn и Gd; различие в ионных радиусах элементов; наличие многовалентных состояний в Mn.

В системе $Mn_{1-x}Tm_xSe$, как видно из таблицы 2, образуется 2 вида твердых растворов: твердые растворы замещения ($0 \leq X < 0.7$) и твердые растворы внедрения ($0.7 \leq X < 1$).

Морфология синтезированных образцов $Mn_{1-x}Gd_xSe$ и $Mn_{1-x}Tm_xSe$ исследована с помощью сканирующей электронной микроскопией (SEM) общий вид поверхности образцов представлен на рис. 2a, b (вставки) в разных масштабах увеличения. На микрофотографиях представлена сплошная и довольно ровная поверхность без сформированных отдельных зерен с ростом концентрации замещения ионов марганца тулием и гадолинием. Это указывает на гомогенность синтезированных поликристаллов системы $Mn_{1-x}Gd_xSe$ и $Mn_{1-x}Tm_xSe$. Дифрактограммы представленные на рис. 2b, d подтверждают данные рентгеноструктурного анализа свидетельствующие об образовании единственной фазы ГЦК типа NaCl пространственной группы $Fm\bar{3}m$. На дифракционной картине наблюдаются хорошо локализованные дифракционные пятна, характерные для направлений с индексами (100); (111) и (110) (вставка к рис. 2b). Полуколичественный анализ системы $Mn_{1-x}Tm_xSe$, представленный в таблице 3 и 4, показал, что содержание и соотношение элементов в кристаллах практически полностью соответствует параметрам закладки. Анализ данных PCA и электронной микроскопии указывают на вхождение в ГЦК структуру редкоземельных катионов тулия и гадолиния.

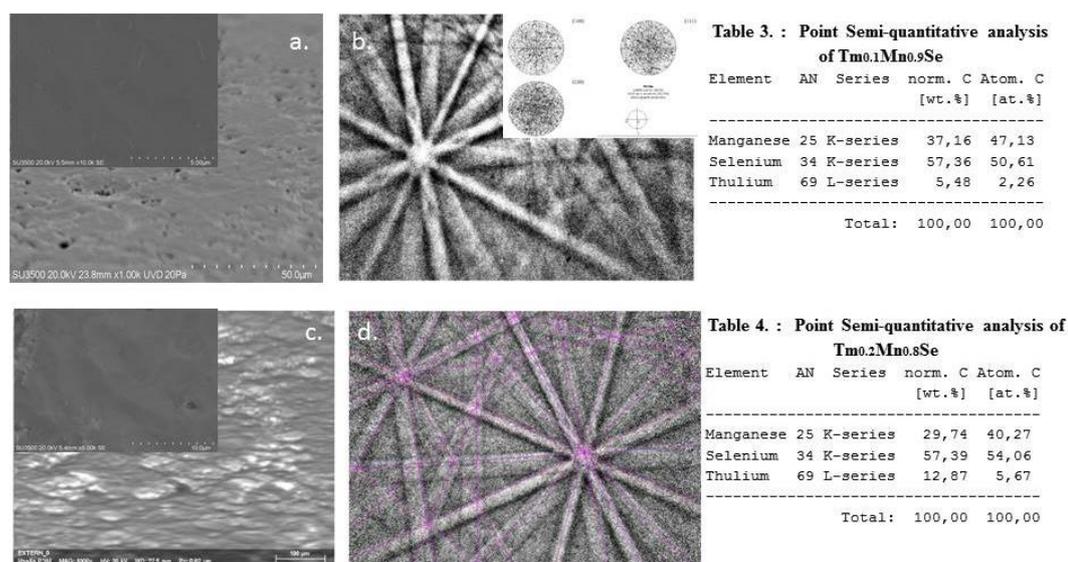


Рисунок 2 – Микрофотографии фрагментов поверхности поликристаллов $Tm_{0.1}Mn_{0.9}Se$ (a) и $Tm_{0.2}Mn_{0.8}Se$ (c). На вставках к этим рисункам представлено увеличение при съемке этих образцов до SU3500 20.0kV5.5mm×10.0k SE и SU3500 20.0kV5.4mm×5.00k SE соответственно.

Дифрактограммы образцов $Tm_{0.1}Mn_{0.9}Se$ (d) и $Tm_{0.2}Mn_{0.8}Se$ (b). На вставке к рис 2b представлены дифракционные пятна основных направлений (100); (111); (110). В таблицах 3 и 4 представлен полуколичественный анализ синтезируемых соединений системы $Tm_xMn_{1-x}Se$ ($X=0.1$ и 0.2).

Деформацию структуры и структурные переходы можно наблюдать благодаря температурной зависимости коэффициента теплового расширения ($\beta = \frac{\Delta L}{L \Delta T}$), который пропорционален сжимаемости решетки. Область температур с аномальной сжимаемостью определена для образцов $Mn_{1-x}Tm_xSe$ (рис. 3). Коэффициент β меняет знак ниже температуры магнитного фазового перехода при $T=126$ K для $X=0.05$ и остается положительным для концентрации $X=0.2$ выше 80K. В моноселениде тулия коэффициент теплового расширения в области магнитного фазового перехода принимает отрицательные значения в магнитном поле, тогда как в нестехиометричных образцах Tm_xSe эта аномалия отсутствует [19]. На зависимости β (T) для каждой концентрации можно выделить две области температур с максимальными значениями

коэффициента теплового расширения при $T_1 = 188$ К и $T_2 = 389$ К для $X = 0.05$ и $T_1 = 145$ К и $T_2 = 361$ К для $X = 0.2$. Температуры этих максимумов с ростом концентрации замещения марганца тулием смещаются в низкотемпературную область. Для малой концентрации замещения $X = 0.05$ максимумы коэффициента теплового расширения в области низких и высоких температур практически совпадают. Выше концентрации протекания соотношение между максимумами меняется. Для образцов $Mn_{0.8}Tm_{0.2}Se$ электронный фазовый переход, возникающий при T_2 , связан с электронной сжимаемостью в результате изменения валентности ионов тулия по температуре.

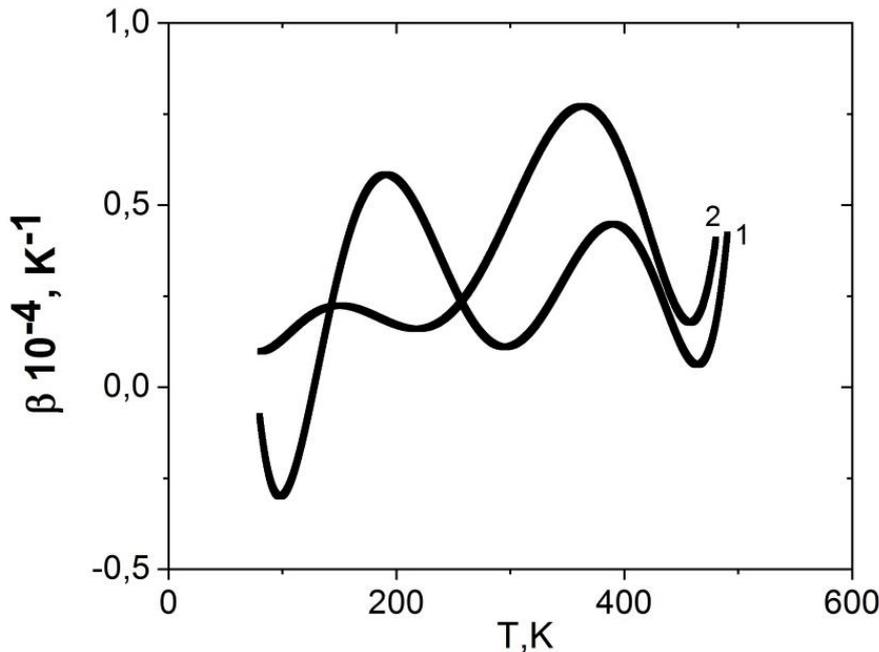


Рисунок 3 – Температурная зависимость коэффициента теплового расширения $Mn_{1-x}Tm_xSe$ для $x = 0.05$ (1) и 0.2 (2)

Так сжимаемость (χ) связана с изменением электронной плотности (N) на уровне химпотенциала (μ) $1/\chi = dN/d\mu$. Энергию d-f перехода можно регулировать концентрацией ионов тулия в халькогениде марганца в результате образования примесной 5d подзоны. При переходе части f электронов в d-зону валентность ионов тулия увеличится. При нагревании химпотенциал в полупроводниках смещается к зоне проводимости, проходит через максимум и уменьшается. Когда химпотенциал попадает в окрестность f-уровня, плотность увеличивается, образец сжимается. Деформация решетки растет с увеличением концентрации замещающих элементов тулия, и с увеличением плотности состояний в t_{2g} подзоне, что подтверждается результатами эксперимента ИК спектроскопии (рис.4). Для концентрации $X = 0.2$ в области частот $1000-1200$ cm^{-1} и температур $80-400$ К найден широкий максимум поглощения, интенсивность которого уменьшается с ростом температуры (рис.4). Поглощение в среднем ИК диапазоне вызвано локализованными электронными состояниями и наблюдается в оксидах переходных металлов и объясняется Ян-Теллеровскими поляронами. Поляронная полоса с энергией 0.15 эВ обнаружена в манганите $La_{0.9}Sr_{0.1}MnO_3$ [20,21]. Для соединения $Mn_{0.8}Tm_{0.2}Se$ поглощение на частоте $1000-1200$ cm^{-1} связано с пинингованием оптических поляронов на интерфейсе Mn-Tm.

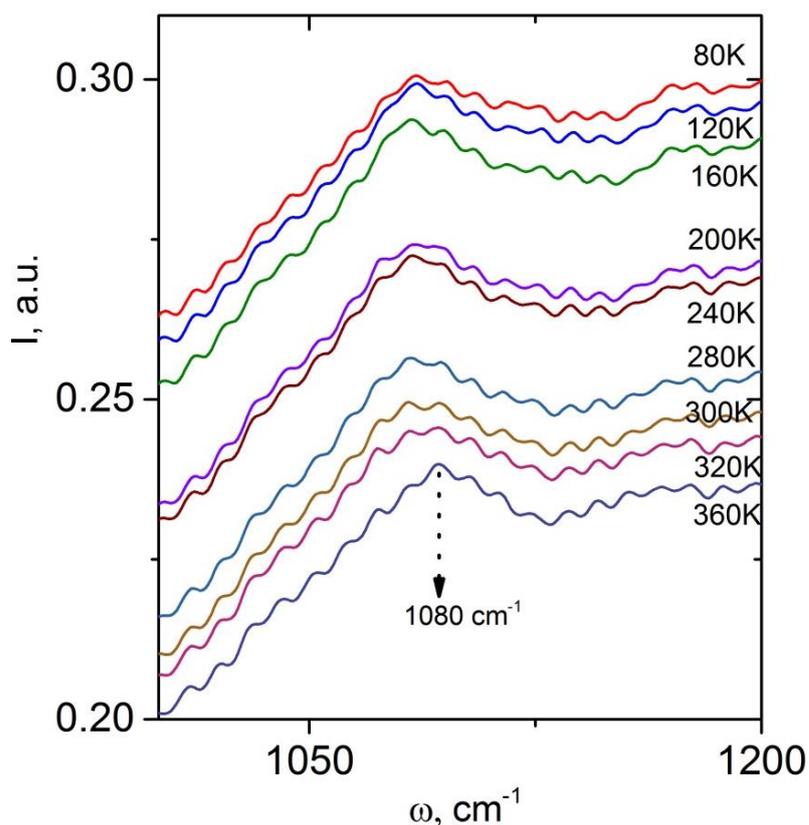


Рисунок 4 – ИК спектры поглощения для образцов $Mn_{0,8}Tm_{0,2}Se$ в области частот $1000-1200\text{cm}^{-1}$

Для образцов с концентрацией замещения $X=0.025$ обнаружены аномалии в температурной зависимости коэффициента затухания при $T=327\text{K}$ и 440K (рис.5 зависимость 1). Увеличение концентрации замещения до $X=0.05$ приводит к появлению максимумов в области низких температур при 93K , вызванных деформацией гексагональной структуры в результате дефектов в исходной матрице $MnSe$ и в области магнитного фазового перехода при 134K в кубической модификации (рис.5 зависимость 2). В окрестности 200K наблюдается аномалия в температурном поведении магнитной восприимчивости в слабом магнитном поле и в электросопротивлении $MnSe$ [22]. Выявлен максимум коэффициента затухания при $T = 440\text{K}$, который сохраняется до концентрации $X=0.1$. Обнаружен небольшой максимум при 327K на зависимости $\alpha(T)$ при малых концентрациях замещения. Низкотемпературный широкий максимум ($112-180\text{K}$) для концентрации $X=0.1$ связан с деформацией решетки (рис.5 зависимость 3). Максимум при $T\sim 285\text{K}$ обусловлен магнитным фазовым переходом в гексагональной фазе исходной матрицы монселенида марганца, подобно температурной зависимости коэффициента термоЭДС представленной ниже. Дальнейшее увеличение концентрации тулия в системе $Mn_{1-x}Tm_xSe$ до $X=0.2$ приводит к исчезновению высокотемпературных максимумов, связанных с изменением валентности ионов Tm . Низкотемпературные аномалии, обусловленные деформацией решетки, для этой концентрации сохраняются.

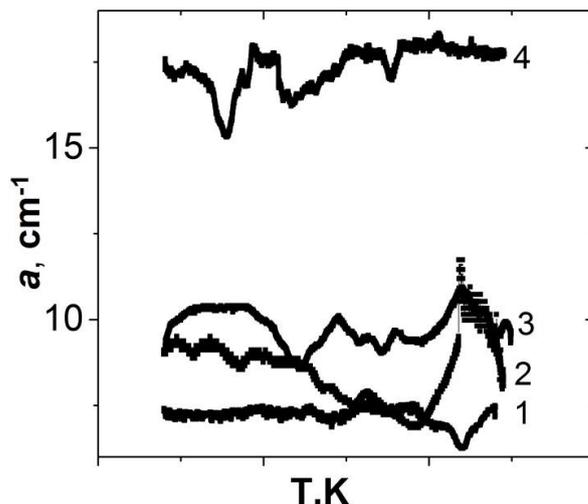


Рисунок 5 – Коэффициент затухания ультразвука в $Mn_{1-x}Tm_xSe$ для $x = 0.025(1), 0.05(2), 0.1(3), 0.2(4)$

Магнитные свойства

Исследования намагниченности и магнитной восприимчивости поликристаллов $Mn_{1-x}Gd_xSe$ и $Mn_{1-x}Tm_xSe$ проведены в интервале температур 77 – 900 К в магнитном поле 8.6 кЭ. Результаты этих исследований представлены на рис.6 поликристаллов системы $Mn_{1-x}Gd_xSe$ на примере составов $x=0.05$ и 0.15 и системы $Mn_{1-x}Tm_xSe$ составов $x=0.05$ и 0.2 .

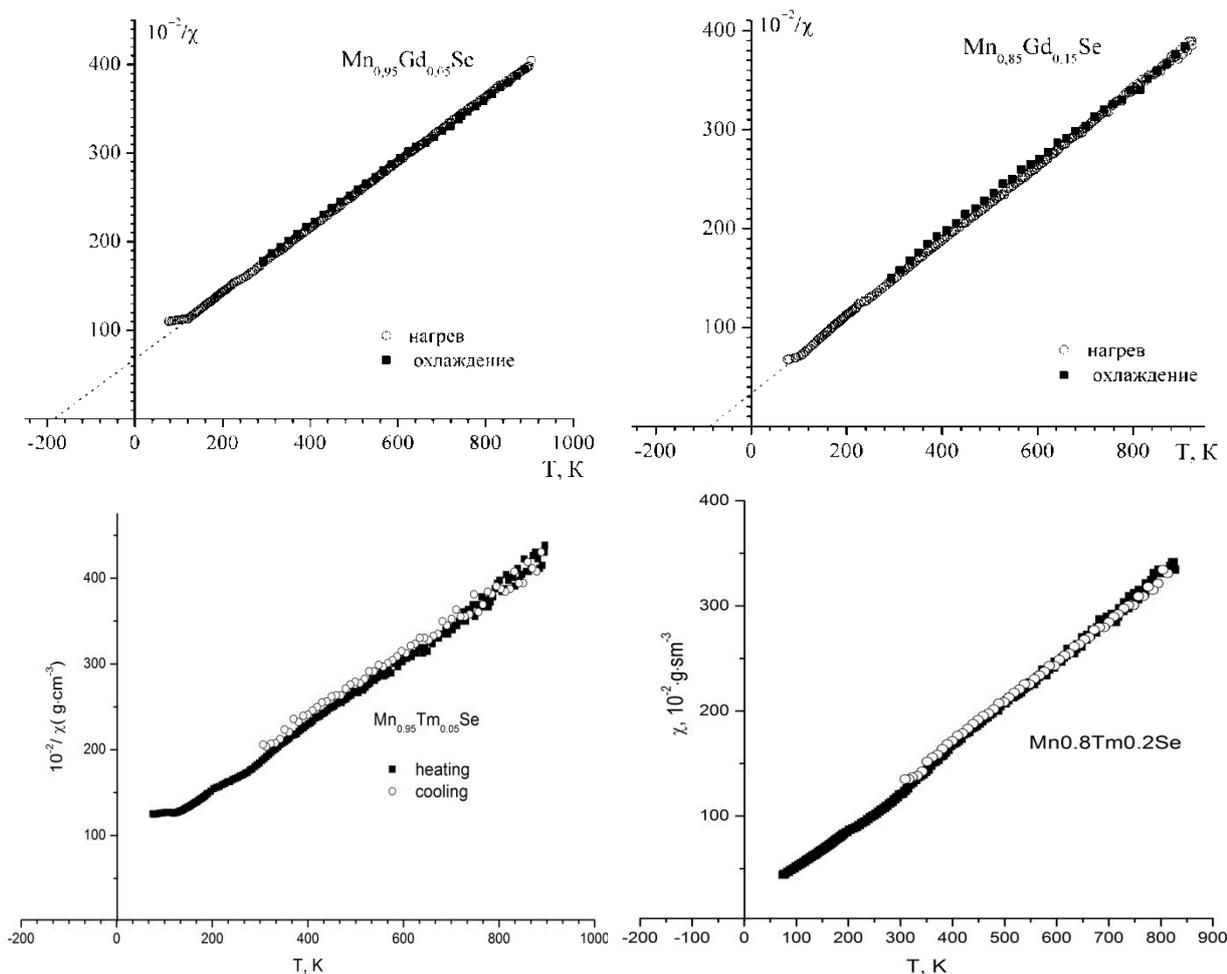


Рисунок 6 – Температурные зависимости магнитной восприимчивости, измеренные в режиме нагрева и охлаждения в магнитном поле 8.6 кЭ поликристаллов $Mn_{0.95}Gd_{0.05}Se$ (a), $Mn_{0.85}Gd_{0.15}Se$ (b), $Mn_{0.95}Tm_{0.05}Se$ (c), $Mn_{0.8}Tm_{0.2}Se$ (d)

Результаты эксперимента по изучению температурных зависимостей удельной магнитной восприимчивости поликристаллических образцов систем $Mn_{1-x}Gd_xSe$ и $Mn_{1-x}Tm_xSe$ свидетельствуют об изменении величин магнитных характеристик вещества с увеличением содержания тулия и гадолиния при катионном замещении.

Следует отметить, что ход температурных зависимостей удельной намагниченности, а также зависимостей $10^{-2}/\chi = f(T)$ идентичен при измерениях в режиме «нагрев- охлаждение», при этом магнитные характеристики исследуемых составов сохраняют свои величины и устойчивы к прогреву до температуры ~ 900 К. Выявленная особенность имеет практическое значение: использование впервые синтезированных новых веществ в приборных матрицах, что может обеспечить их устойчивую работу в широком интервале температур.

На температурной зависимости обратной восприимчивости системы допированной гадолинием отчетливо наблюдается характерный излом, который обусловлен магнитным переходом кубической фазы из антиферромагнитного состояния в парамагнитное ($T_N \sim 120$ К). Излом в окрестности температуры Нееля (T_N) наблюдается для образцов с концентрацией $x=0.05 \div 0.5$, значения T_N представлены в таблице 5. Из температурных зависимостей магнитной восприимчивости определены асимптотическая парамагнитная температура Θ_p , постоянная Кюри - Вейсса C и эффективный магнитный момент $\mu_{эфф}$. Эффективный магнитный момент увеличивается для системы $Mn_{1-x}Gd_xSe$ с ростом концентрации от $5.9 \mu_B$ для $MnSe$ до $6.29 \mu_B$ для $X=0.15$. Парамагнитная температура Кюри имеет отрицательные значения и возрастает по абсолютному значению, что свидетельствует об образовании ферромагнитного обмена при замещении марганца гадолинием.

При электронном допировании вклад в магнитный момент дают ионы марганца с мультиплетами, обладающими орбитальным моментом. Например, снятие вырождения в t_{2g} подсистеме, индуцирует орбитальный магнитный момент и приводит к анизотропному распределению электронной плотности и к анизотропии проводимости. Переключение токовых каналов среди гибридизированных d_{xz} - d_{yz} - d_{yz} можно проводить внешним электрическим полем. Этот эффект проявляется в термоэлектрических свойствах поликристаллов исследуемых нами систем.

Таблица 5 – Значения температуры Нееля и парамагнитной температуры Кюри поликристаллов системы $Mn_{1-x}Gd_xSe$

X , концентрация	T_N , К	Θ_p , К
0.05	115	-179.43
0.1	112	-130.92
0.2	111.6	-98.66
0.3	106.9	-62.4
0.4	105.8	-5.16
0.5	101.7	21.78

Электрические свойства

Электросопротивление измерено четырехзондовым методом в нулевом и магнитном поле 12 кЭ направленным перпендикулярно току на поликристаллических образцах $Mn_{1-x}Gd_xSe$ и $Mn_{1-x}Tm_xSe$ в зависимости от температуры и представлено на рис. 7 и 8. Поведение температурных зависимостей удельного сопротивления $\rho(T)$ характерно для веществ с полупроводниковым типом проводимости.

Для образцов допированных тулнием в области магнитного фазового перехода электросопротивление имеет небольшой максимум для $X=0.1$, связанный с рассеянием носителей тока на магнитных флуктуациях (рис 7а). Энергия активации E_a , найденная из соотношения $\ln R = \ln R_0 - E_a/kT$, уменьшается выше концентрации протекания $X_c=0.17$ для гранецентрированной кубической решетки от 0.26 эВ (для $X=0.05$) до 0.06 эВ (до $X=0.2$). Предполагаем, что излом на концентрационной зависимости энергии активации системы $Mn_{1-x}Tm_xSe$, вызван изменением валентности ионов Tm.

Из температурной зависимости коэффициента сопротивления ($1/RdR/dT$) можно определить фазовые переходы и локальные структурные деформации в результате образования решеточных, либо магнитных поляронов. В магнитоупорядоченной области для концентраций $X=0.05$ и 0.1 найдены минимумы при $T=100\text{K}$, которые вызваны деформацией решетки исходной матрицы MnSe [23]. Температура второго минимума 171K для $X=0.1$ коррелирует с температурой пинингования решеточных поляронов, которые закрепляются на дефектах решетки или на локальных структурных деформациях решетки MnSe [22]. Выше концентрации протекания появляется дополнительный канал проводимости за счет подсистемы TmSe , что приводит к уменьшению энергии активации и отсутствию аномалий на температурной зависимости коэффициента сопротивления состава $X=0.2$.

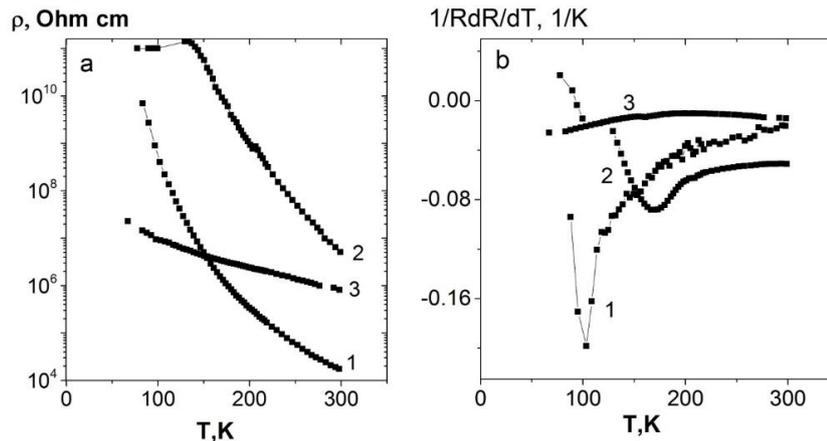


Рисунок 7 – Температурные зависимости удельного сопротивления (а) и коэффициента сопротивления ($1/RdR/dT$) (b) для $X=0.05$ (1); 0.1 (2); 0.2 (3)

На рис.8 представлены температурные зависимости удельного электросопротивления для составов $X=0.05$. Следует отметить, что даже при небольших концентрациях замещения ионов марганца ионами гадолиния наблюдается увеличение значения удельного электросопротивления по сравнению с электросопротивлением исходных образцов MnSe [22]. Энергия активации определена по наклону прямолинейной части зависимости $\log\rho(1/T)$, уменьшающейся с ростом концентрации от $\Delta E=0.54$ эВ ($X=0.05$) до $\Delta E=0.3$ эВ (для $X=0.2$), в интервале температур $290\text{--}400\text{K}$. Поведение удельного электросопротивления с ростом температуры указывает на металлический тип проводимости в области $T<250\text{K}$ для концентрации $X=0.15$ и $T<190\text{K}$ для $X=0.05$, который сменяется полупроводниковым типом при дальнейшем нагревании. Изменения, наблюдающиеся на температурной зависимости сопротивления, коррелируют с данными по константе Холла [24] и вызваны сдвигом химпотенциала относительно $4f$ -уровня.

С увеличением концентрации до $X=0.2$ в поликристаллах системы $\text{Mn}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Se}$ обнаружено уменьшение сопротивления в магнитном поле ниже 335K (рис.8b). При высоких температурах сопротивление растет в магнитном поле.

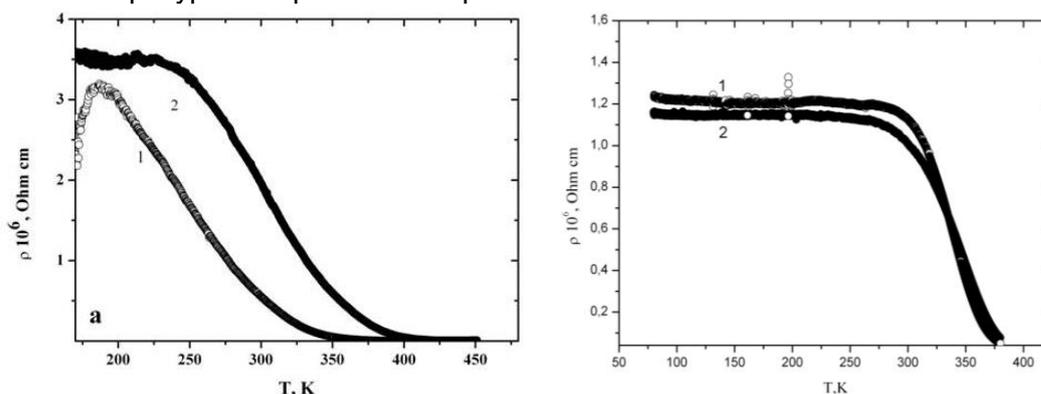


Рисунок 8 – Температурные зависимости электросопротивления в нулевом магнитном поле (1) и поле 12 кЭ (2) системы $\text{Gd}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Se}$ с $x=0.05$ (a) и 0.2 (b).

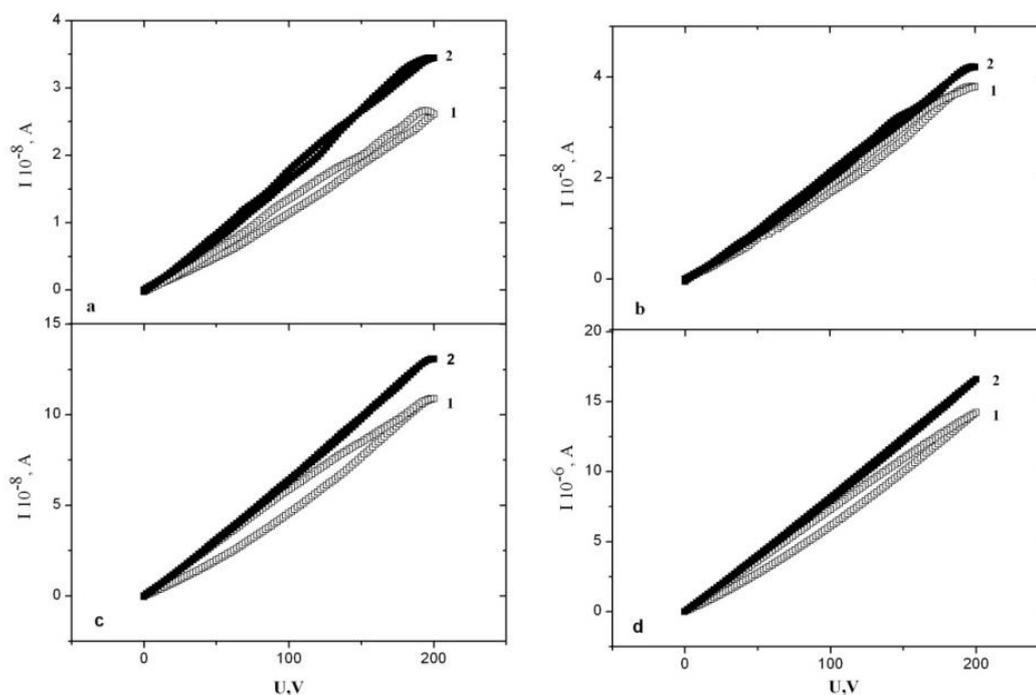


Рисунок 9 – Вольт-амперные характеристики измеренные в нулевом (1) и магнитном поле 13 kOe (2) образца $Gd_{0,2}Mn_{0,8}Se$ при $T=80$ K (a), 160 K (b), 200 K (c), 280K (d)

Наличие отрицательного магнитосопротивления подтверждается вольт-амперными характеристиками (ВАХ) (Рис. 9) поликристаллического образца $Gd_{0,2}Mn_{0,8}Se$ измеренных в магнитных полях $H=0$ и $H=12$ кЭ.

В магнитном поле гистерезис уменьшается. Замещение двухвалентного иона марганца трехвалентным ионом гадолиния приводит к перераспределению электронной плотности между t_{2g} состояниями Mn^{2+} и Gd^{3+} и e_g состояниями. В результате сильных электронных корреляций на ближайших ионах марганца и на ионах гадолиния возникает орбитальное упорядочение. Ионы гадолиния протекают по решетке и имеют орбитальное упорядочение ферромагнитного типа, которое разбивается на домены. На интерфейсе Mn-Gd существует сильное спин-орбитальное взаимодействие типа Рашбы [25]. В гадолиновой подсистеме орбитальный магнитный момент ($\langle L^z \rangle$) на ионе поляризует электроны проводимости по спину, что приводит к расщеплению спектра электронных возбуждений на интерфейсе на величину $2\lambda \langle L^z \rangle \sigma$, где λ – параметр спин-орбитального взаимодействия 5d электронов, σ – спин электрона проводимости. В магнитном поле домены с ориентацией орбитального момента против поля исчезают, и плотность доменов с угловыми моментами по полю растет. Это приводит к усилению тока проводимости $U_{\delta_{max}}=40V$, $U(dI/dU=max)=50V$ для $T=80K$. Внешнее электрическое поле за счет кулоновского взаимодействия приводит к изменению импульса электрона и к повороту вектора магнитного момента и к слиянию доменов. Этим процессом обусловлен гистерезис ВАХ.

Магнитосопротивление $\delta_R=(R(H)-R(0))/R(0)$ для состава $X=0.2$ зависит от внешнего электрического поля и наблюдаются максимумы по абсолютной величине до 200 K. Для некоторых температур δ_R представлено на Рис.10.

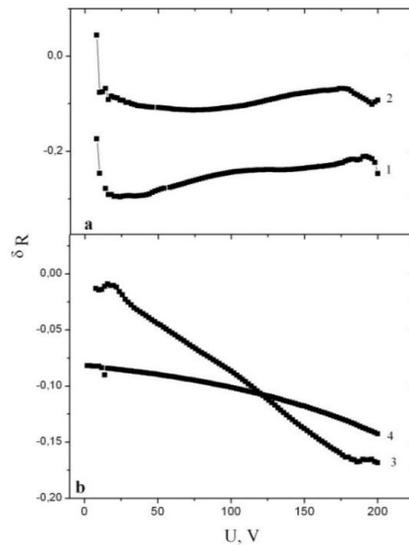


Рисунок 10 – Зависимость магнитосопротивления от напряжения измеренная при $T=80$ К (1), 160 К (2), 200 К (3), 280 К (4) для образца $Gd_{0,2}Mn_{0,8}Se$

Значения напряжений, при которых магнитосопротивление и производная dI/dU достигают максимумов, близки по значению. Так $U_{\delta R_{max}}=40$ В, $U(dI/dU=max)=50$ В для $T=80$ К, $U_{\delta R_{max}}=88$ В, $U(dI/dU=max)=74$ В для $T=160$ К, $U_{\delta R_{max}}=184$ В, $U(dI/dU=max)=184$ В для $T=200$ К. Максимальные значения достигаются при изменении доменной структуры. В магнитоупорядоченной области уменьшение сопротивления в магнитном поле достигает 30-40 %. Это связано с образованием ферромагнитных областей (ферронов) в антиферромагнитной матрице. В магнитном поле размер феррона увеличивается, ширина потенциального барьера между ферронами уменьшается и подвижность носителей тока растет. Смена знака магнитосопротивления при $T=320$ К вызвана снятием вырождения по направлению импульса электрона и его спина, т.е. величина расщепления в электронном спектре возбуждений по спину в модели Рашба порядка тепловой энергией. Рост сопротивления в магнитном поле связан с уменьшением подвижности носителей тока в подсистеме ионов гадолиния в результате орбитального упорядочения электронов [26].

Гальваномагнитные свойства

Из температурной зависимости коэффициента термоэдс можно получить информацию об электронной структуре и типе носителей заряда, а также о взаимодействии электронов с фононами в поликристаллах системы $Mn_{1-x}Gd_xSe$ и $Mn_{1-x}Tm_xSe$. ТермоЭДС измерена двухконтактным методом при разности температур $\sim 4-8$ К между контактами.

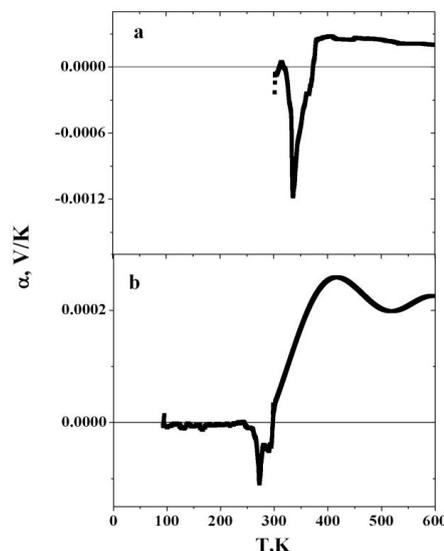


Рисунок 11 – Температурная зависимость коэффициента термоЭДС для образцов $Mn_{1-x}Gd_xS$ с $X=0.05$ (a) и 0.15 (b)

На рис.11 изображены температурные зависимости термоЭДС (α). Для двух составов наблюдается резкое увеличение термоЭДС и максимум по абсолютной величине при $T=335\text{K}$ для $X=0.05$ и $T=273\text{K}$ для $X=0.15$. Эти особенности обусловлены расщеплением $4f$ уровня кристаллическим полем. Величина расщепления составляет $\Delta E=50-70\text{ meV}$. Химпотенциал находится в окрестности энергии $4f$ уровня и вклад в кинетические коэффициенты обусловлен электронной плотностью состояний в интервале энергий $\frac{\partial f(E)}{\partial T} \approx 2T$. Нагревание индуцирует электронные переходы между $4f$ подуровнями и разность температур на концах образца приводит к смещению химпотенциала на одной стороне образца и соответственно к разности концентрации носителей тока. Смена знака термоЭДС при 373K для $X=0.05$ и при 298K для $X=0.15$ связано с увлечением электронов фононами. С увеличением концентрации ионов гадолиния ширина $4f$ подзоны растет, разность электронных плотностей в окрестности химпотенциала уменьшается, и термоэлектрическая эффективность падает на порядок.

Аналогичная ситуация наблюдается для поликристаллов $\text{Gd}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Se}$ с концентрацией ($X=0,2$). На рис. 12 представлена температурная зависимость термоЭДС для этого состава. Увеличение температуры приводит к смене знака коэффициента термоЭДС с отрицательного на положительный при $T=240\text{K}$ и коэффициент термоЭДС достигает максимальные значения при $T=350\text{K}$. Наличие орбитального упорядочения, как правило, приводит к сильному электрон-фононному взаимодействию.

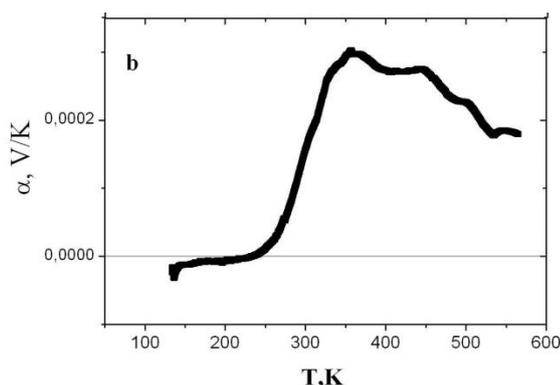


Рисунок 12 – Температурная зависимость коэффициента термоЭДС для образца $\text{Mn}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Se}$ с $X=0.2$

Температурная зависимость коэффициента термоЭДС для системы $\text{Mn}_{1-x}\text{Tm}_x\text{Se}$ ($X=0.025; 0.1$ и 0.2) представлена на рис.13. Для всех концентраций $\alpha(T)$ имеет положительное значение, что может свидетельствовать о дырочном типе носителей тока. Однозначное решение о типе носителей тока можно установить из Холловских измерений, так как в халькогенидах трехвалентных редкоземельных элементов знак термоЭДС в большинстве случаев не совпадает со знаком константы Холла и зависимость энергии активации имеет сложный характер [9]. В магнитоупорядоченной области ($T<150\text{K}$) в $\text{Tm}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Se}$ с $X=0.025$ рост коэффициента термоЭДС связан с переносом энергии электронами, увлеченных магнонами. При приближении к температуре магнитного фазового перехода плотность магнонных возбуждений увеличивается [27,28] и в результате разности температур на концах образца возникает диффузия (поток) магнонов, которые увлекают электроны. Для концентрации $X=0.1$ наблюдаются максимумы в электросопротивлении и термоЭДС в области магнитного фазового перехода, вызванные магнитоупругим взаимодействием. Качественное отличие температурного поведения термоЭДС для $X=0.1$ по сравнению с другими концентрациями, возможно вызвано дырочными носителями тока в анионной подсистеме. Небольшие максимумы в $\alpha(T)$ при 200K и 270K , связаны с температурами локальных структурных искажений, которые коррелируют с температурами структурных переходов в моноселениде марганца. Увеличение концентрации замещения до $X=0.2$ приводит к монотонному уменьшению коэффициента термоЭДС и

сопротивления с увеличением температуры, что является типичным для полупроводниковых систем [29].

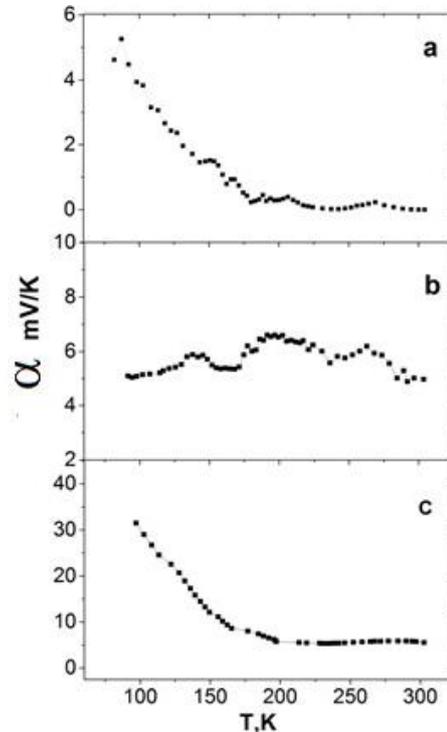


Рисунок 13 – Температурная зависимость термоЭДС составов $X=0.025$ (a); 0.1 (b); 0.2 (c) системы $Tm_xMn_{1-x}Se$

Модель

Для объяснения экспериментальных результатов транспортных характеристик в системе $Mn_{1-x}Gd_xSe$ предположим, что электрон с иона гадолиния переходит в 3d зону ближайших ионов марганца, тем самым индуцирует орбитальное вырождение, которое снимается в результате сильных электронных корреляций [30] и приводит к различным типам орбитального упорядочения или орбитального стекла [31, 32]. Электрическая поляризация может быть обусловлена нецентросимметричным перекрытием электронных 3d и 5d орбиталей или 4f орбиталей в направлении занятой орбитали. Таким образом, в нанобласти, в которой ион гадолиния окружен только ближайшими ионами марганца, локальная симметрия понижается и индуцируется электрическая поляризация.

Наличие гистерезиса в ВАХ обусловлено существованием полярных областей, поляризация которых хаотически распределена в твердых растворах $Mn_{1-x}Gd_xSe$. С ростом температуры начинают поворачиваться полярные области, поляризация которых направлена перпендикулярно току, что и приводит к увеличению концентрации n_1 , n_2 (таблицаб) с температурой.

Таблица б – Подгоночные параметры для ВАХ образца $Gd_{0.05}Mn_{0.95}Se$

T, K	I_{01}	n_1	I_{02}	n_2
360K	$I=0.36$	$n=0.9$	$I=0.27$	$n=2.58$
	$I=0.66$	$n=4$	$I=0.26$	$n=4.8$
160K	$I=0.36$	$n=0.54$	$I=0.27$	$n=4$
	$I=0.44$	$n=0.65$	$I=0.025$	$n=1.4$
			$I=0.26$	$n=0.24$
120K	$I=0.35$	$n=0.5$	$I=0.25$	$n=2.5$
	$I=0.45$	$n=0.5$		$n=0$

Результирующее поле внутри образца уменьшается $E = E_0 - \frac{P}{\epsilon_0}$, сопротивление растёт. Концентрацию полярных областей обозначим как n_1, n_2 . Зависимость тока от напряжения представим в виде:

$$I = I_{01} \left(\exp \left(n_1 \frac{eU}{kT} \right) - 1 \right) - I_{02} \left(\exp \left(-n_2 \frac{eU}{kT} \right) - 1 \right), \quad (1)$$

где токи $I_{01,02}$ меняются в пределах $(0.25-0.44)10^{-7}$ А, n_1, n_2 – подгоночные параметры. На рис.14 представленная функциональная зависимость $I(U)$ хорошо описывает экспериментальные данные.

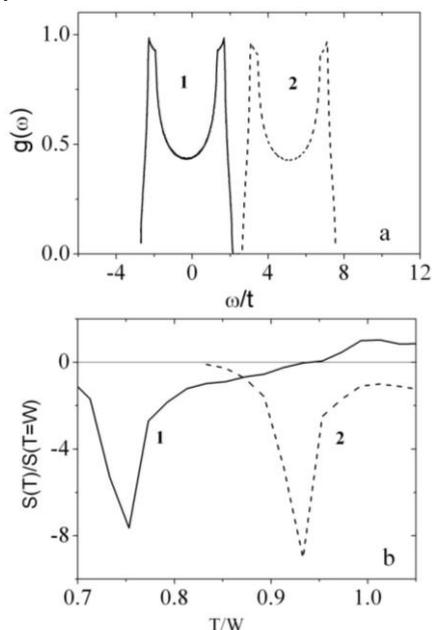


Рисунок 14 – а. - затравочная плотность электронных состояний, расположенных на уровне химпотенциала (1) и выше (2). б. - относительная величина термоэдс $S(T)/S(T=W)$ где (W -ширина $4f$ -подзоны) от нормированной температуры T/W для двух значений плотности состояний (1) и (2)

Нанообласти образуют стекло с вырожденными состояниями по электрическому дипольному моменту. Концентрация кластеров с противоположным направлением поляризации резко уменьшается. Подгоночные параметры для ВАХ представлены в таблице 6. Электронная плотность состояний меняется, что объясняется поворотом векторов поляризации и увеличением концентрации кластеров n_1, n_2 [33]. Для состава с $X=0.15$ системы $Mn_{1-X}Gd_XSe$ ВАХ описывается функцией (1) с одинаковыми концентрациями кластеров n_1, n_2 , значения которых меняются с температурой.

Качественную оценку максимумов термоЭДС обозначенной в уравнении как (S) по абсолютной величине получим с использованием формулы Кубо-Гринвуда [34]:

$$S = \frac{1}{eT} \frac{L_{12}}{L_{11}} = \frac{eL^{12}}{T\sigma} \quad (2)$$

$$L^{12} = \int \partial w \left(-\frac{\partial f(w)}{\partial w} \right) g^2(w)w, \quad (3)$$

где e - заряд электрона, T - температура, σ - проводимость, g - плотность состояний, f - функция Ферми. Электронную плотность состояний $4f$ -подзоны представим в виде двух максимумов, изображенных на Рис.14. Рассмотрим два случая, химпотенциал находится в квазищели и ниже плотности электронных состояний. Вычисленные температурные зависимости термоЭДС имеют резкий минимум. Температура минимума термоЭДС сдвигается к низким температурам при смещении химпотенциала в область примесной подзоны. С увеличением концентрации замещения X , химический потенциал сдвигается относительно f -уровня. И при $X=0.05$ $4f$ подзона расположена выше химпотенциала, а для $X=0.15$ подзона расширяется и химпотенциал попадает в квазищель.

Заключение

Замещение ионов марганца ионами тулия переменной валентности и гадолиния в селениде марганца приводит к структурным, магнитным и электронным фазовым переходам. При этом кристаллическая структура кубической сингонией пространственной группы $S.G.: Fm\bar{3}m$ характерная для исходной матрицы моноселенида марганца сохраняется в диапазоне концентраций $0 \leq x < 0.7$. Из данных эксперимента по исследованию температурных зависимостей удельной намагниченности и магнитной восприимчивости поликристаллических образцов систем $Mn_{1-x}Gd_xSe$ и $Mn_{1-x}Tm_xSe$ установлено изменение величин основных магнитных характеристик вещества с увеличением содержания тулия и гадолиния при катионном замещении. Определены температуры магнитного фазового перехода.

В результате электронного допирования халькогенидов марганца гадолинием установлена смена типа проводимости с туннельного на активационный с ростом температуры, которая сопровождается увеличением подвижности носителей тока. Обнаруженные точки перегиба и гистерезис в вольт-амперной характеристики, объясняются наличием полярных областей, поляризация которых хаотически распределена в исследуемых твердых растворах $Mn_{1-x}Gd_xSe$. Для этой системы представлены подгоночные параметры концентрации кластеров, величина которых меняется с температурой. Обнаружены резкие максимумы величин термоЭДС, индуцированные расщеплением $4f$ подзоны ионов гадолиния кристаллическим полем. Проведена качественная оценка максимумов термоЭДС с использованием формулы Кубо-Гринвуда. Наличие двух типов носителей заряда подтверждают данные термоЭДС.

С ростом концентрации замещения в поликристалле $Mn_{1-x}Gd_xSe$ с $X=0.2$ обнаружено уменьшение сопротивления в магнитном поле ниже 320 К, также как при анионном замещении теллуром. При высоких температурах сопротивление растет в магнитном поле. Экспериментальные данные объясняются образованием орбитального упорядочения и спин-орбитальным взаимодействием в модели Рашба на интерфейсе ионов гадолиния и марганца. В области температур с отрицательным магнитосопротивлением существуют два типа носителей тока электроны и дырки, с положительным магнитосопротивлением преобладают электроны.

Замещение ионов марганца ионами тулия переменной валентности в селениде марганца приводит к фазовым переходам, сопровождающимся изменением валентности тулия. Ниже комнатной температуры выявлены максимумы коэффициента теплового расширения и термоэдс, которые обусловлены структурными фазовыми переходами. Электронные фазовые переходы обнаружены выше комнатных температур и вызваны изменением валентности тулия, как по концентрации, так и по температуре. Электронный переход по концентрации сопровождается уменьшением энергии активации выше концентрации протекания $X_c=0,17$. Ниже концентрации протекания $X < X_c$ электронный фазовый переход обусловлен локализацией электронов на границе кластеров Mn-Tm. Определена область температур аномальной сжимаемости в результате пересечения хипотенциала f – уровня. Для $X=0.2$ в $Tm_xMn_{1-x}Se$ в среднем ИК диапазоне найден широкий максимум поглощения, обусловленный решеточными поляронами. Установлена корреляция транспортных, упругих, оптических и акустических свойств.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. К.И. Янушкевич, Твердые растворы монохалькогенидов 3d-металлов. /Минск: Вараксина.Н., 2009, 256с.
2. С.С. Аплеснин, О.Б. Романова, О.Ф. Демиденко, К.И. Янушкевич, Магнитные фазовые переходы и кинетические свойства халькогенидов 3d – металлов./Сиб. Государст. Аэрокос. Ун-т. Красноярск, 2017, 208с.
3. S. J. Youn, B.I. Min, A.J. Freeman. Phys. Stat. Sol. (b) 241, 7, 1411 (2004)
4. D.L. Decker, R.L. Wild . Phys. Rev. B 4, 3425 (1971)
5. Г.И. Маковецкий, А.И. Галяс Физика твердого тела. 1982. Т.24.№9, С.2753 – 2756

6. Ito T., at all *J/ Appl. Phys.* 1979 V. 17, 2, p.371-374
7. Watanabe Y. At all *Jap. J. Appl. Phys.* 1979, V. 18, №9, 1875-1876
8. K. K. Kelley *J. Am. Chem. Soc.* 1939, 61, 1, 203–207
9. А.В. Голубков, Е.В. Гончарова, В.П. Жузе, Г.М. Логинов, В.М. Сергеева, И.А. Смирнов. Физические свойства халькогенидов редкоземельных элементов. Наука, Л. (1973). 304 с.
10. E. Bucher, K. Andres, F. J. di Salvo, J. P. Maita, A. C. Gossard, A. S. Cooper, and G. W. Hull, Jr. Magnetic and some thermal properties of chalcogenides of Pr and Tm and a few other rare earths (англ.) // *Phys. Rev. B.* — Vol. 11. — P. 500-513. — doi:10.1103/PhysRevB.11.500:
11. *Journal of Applied Physics* 49, 2118 (1978); doi: 10.1063/1.324757
12. M. Ohashi, N. Takeshita, H. Mitamura, T. Matsumura, T. Suzuki, T. Goto, H. Ishimoto, N. Mori. *Physica B* 259–261, 326 (1999)
13. A. AMATO and J. SIERRO *JMMM* 47-48 (1985) 475-477
14. P.G. De Gennes, J. Friedel. *J. Phys. Chem. Sol.* 4, 71 (1958)
15. S. Aplesnin, M. Sitnikov, O. Romanova, A. Kharkov, O. Begisheva, F. Zelenov, Electro-sound and asymmetry of the I-V characteristic induced by ultrasound in the $Re_xMn_{1-x}S$ (Re=Tm, Yb), *Eur. Phys. J. Plus* 137 (2022) 226-12, <https://doi.org/10.1140/epjp/s13360-022-02432-0>
16. S.S. Aplesnin, O.N. Bandurina, O.B. Romanova, L.I. Ryabinkina, A.D. Balaev, E.V. Eremin. *J. Phys.: Condens. Matter* 22, 226006 (2010).
17. O.B. Romanova, L.I. Ryabinkina, V.V. Sokolov, A.Yu. Pichugin, D.A. Velikanov, D.A. Balaev, A.I. Galyas, O.F. Demidenko, G.I. Makovetskii, K.I. Yanushkevich. *Solid State Comm.* 150, 602 (2010).
18. Ramkumar T., Selvakumar M., Vasanthankar R., Sathishkumar A. S., Narayanasamy P., Girijab G. *Journal of Magnesium and Alloys*, 2018, vol. 6, no. 4, pp. 390 – 398. <https://doi.org/10.1016/j.jma.2018.08.002>
19. AIP Conference Proceedings 24, 40 (1975); <https://doi.org/10.1063/1.29920>
20. Mertelj T et al 2000 *Phys. Rev. B* 61 15102
21. Nekvasil V et al 2009 *J. Appl. Phys.* 105 113
22. С.С. Аплеснин, Л.И. Рябинкина, О.Б. Романова, Д.А. Балаев, О.Ф. Демиденко, К.И. Янушкевич, Н.С. Мирошниченко. *ФТТ* 49, 1984 (2007).
23. Andersen A.F., and Rotterud H. *Acta Cryst.*, 1969 v. A25, suppl 1, p. S250
24. О.Б. Романова, С.С. Аплеснин, А.М. Харьков, В.В. Кретинин, А.М. Живулько, *ФТТ*, 60, с. 1650 (2018)
25. Э.И. Рашба. *ФТТ* 2, 1224 (1960).
26. R. Peters, N. Kawakami, T. Pruschke. *Phys. Rev. B* 83, 125110 (2011).
27. Md. Mobarak Hossain Polash, Farzad Mohaddes, Morteza Rasoulianboroujeni et al., *J. Mat. Chem. C* 8, 4049 (2020)
28. О.Б. Романова, С.С. Аплеснин, М.Н. Ситников, Л.В. Удод. Магнитотранспортные эффекты и электронное фазовое расслоение в сульфидах марганца с электрон-дырочным допированием. *ЖЭТФ*, Т. 159, вып. 3, стр. 1-14 (2021) DOI: 10.31857/S0044451021030000
29. Э.Л. Нагаев, *Физика магнитных полупроводников*, Наука, Москва (1979), с.432.
30. S. S. Aplesnin, L. I. Ryabinkina, G. M. Abramova, O. B. Romanova, A. M. Vorotynov, D. A. Velikanov, N. I. Kiselev, A. D. Balaev. *Phys. Rev. B* 71, 125204 (2005).
31. Y. Ren, T. T. M. Palstra, D. I. Khomskii, E. Pellegrin, A. A. Nugroho, A. A. Menovsky, G. A. Sawatzky. *Lett. to Nature* 396, 441 (1998).
32. P. Khalifah, R. Osborn, Q. Huanq, H. W. Zandbergen, R. Jin, Y. Liu, D. Mandrus, R. J. Cava. *Science* 297, 2237 (2002).
33. J. –S. Zhou, J. B. Goodenough. *Phys. Rev. Lett.* 96, 247202 (2006).
34. K. Nagai, T. Momoi, K. Kubo. *J. Phys. Soc. Jpn.* 69, 1837 (2000).

Глава 12 НАПРЯЖЕННОЕ СОСТОЯНИЕ В АЛЮМИНИЕВЫХ ПОКРЫТИЯХ, ПОЛУЧАЕМЫХ МЕТОДОМ ЦЕНТРОБЕЖНОЙ ИНДУКЦИОННОЙ НАПЛАВКИ

Белоцерковский М.А., Сосновский И.А., Курилёнок А.А.
Объединенный институт машиностроения НАН Беларуси,
г. Минск, Беларусь
e-mail: sos3@tut.by

Введение.

В настоящее время нанесение функциональных покрытий на внутренние поверхности цилиндрических деталей находит широкое применение при их упрочнении и восстановлении. К числу наиболее простых и экономичных методов, обеспечивающих высокое качество получаемых покрытий, относится центробежная индукционная наплавка [1–5].

При реализации данного метода важную роль играет правильный выбор условий охлаждения детали, так как они во многом определяют прочность сцепления покрытия с основой, термостойкость биметаллической детали, температурные напряжения и деформации сегментов, возникающие при разрезке детали с покрытием, последующей мехобработке и т.д. [6].

Температура и скорость ее изменения оказывают влияние на напряженное состояние детали с покрытием [6–7]: при охлаждении детали возникают термические напряжения, обусловленные различием термомеханических постоянных и градиентами температур в детали и покрытии. Кроме того, возникновение остаточных напряжений в элементах конструкций оказывает существенное влияние на работоспособность и прочностные характеристики полученных изделий.

В соответствии с вышеизложенным, целью настоящей работы являлось установление закономерностей формирования остаточных напряжений с учетом релаксации на основе теоретического анализа процесса охлаждения деталей с наплавленными покрытиями, нанесенными методом центробежной индукционной наплавки, а также использование полученных результатов теоретических исследований для практического применения.

Основные положения и допущения

Релаксация является следствием перераспределения упругой и пластической деформации. Действительно, суммарная деформация вязкоупругого тела складывается из упругой (ϵ) и вязкой, остаточной (ϵ^c) частей:

$$\gamma_i = \gamma_i^e + \gamma_i^c \quad (1)$$

Поскольку деформация γ_i^c возрастает во времени, то при соблюдении условия

$\gamma_{i(0)} = const$ должно уменьшиться γ_i^e . Учитывая, что $\gamma_i^e = \frac{\tau_i}{G}$, указанное условие принимает вид:

$$\gamma_{i(0)} = \frac{\tau_i}{G} + \gamma_i^c = const. \quad (2)$$

Отсюда следует, что постоянство деформаций $\gamma_{i(0)} = const$ обеспечивается за счет уменьшения во времени напряжений $\tau_i = \tau_i(t)$.

С позиции статистической физики релаксацию можно рассматривать как процесс установления статистического равновесия в физической системе, когда микроскопические величины, характеризующие состояние системы (напряжения) асимптотически приближаются к своим равновесным значениям.

Уравнение упруговязкого (максвеллова) тела имеет вид:

$$\dot{\gamma}_i = \frac{1}{\eta} \tau_i + \frac{1}{G} \dot{\tau}_i. \quad (3)$$

Как было отмечено выше, при центробежной индукционной наплавке (рисунок 1) [1–5] возникновение остаточных напряжений происходит при охлаждении заготовки и, в основном, обусловлено различием коэффициентов термического расширения основы и покрытия.

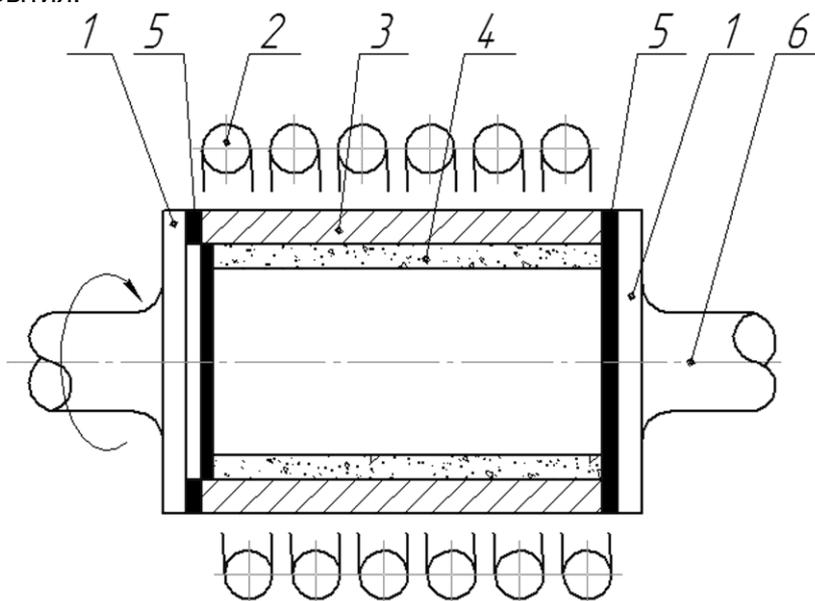


Рисунок 1 – Принципиальная схема центробежной индукционной наплавки:
1– зажимные крышки; 2 – индуктор; 3 – деталь; 4 – наплавляемая шихта;
5 – антипригарные прокладки; 6 – ось детали

Вместе с тем, учитывая, что в продольном направлении деформация отсутствует, а начальные упругие напряжения, вследствие высокой температуры наплавки можно принять равными нулю, тогда суммарная деформация вязкоупругого тела складывается из термоупругих деформаций (T) и остаточных деформаций (C):

$$\gamma_i = \gamma_i^T + \gamma_i^C; \quad (4)$$

$$\dot{\gamma}^T = -\dot{\gamma}^C, \quad (5)$$

где γ_i^T – термоупругие деформации; γ_i^C – остаточные деформации.

Величина остаточных напряжений, при прочих равных условиях, зависит от длины и толщины покрытия. Это особенно важно учитывать при разработке технологии нанесения покрытий на длинномерные детали, где высокий уровень остаточных напряжений может явиться одной из причин преждевременного выхода детали из строя.

Методика расчета остаточных напряжений.

Для расчета остаточных напряжений в покрытиях можно использовать методику и математический аппарат теории волокнистого упрочнения.

Если, в соответствии с моделью Холистера [8–10], предположить, что покрытия, нанесены на две противоположные стороны длинномерной плоской детали (двухмерная модель), покрытия и деталь деформируются упруго, между покрытиями и деталью существует идеальная связь, и линии, прямые до деформации, остаются прямыми после деформации, то использование данной расчетной методики, позволяет получить следующие выражения для распределения остаточных напряжений:

$$\tau_z(x) = \frac{A}{2} \sigma_{\max} \frac{\operatorname{sh} \left[\frac{A}{2h_n} \left(\frac{l}{2} - x \right) \right]}{\operatorname{ch} \frac{A \cdot l}{4h_n}}; \quad (6)$$

$$\sigma_n(x) = \left\{ 1 - \frac{ch \left[\frac{A}{2h_n} \left(\frac{l}{2} - x \right) \right]}{ch \frac{A \cdot l}{4h_n}} \right\}; \quad (7)$$

$$A = 2 \sqrt{\frac{h_n \left(\frac{h_\delta}{E_n} + \frac{2h_n}{E_\delta} \right)}{h_\delta \left(\frac{h_\delta}{\mu_\delta} + \frac{2h_n}{\mu_n} \right)}}; \quad (8)$$

где τ_2 – касательное напряжение на границе раздела между покрытием и деталью; σ_n – нормальное продольное напряжение в покрытии; A – комплексный параметр соотношения геометрических характеристик покрытия и детали, а также модуля упругости и сдвига материала покрытия и детали; x – расстояние от торца покрытия до рассматриваемой точки; l – длина покрытия; h_n – толщина покрытия; h_δ – толщина детали; E_n , E_δ – соответственно, модули упругости материалов покрытия и детали; μ_n , μ_δ – соответственно, модули сдвига материалов покрытия и детали.

Символом σ_{\max} в формулах (6) и (7) обозначена величина нормальных термоупругих напряжений в покрытии бесконечной длины, определяемая следующим соотношением:

$$\sigma_{\max} = \frac{[(\alpha_n - \alpha_\delta)\Delta T + \Delta\delta] \cdot E_n}{\left(\frac{h_n}{h_\delta}\right)\left(\frac{E_n}{E_\delta}\right)(1 - \nu_\delta) + (1 - \nu_n)}; \quad (9)$$

где α_n , α_δ – соответственно, относительные коэффициенты линейного расширения материалов покрытия и детали; ν_n , ν_δ – соответственно, коэффициенты Пуассона материалов покрытия и детали; $\Delta\delta = \delta_n - \delta_\delta$; δ_n , δ_δ – соответственно, линейные деформации, вызванные структурными превращениями в материалах покрытия и детали; $\Delta T = T_{пл} - T_k$; $T_{пл}$ – температура плавления материала покрытия; T_k – температура, при которой определяется напряжение.

Как следует из анализа формул (6) и (7) касательные напряжения имеют максимальную абсолютную величину на торцах покрытия и равны нулю в его центральной части, а нормальные, наоборот, имеют максимум в центре покрытия и равны нулю на его торцах. При $l \rightarrow \infty$ касательные напряжения равны нулю, а нормальные напряжения распределены равномерно по длине покрытия и имеют максимальную величину, которая определяется выражением (9).

Поскольку обычно $h_n \ll h_\delta$, а упругие модули материалов покрытия и детали имеют примерно один порядок, то выражения для A и σ_{\max} можно упростить:

$$A \approx 2 \sqrt{\frac{h_n \mu_\delta}{h_\delta E_n}}; \quad (10)$$

$$\sigma_{\max} = \frac{[(\alpha_n - \alpha_\delta)\Delta T + \Delta\delta] \cdot E_n}{1 - \nu_n}. \quad (11)$$

При нанесении покрытия конечной длины l максимальные значения нормальных напряжений в покрытии $\tilde{\sigma}_n$ и касательных напряжений на границе между покрытием и деталью $\tilde{\tau}_2$ определяются выражениями:

$$\tilde{\tau}_2 = \frac{A}{2} \sigma_{\max} th \frac{A \cdot l}{4h_n}; \quad (12)$$

$$\tilde{\sigma}_n = \sigma_{\max} \left(1 - \operatorname{sech} h \frac{A \cdot l}{4h_n} \right). \quad (13)$$

Среднее значение величины касательных напряжений равно нулю, поскольку в соответствии с формулой (6) они имеют различные знаки на противоположных концах покрытия. Среднее значение нормальных остаточных напряжений в покрытии $\overline{\sigma}_n$ определяется выражением:

$$\overline{\sigma}_n = \frac{1}{l} \int_0^l \sigma_n(x) dx = \sigma_{\max} \left(1 - \frac{4h_n}{A \cdot l} th \frac{A \cdot l}{4h_n} \right). \quad (14)$$

На основании соотношений (10) и (12), пренебрегая линейными деформациями, вызванными структурными превращениями в материалах покрытия и детали, получим:

$$\gamma^T = (\alpha_n - \alpha_\delta) \Delta T \frac{A}{2} th \frac{A \cdot l}{4h_n}. \quad (15)$$

Как показали исследования, проведенные в Объединенном институте машиностроения НАН Беларуси, охлаждение детали после наплавки можно аппроксимировать линейным законом:

$$\Delta T = c \cdot t, \quad (16)$$

где c – темп охлаждения, который зависит от скорости вращения, габаритов и материала заготовки и определяется экспериментально.

Тогда из (15) получим:

$$\dot{\gamma}^T = (\alpha_n - \alpha_\delta) \Delta T \cdot c \frac{A}{2} th \frac{A \cdot l}{4h_n}. \quad (17)$$

В то же время:

$$\gamma_i^L = \left(\frac{\tau_i}{B(t)} \right)^{\frac{1}{m}}; \quad (18)$$

$$B(t) = 2^{-m} 3^{\frac{3-m}{2}} A_0 t^6. \quad (19)$$

Тогда, воспользовавшись соотношением (19), получим:

$$(\alpha_n - \alpha_\delta) \Delta T \cdot c \frac{A}{2} th \frac{A l}{4h_n} = - \left[\frac{\tau_i}{B(t)} \right]^{\frac{1}{m}}. \quad (20)$$

Следовательно, максимальная величина остаточных касательных напряжений на границе между покрытием и основной определяется формулой:

$$\tau_i = B(t) \left[(\alpha_\delta - \alpha_n) c \frac{A}{2} th \frac{A l}{4h_n} \right]^m. \quad (21)$$

Для учета влияния температуры на кинетику уплотнения при центробежной индукционной наплавке можно воспользоваться принципом температурно-временной аналогии [11]. Согласно этому принципу, при переменных температурах реологическое поведение материала может быть описано уравнениями точно такой же структуры, как и при постоянной температуре, но с измененным масштабом времени. Приведенное (модифицированное) время t' вводится соотношением:

$$t' = \int_0^t \alpha_T^{-1}(T) dt, \quad (22)$$

где T – температура.

Функция $\alpha_T(T)$ определена с точностью до множителя, поэтому она выбирается таким образом, что $\alpha(T_0) = 1$, где T_0 – некоторая температура отнесения.

Если предположить, что скорость деформации порошка пропорциональна величине $e^{-Q/kT}$ [12], то по аналогии с результатами работы [11] получим для коэффициента редукции α_T следующее выражение:

$$\alpha_T = \left(G e^{\frac{Q}{kT}} \right)^{\frac{1}{b+1}}, \quad (23)$$

где $G = e^{-\frac{Q}{kT_0}}$; Q – энергия активации; k – постоянная Больцмана.

Для линейного закона охлаждения интегрирование этих двух формул позволяет получить выражение для определения t' в виде:

$$t' = \left(t - \frac{T_{II}}{c} \right) \exp \left[\frac{Q}{k} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{II} - cT} \right) \right] - \frac{T_0}{c} \exp \frac{Q}{kT_{II}} \times \\ \times \left(Ei \left[-\frac{Q}{k(T_{II} - cT)} \right] - Ei \left[-\frac{Q}{kT_{II}} \right] \right), \quad (24)$$

где $Ei(x) = \int_{-\infty}^x \frac{e^t}{t} dt$ – интегральная показательная функция, протабулированная в математических справочниках.

Как показывает анализ соотношения (21) снижения остаточных напряжений в получаемых покрытиях за счет их релаксации можно добиться путем снижения скорости охлаждения или, соответственно, увеличения его времени. При этом следует руководствоваться соблюдением условия:

$$\tau_i < \tau_c, \quad (25)$$

где τ_c – теоретическая адгезионная прочность покрытий в отсутствие остаточных напряжений.

Из соотношений (19) и (21) можно получить:

$$\tau_i = 2^{-m} 3^{\frac{3-m}{2}} A_0 t'^b \left[(\alpha_\delta - \alpha_n) c \frac{A}{2} th \frac{Al}{4h_n} \right]^m, \quad (26)$$

или

$$t' = \left\{ A_0^{-1} \tau_i 2^m 3^{\frac{3-m}{2}} \left[(\alpha_\delta - \alpha_n) c \frac{A}{2} th \frac{Al}{4h_n} \right]^{-m} \right\}^{\frac{1}{b}}, \quad (27)$$

При этом значение времени охлаждения t определяется из уравнения (24) с учетом (27), а темп охлаждения c вычисляется путем численного решения (26) с учетом (25) и является минимально возможным для интервала температур ΔT .

Отсюда ясно, что охлаждение по режиму (16) с постоянным темпом охлаждения не может обеспечить оптимальное быстроедействие при соблюдении условия (25).

Для осуществления оптимального по быстроедействию управления охлаждением заготовки в технологическом процессе индукционной центробежной наплавки можно предложить использование двухступенчатого режима (рисунок 2).

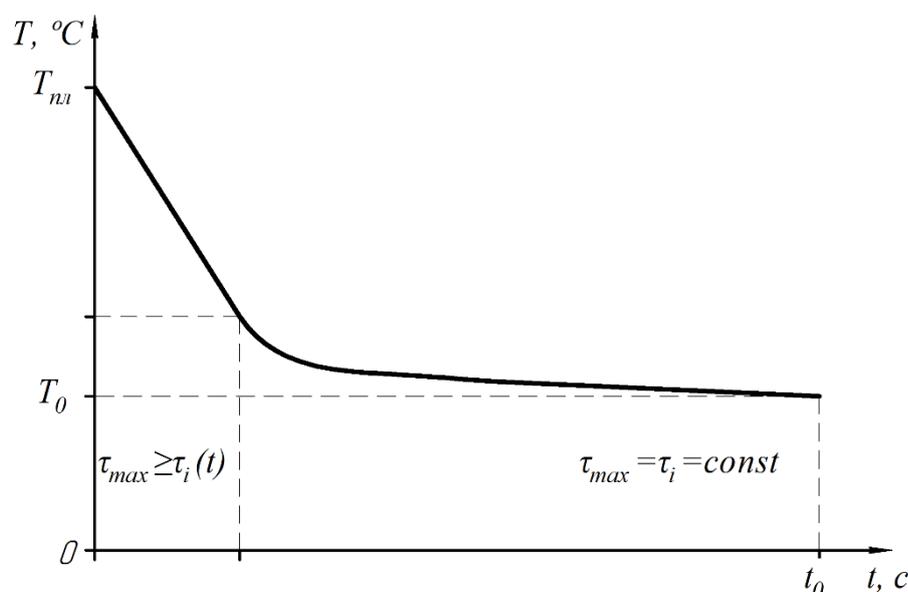


Рисунок 2 – Управление охлаждением детали в технологическом процессе индукционной центробежной наплавки с использованием двухступенчатого режима охлаждения

На первом этапе охлаждения управление осуществляется тривиально с максимально возможным темпом c_1 , который может обеспечить технологическое оборудование:

$$\Delta T = c_1 t. \quad (28)$$

В случае достижения температурных напряжений предельно допустимой величины T_{max} в качестве условия сопряжения для перехода из предыдущего этапа охлаждения на следующий служит равенство:

$$\tau_{max} = \tau_i, \quad (29)$$

где τ_i определяется из выражений (21) или (26).

На втором этапе охлаждение осуществляют с уменьшающейся скоростью, а темп охлаждения регулируется на основании формулы (26), где принимают $\tau_i = \tau_{max} = const$.

Очевидно, что суммарное время двухступенчатого охлаждения будет меньше, чем у одноступенчатого, за счет более высокого темпа охлаждения на первом этапе.

Регулирование темпа охлаждения может осуществляться дополнительным подогревом заготовки, либо уменьшением скорости ее вращения, что замедляет конвективный теплообмен на ее поверхности. Второй метод является предпочтительным, поскольку он более экономичен и технологически прост.

Использование методики двухступенчатого охлаждения заготовки при нанесении покрытий центробежной индукционной наплавкой.

На механические свойства биметаллических изделий в значительной мере влияют остаточные напряжения. При неблагоприятном их распределении они могут суммироваться с рабочими напряжениями, снижать эксплуатационную стойкость и даже приводить к разрушению покрытия. Остаточные напряжения являются следствием деформации кристаллической решетки, обусловленной тепловой или термической неравномерностью распределения температуры по сечению изделия, различием коэффициента теплового расширения материалов слоя и основы, скоростью охлаждения, схемами активирующего температурно-силового нагружения при формировании покрытий, структурными и фазовыми превращениями.

В Объединенном институте машиностроения НАН Беларуси проведены экспериментальные исследования по практическому использованию двухступенчатого охлаждения изготовленных биметаллических втулок подбивочных блоков выправочно-подбивочно-рихтовочных машин ВПР номенклатуры ЭРУП «Центр механизации путевых работ Бел.ж.д.» (г. Пинск, РБ) методом центробежной

индукционной наплавки (рисунок 3) для релаксации остаточных напряжений в покрытиях.

Заготовки выполнялись в виде стальной основы из стали 20 ГОСТ 1050, размеры которых составляли: наружный диаметр 104 мм, внутренний диаметр 85 мм, длина 133 мм (из расчета получения 2-х деталей из одной заготовки). В качестве наносимого покрытия использовалась шихта, состоящая из силумина алюминий-кремниевый сплав АК12 (ГОСТ 1583-93). Для обеспечения адгезии наплавки из силумина со стальной основой в состав шихты вводился порошок свинца марки ПС1, а также покровной флюс состава NaCl 50 масс.%, NaF 30 масс.%, KCl 10 масс.%, Na_3AlF_6 10 масс.%, в количестве 5% от массы наплавляемого сплава для удаления окислов и улучшения условий формирования покрытия [13–16]. Толщина наносимого слоя из сплава АК12 составляла 4–5 мм на сторону (с учетом припуска на механическую обработку). Толщина промежуточного свинцового слоя составляла 1,3–1,5 мм (рисунок 4). Температуру нагрева заготовки контролировали с помощью системы управления технологическими режимами индукционной наплавки СУТРИН 2.4.09.000. Режимы двухступенчатого охлаждения биметаллической заготовки представлены при индукционной центробежной наплавке рисунке 5.



Рисунок 3 – Процесс изготовления биметаллическая заготовки втулки подбивочного блока выправочно-подбивочно-рихтовочной



Рисунок 4 – Биметаллическая заготовка втулки № 90.31.00.062 подбивочного блока выправочно-подбивочно-рихтовочной машины ВПР номенклатуры ЭРУП «Центр механизации путевых работ Бел.ж.д.» с покрытием из силумина АК12, подслой – порошок свинца ПС1

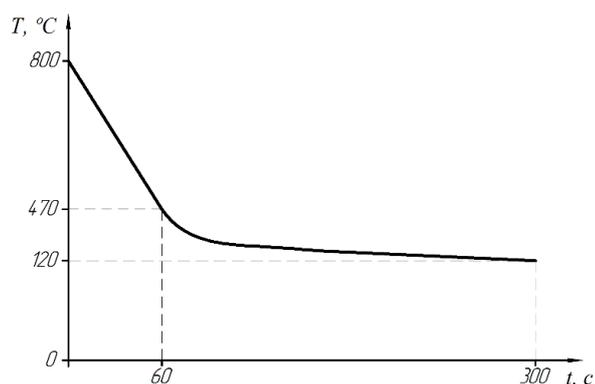


Рисунок 5 – Управление охлаждением биметаллической заготовки в технологическом процессе индукционной центробежной наплавки с использованием двухступенчатого режима при изготовлении биметаллических втулок подбивочных блоков выправочно-подбивочно-рихтовочной путевой машины ВПР

Суммарные остаточные напряжения I рода определяли методом электротензометрирования при послойной расточке [17]. Из изделия с покрытием из композиции на основе алюминиевого сплава АК12 вырезали с применением алмазного круга при интенсивном охлаждении (расход СОЖ – 12 л/мин) кольца высотой 30 мм (рисунок 6). На наружные поверхности колец в тангенциальном направлении наклеивали три тензодатчика сопротивления через 120° по окружности. Деформацию измеряли с помощью тензоусилителя «Топаз-2» и шлейфового осциллографа НО43 с точностью $5 \cdot 10^{-6}$ мм.



Рисунок 6 – Кольцо из материала сталь 20 ГОСТ 1050 с покрытием из композиции на основе алюминиевого сплава (75 % силумина АК12 + 25 % порошка свинца ПС1) для определения остаточных напряжений

На рисунке 7 представлено распределение остаточных напряжений в покрытии из композиции: 75 % силумина АК12 + 25 % порошка свинца ПС1 и основе из стали 20. Из рисунка 7 видно, что использование двухступенчатого охлаждения для релаксации остаточных напряжений позволяет снизить внутреннее напряжение на 60 %.

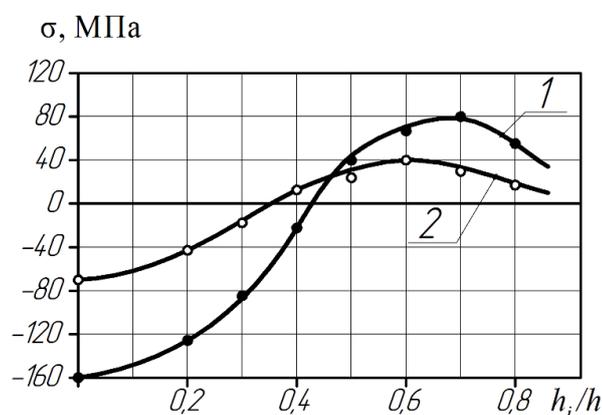


Рисунок 7 – Распределение остаточных напряжений в покрытии из композиции 75% силумина АК12 + 25% порошка свинца ПС1: 1 – охлаждение с постоянным темпом; 2 – двухступенчатое охлаждение покрытия.

При увеличении темпа охлаждения детали на первом этапе охлаждения за счет разных КТЛР алюминиевого сплава и стальной заготовки, алюминиевый слой сжимается стальной основой, в результате чего в покрытии формируются сжимающие напряжения. Уменьшение темпа охлаждения на втором этапе приводит к более равномерному распределению температуры по толщине заготовки и покрытия. КТЛР у материала наносимого алюминиевого сплава больше, чем у стали, что приводит к формированию растягивающих напряжений в направлении наружной поверхности покрытия

По результатам экспериментальных исследований также следует, что введение подслоя из свинца обеспечивает релаксацию напряжений в момент кристаллизации и охлаждения алюминиевого сплава. Поскольку покрытие начинает кристаллизоваться при температуре 570 °С, а свинец при 327 °С, в этот промежуток времени, алюминиевое кольцо под действием сил КТЛР сжимается, в результате чего в объеме подслоя формируется область пониженного давления, что приводит к “затягиванию” жидкого свинца в данную область, компенсируя возникающие напряжения, при дальнейшем охлаждении компенсация КТЛР происходит за счет высокой пластичности свинцового подслоя.

Ускоренное охлаждение заготовки позволяет формировать дисперсную структуру наплавленного покрытия с высокими трибомеханическими свойствами. При самопроизвольном охлаждении заготовки на воздухе происходит формирование равновесной структуры, которая характеризуется крупными зернами и включениями, что не обеспечивает необходимый уровень механических и триботехнических характеристик.

Ускоренное охлаждение заготовки необходимо проводить от температуры плавления алюминия или алюминиевого сплава до температуры, ниже на 150–200 °С температуры плавления металла или сплава подслоя. Такой температурный диапазон позволяет избежать наличия жидкой фазы в подслое после отключения вращательного движения заготовки и ее снятия с установки. Ускоренное охлаждение до температур, ниже указанного диапазона, может привести к образованию повышенного уровня внутренних напряжений в слое наплавленного покрытия, а также подкаливанию стальной втулки, что осложнит дальнейшую механическую обработку.

Заключение.

1. Распределение остаточных напряжений в покрытии из композиции: 75 % силумина АК12 + 25 % порошка свинца ПС1 и основе из стали 20 показывает, что использование двухступенчатого охлаждения для релаксации остаточных напряжений позволяет снизить внутреннее напряжение на 60 %.

2. При увеличении темпа охлаждения детали на первом этапе охлаждения за счет разных КТЛР алюминиевого сплава и стальной заготовки, алюминиевый слой сжимается стальной основой, в результате чего в покрытии формируются сжимающие напряжения. Уменьшение темпа охлаждения на втором этапе приводит к более равномерному распределению температуры по толщине заготовки и покрытия. КТЛР у материала наносимого алюминиевого сплава больше, чем у стали приводит к формированию растягивающих напряжений в направлении наружной поверхности покрытия.

3. Установлено, что введение подслоя из свинца, обеспечивает релаксацию напряжений в момент кристаллизации и охлаждения алюминиевого сплава. Поскольку покрытие начинает кристаллизоваться при температуре 570 °С, а свинец при 327 °С, в этот промежуток времени, алюминиевое кольцо под действием сил КТЛР сжимается, в результате чего в объеме подслоя формируется область пониженного давления, что приводит к “затягиванию” жидкого свинца в данную область, компенсируя возникающие напряжения, при дальнейшем охлаждении компенсация КТЛР происходит за счет высокой пластичности свинцового подслоя. Установлено, что ускоренное охлаждение заготовки позволяет формировать дисперсную структуру наплавленного покрытия с высокими трибомеханическими свойствами. При самопроизвольном охлаждении заготовки на воздухе происходит формирование равновесной структуры, которая

характеризуется крупными зёрнами и включениями, что не обеспечивает необходимый уровень механических и триботехнических характеристик.

4. Результаты проведенных экспериментальных исследований по практическому использованию двухступенчатого охлаждения для релаксации остаточных напряжений позволяют рекомендовать следующие режимы для оптимального по быстродействию управления технологическими параметрами охлаждения при нанесении покрытий) на биметаллические втулки подбивочных блоков выправочно-подбивочно-рихтовочных путевых машин ВПР. А именно, на первом этапе охлаждение покрытия следует осуществлять с температуры плавления наносимой шихты до температуры 470 °С с темпом охлаждения 5,5 град/с. В дальнейшем темп охлаждения снижают до 1,2 град/с и заканчивают регулирование охлаждения при 120 °С. Это позволяет понизить уровень остаточных напряжений, за счет чего повышаются прочностные и другие физико - механические свойства получаемых биметаллических изделий, а также их ресурс работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Белоцерковский, М.А. Индукционный нагрев в процессах центробежного нанесения функциональных покрытий / М.А. Белоцерковский, И.А. Сосновский, А.А. Куриленок // Актуальные проблемы прочности / под ред. В.В. Рубаника. – Минск: ИВЦ Минфина, 2022. – Гл. 3. – С. 33–46.

2. Оптимизация процесса многослойной центробежной индукционной наплавки покрытий на основе алюминиевых сплавов / М.А. Белоцерковский [и др.] // Механика машин, механизмов и материалов. – 2021. – № 2(55). – С. 35–41.

3. Технология нанесения покрытий на детали узлов трения путевых машин центробежным индукционным методом / К.Е. Белявин [и др.] // Перспективные направления развития технологии машиностроения и металлообработки. Технология – Оборудование – Инструмент – Качество: тез. докл. междунар. науч.-технич. конф., Минск, 8 апр. 2021 г. / Бизнесофсет; редкол.: В.К. Шелег (отв. ред.) [и др.]. – Минск, 2021. – С. 30–32.

4. Технологические схемы и универсальное оборудование для центробежного индукционного формования порошковых покрытий / М.А. Белоцерковский [и др.] // Прогрессивные технологии и системы машиностроения / Донецкий нац. техн. ун-т; редкол.: А.Н. Михайлов (гл. ред.) [и др.]. – Донецк, 2020. – Вып. 3(70). – С. 12–21.

5. Белявин, К.Е. Индукционный нагрев в процессах центробежного нанесения покрытий / К.Е. Белявин, И.А. Сосновский, А.Л. Худoley // Вестн. ФФИ. – 2013. – № 3(65). – С. 70–87.

6. Кашицин, Л.П. Закономерности охлаждения детали с внутренним покрытием, полученным методом центробежного индукционного припекания / Л.П. Кашицин, А.И. Жорник, И.А. Кирпиченко // Вес. АН БССР. Сер. фіз.-тэхн. навук. – 1995. – № 1. – С. 19–26.

7. Напряженное состояние цилиндрических деталей с внутренним покрытием, полученным методом центробежного припекания / Н.Н. Дорожжик [и др.] // Весці АН БССР. Сер. фіз.-тэхн. навук. – 1990. – № 3. – С. 63–69.

8. Холистер, Г.С. Материалы, упрочненные волокнами / Г.С. Холистер, К. Томас; пер. с англ. Б.А. Клыпина; под ред. В.С. Ивановой. – М.: Металлургия, 1969. – 149 с.

9. Гафо, Ю.Н. Релаксация остаточных напряжений после нанесения порошковых покрытий / Ю.Н. Гафо, И.А. Сосновский, М.А. Белоцерковский // Весн. Гродзенскага дзярж. ун-та імя Янкі Купалы. Сер. 6. Тэхніка. – 2013. – № 1(145). – С. 64–68.

10. Теоретические аспекты процесса формирования контакт-ной прочности между наносимым покрытием и основой / М.А. Белоцерковский [и др.] // Прогрессивные технологии и системы машиностроения: междунар. сб. науч. тр. / Донецкий нац. техн. ун-т; редкол.: А.Н. Михайлов (гл. ред.) [и др.]. – Донецк, 2019. – Вып. 3(66). – С. 3–8.

11. Ильюшин, А.А. Основы математической теории термовязкоупругости / А.А. Ильюшин, Б.Е. Победря. – М.: Наука, 1970. – 280 с.

12. Май, В.К. Горячее прессование металлических порошков / В.К. Май, Э.Т. Денисенко // Порошковая металлургия. – 1968. – № 10. – С. 27–32.
13. Белявин, К.Е. Структура и триботехнические свойства алюминиевых покрытий, получаемых методом центробежной индукционной наплавки / К.Е. Белявин, А.И. Комаров, И.А. Сосновский, Д.В. Орда // Перспективные материалы и технологии: монография; под ред. В. В. Рубаника. – Минск: Изд. центр БГУ, 2021. – Гл. 11. – С. 140–155.
14. Способ нанесения двухслойного покрытия на внутреннюю поверхность детали: пат. ВУ 23365 / М.А. Белоцерковский, А.И. Комаров, И.А. Сосновский, Д.В. Орда, А.А. Куриленок, Д.О. Искадарова. – Опубл. 30.04.2021. – 6 с.
15. Изучение влияния технологических режимов многослойной индукционной наплавки на структурообразование антифрикционных покрытий из сплава АК12 / М.А. Белоцерковский [и др.] // Современные методы и технологии создания и обработки материалов: сб. научных трудов: в 3 кн. / ФТИ НАН Беларуси; редкол.: В.Г. Залесский (гл. ред.) [и др.]. – Минск, 2020. – Кн. 2. Технологии и оборудование механической и физико-технической обработки. – С. 234–242.
16. Влияние флюсов на структуру покрытия из сплава АК12 с подслоем свинца, полученного на внутренней поверхности стальной заготовки / М.А. Белоцерковский [и др.] // Актуальные вопросы машиноведения: сб. науч. тр. / Объедин. ин-т машиностроения НАН Беларуси; редкол.: С.Н. Поддубко [и др.]. – 2020. – Вып. 9. – С. 336–341.
17. Кью Я.П. К определению остаточного напряжения в покрытиях // Изв. вузов. Машиностроение. – 1976. – № 1. – С.30–33.

Глава 13 СЛОИСТЫЕ И СЛОИСТО-ВОЛОКНИСТЫЕ КОМПОЗИТЫ С МАТРИЦЕЙ НА ОСНОВЕ ТИТАНА

Кийко В.М., Коржов В.П.

*Институт физики твердого тела РАН,
г. Черноголовка, Московской обл., Россия, kiiko@issp.ac.ru*

Введение

Возможности увеличения эффективности транспортных прежде всего авиационных и космических систем в значительной мере определяются характеристиками конструкционных материалов, из которых они изготовлены. Повышение рабочих температур и удельных характеристик этих материалов позволяет увеличить не только коэффициенты полезного действия тепловых установок, но и расширить области применения изделий в целом, а также уменьшить экологические нагрузки. Металлические сплавы традиционно зарекомендовали себя как основа многих конструкционных материалов. Они способны сочетать высокую прочность, трещиностойкость, сопротивление ползучести. Однако продвижение в область все более высоких рабочих температур приближает сплавы к температурам их плавления [1], это приводит к тому, что, например, прочность и сопротивление ползучести их недопустимо понижается, – так, у широко применяемых никелевых сплавов [2] температурный потолок составляет около 1150 °С. Легирование тугоплавкими элементами (Re, W и др.) несколько поднимает этот потолок, но у высоколегированных сплавов, например, на основе ниобия, как правило, низка трещиностойкость [3.]. Разработка композитных материалов являются перспективным направлением, позволяющим продвинуться в решении этой задачи [1, 2, 4]. Возможность использовать в композитных структурах оксидные волокна в сочетании с матрицами на металлической основе потенциально позволит обеспечить сбалансированные механические характеристики материалов (прочность – трещиностойкость – сопротивление ползучести) в широком диапазоне температур. Оксидные волокна, в частности волокна сапфира, обладают высокими температурами плавления, прочностью [1, 5], модулями упругости, сопротивлением ползучести, жаростойкостью. А разработка композитных материалов с включением таких волокон в металлическую матрицу роднит их с металлическими сплавами с характеристиками, проверенными многолетней практикой. Композиты с оптимально сконструированной структурой, включающей столь разнородные материалы, позволяет также в должной мере реализовать синергетический эффект [6].

Титан и его сплавы в течение многих десятилетий были и остаются привлекательными материалами в различных областях применения благодаря их свойствам: низкой плотности, высоким механическим характеристикам, биологической инертностью, а также коррозионной стойкостью, что делает их важными кандидатами по использованию в качестве матрицы композитных материалов. Армирование титановых материалов слоями интерметаллидов и (или) высокопрочными волокнами призвано обеспечить им еще более высокие характеристики. Однако разработка композитов с матрицей на основе титана встречается с рядом трудностей, существенной из которых является химическая активность титана. Так, получение композитов с матрицей на основе титана (или алюминия), армированной углеволокнами приводило к образованию хрупких карбидных слоев, окружающих волокна, что резко понижает механические характеристики композитов. Уменьшить влияние этого фактора удавалось с помощью различных технологических ухищрений и введения специальных дополнительных компонентов, усложняющих процедуру получения композитов, но не решающих проблему в полной мере [7, 8]. Подобные трудности возникают и при армировании титана и другими волокнами (бора, сапфира, молибдена, бериллия) [9]. При использовании сапфировых волокон в матрицах на основе титана напрямую возникают проблемы, подобные описанным выше [10].

Основные задачи настоящей работы состояли в получении твердофазным методом образцов композитных материалов, содержащих титан и его сплавы, –

слоистых композитов, состоящих из твердых растворов титана и интерметаллидов на основе титана, а также слоисто-волоконистых композитов, армированных монокристаллическими волокнами сапфира, с матрицей на основе металлов, содержащую титан. Применение твердофазного метода обеспечивает формирование структуры из исходных компонентов, которые в значительной степени сохраняют свои свойства при относительно невысоких технологических температурах, значительно более низких, чем при плавильных методах, но достаточных для образования твердых растворов и новых соединений, улучшающих характеристики композитов. Задача состояла в том, чтобы установить влияние исходных компонентов и технологических режимов на структуру и механические характеристики получаемых композитов. Кроме того, еще задача состояла в том, чтобы нивелировать химическое взаимодействие волокон и матрицы, поскольку, как известно, интерметаллиды образующиеся в этом процессе, являются хрупкими материалами, могут образовывать кластеры с соседними волокнами, и, как следствие, понижать трещиностойкость всей композитной структуры. Метод также позволяет на начальной стадии процесса получения композитного материала до образования хрупких интерметаллидных компонентов в его структуре формовать изделие. Последнее особенно важно для изготовления элементов конструкций из композитных материалов.

Исходные компоненты и методы исследования композитных материалов

Повышение рабочих температур и конструкционных материалов в настоящее время лежит на пути разработки композитов, сочетание в структуре которых различных компонентов позволяет добиться оптимального баланса прочности, трещиностойкости и сопротивления ползучести.

В качестве исходных компонентов матрицы использовались металлические фольги технически чистого алюминия 9 мкм толщиной, а также титана 55 мкм толщиной промышленного изготовления. Кроме того использовались порошки титана (гидрида титана) и ниобия с преобладающими фракциями 30-50 мкм также промышленного производства.

Важной компонентой в структуре слоисто-волоконистых композитов, которая в значительной мере определяет их свойства, являются армирующие волокна. В настоящей работе использовались монокристаллические волокна сапфира Al_2O_3 диаметром 170-350 мкм. Волокна отличают высокая механическая прочность, высокий модуль упругости, высокое сопротивление ползучести, стойкость к термоудару, химическая инертность, структурная стабильность.

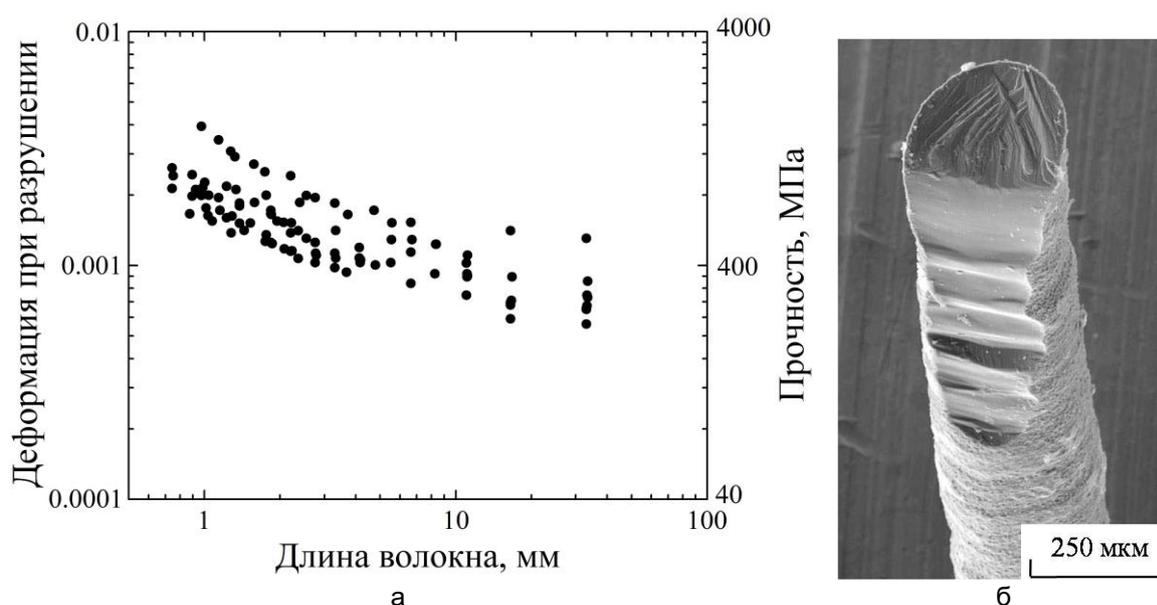


Рисунок 1 – Результаты испытаний партии монокристаллических волокон сапфира Al_2O_3 : зависимости предельной деформации при разрушении и прочности волокон от длины (а), б – вид поверхности разрушения одного из волокон

Для выращивания сапфировых волокон из расплава был использован метод EFG (Edge defined, Film-fed Growth) [11–13], который основан на концепции формообразования, предложенной А.В. Степановым [14]. Данный метод в групповом варианте выращивания волокон имеет ряд преимуществ по сравнению с другими альтернативными способами выращивания волокон сапфира из расплава, такими как метод микровытягивания вниз (μ -PD – micro-Pulling-Down) [15, 16], бестигельный метод выращивания с пьедестала с использованием лазерного нагрева (LHPG – Laser-Heated Pedestal Growth) [17, 18] и метод внутренней кристаллизации (ICM- Internal Crystallization Method) [19, 20]. Сапфировые волокна, полученные методом Степанова/EFG, существенно превосходят по прочности волокна, полученные методом внутренней кристаллизации, а также намного ниже стоимости волокон, выращенных методами LHPG и μ -PD, что существенно ограничивает использование последних для конструктивных применений. Выращенные методом Степанова/EFG сапфировые волокна были использованы в качестве армирующих в настоящей работе. Результаты испытаний партии волокон приведены на рисунке 1. Волокна испытывались на изгиб по методике, представленной в работе [21.]. Прочность волокон убывает с длиной по степенному закону (рисунок 1а). А ступенчатая поверхность разрушения волокна (рисунок 1б) располагается параллельно продольной кристаллографической оси [0001] волокна, вдоль которой выращивались волокна. Именно это направление волокон обеспечивает его наибольшую прочность, а сколы происходят по менее прочным. Такой характер разрушения волокна в матрице композита должен обеспечить расширенную зону микроразрушений в области обрыва волокна, увеличивая рассеяние энергии разрушения, что повышает трещиностойкость всей структуры.

Состав и структура композитов исследовалась на шлифах и поверхностях разрушения после испытаний на прочность образцов композитов. Использовались цифровые электронные сканирующие микроскопы Tescan VEGA-II XMU и CamScan MV230 (VEGA TS 5130MM), оснащенные детекторами вторичных и отраженных электронов и энергодисперсионными рентгеновскими микроанализаторами. Физический размер зоны возбуждения материалов электронным пучком составлял около 7 мкм, – эта величина определяет разрешение метода. Полученные данные микроскопического поэлементного анализа совместно с диаграммами состояний соответствующих систем [22] позволяли устанавливать состав компонентов структуры композита.

Испытания композитных образцов проводили по схеме трехточечного изгиба с записью зависимости нагрузка – прогиб образца с вычислением предела прочности по максимальной нагрузке по известным формулам [23]. Использовались универсальные испытательные машины УТС 111 (для испытаний при комнатной температуре) и Instron 1195 (для испытаний в диапазоне 800 – 1200 °С в атмосфере аргона) со скоростью нагружения 1 мм/мин. В тексте при представлении результатов испытаний комнатная температура не указывается, приводятся лишь отличные от комнатной значения температур.

Композитные материалы

Слоистые композиты Ti-Al-Nb

Процедура получения композитных материалов выполнялась путем горячего прессования в высокотемпературной установке УДС-10 для диффузионной сварки под нагрузкой [24]. Композиты изготавливались в вакууме $13 \cdot 10^{-5}$ МПа из пакета титановых и алюминиевых фольг и порошка ниобия. Пакет состоял из повторяющихся слоев, каждый из которых содержал исходные компоненты в следующей последовательности: титановая фольга, алюминиевая фольга, суспензия порошка ниобия в поливинилбутирале, алюминиевая фольга. Получение композитного материала было

нацелено на определение характера формирования слоистой структуры из исходных компонентов и ее поведения под нагрузкой.

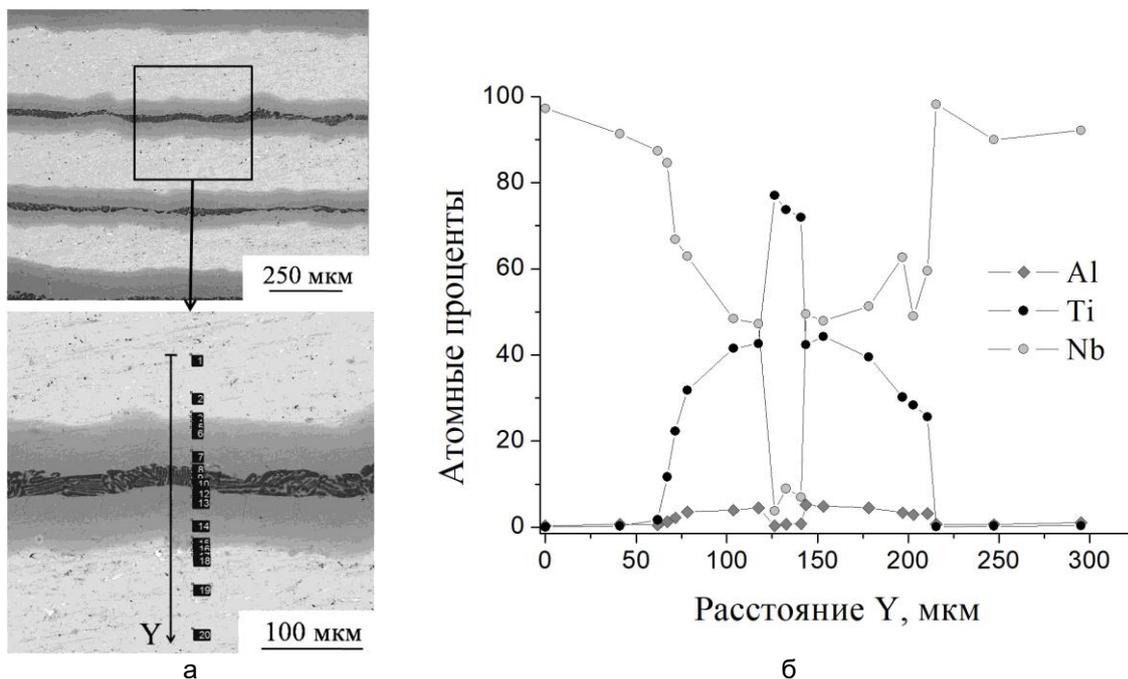


Рисунок 2 – Участки поперечного сечения слоистого композита с выделенной «линией» «точечного» («точки» 1–20) рентгеноспектрального анализа вдоль оси Y (а); б – соответствующие концентрационные зависимости алюминия, титана и ниобия по данным анализа

Изготовление композита выполнялось в две стадии. Первая стадия имела режим $1400\text{ }^{\circ}\text{C} - 8.2\text{ МПа} - 2\text{ ч}$ (температура – давление – время). После чего образцы из полученного материала испытывались на трехточечный изгиб при комнатной температуре [23, 25]. В результате было получено значение прочности $390 \pm 120\text{ МПа}$ с коэффициентом вариации 32%. С целью увеличения прочности в дополнение к первой была проведена вторая стадия диффузионной сварки в режиме $1500\text{ }^{\circ}\text{C} - 13\text{ МПа} - 2\text{ ч}$.

Участок структуры полученного после второй стадии композита показан на рисунке 2а. Был проведен поэлементный анализ структуры (рисунок 2а) в «точках» 1–20, результаты анализа приведены на рисунке 2б. Эти результаты совместно с диаграммами состояния Ti, Al, Nb элементов [22] показали наличие областей металлического титана и ниобия и твердых растворов титана в ниобии и алюминия в титане и ниобии, а также интерметаллидов систем Ti–Al (Ti_3Al , TiAl и TiAl_3 , Ti_2Al) и Nb–Al (Nb_3Al).

Образцы после второй диффузионной сварки также были испытаны на прочность, получена величина прочности $660 \pm 8.6\text{ МПа}$ с коэффициентом вариации 1.3%. Прочность во втором случае оказалась существенно выше, чем у образцов после первой сварки, а коэффициент вариации существенно ниже, последнее важно при расчетах на прочность изделий при использовании композитного материала в качестве конструкционного.

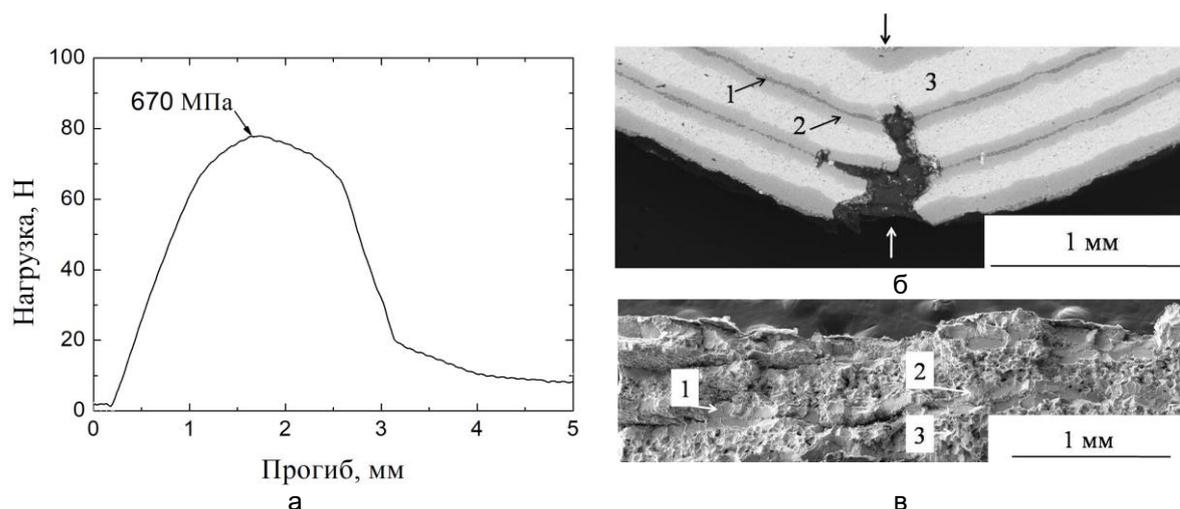


Рисунок 3 – Зависимость прогиба от нагрузки при испытаниях образца на трехточечный изгиб, в поле графика указан предел прочности материала образца (а); б – участок поперечного сечения образца после испытаний с макротрещиной, черной стрелкой показано направление приложения нагрузки, белой – направление распространения макротрещины; в – участок поверхности разрушения образца. 1 – области, содержащие титан, 2 – области, содержащие титан, алюминий и ниобий, 3 – области, содержащие ниобий

На рисунке 3а показан пример зависимости прогиба от нагрузки одного из образцов. Деформационная кривая свидетельствует о нехрупком характере поведения материала, а наблюдения испытанного материала под микроскопом подтверждают это. На рисунке 3б виден извилистый характер продвижения макротрещины с сопутствующими расслоениями по границам фаз, а на рисунке 3в видна развитая поверхность разрушения, увеличивающая сопротивление материала разрушению.

Следует отметить, что полученный слоистый композитный материал может быть использован самостоятельно или служить основой в качестве матрицы для слоисто-волоконистых композитов.

Слоисто – волокнистые композиты $Al_2O_3/Ti-Al$

Изготовление композитов, представляемых ниже, также выполнялось описанным ранее твердофазным методом. В данном случае композит с матрицей на основе титана и волокнами сапфира изготавливался путем горячего прессования заготовки, представляющей собой многослойный пакет чередующихся фольг технически чистых титана и алюминия и однонаправленно параллельно друг другу расположенных волокон сапфира, промежутки между последними заполнялись порошком гидрида титана. В результате нагрева пакета под нагрузкой происходило компактирование заготовки, дегидрирование титана, диффузия элементов и образование твердых растворов алюминия в титане и интерметаллидов в системе Ti-Al, а также формирование границ раздела между компонентами структуры. Диффузионная сварка выполнялась в вакууме с остановкой при нагреве при температуре $\sim 600^\circ C$ 1 час, в окончательной стадии режима $1250^\circ C - 8.3 \text{ МПа} - 1 \text{ ч}$. Функция остановки заключалась в обеспечении связывания структуры плавящимся алюминием, образованием твердых растворов алюминия в титане и относительно низкотемпературных интерметаллидов Ti-Al. В результате формировалась структура с достаточной сплошностью. На рисунке 4 показан участки поперечного сечения полученного композита.

Состав структуры композитов получен с использованием растрового электронного микроскопа, оснащенного детекторами вторичных и отраженных электронов и энергодисперсионным рентгеновским микроанализатором. Обнаружено взаимодействие волокна сапфира с титановой матрицей: волокна имеют кольцевые окаймления серого цвета отличных по контрасту, что указывает на их различный состав, рисунки 4 и 5. В диаграмме состояний Ti-Al [22] имеются четыре стабильных интерметаллидных соединения: Ti_3Al , $TiAl$ и $TiAl_3$, а также Ti_2Al .

Идентификация набора фаз в диффузионных слоях представляет известную трудность. Результаты собственно поэлементного микроанализа Ti и Al в области произвольно выделенных волокон приведены на рисунке 5.

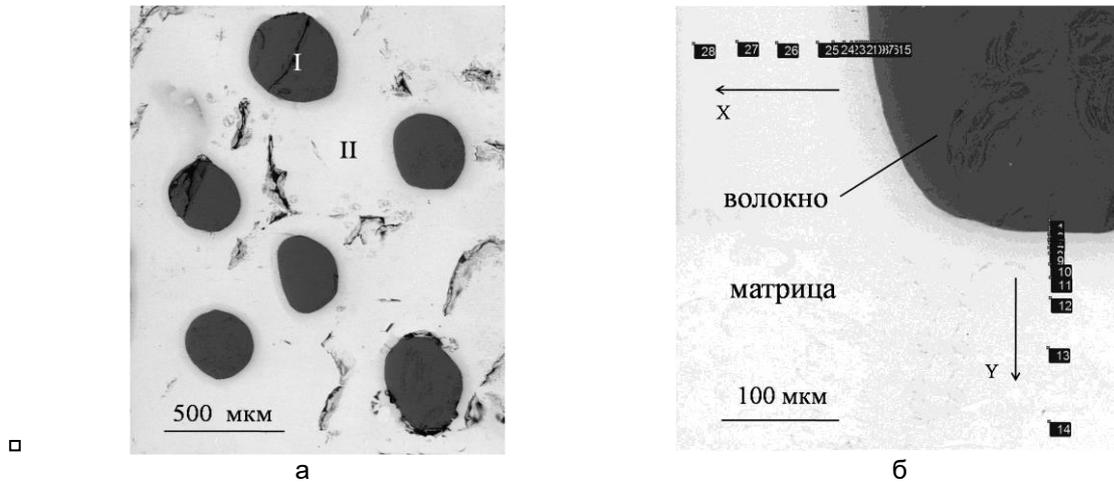


Рисунок 4 – Участок поперечного сечения (шлиф) композита с матрицей на основе титана и сапфировыми волокнами: черного цвета – волокна сапфира / в матрице // на основе титана (светлого цвета) (а); (б) – схема рентгеновского поэлементного «точечного» микроанализа (черные оцифрованные метки) в зоне одного из волокон вдоль осей X и Y, результаты которого показаны на рисунке 5. Направление X – направление прессования перпендикулярно плоскостям фольг.

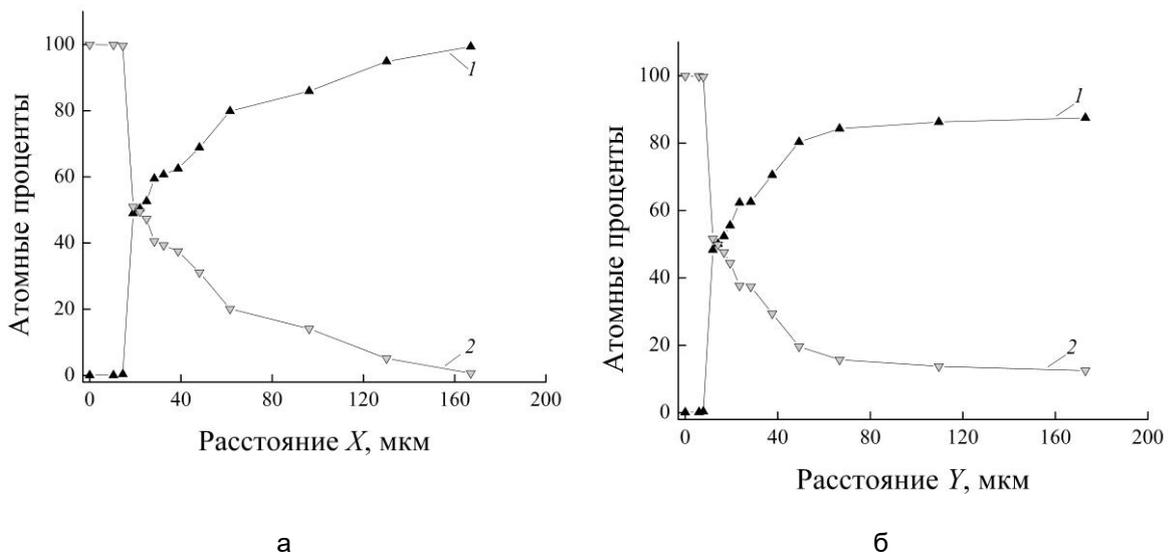


Рисунок 5 – Концентрационные зависимости в структуре композита с матрицей на основе титана и сапфировыми волокнами 1 – Ti и 2 – Al вдоль осей X (а) и Y (б), – см. рисунок 4

Вид концентрационных зависимостей Ti и Al рисунка 5 указывает на анизотропию состава матрицы вдоль направлений X и Y, определяемую структурой исходной заготовки композита и направлением приложения нагрузки при диффузионной сварке, которая прикладывалась вдоль оси X.

Более детальный материал изучения структуры композита в двух взаимно-перпендикулярных плоскостях с акцентом на анализ взаимодействия волокна с матрицей представлено на рисунках 5, 6, 7, 8.

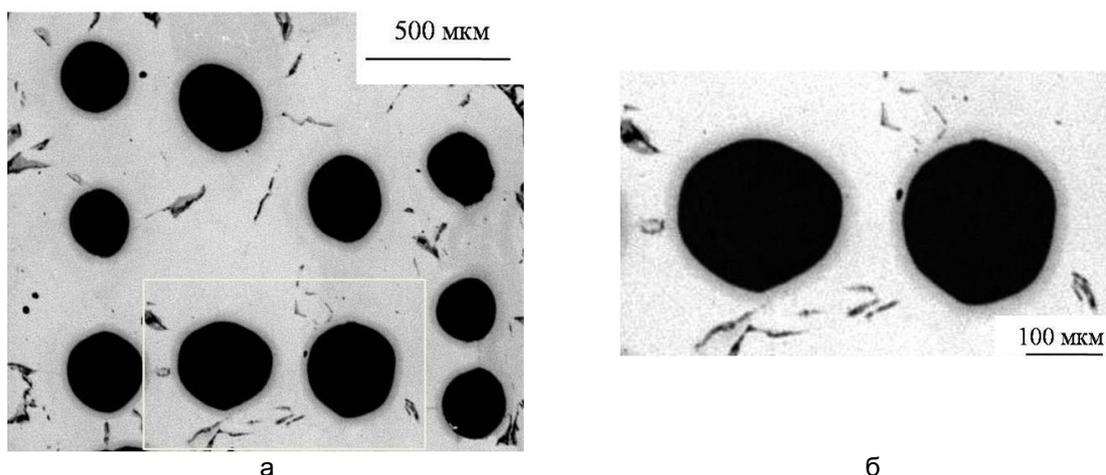


Рисунок 6 – Участок поперечного сечения композита $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti}$ (а), б – участок, выделенный на рисунке 6а рамкой; черного цвета – Al_2O_3 - волокно, серого цвета – Ti-матрица

На рисунке 6 видно, что сапфировые волокна окаймлены слоями взаимодействия волокно – матрица, имеющими цветовой контраст как с волокнами так и с матрицей, удаленной от волокон, а также в пределах собственно слоев. Это свидетельствует как о градиентах концентрации твердых растворов вдоль границы раздела волокно–матрица, так и о наличии различных интерметаллидов системы Ti – Al.

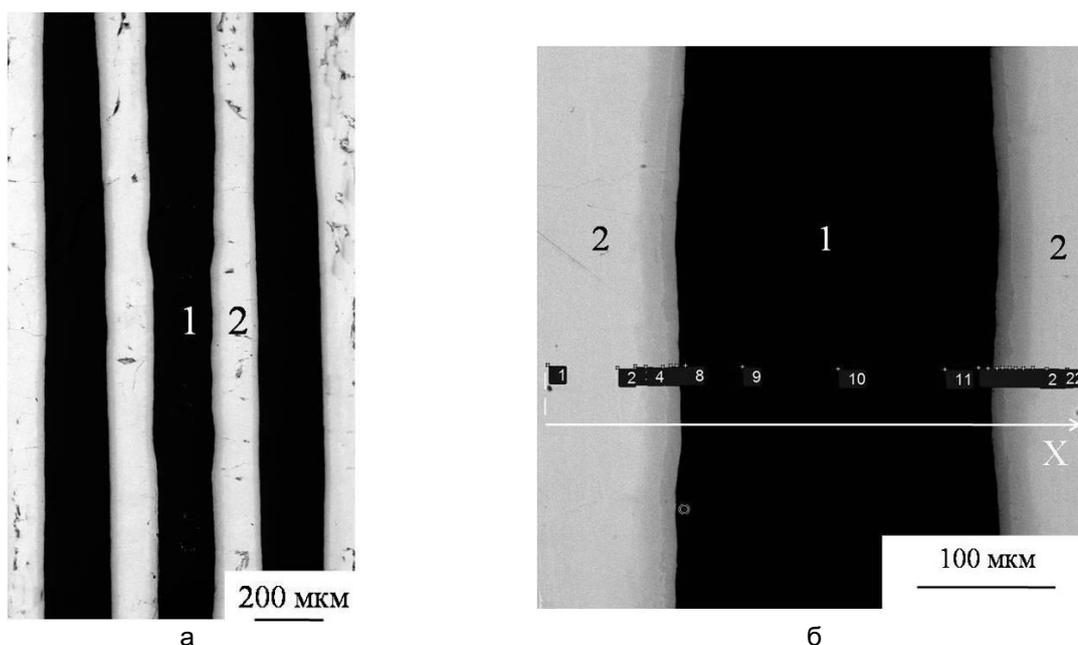


Рисунок 7 – Участок продольного сечения композита $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti}$, 1 – волокно, 2 – матрица (а); б – ось X, пересекающая волокно, вдоль которой проведен микроанализ («точки» 1...22), результаты которого показаны на рисунке 8

Установлено взаимодействие волокна сапфира и титана. Возможно образование всего указанного выше ряда интерметаллидов, а также твердых растворов алюминия в титане различных концентраций. Дополнительным подтверждением их существования могут служить данные по образованию таких соединений при сходных условиях, установленных в работе [26].

Известно, что интерметаллиды системы Ti – Al являются хрупкими материалами [27]. Однако, при выбранной объемной доле волокон и режиму диффузионной сварки указанные зоны взаимодействия, содержащие интерметаллиды системы Ti–Al, не перекрываются (рисунки 4, 6, 7), что должно благоприятно сказаться на трещиностойкости композитной структуры.

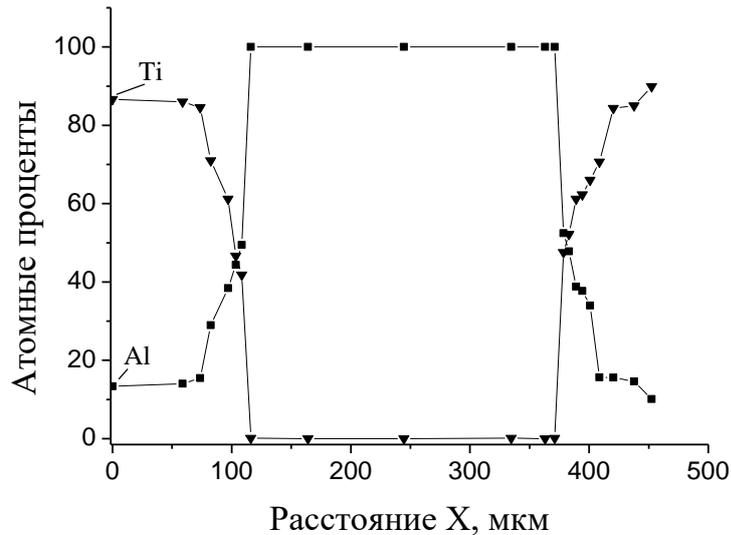


Рисунок 8 – Концентрационные зависимости Al и Ti в структуре матрицы Al_2O_3/Ti композита вдоль оси X, показанной на рисунке 7б («точки» 1...22)

Наличие светового контраста в слоях, окружающих волокна (рисунки 4, 6, 7), и результаты микроанализа, рисунки 5 и 8, «различают» слои интерметаллидов Ti–Al, окружающих волокно. В системе Ti–Al, как уже указывалось, известны соединения: Ti_3Al , Ti_2Al , $TiAl$ и $TiAl_3$ с отношения атомов Ti/Al от 1/3 до 3. Таким образом, с учетом полученных результатов и диаграммы состояния системы Ti–Al [22] можно считать, что это могут быть соединения Ti_3Al , Ti_2Al , $TiAl$ и твердые растворы Ti–Al [28].

Образцы композитов были испытаны на трехточечный изгиб. На рисунке 9а показаны примеры зависимостей прогибов композитных образцов с матрицей на основе титана и волокнами сапфира. Нелинейный характер этих зависимостей на макроскопическом уровне свидетельствует о нехрупком характере поведения под нагрузкой композитного материала, содержащего хрупкие компоненты. Вид поверхностей разрушения, рисунок 9б, также указывает на это: развитый рельеф поверхности матрицы и волокон, расслоения по границам волокно-матрица, вытягивание волокон из матрицы. Однако прочность композитных образцов ~ 80 МПа указывает, что высокая прочность исходных компонентов (сапфировых волокон, титановой фольги) реализуется не в достаточной мере.

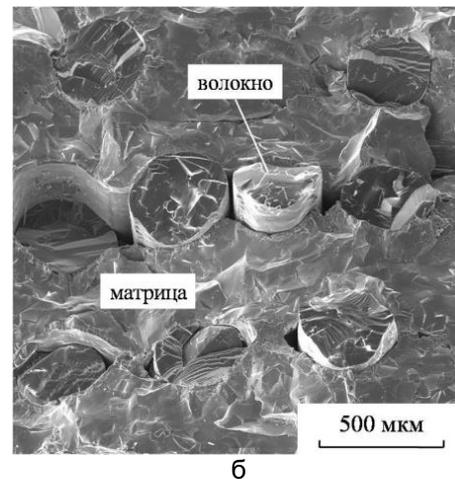
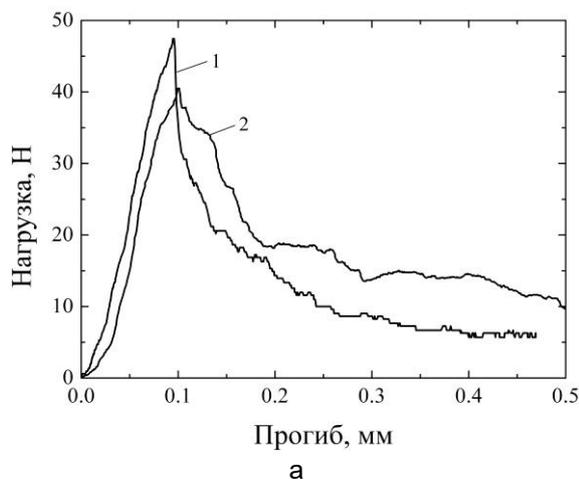


Рисунок 9 – Примеры зависимостей прогибов двух композитных образцов размерами $\sim 4 \times 3 \times 25$ мм с направлением приложения нагрузки перпендикулярно плоскостям исходных фольг с матрицей на основе титана и волокнами сапфира от нагрузок при испытаниях на изгиб (а); участок поверхности разрушения материала одного из образцов (б)

Изменить ситуацию представилось возможным заменой в заготовке Al_2O_3/Ti композита порошка гидроксида титана на порошок ниобия.

Слоисто – волокнистые композиты $Al_2O_3/Ti-Nb-Al$

Композитные материалы изготавливались методом диффузионной сварки в вакууме под нагрузкой слоистого пакета из исходных компонентов: однонаправлено расположенных монокристаллических волокон сапфира, промежутки между которыми заполнялись суспензией порошка ниобия, этот слой оборачивался фольгой алюминия, и с обеих сторон прикладывались фольги титана. Представление о структуре заготовки в поперечном сечении к волокнам дает схема рисунка. 10а.

Композитный материал изготавливался в две стадии: на I-й стадии в режиме $1400\text{ }^\circ\text{C} - 8.2\text{ МПа} - 2\text{ ч}$ (температура – нагрузка – время), на II-й стадии – дополнительно к I-й – $1500\text{ }^\circ\text{C} - 10\text{ МПа} - 2.3\text{ ч}$. В результате в камере установки при нагреве под нагрузкой происходило компактирование заготовки, удаление полиэтиленгликоля, взаимная диффузия материалов заготовки с образованием твердых растворов и интерметаллидов. При повышении температуры в камере установки на I-й стадии выполнялось замедление нагрева на 0.5 ч при температуре $600-660\text{ }^\circ\text{C}$. Назначение замедления заключалось в обеспечении связывания структуры плавящимся алюминием с образованием твердых растворов алюминия в ниобии и титане и последующего образования соответствующих интерметаллидов, содержащих алюминий. В результате формировался композит с достаточной сплошностью, участок поперечного сечения которого после I-й стадии в качестве примера показан на рисунке 10б. После каждой стадии диффузионной сварки проводились исследования их структуры и контрольные испытания на прочность.

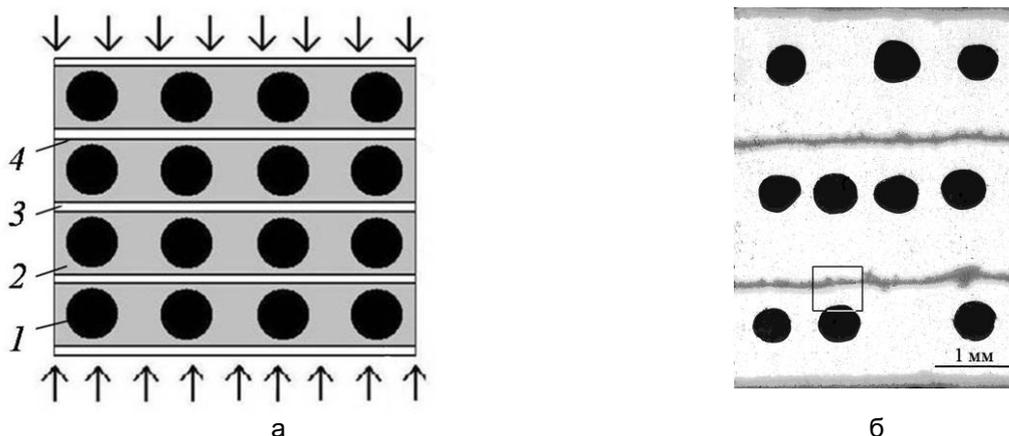


Рисунок 10 – Схема поперечного сечения заготовки композитного материала (а): 1 – волокно сапфира, 2 – порошок ниобия, 3 – фольга титана, 4 – фольга алюминия; б – участок поперечного сечения композита, рамкой выделена область, показанная на рисунке 11а

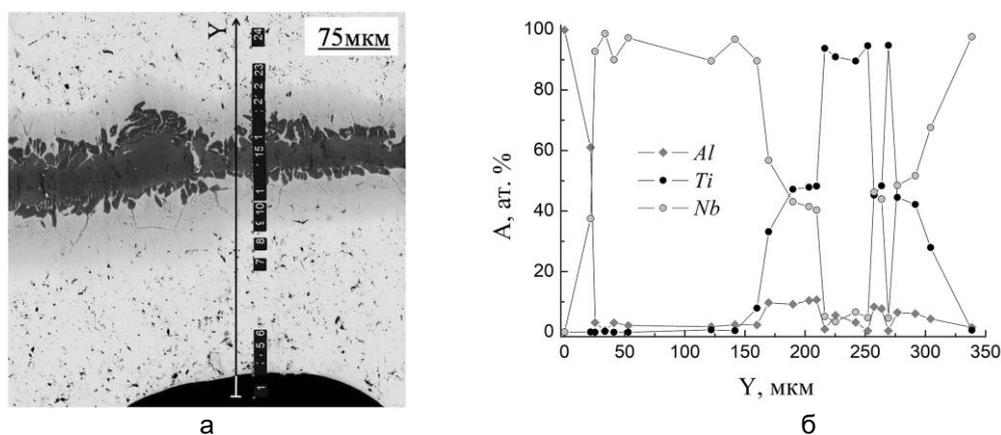


Рисунок 11 – Участок поперечного сечения композита с «точками» (1–24) рентгеноспектрального анализа вдоль оси Y (а); б – соответствующие концентрационные зависимости $A(Y)$ алюминия, титана и ниобия по данным анализа

Для примера состава композита на рисунке 10б рамкой выделен участок для определения наличия титана, ниобия и алюминия в «точках» 1–24 вдоль оси Y (рисунок 11а). Результаты анализа приведены на рисунке 11б. Эти данные совместно с диаграммами состояния Ti, Al, Nb элементов [22] показали оценочно наличие областей металлического титана и ниобия и твердых растворов титана в ниобии и алюминия в титане и ниобии, а также интерметаллидов систем Ti–Al (Ti_3Al , $TiAl$ и $TiAl_3$, Ti_2Al) и Nb–Al (Nb_3Al). Взаимодействия волокна сапфира Al_2O_3 с матрицей не обнаружено в отличие от композита с сапфировыми волокнами и целиком титановой матрицей (см. выше). В последнем случае наличие исходного порошка ниобия, окружающего сапфировые волокна, исключило взаимодействие волокна с титаном, приводящего к образованию интерметаллидного Ti–Al слоя, окружающего волокно.

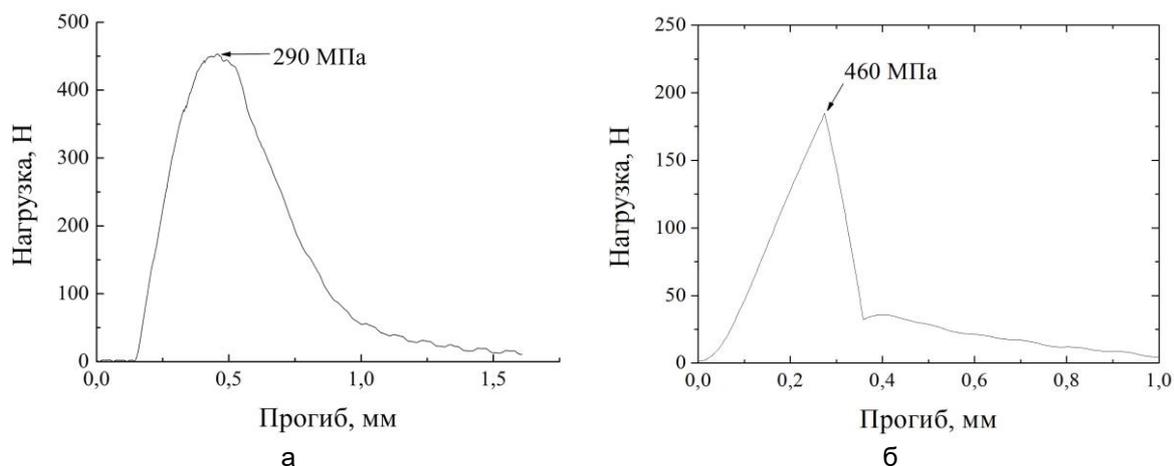


Рисунок 12 – Примеры зависимостей прогибов композитных образцов от нагрузок при испытаниях на трехточечный изгиб: а – образец композита после I-й стадии диффузионной сварки, б – после II-й стадии, в поле графиков указаны пределы прочности материалов

Образцы из полученных композитов испытывались на прочность. В процессе испытаний велась запись кривых деформирования нагрузка – прогиб (рисунок 12), по виду которых можно качественно судить о степени хрупкости материалов. После I-й стадии диффузионной сварки контрольные испытания были проведены при комнатной температуре, а испытания после II-й стадии – и при комнатной, и высоких температурах (20 – 1200 °C). Испытания в диапазоне температур 800 – 1200 °C проводились в инертной атмосфере аргона. Зависимость прогиба одного из композитных образцов от нагрузок при испытаниях на трехточечный изгиб после I-й стадии диффузионной сварки показана на рисунке 12а, а после II-й стадии – на рисунке 12б. Различие заключается в форме деформационных кривых, – для первого образца она отражает «квазипластичное» поведение материала образца, а второго – более «хрупкое», – с более крутыми подъемами и спадами нагрузок, кроме того, у второго – и меньший итоговый прогиб образца до полного разрушения. Это связано с тем, что I-я стадия диффузионной сварки обеспечила меньшую связность компонентов структуры и, по-видимому, образовалось меньшее количество хрупких, прочных и высокомодульных интерметаллидов, чем после II-й стадии. Кроме того, образцы после II стадии имели, как правило, более высокую прочность, чем после I-й стадии (рисунок 12 и рисунок 14а).

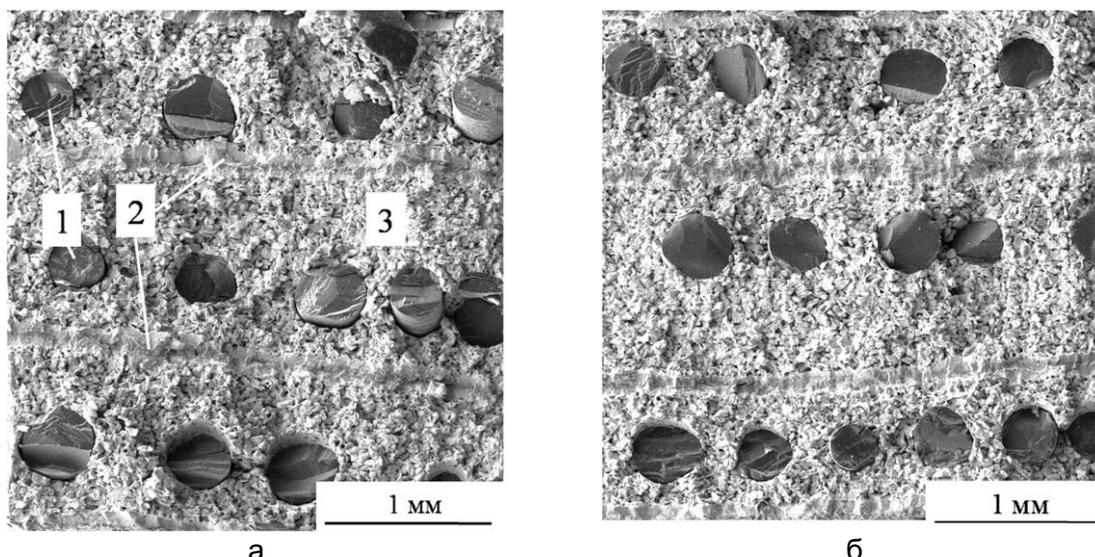


Рисунок 13 – Участки поверхностей разрушения композитных образцов после испытаний: а – после I-й стадии диффузионной сварки, б – после II-й стадии, 1 – волокна, 2 – слои матрицы на месте исходных фольг Al-Ti-Al, 3 – область исходного порошка ниобия

Это подтверждается различием топологий поверхностей разрушения композитов: рисунок 13а – после I-й стадии, рисунок 13б, рисунок 14б – после II-й стадии. На поверхности разрушения образца после I-й стадии видны расслоения по границам волокно-матрица, выдергивания волокон из матрицы и неровная поверхность участков матрицы с исходным порошком ниобия. Поверхности разрушения образцов после II-й стадии более сглажены, изломы волокон находятся практически вровень с поверхностью матрицы.

На рисунке 14а показана зависимость прочности композитных образцов от температуры в диапазоне 20 – 1200 °С. Прочность вполне соответствует требованиям к материалам такого рода в диапазоне 20 – 1100 °С, а затем она резко убывает. По-видимому, повысить ее возможно увеличением объемных долей волокон и слоя интерметаллидов, в частности, за счет уменьшения доли ниобия (см. рисунок 10б).

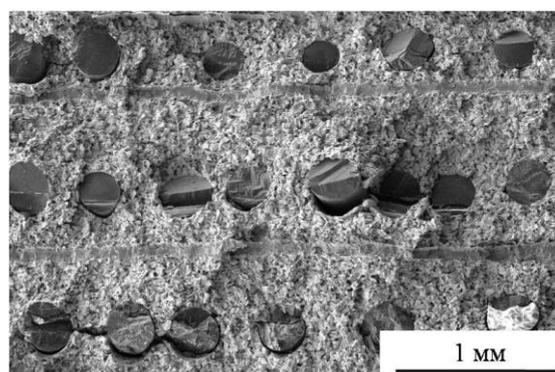
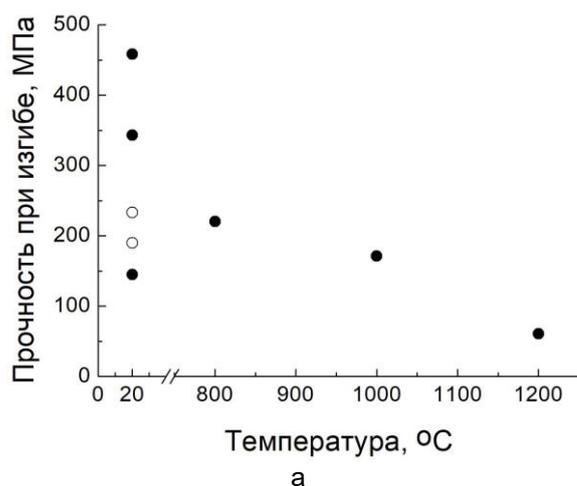


Рисунок 14 – Результаты испытаний композитных образцов при трехточечном изгибе в диапазоне температур 20 – 1200 °С: а – зависимость прочности σ от температуры T , после стадии I (○) и стадии II (●) диффузионной сварки; б – поверхность разрушения образца, испытанного при 1200 °С

Заключение

Твердофазным методом диффузионной сварки в вакууме под давлением были изготовлены слоистые композиты с матрицей на основе титана (Ti-Nb-Al композиты), а также слоисто-волоконистые армированные монокристаллическими волокнами сапфира $Al_2O_3/Ti-Al$ и $Al_2O_3/Ti-Nb-Al$ композиты, с матрицей на основе титана и алюминия, а также ниобия. Сравнительно невысокие технологические температуры метода в сравнении с плавильными обеспечивают как сохранение положительных свойств материалов исходных компонентов, но достаточных для образования новых интерметаллидных соединений, прежде всего системы Ti-Al, обеспечивающих повышение характеристик получаемого композитного материала.

Армирующие монокристаллические волокна сапфира были получены методом Степанова и испытаны на прочность при комнатной температуре. Получены зависимости прочности волокон от длины, убывающие по степенному закону. Прочность волокон соответствует мировому уровню.

Исследование структуры композита методами рентгеноструктурного микроанализа показало, что матрица является слоистым материалом, обеспечивающим иерархичность неоднородной структуры композита, способствующую повышению ее трещиностойкости. Матрица может содержать слои ниобия и титана, твердые растворы титана и алюминия в ниобии и алюминия в титане, а также интерметаллиды систем Ti-Al (Ti_3Al , $TiAl$ и $TiAl_3$, Ti_2Al) и Nb-Al (Nb_3Al). В случае слоисто-волоконистых композитов с исходными компонентами матрицы, включающих Ti и Al обнаружено взаимодействие сапфирового волокна и матрицы. Добавка в матрицу исходного порошка Nb устранило это взаимодействие, что повысило механические характеристики композита.

Получены деформационные кривые композитов под нагрузкой в зависимости от режимов диффузионной сварки, которые показали, что с увеличением ее температуры и времени возрастает как прочность, так и хрупкость материалов. Композиты испытаны на прочность в диапазоне температур 20 – 1200 °С. Прочность композитов убывает с температурой испытаний, оставаясь приемлемой для конструкционных материалов такого рода вплоть до 1100 °С.

Исследована структура поверхностей разрушения слоисто-волоконистых композитов. Установлено, что поверхности имеют развитую топологию, характерную для нехрупких материалов, несмотря на наличие хрупких компонентов в виде оксидных волокон и интерметаллидов. Кроме того, композиты имеют различные виды микроразрушений, как-то: расслоения по границам компонентов структуры, которые могут служить тормозами микротрещин, вытягивания волокон, дробления волокон, микротрещины в волокнах и слоях интерметаллидов, микропластические деформации, проявляющиеся в виде негладкого рельефа матрицы в части ниобия. Такое поведение слоисто-волоконистой структуры, содержащей высокопрочные хрупкие компоненты (волокна, интерметаллиды) и достаточно пластичные в виде металлов и их твердых растворов приводит к рассеянию энергии и «псевдопластическому» поведению композитного материала, что увеличивает его сопротивление катастрофическому макроскопическому разрушению.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Милейко, С.Т. Антони Келли и композиты сегодня – часть 1 / С.Т. Милейко // Композиты и наноструктуры. – 2019. – Т. 11, № 4. – С. 147–152.
2. Милейко, С.Т. Будущее композитов и композитоведения С.Т. Милейко // Наука – производству. – 2007. – № 2. – С. 10–24.
3. Karpov, M.I. Effect of silicon content on the microstructure and mechanical properties of niobium-silicon alloy / M.I. Karpov, V.I. Vnukov, T.S. Stroganova, D.V. Prokhorov, I.S. Zheltyakova, B.A. Gnesin, V.M. Kiiko, I.L. Svetlov // Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics. – 2019. – Vol. 83, Iss. 10. – P. 1235–1243.
4. Жабин, А.Н. Волоконистые композиционные материалы с металлической матрицей / А.Н. Жабин, Д.В. Сидоров, А.Н. Няфкин // Труды ВИАМ. – 2021. – № 6. – С. 27–35.

5. Кийко, В.М. Оксидные волокна для армирования жаропрочных композитов / В.М. Кийко, В.Н. Курлов, Д.О. Стрюков – Актуальные проблемы прочности. – Минск: УП «ИВЦ Минфина». – 2022. – 540 с.
6. Милейко, С.Т. Синергизм в композитах / С.Т. Милейко // Композиты и наноструктуры. – 2015. – Т. 7, № 7. – С. 191–205.
7. Милейко, С.Т. Угле-титановые композиты: микроструктура, прочность, трещиностойкость / С.Т. Милейко, С.Н. Галышев, А.А. Колчин, В.В. Кедров, О.Ф. Шахлевич, М.Ю. Никонович, Н.А. Прокопенко // Композиты и наноструктуры. – 2019. – Т. 11. № 4. С. 147–152.
8. Гомзин, А.И. Влияние легирования матрицы на характер разрушения и прочность углеалюминиевого композита / А.И. Гомзин, Н.Г. Зарипов, А.В. Боткин, Р.Ф. Галлямова // Композиты и наноструктуры. – 2020. – Т. 12, № 3. – С. 101–106.
9. Изотова, А.Ю. Композиционные материалы на основе титана, армированные волокнами / А.Ю. Изотова, О.И. Гришина, А.А. Шавнев // Труды ВИАМ. – 2017. – № 5. – С. 42–49.
10. Кийко, В.М. Композит с матрицей на основе титана, армированной волокнами сапфира / В.М. Кийко, В.П. Коржов, В.Н. Курлов // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2022. – № 2. – С. 85–88.
11. Chalmers B., LaBelle H.E., Mlavsky A.I. Edge-defined, film-fed crystal growth // Journal of Crystal Growth. 1972, V 13/14. P. 84–87.
12. LaBelle, H.E. EFG, The Invention and Application to Sapphire Growth / H.E. LaBelle // Journal of Crystal Growth. – 1980. – Vol. 50. – P. 8–17.
13. Kurlov, V.N. Shaped Crystal Growth in Crystal Growth Processes Based on Capillarity Czochralski, Floating Zone, Shaping and Crucible Techniques / V.N. Kurlov, S.N. Rossolenko, N.V. Abrosimov, Kh. Lebbou / Th. Duffar editor. – Publisher: John Wiley & Sons. – 2010. – 277 p.
14. Степанов, А.В. Будущее металлообработки. / А.В. Степанов. – Ленинград: Лениздат. – 1963. – 131 с.
15. Rudolph, T. Fiber Crystal Growth From the Melt / P. Rudolph, T. Fukuda // Crystal Research & Technology. – 1999. – Vol. 34, Iss. 1. – P. 3–40.
16. Fiber Crystal Growth from the Melt / T. Fukuda, P. Rudolph, S. Uda. editors. – Publisher: Springer-Verlag. – 2004. – 283 p.
17. Feigelson, R.S. Pulling optical fibers / R.S. Feigelson // Journal of Crystal Growth. – 1986. –Vol. 79, Iss. 1-3, Part 2. – P. 669–680.
18. Merberg, G.N. Optical and mechanical properties of single-crystal sapphire optical fibers / G.N. Merberg, J.A. Harrington // Applied Optics. – 1993. – Vol. 32, Iss. 18. – P. 3201–3209.
19. Mileiko, S.T. Crystallization of fibres inside a matrix: a new way of fabrication of composites / S.T. Mileiko, V.I. Kazmin // Journal of Materials Science. – 1992. – Vol. 27. – P. 2165–2172.
20. Kurlov, V.N. Sapphire fibres grown by a modified internal crystallization method / V.N. Kurlov, V.M. Kiiiko, A.A. Kolchin, S.T. Mileiko // Journal of Crystal Growth. – 1999. – Vol. 204, –P. 499–504.
21. Kiiiko, V.M. Evaluation of room temperature strength of oxide fibres produced by the internal crystallization method / V.M. Kiiiko, S.T. Mileiko // Compos. Sci. Technol, 1999. – Vol. 59, Iss. 13. – P. 1977–1981.
22. Диаграммы состояния двойных металлических систем / Ред. Н.П. Лякишев. – Москва: Машиностроение. 1996. – Т.1. – 992 с.
23. Рудицин, М. Н. Справочное пособие по сопротивлению материалов / М. Н. Рудицин, П.Я. Артемов, М.И. Любошиц. – Минск: Вышэйшая школа. – 1970. – 630 с.
24. Коржов, В.П. Многослойный композит на основе никеля, армированный интерметаллидными слоями / В.П. Коржов, М.И Карпов, В.М Кийко // Физика и техника высоких давлений. – 2010. – Т. 20, № 4. – С. 101–108.
25. Степнов, М.Н. Статистическая обработка результатов механических испытаний / М.Н. Степнов. – М.: «Машиностроение». – 1972. – 232 с.

26. Берлин, А.А. Экспериментальное исследование получения слоистых композиционных материалов методом электротеплового взрыва. Оценка остаточных напряжений / А.А. Берлин, А.С. Штейнберг, Е.И. Краснов, А.А. Шавнев, С.Б. Ломов, В.М. Серпова // *Авиационные материалы и технологии*. – 2014. – № S6. – С. 5.

27. Гринберг, Б.А. Интерметаллиды Ni_3Al и $TiAl$: микроструктура, деформационное поведение / Б.А. Гринберг, М.А. Иванов. – Екатеринбург: УрО РАН. – 2002. – 360 с.

28. Кийко, В.М. Структура слоисто – волокнистого композита Al_2O_3/Ti / В.М. Кийко, В.П. Коржов, В.Н. Курлов. – Материалы международной научной конференции «Актуальные проблемы прочности» 23 – 27 мая 2022 года. Минск: УП «ИВЦ Минфина». – 2022. – С. 58–59.

Глава 14 ПЕРСПЕКТИВНЫЕ РАЗРАБОТКИ ПО УТИЛИЗАЦИИ ОРУЖЕЙНОГО ПЛУТОНИЯ В СОСТАВЕ МОКС-ТОПЛИВА В ТЕПЛОВЫХ РЕАКТОРАХ ВВЭР-1000

Егоров М.Ю.^{1,2,3}, Блинников А.А.², Коваленко И.И.²

¹Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия, mikhail.yu.egorov@gmail.com

²Санкт-Петербургский государственный университет аэрокосмического приборостроения, Санкт-Петербург, Россия

³Санкт-Петербургский государственный лесотехнический университет имени С. М. Кирова, Санкт-Петербург, Россия

Введение.

Нейтронно-физический расчет реактора ВВЭР-1000 для перспективных композиций топлива показывает возможность эксплуатации МОКС-сборок на действующих атомных электрических станциях без значительных поправок в конструкции систем безопасности ядерной энергетической установки, см. табл. 1.

Перспектива использования оружейного плутония в составе МОКС-сборок позволит значительно сократить запасы высокотоксичных отходов, которые могут быть использованы для создания предсказуемых ядерных зарядов, см. рис. 1.

В реакторах на тепловых нейтронах может достигаться 30%-е выгорание плутония из состава МОКС-топлива [1].

Однократная переработка плутония в виде МОКС-топлива увеличивает энергию, получаемую из исходного урана, на 12%, а если уран также перерабатывается, это значение может составлять до 22% [2].

В ходе работы реактора, с учетом отравления и накопления вредных изотопов, а также выгорания делящегося материала, получены аналитические данные изменения эффективных коэффициентов размножения.



Рисунок 1 – Процесс переработки отработавшего топлива при использовании МОКС-технологии на тепловом реакторе

Таблица 1 – Состав топлива (5% обогащение) и концентрации Pu по изотопам

²³⁸ U 95%	²³⁸ Pu 2%	²³⁹ Pu 52%	²⁴⁰ Pu 24%	²⁴¹ Pu 15%	²⁴² Pu 6%
1,5% Pu	0,03%	0,78%	0,36%	0,225%	0,09%
2,5% Pu	0,05%	1,3%	0,6%	0,375%	0,15%
3,5% Pu	0,07%	1,82%	0,84%	0,525%	0,21%

К недостаткам такого топлива можно отнести множество внутритопливных реакций, в результате которых образуются изотопы, отличающиеся по ядерным свойствам. Это приводит к изменению баланса в реакторе, а при существенных изменениях реактивности требуется доработка реакторов, например, введение большего числа управляющих стержней [3].

Методика исследования.

Для расчетов использовалась библиотека ядерных констант БНАБ-81.

Результаты расчета показывают, что динамика реактора на выбранном топливе устойчива и идентична работе на традиционном топливе без критического изменения реактивности в течение работы.

Коэффициенты размножения рассчитанные методом четырех сомножителей (см. ниже) соответствуют значениям загрузки традиционным топливом для данного типа реакторов.

Ниже приведены формулы, используемые при расчете:

- для коэффициента размножения на быстрых нейтронах (1),
- для вероятности избежать резонансного поглощения (2),
- для коэффициента использования тепловых нейтронов (3) и
- для выхода нейтронов на одно поглощение (6).

Коэффициент μ характеризует деление природного урана быстрыми нейтронами и зависит в большей мере от формы реактора и состава топлива.

$$\mu = 1 + \frac{[v_f^{238} - \frac{\Sigma_a}{\Sigma_f^{238}}] * \delta^{238}}{v_f} \quad (1)$$

$$\delta^{238} = \delta_0^{238} * T_0 * P_0 \quad (2)$$

$$\delta_0^{238} = \frac{\chi * v_f * \Sigma_f^{238}}{\Sigma_x^{238}} \quad (3)$$

$$P_0 = \frac{\Sigma_x}{l * \Sigma_x + 1.5} \quad (4)$$

$$T_0 = \frac{\Sigma_x^{238}}{\Sigma_x} \quad (5)$$

$$\Sigma_x^{238} = \Sigma_a + \Sigma_{in} - \chi * v_f^{238} * \Sigma_f^{238} \quad (6)$$

$$\Sigma_a^i = \Sigma_f^i + \Sigma_c^i \quad (7)$$

$$\Sigma_i = \sigma_i * N_i, \quad (8)$$

где

μ – коэффициент размножения на быстрых нейтронах;

v_f – число вторичных нейтронов;

χ – доля надпороговых нейтронов деления;

Σ_x – макроскопическое сечение увода (для тепловых нейтронов совпадает с сечением поглощения);

T_0 – относительное сечение увода для природного урана (вероятность испытать столкновение с природным ураном после взаимодействия внутри топливного блока);

P_0 – геометрическая надбавка (вероятность нейтрона, рожденного в топливе, испытать первое столкновение также внутри топлива);

δ^{238} – спектральный индекс природного урана;

Σ_i – макроскопическое сечение, индекс указывает на элемент;

σ_i – микроскопическое сечение, барн;

N_i – число ядер в кубическом сантиметре объема;
 Σ_a^i – макроскопическое сечение поглощения;
 Σ_f^i – макроскопическое сечение деления;
 Σ_c^i – макроскопическое сечение радиационного захвата.

Вероятность избежать резонансного захвата φ является отношением числа быстрых нейтронов, которые избежали захвата и замедлились до тепловых энергий, к общему числу быстрых нейтронов в среде.

$$\varphi = \exp\left(-\frac{S_{\text{топ}} * N^{238} * I_{\text{эфф}}}{S_{\text{зам}} * \xi * N_{\text{зам}} * \sigma_{S_{\text{зам}}}}\right) \quad (9)$$

При учете поглощающих свойств воды, размеров ячейки и ТВЭЛа формула (9) приобретает вид (10):

$$\varphi = \exp\left(-\frac{r^2 * N^{238} * I_{\text{эфф}}}{(R^2 - r^2) * (\xi_H * N_H * \sigma_e^H + \xi_O * N_O * \sigma_e^O)}\right), \quad (10)$$

где

$I_{\text{эфф}}$ – эффективный резонансный интеграл, барн;
 $S_{\text{топ}}$ – площадь топлива, см²;
 r – радиус твэла, см;
 R – радиус ячейки, см;
 $S_{\text{зам}}$ – площадь замедлителя, см²;
 ξ – логарифмический коэффициент потери на соударения;
 σ_e^i – микроскопическое сечение упругого рассеяния i -ого элемента, барн;
 σ_s^i – микроскопическое сечение замедления i -ого элемента, барн.

Коэффициент θ определяет какая часть тепловых нейтронов будет поглощена непосредственно топливом и приведет к его делению. Напрямую этот коэффициент связан с обогащением топлива и со степенью разбавления топлива замедлителем:

$$\theta = \frac{\Sigma_a * S_T}{\Sigma_a * S_T * E + \Sigma_a^{\text{зам}} * S_3 * F},$$

где

S_T – площадь топлива в ячейке, см²;
 S_3 – площадь замедлителя в ячейке, см²;
 $\Sigma_a^{\text{зам}}$ – макроскопическое сечение поглощения гомогенизированного замедлителя;
 F – коэффициент экранировки (внутренний блок-эффект);
 E – коэффициент избыточного поглощения в замедлителе (внешний блок-эффект).

Для коэффициента использования тепловых нейтронов также учтены внутренний и внешний блок-эффекты, см. табл. 2. F – внутренний блок-эффект, описывает снижение плотности потока нейтронов по пути от края топливного блока к его оси. E – описывает также снижение потока нейтронов, но на пути из замедлителя к ТВЭЛу.

Коэффициент экранировки и избыточное поглощение в замедлителе требует учитывать длину диффузии нейтронов в топливе и замедлителе:

$$L = \sqrt{\frac{1}{3 * \Sigma_a * \Sigma_{tr}}},$$

где

Σ_{tr} – транспортное макросечение элементов топлива или замедлителя.

$$F = \frac{d_T}{4L_T} * \frac{I_0\left(\frac{d_T}{2L_T}\right)}{I_1\left(\frac{d_T}{2L_T}\right)},$$

где

I_i – функция Бесселя i -ого порядка;
 d_T – диаметр топлива внутри ячейки, см.

$$E = \frac{d_y^2 - d_T^2}{4d_T L_T} * \frac{I_1\left(\frac{d_y}{2L_3}\right) * K_0\left(\frac{d_T}{2L_3}\right) + I_0\left(\frac{d_T}{2L_3}\right) * K_1\left(\frac{d_T}{2L_3}\right)}{I_1\left(\frac{d_y}{2L_3}\right) * K_1\left(\frac{d_T}{2L_3}\right) - I_1\left(\frac{d_T}{2L_3}\right) * K_1\left(\frac{d_y}{2L_3}\right)},$$

где

d_y – диаметр топливной ячейки, см;
 K_i – функция Канкеля i -ого порядка.

Таблица 2 – Значение внутреннего и внешнего блок-эффектов

	F	E
МОХ 1	1.1187	1.001
МОХ 2	1.1252	1.001
МОХ 3	1.1317	1.001

Выход на одно поглощение показывает среднее количество нейтронов рождаемых в ходе поглощения нейтронов топливом в ходе цепной реакции.

$$\nu = \sum \frac{\nu_f^i * \Sigma_f^i}{\Sigma_a^j},$$

где

i – номер изотопов плутония и урана-235;

j – номер всех изотопов в топливе

Результаты расчета коэффициентов для метода четырех сомножителей для бесконечной среды приведены в табл. 3.

Таблица 3 – Результаты расчета коэффициентов для метода четырех сомножителей для бесконечной среды

	ν	μ	θ	ϕ
МОХ 1	1.8763	1.0386	0.9766	0.6485
МОХ 2	1.8498	1.0505	0.9772	0.6485
МОХ 3	1.8249	1.0518	0.9777	0.6485

Далее рассчитываем коэффициент размножения для бесконечной среды по формуле четырех сомножителей

$$K_{\infty} = \mu \phi \theta \nu.$$

Для перехода к эффективному коэффициенту размножения (14) нужно учитывать долю тепловых (11) и замедляющихся нейтронов (12) избежавших утечки, а также длину диффузии нейтронов в решетке (13) (табл. 4) [4]:

$$\Lambda_T = \frac{1}{1 + B^2 L_p^2} \quad (11)$$

$$\Lambda_3 = e^{-B^2 * \tau_p} \quad (12)$$

$$L_p = L_3^2 * (1 - \theta) + L_T^2 * \theta, \quad (13)$$

где

Λ_3 – доля замедленных нейтронов, избежавших утечки;

Λ_T – доля тепловых нейтронов, избежавших утечки;

L_p – длина диффузии в решетке, см;

L_3 – длина диффузии в замедлителе, см;

L_T – длина диффузии в топливе, см;

B – геометрический параметр (зависит от формы реактора).

$$K_{эфф} = K_{\infty} * \Lambda_T * \Lambda_3. \quad (14)$$

Таблица 4 – Доли нейтронов избежавших утечки и длина диффузии в решетке твэлов

	L_p	Λ_T	Λ_3
МОХ1	0.6125	0.9999	0.9873
МОХ2	0.6000	0.9999	0.9873
МОХ3	0.5885	0.9999	0.9873

Таблица 5 – Результаты расчета коэффициентов размножения для бесконечной среды и эффективного.

	K_{∞}	$K_{эфф}$
МОХ1	1.2342	1.2184
МОХ2	1.2314	1.2156
МОХ3	1.2170	1.2014

Помимо вредных внутритопливных реакций стоит отметить и другие возможные опасности применения таких сборок:

- уменьшение поглотительного потенциала управляющих стержней,
- ускорение износа материалов реактора и, как следствие, потенциальное повышение радиоактивности теплоносителя [5].

Даже при относительно небольшом содержании плутония – от 1 до 5% от общего количества топлива, он обеспечивает значительную часть энерговыделения реактора, около трети от всей энергии [6]. Это позволяет существенно снизить долю используемого обогащенного урана примерно на 25%.

Результаты и обсуждение.

На рис. 2, 3 приведено влияние отравителей на реактивность – ксенона и самария, соответственно.

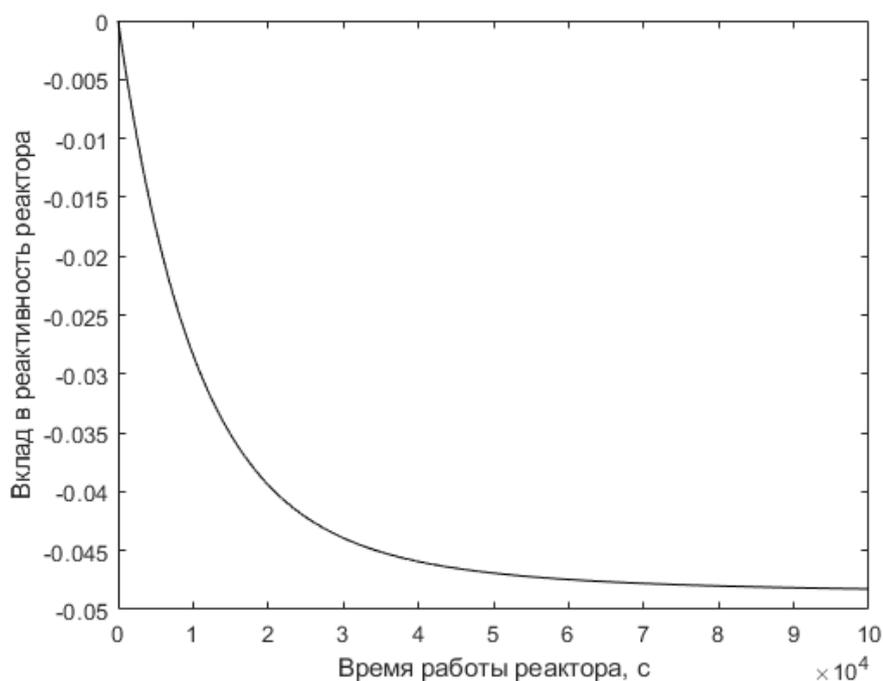


Рисунок 2 – Изменение реактивности при отравлении ксеноном

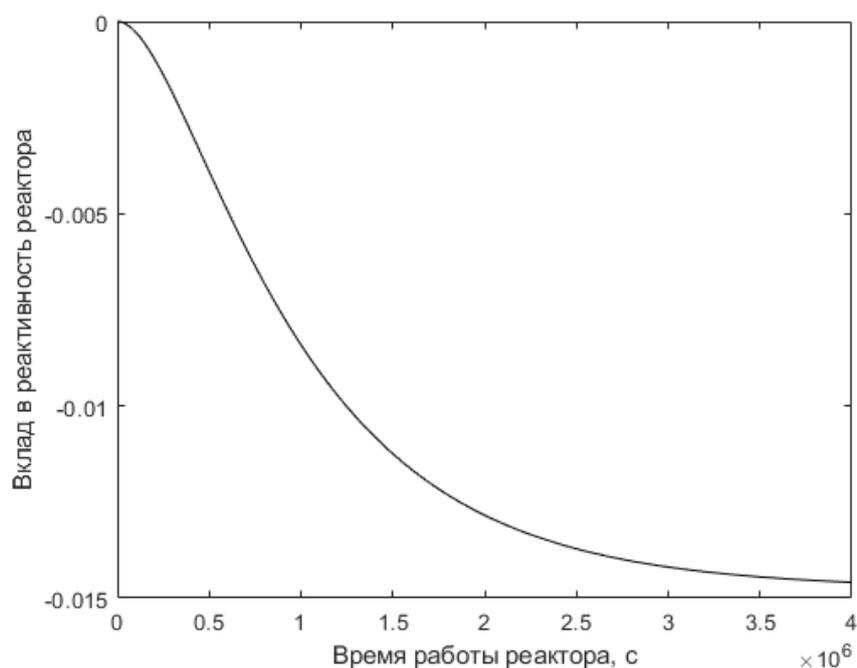


Рисунок 3 – Изменение реактивности при отравлении самарием

Выполнена оценка влияния данных отравителей на коэффициент размножения реактора, см. рис. 4, 5.

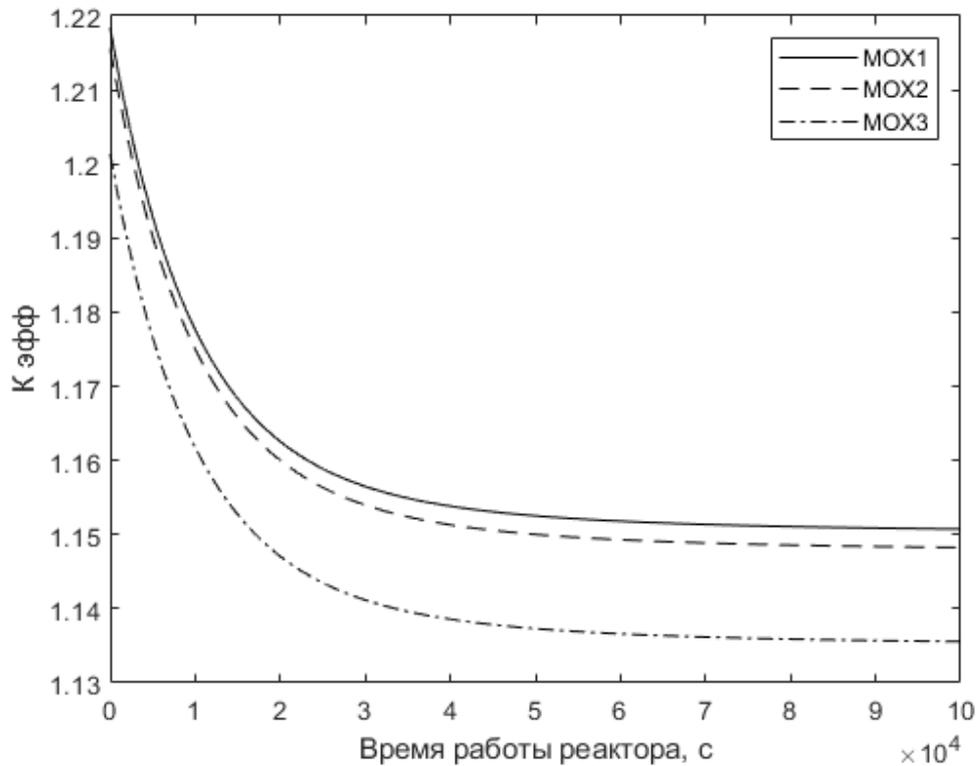


Рисунок 4 – Изменение эффективного коэффициента размножения при отравлении ксеноном

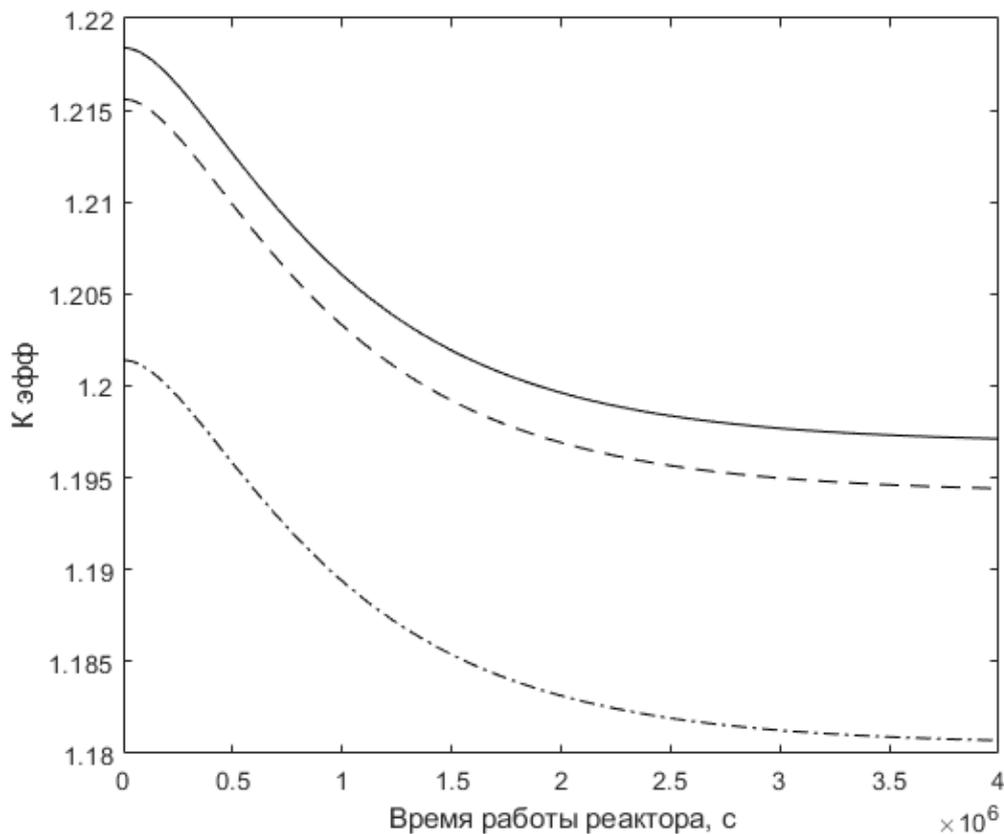


Рисунок 5 – Изменение эффективного коэффициента размножения при отравлении самарием

При учете плотности потока нейтронов на заданных композициях топлива получена динамика при пуске реактора, см. рис. 6.

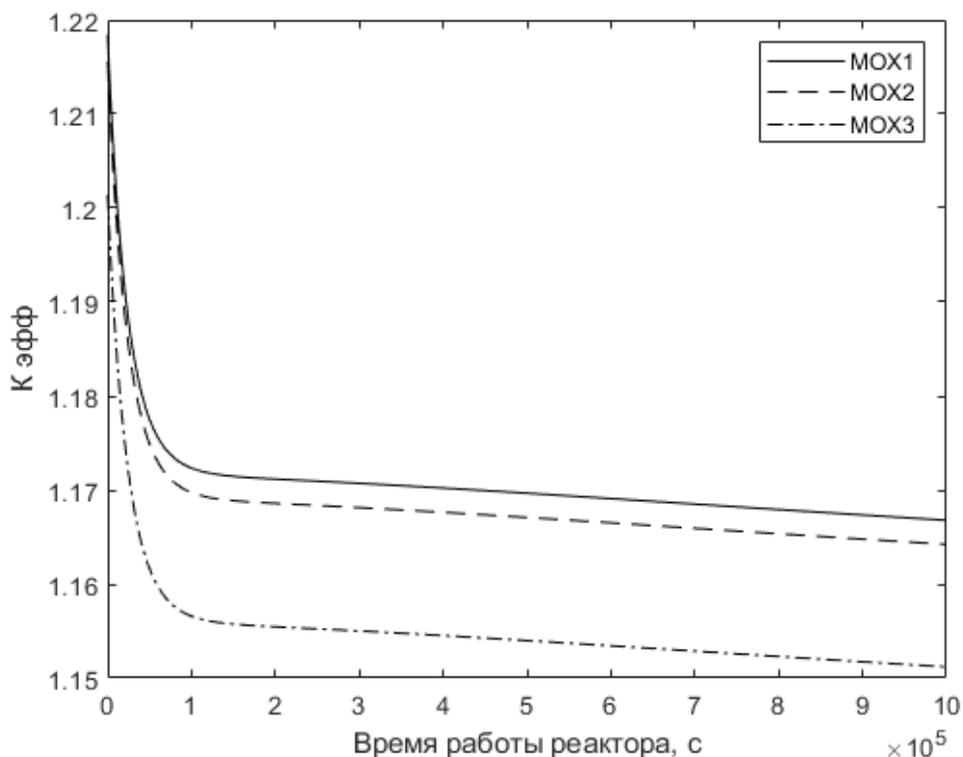


Рисунок 6 – Изменение эффективного коэффициента размножения в ходе работы реактора.

Главным достоинством применения МОКС-топлива является возможность сжигать плутоний. Степень его выгорания можно оценить с помощью коэффициента воспроизводства:

$$KB = \frac{\frac{dN^{239}}{dt}}{\left| \frac{dN^{235}}{dt} \right|}.$$

Воспроизводство топлива максимально в начале работы реактора и с течением времени будет уменьшаться, поэтому о крайней степени утилизации плутония можно судить по начальному коэффициенту воспроизводства, см. табл. 6. По сравнению с традиционным урановым топливом, данные по воспроизводству и выгоранию плутония достовернее, поскольку относительная концентрация урана в сборке меньше [7].

Таблица 6 – Коэффициенты воспроизводства плутония в начальный момент времени.

	Коэффициент воспроизводства
MOX 1	0.4244
MOX 2	0.4757
MOX 3	0.5249

Заключение.

1. Выбранные топливные композиции применимы на реальных ядерных энергетических установках.

2. Полученные данные практически идентичны традиционному топливу с несущественными отклонениями.

3. Реактор сохраняет надкритичность при всех выбранных сборках, динамика изменения эффективного коэффициента размножения стабильная.

Потенциальные риски для использования выбранных вариаций МОКС-сборок не критичны, но требуют дополнительных предосторожностей ввиду повышенной радиоактивной опасности используемого топлива.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Nuclear Decommissioning Authority. NDA Plutonium Options. UK National Government Web Archive, August—October 2008. URL: [<https://webarchive.nationalarchives.gov.uk/ukgwa/20150817105932/http://www.nda.gov.uk/documents/upload/Plutonium-Options-for-Comment-August-2008.pdf>] (Дата обращения 30.04.2023)
2. Marc Arslan. Fuel Cycle Strategies to Optimise the use of MOX Fuels. - Helsinki: WNFC, 2012. – PP. 59–68.
3. E. S. Lyman. Public Health Risks of Substituting Mixed-Oxide for Uranium Fuel in Pressurized Water Reactors - Science and Global Security. - 2001. – С. 33–79.
4. Матузаев К. Б. Расчет начального запаса реактивности ВВЭР / К. Б. Матузаев, Г. Я. Мерзликин, В. В. Шаповаленко. – Севастополь: Издательство СевГУ, 2021. – 28 с.
5. OECD NEA and the IAEA. Uranium 2009: Resources. Production and Demand – OECD NEA. – 2010. – № 6891. – С. 92–95.
6. О. А. Дячэк. Сравнение характеристик топливных циклов реакторов с топливом различного типа. / Дячэк О. А., Кравченко В. В. – Наука, техника и образование 2020, № 4(68). – С. 42–43.
7. А. Н. Писарев. Сравнение влияния неопределенностей ядерных данных на точность предсказания изотопного состава для UO_2 - и MOX-топлива в расчетах выгорания на примере ячейки реактора PWR. / Писарев А. Н., Колесов В. В. Вопросы атомной науки и техники. Сер. Физика ядерных реакторов, 2022. – Вып. 5. – С. 69–70.

Глава 15 УСКОРЕНИЕ ПРОЦЕССОВ ХИМИКО-ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ ПРИ БОРИРОВАНИИ И ЦИНКОВАНИИ УГЛЕРОДИСТЫХ СТАЛЕЙ

Константинов В.М.

*Белорусский национальный технический университет,
г. Минск, Республика Беларусь, v_m_konst@mail.ru*

Введение

Вопросы интенсификации химико-термической обработки (ХТО) были и остаются в центре внимания исследователей с самых первых разработок [1, и др.]. ХТО, как любая техническая система переживала периоды бурного развития и определенного спада. Причем каждый такой период, как правило, обусловлен объективными производственными и научными факторами. Видимо, последний такой этап активных работ в области ХТО на территории стран социалистического лагеря приходится на 70–90-е годы XX века. Это – «Золотой век ХТО». Снижение количества и качества исследований обусловлено, не только социально-экономическими причинами, но и объективными факторами исчерпания потенциальных возможностей развития традиционных ХТО, накоплением внутренних противоречий в научной и производственной составляющих ХТО. Существенным недостатком большинства процессов ХТО, особенно реализуемых в порошковых средах, является малая скорость формирования диффузионного слоя (низкая производительность). В то же время значительная часть исследований посвящена именно проблеме ускорения процесса ХТО.

Особенно актуально это стало в последнее время в связи с необходимостью жесткого энергосбережения. Возникла парадоксальная ситуация, когда колоссальный массив научно-технических разработок в области ХТО оказался невостребованным промышленным сообществом именно из-за высоких длительности и энергоемкости процессов ХТО.

Материалы и методики исследования.

Химико-термическую обработку образцов углеродистой стали проводили в порошковых насыщающих смесях. Изучали борирование и цинкование, как микрообъектов (стальные порошки), так и макрообразцов среднеуглеродистых сталей. Обработку осуществляли во вращающемся герметизируемом контейнере и стационарной порошковой засыпке с герметизирующим затвором в камерной электрической печи.

Полученные образцы исследовали методами металлографического («Unimet»), микродюрOMETрического («Micromet-II», ПМТ-3), микрорентгеноспектрального («Сатеса») и рентгеноструктурного («ДРОН-3») анализа (РСА). При РСА определяли фазовый состав и параметры тонкой структуры: функцию физического уширения (ФФУ) интегральной ширины линий β , средний размер областей когерентного рассеяния (ОКР) L_s , относительную среднеквадратичную микродеформацию (ОСМД) и среднюю плотность дислокаций ρ в объеме зерен.

1. Анализ некоторых путей интенсификации химико-термической обработки сталей и сплавов.

Как известно, процесс химико-термической обработки является гетерогенным (происходящим между веществами, находящимися в различных соприкасающихся фазах). Его традиционно делят на 5 основных элементарных стадий: реакции на поверхности частиц насыщающей смеси, образование компоненты осуществляющей массоперенос диффундирующего элемента; диффузия в реакционной среде и газотранспортные реакции; реакции на поверхности объекта, адсорбция, хемосорбция, десорбция активных атомов или молекул легирующего элемента насыщаемой поверхностью; диффузия в металле; структуро- и фазообразование в термодиффузионном слое [2,3].

Количественные данные о том или ином конкретном процессе порошковой ХТО можно получить, исследовав физические и химические закономерности, которые имеют место во всей системе. Однако эти закономерности довольно сложны и для

подавляющего большинства процессов и особенно в отношении интенсифицирующих воздействий, недостаточно изучены. Поэтому для предварительного прогнозирования хода какого-либо интенсифицирующего воздействия и процесса ХТО в целом можно воспользоваться общими представлениями, описывающими количество вещества, перенесенное в системе в единицу времени через единицу поверхности:

$$m_i = \beta (\mu_i^{cp} - \mu_i^{Me}) \quad (1)$$

μ_i^{cp} , μ_i^{Me} – соответственно химический потенциал вещества в реакционной среде и в обрабатываемом сплаве;

β – коэффициент массопереноса.

Из выражения (1) следует, что скорость массопереноса определяется разностью химических потенциалов вещества в реакционной среде и обрабатываемом сплаве и величиной коэффициента массопереноса. Физический смысл коэффициента β при комплексном рассмотрении реакционной системы не может быть однозначно определен. В зависимости от того, какой элементарный процесс лимитирует общую скорость массопереноса в системе, он может иметь значения константы скорости химической реакции, коэффициента массопередачи в реакционной среде, коэффициента диффузии в твердом теле и т.д. Более того, лимитирующий процесс (стадия) по ходу общего процесса может изменяться. Соответственно изменится и физический смысл коэффициента β . Характерным примером такой ситуации является ХТО в нестационарных условиях при термоциклировании. Традиционное мнение о том, что лимитирующей стадией ХТО всегда является диффузия в поверхностном слое изделия, не всегда справедливо. В общем случае любая из элементарных стадий может являться лимитирующей. Например, при образовании пористых покрытий, при насыщении спеченных материалов высокой пористости, металлических порошков с высокой удельной поверхностью, диффузионно-тонких образцов (фольг, проволоки), при использовании реакционных сред низкой активности и т.д. Лимитирующими могут быть реакции, протекающие в насыщающей среде, на поверхности раздела фаз или перенос в газовой фазе и, следовательно, интенсифицировать следует именно эти реакции.

Из выражения (1) следует так же, что суммарную скорость массопереноса можно увеличить путем регламентированного воздействия (физического, механического, химического и т.д.) на реакционную среду, границу раздела фаз и обрабатываемый материал. Однако классификация интенсифицирующих воздействий по объекту и месту воздействия является малоэффективной, поскольку большинство известных сейчас интенсифицирующих воздействий носит комплексный характер. На данном этапе понимания диффузионных процессов и интенсифицирующих воздействий уместным является системный анализ известных интенсифицирующих воздействий с позиций элементарных процессов ХТО (табл. 1.) [3]. Такой анализ позволяет подойти к осмысленному синтезу высокоэффективных процессов, комбинируя требуемые интенсифицирующие воздействия элементарных процессов.

Комплексное применение этих воздействий позволяет интенсифицировать внешний массоперенос в реакционном объеме и сорбционные процессы на поверхности обрабатываемых объектов, что увеличивает разность химических потенциалов в выражении (1) и увеличивает количество вещества, перенесенного через единицу площади. Ниже представлены два пути реализации ускорения ХТО за счет интенсификации именно диффузионных процессов в насыщаемом объекте (стадии 4,5 в табл.1).

Таблица 1 – Анализ ряда интенсифицирующих воздействий на процесс порошкового ХТО

Способы интенсификации процессов ДП	Воздействие на элементарные стадии ХТО объектов					Примечание
	1 Реакции на поверхности микрообъектов	2. Диффузия в реакционной среде	3. Реакции на границе раздела фаз	4. Диффузия в металле	5. Реакции в металле	
Физические воздействия						
Тлеющий, коронный, дуговой и другие разряды	+	+	+	-	-	Сложность технической реализации, особенно для порошковых насыщающих смесей.
Электростатические, электрические магнитные поля	+	-	+	+	-	Сложность технической реализации.
Облучение концентрированными потоками энергии	+	-	-	+	+	Может приводить к полному или частичному расплавлению поверхности объектов.
Ультразвуковые колебания	+	-	+	+	-	Может приводить к спеканию смеси, сложность технической реализации
Индукционный электроконтактный нагрев	+	-	+	+	+	Сложность реализации для порошковых насыщающих сред. Эффективность для порошковых образцов.
Изменение скорости движения насыщающей среды	+	+	+	?		Традиционно считается, что псевдосжижение ускоряет тепло-массоперенос в реакционном объеме. Возможно дополнительное воздействие на насыщаемую поверхность.
Технологические воздействия						
Повышение температуры ХТО (возможно до интервала ликвидус – солидус)	+	+	+	+	+	Может приводить к оплавлению поверхности изделий.
Различные режимы термоциклирования с полной или частичной фазовой перекристаллизацией	-	-	-	+	+	Сложно реализуемо для порошковых насыщающих смесей, обладающих высокой тепловой инертностью. Перспективно для металлической проволоочных объектов и отдельных деталей.
Химические, структуроизменяющие воздействия						
Подбор типа активатора или восстановителя	+	+	+	-	-	Традиционный, широко применяемый подход
Изменение состава насыщающей среды (в том числе реализация эффекта жидкометаллической фазы в порошковой среде)	+	+	+	-	-	Возможно изменение геометрических показателей изделий

Получение метастабильных пересыщенных твердых растворов на поверхности изделия для совмещения процессов рекристаллизации с химико-термической обработкой.	-	-	+	?	?	
Изменение химического состава поверхностного слоя изделия, использование каталитических явлений.	-	-	+	+	+	

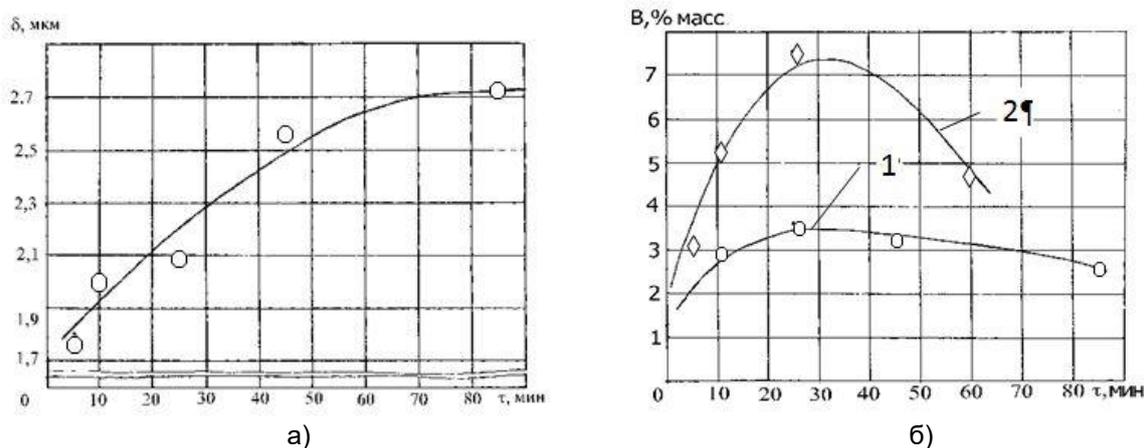
2. Ускорение термодиффузионного борирования стальных микрообъектов.

Известно, что химический состав поверхностного слоя в значительной степени влияет на процесс (табл. 1). Предварительное окисление деталей при ХТО интенсифицирует процессы цементации и азотирования [4, и др.]. Результаты, полученные при изучении влияния предварительного окисления образцов из стальной проволоки на цементацию и борирование свидетельствуют о том, что на предварительно окисленных образцах процесс насыщения углеродом, бором проходил более активно. Увеличение коэффициентов диффузии атомов углерода, бора в аустените в этом случае маловероятно [1,4]. Интенсификация процесса вызвана тем, что наличие оксидной пленки на насыщаемых поверхностях вызывает изменение механизма сорбционных процессов, а также изменение геометрических, химических параметров поверхностного слоя. В этом случае имеют место хемосорбционные процессы. Важное значение имеет увеличение удельной поверхности. В результате химических реакций оксиды на поверхности восстанавливаются, образуя атомно-чистую поверхность большей удельной площадью с высокой адсорбционной способностью. Об изменении сорбционных процессов свидетельствуют увеличение степени интенсификации цементации с увеличением температуры и выпадение сажи на окисленных образцах при цементации (выше 1000°C). Обнаружен экстремальный характер влияния толщины оксидной пленки на интенсификацию последующего ХТО (рис. 1). При ХТО образцов с относительно тонкими оксидными пленками (толщина пленки 1-1,5 мкм), происходит полное восстановление оксидов, и адсорбированные углерод, бор беспрепятственно диффундируют в аустенитную основу.

Следует отметить также, что наиболее прочно с поверхностью стали связаны именно тонкие оксидные пленки имеющие с поверхностью стали размерное и структурное соответствие. По-видимому, хемосорбционные процессы в тонкой оксидной пленке не нарушают когерентности решеток, что способствует диффузионному проникновению бора и углерода в поверхность микрообъектов. С увеличением толщины оксидной пленки изменяется ее структура, увеличивается дефектность, ухудшается взаимосвязь с металлом. В этом случае высокая сорбционная способность пленки не уравнивается возможностями диффузии атомов вглубь металла.

Обнаружена незначительная (около 5%) интенсификация ХТО предварительно окисленных образцов стальной проволоки при легировании алюминием и марганцем. Влияние предварительного окисления на меднение и хромирование не обнаружено. Таким образом есть основания полагать, что наличие на стальной поверхности тонкого оксидного слоя ускоряет процесс ХТО элементами, имеющими большее сродство кислороду, чем железо. Исключением является алюминий из-за высокой термодинамической устойчивости образующегося оксида алюминия.

Известна возможность значительной интенсификации процессов ХТО деталей в кипящем слое (различные варианты подвижной порошковой насыщающей смеси) [5-7]. Традиционно интенсификацию процессов объясняют ускорением тепломассопереноса в реакционной среде и сорбционных процессов. Было сделано предположение, что при обработке микрообъектов в подвижной смеси, помимо интенсификации тепломассообмена происходит локальное микропластическое деформирование поверхностных слоев стали, что также должно увеличить скорость процесса.



- 1 - при обработке образцов из проволоки диаметром 1,2 мм, сталь 10 (920 °С, 1 час);
 2 - при обработке металлического порошка фракции 160-200 мкм, сталь 45 (920 °С, 2 часа)

Рисунок 1 – Влияние времени окисления τ при температуре 500 °С на толщину оксидной пленки (а) и на количество диффузионно-введенного бора (б):

Явление аномальной (ускоренной) твердофазной диффузии в металлах и сплавах, впервые обнаруженное в 1975 г. в системах Fe – M (M = Cr, Co, Ni, Nb) при пластической деформации биметаллических образцов в широком интервале температур, степеней и скоростей деформации [8], является предметом интенсивных экспериментальных исследований. Высказываются противоречивые мнения по поводу влияния предварительного пластического деформирования на процесс диффузионного массопереноса [9-16]. Существуют различные мнения относительно того, происходит или нет интенсификация массопереноса в условиях подобного воздействия [17].

Результаты проведенных экспериментов подтверждают интенсифицирующее воздействие предварительного пластического деформирования на процесс борирования сталей (рис. 2). Причем зависимость интенсивности борирования от степени пластического деформирования носит экстремальный характер. Полученные данные качественно совпадают с результатами [18]. Следует отметить, что интенсифицирующее воздействие предварительного пластического деформирования при температурах диффузионного насыщения происходит однократно и в течение небольшого промежутка времени до полной рекристаллизации. Поэтому эффективность обсуждаемого воздействия относительно невелика.

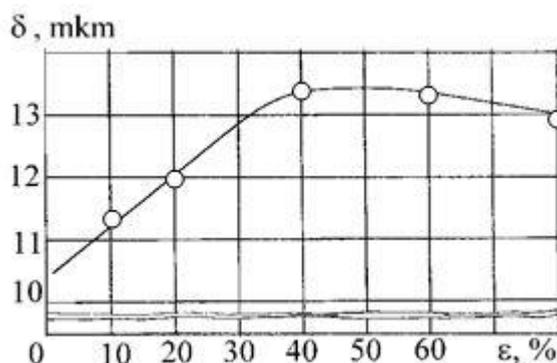


Рисунок 2 - Влияние степени предварительной пластической деформации (ϵ) на толщину диффузионного слоя δ при борировании образцов из Стали 08

Интенсификацию процессов ХТО макро- и микрообъектов в подвижных порошковых смесях большинство исследователей объясняют влиянием следующих факторов:

— интенсификацией тепломассообмена за счет постоянного перемешивания и контакта частиц смеси в процессе обработки;

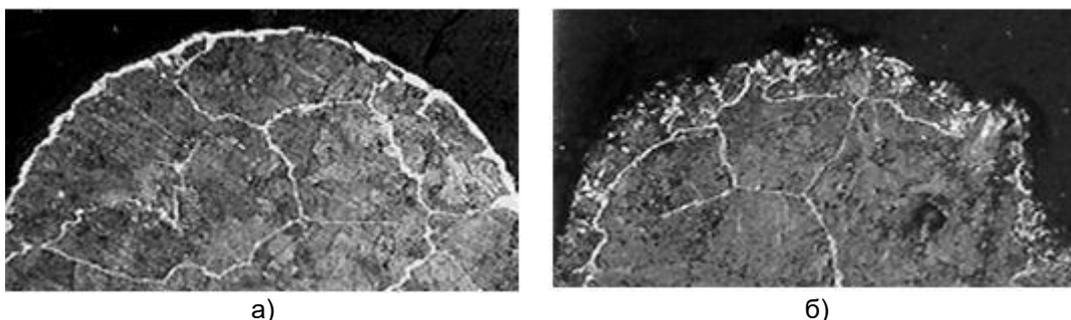
— интенсификацией сорбционных процессов вследствие очистки поверхностей частиц в местах их контактов от различных загрязнений и барьерных пленок образующихся в процессе обработки.

Результаты исследований по борированию специальных микрообъектов в подвижной порошковой смеси позволили предположить, что объяснение интенсификации процесса ДЛ влиянием только вышеназванных факторов недостаточно [19]. Есть основания полагать, что существенную роль в этом случае играет поверхностная периодическая пластическая деформация стальных частиц при вращении контейнера. При ХТО металлических порошков в подвижных смесях, при общем увеличении количества диффузионно-введенного легирующего элемента происходит преимущественное образование фаз с низким его содержанием, при этом диффузия атомов легирующего элемента происходит на большую глубину при более низких значениях градиента концентраций (табл. 2).

Таблица 2 – Количественный фазовый состав борированного порошка стали 45 по данным рентгеноструктурного анализа.

Фаза	Содержание фаз после ДЛ, % объемн.	
	Неподвижная засыпка	Вращающийся контейнер
$\alpha\text{-Fe}$	1,8	0,6
Fe_2O_3	27,0	19,6
Fe_3O_4	7,4	14,0
Fe_2B	12,6	31,3
FeB	22,8	9,9
$\text{Fe}_3\text{C}, \text{Fe}_3(\text{BC})$	19,1	20,7

В результате экспериментального определения реального размера зерна аустенита при цементации в частицах стального порошка было установлено, что при обработке в подвижной смеси происходит измельчение в 5÷7 раз зерна аустенита в поверхностных слоях частиц (рис. 3). Это свидетельствует о протекании деформационно-рекристаллизационных процессов в поверхностном слое порошковых частиц во вращающейся смеси.



а)

б)

Рисунок 3 - Микроструктура частиц порошка углеродистой стали цементованной в неподвижной смеси (а) и вращающемся контейнере (б), X 300

Полученные результаты свидетельствуют об увеличении уровня микродеформации и плотности дислокаций соответственно на 25 и 60 процентов для порошка, обработанного во вращающемся контейнере (табл.3). ОКР для порошка из вращающегося контейнера также меньше. Указанные факты свидетельствуют в пользу более высокого уровня пластической деформации порошка при обработке в подвижной порошковой смеси.

Таблица 3 – Параметры тонкой структуры порошка стали 45 после цементации в статической и подвижной смесях ($T=900^{\circ}\text{C}$, $\tau=1,5$ ч).

Вид ДЛ	Размер ОКР		Период решетки a , нм	Распределение деформаций в кристалле			
	Коэф. корреляции	L_s , нм		Коэф. корреляции	Средн. ОСМД $\times 10^{-4}$	Плотность дислокаций ρ , 10^8 см^{-2}	ФФУ интегральной ширины линий β , град.
Неподвижная смесь	0,999	37,5 $\pm 9,6$	0,28667	0,998	3,09	6,19036	0,2297
Вращающийся контейнер	1,000	35,6 $\pm 4,9$	0,28661	0,999	3,91	9,9217	0,2756

Была проанализирована кинетика насыщения стального порошка бором (табл.4). Установлено, что в подвижной смеси кинетические зависимости при постоянной температуре близки к линейным, что является необычным для традиционной ХТО [19]. Полученные экспериментальные данные не могут быть объяснены только факторами, традиционно обуславливающими интенсификацию процессов ХТО в псевдооживленном слое: ускорением тепло- и массопереноса во вращающемся контейнере, очисткой реакционных поверхностей частиц от барьерных слоев (например, оксидов), увеличением числа и длительности твердофазных контактов разнородных частиц в единицу времени.

Выполненный анализ возможных физических причин ускорения объемной диффузии при периодической поверхностной пластической деформации свидетельствует о следующем [20]. Размер субзерен L_s в

Таблица 4 – Влияние времени и температуры диффузионного борирования на содержание бора в стальном порошке.

	Содержание бора в порошке % мас. при режиме ДЛ								
	$T=920^{\circ}\text{C}$				850 $^{\circ}\text{C}$	900 $^{\circ}\text{C}$	920 $^{\circ}\text{C}$	950 $^{\circ}\text{C}$	1000 $^{\circ}\text{C}$
	1 часа	2 часа	3 часа	4 часа					
Неподвижная смесь	0,71	1,72	3,1	4,74	$\tau=4$ часа				
	---				2,85	4,82	5,9	6,91	
Вращающийся контейнер	3,88	4,32	4,98	5,39	$\tau=1$ час				
	2,62	3,66	4,1	4,92	5,81				

частицах стали 45 после ХТО (Табл. 3) существенно превышает минимальный размер дислокационной петли (≈ 3 нм), следовательно, при этой деформации работают обычные (дислокационные) механизмы деформации. При скольжении винтовых дислокаций под действием сдвигового напряжения ступеньки, образующиеся на них при пересечении с дислокациями леса, движутся неконсервативно, генерируя неравновесные вакансии и, в меньшем количестве, межузельные атомы (механизм Хирша-Мотта). При высоких температурах вакансии генерируются также при аннигиляции краевых дислокаций противоположного знака, скользящих по параллельным близкорасположенным плоскостям. Эти “быстрые” процессы могут протекать за короткое время контактной пластической деформации при соударении частиц. Ранее было установлено, что рост скорости диффузионных процессов при ХТО связан с существенным возрастанием локального коэффициента диффузии атомов замещения при неравновесной концентрации вакансий. Это эквивалентно увеличению предэкспонента при неизменной энергии активации, поскольку наличие избыточных вакансий обусловлено не температурой, а внешним воздействием – в данном случае контактной пластической деформацией поверхностных слоев.

Атомы внедрения (С, N) в аустените диффундируют в основном по октаэдрическим междоузлиям. Однако при наличии избыточных вакансий атом С может перескочить из междоузлия на ближайший вакантный узел ГЦК-решетки, а затем – в следующее междоузлие. Энергия активации таких скачков ниже, чем для скачка из одного междоузлия в другое. В этом случае причиной ускорения диффузии является локальное кратковременное уменьшение энергии активации.

Ранее выполненное моделирование диффузионного массопереноса атомов замещения в условиях МЛ при низких температурах показало, что интенсификация диффузии обусловлено, как увеличением коэффициента диффузии из-за накопления неравновесных вакансий в кристаллической решетке, так и перекрестными эффектами, которые обусловлены наличием недиагональных членов в матрице коэффициентов Онзагера: поток вакансий, направленный навстречу потоку атомов примеси, существенно ускоряет последний [21].

Из приведенных выше оценок становится понятной причина большей интенсификации диффузии атомов замещения, чем атомов внедрения приповерхностной пластической деформации: первые все время диффундируют по вакансиям, а вторые могут только время от времени попадать в вакантные узлы кристаллической решетки.

Таким образом результате экспериментальных исследований и теоретического анализа показано, что основной причиной ускорения твердофазной диффузии при ДЛ во вращающейся смеси является генерация неравновесных вакансий при контактной периодической пластической деформации поверхности порошковых частиц. В результате возрастает предэкспоненциальный множитель при неизменной энергии активации [20]. Эта же физическая причина обуславливает различие в интенсификации диффузии атомов внедрения и замещения. Но для атомов внедрения возможно локальное изменение энергии активации диффузии. Радикальное увеличение скорости диффузионных процессов при послужило причиной смены лимитирующего элементарного процесса. Следует отметить так же, что деформированная поверхность порошковых частиц обладает повышенной сорбционной активностью. Увеличение числа мест выхода дислокаций на обрабатываемую поверхность приводит к увеличению числа адсорбированных этой поверхностью атомов. Так как в месте выхода дислокации на поверхность образуется ступенька, а теплота адсорбции в этом месте благодаря большему значению координационного числа резко возрастает, то с увеличением числа выходов на поверхность дислокаций и границ зерен, полигонов, число адсорбированных атомов при прочих равных условиях возрастет.

3. Влияние исходной структуры стали на процесс термодиффузионного цинкования.

Термодиффузионное цинкование (ТДЦ) находит широкое применение для антикоррозионной защиты стальных изделий. Традиционно, ТДЦ подвергают стали в состоянии близком к равновесному (феррито-перлитная структура). Ранее выполненными исследованиями была теоретически обоснована и практически реализована технология совмещенного процесса ТДЦ и высокого отпуска после закалки (И.А. Булойчик) [22, 23]. В этом случае процесс цинкования протекает на поверхности закаленной стали и сопровождается распадом мартенсита при отпуске.

Было высказано предположение, что наличие метастабильной мартенситной структуры внесет изменения в кинетику процесса цинкования. Процесс происходит в условиях распада пересыщенного твердого раствора (мартенсита). Формирование диффузионного слоя происходит на поверхности с большой степенью дефектности в условиях значительных структурных напряжений.

Было установлено, что для цинковых диффузионных слоев, полученных на стальной мартенситной основе характерна большая равномерность формирования, а так же повышенные значения микротвердости диффузионного слоя до 3300 МПа в сравнении с цинковыми диффузионными слоями, сформированными на равновесной перлитной и ферритно-перлитной основах (рис.4) [24].

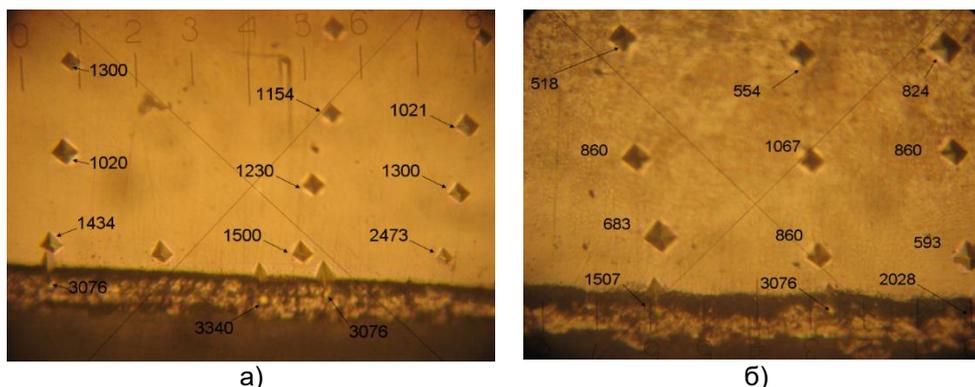


Рисунок 4 – Микротвердость термодиффузионного цинкового слоя на мартенситной (а) и ферритно-перлитной стальных основах (б) (410°С, 30 мин.)

Существенным является, что повышение качества цинковых диффузионных слоев, сформированных на мартенситной подложке, отмечено только при формировании диффузионных слоев сравнительно небольшой толщины (40 мкм). Сравнительный анализ микроструктур цинковых диффузионных слоев большей толщины, полученных при цинковании в стационарных тиглях и увеличении времени выдержки до 2,5 часов не выявил различия в качестве формируемых диффузионных слоев на подложках различного типа. Толщина диффузионных слоев, сформированных на ферритно-перлитной и мартенситной подложках была близка и составляла порядка 80 – 90 мкм. Особенностью диффузионно-оцинкованных образцов с мартенситной основой является увеличенная зона твердого раствора цинка в железе (α -фаза). Результаты коррозионных испытаний цинковых диффузионных слоев, полученных на мартенситной и перлитных основах, так же подтверждают повышение качества цинковых диффузионных слоев толщиной не более 20 мкм, сформированных на мартенситной основе, что может быть связано с преобладающим формированием коррозионностойких фаз на данном типе основы. Первые очаги коррозионного разрушения были отмечены на образцах с перлитной подложкой оцинкованных способом ТДЦ в течение 30 мин. после 72 часов коррозионных испытаний соответственно [23].

Ограниченное по времени ускорение процесса ТДЦ обусловлено протеканием распада углеродистого мартенсита при температурах ТДЦ. Интенсивная структурно-фазовая перекристаллизация происходит в начальном периоде. Распад аустенита остаточного, выделение карбидной фазы из мартенсита, рекристаллизация ферритных зерен за счет фазового наклепа обуславливают интенсификацию диффузионных процессов цинкования. В этот период происходит дислокационное скольжение, увеличение плотности границ раздела фаз. Повышение значений микротвердости для цинковых диффузионных слоев, сформированных на мартенситной подложке, связано с более активным протеканием диффузионных процессов при формировании цинкового диффузионного слоя что, в свою очередь, влияет на фазовый состав формируемого диффузионного слоя и концентрацию цинка.

Заключение

Предварительное окисление стальных образцов (500-600 °С, 30-45 мин.) перед ХТО позволяет интенсифицировать процесс насыщения элементами, имеющими большее сродство к кислороду чем основной металл. Интенсификация процесса ХТО в этом случае обусловлена активным протеканием хемосорбционных процессов на поверхности и увеличением удельной площади этой поверхности. Увеличение толщины оксидной пленки более 6 мкм ведет к формированию барьерного слоя, снижающего скорость ХТО.

Подтверждена интенсификация диффузионных процессов борирования для случая циклической поверхностной пластической деформации. Она обусловлена взаимодействием атомов бора с дефектами кристаллической структуры (вакансий, дислокаций, границ блоков и зерен), а также циклическими высокотемпературными структурными превращениями по рекристаллизационному механизму. При этом

размер зерна в поверхностной деформируемой зоне стального микрообъекта уменьшается в 4-6 раз, а плотность дислокаций возрастает на 40-60 %. Обнаружено существенное увеличение скорости диффузионных процессов в стальном порошке обусловленное генерацией неравновесных вакансий при контактной пластической деформации поверхности частиц. В результате для атомов внедрения возрастает предэкспоненциальный множитель при неизменной энергии активации. Существенное ускорение диффузионных процессов приводит к тому, что они перестают быть лимитирующей стадией ХТО, уступая эту роль сорбционным процессам.

Наличие мартенситной структуры стальной основы при термодиффузионном цинковании оказывает существенное влияние на кинетику и качество формирования цинковых диффузионных слоев толщиной не более 40 мкм. Отмечена ограниченная по времени активация протекания диффузионных процессов при формировании цинковых слоев, сформированных на мартенситной основе. Это обусловлено наличием большого количества структурных дефектов в мартенсите закалки и протеканием рекристаллизационных процессов распада углеродистого мартенсита при температурах термодиффузионного цинкования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Интенсификация процессов химико-термической обработки сталей. Петрова Л.Г., Александров В.А., Демин П.Е., Сергеева А.С. под ред. Л.Г. Поповой, М., МАДИ, 2019 – 160 С.
2. Химико-термическая обработка металлов и сплавов. Справочник/ Борисенко Г.В., Васильев Л.А., Ворошнин Л.Г. и др. – М.: Металлургия, 1981. – 424 с.
3. Пантелеенко Ф.И., Константинов В.М. Состояние и особенности диффузионного легирования порошков // Упрочняющие технологии и покрытия, 2008, № 1, с. 36 – 43.
4. Интенсификация цементации (нитроцементации) в массовом производстве / Тихонов А.К., Кристал М.А. // МиТОМ. – 1991. – №6. – С. 26-28.
5. Заваров А.С., Баскаков А.П., Грачев С.В. Химико-термическая обработка в кипящем слое. – М.: Машиностроение, 1987. – 686 с.
6. Михайлин В.Н. Перспективные направления интенсификации диффузионной металлизации. // Защитные покрытия на металлах. –К.: Наукова думка, 1989. Вып.23. – С. 12-15.
7. Спиридонова И.М., Алькема В.Г. Боросилицирование низкоуглеродистой стали в динамической порошковой смеси // Физико-химическая обработка материалов, Т.28, № 3, 1992. – С. 114-116.
8. Импульсная обработка и массоперенос в металлах при низких температурах / Герцрикен Д.С., Мазанко В.Ф., Фальченко В.М. – К.: Наук. думка. – 1991. – 208 с.
9. Ромашкин Ю.П. К теории диффузии в пластически деформированных металлах // ФТТ. – 1960. – 11, № 12. – С. 1059 – 1064.
10. П.Л. Грузин, С.В. Земский. О влиянии специфики диффузионных процессов на диффузионное насыщение поликристаллических материалов // Защитные покрытия на металлах. – Вып. 5. – 1971. – С. 17 – 23.
11. Новиков Б.А., Виноградов В.В. Замедление диффузии атомов внедрения дефектами решетки // ФММ. – 1973. – 35, вып. 5. – С. 982 – 985.
12. Лазарев В.А., Новиков Б.А., Голиков В.М. Влияние дефектов и поверхностно-активных элементов на диффузию углерода в железе // Проблемы металловед. и физики металлов. – 1976. – № 3. – С. 245 – 251.
13. Матосян М.А., Голиков В.М. Влияние предварительной холодной пластической деформации на диффузию углерода // Диффузия в металлах и сплавах. – Тула: Тул. политехн. ин-т, 1968. – С. 217 – 222.
14. Жигунов К.В., Маленко П.И. Выбор рациональных режимов нитотрирования предварительно деформированных теплостойких сталей // Машиностроитель, 2002. № 7. – С 14-18.

15. Минков М.В., Бернштейн М.Л., Андреева Т.С. и др. Влияние предварительной термопластичной обработки на глубину и твердость азотированного слоя // Известия вузов, Черная металлургия. – 1983. № 9, – С. 95-
16. Фарбер В.М. Вклад диффузионных процессов в структурообразование при интенсивной холодной пластической деформации металлов // МиТОМ. – 2002. – №8. – С. 2-9.
17. Штремель М.А. В какую сторону идет диффузия? // МиТОМ. - 2004, № 4. - С.12-13.
18. Алиев А.А., Ворошнин Л.Г. Борирование из паст – Астрахань: Изд-во АГТУ, 2006. – 288 с.
19. Константинов В.М. Теоретические и технологические аспекты создания экономно-легированных защитных слоев из диффузионно-легированных сплавов // Вестник БНТУ. – 2007. - №2. – С . 29-37 .
20. Константинов В.М. Ускоренная диффузия легирующих элементов в железе при химико-термической обработке порошков во вращающемся контейнере // Доклады НАН Беларуси. 2007. Т.51, № 2, С 103-107.
21. Математическая модель твердофазной диффузии при периодической пластической деформации / Б.Б.Хина, Г.Ф.Ловшенко, В.М.Константинов, Б.Форманек // Металлофизика и Новейшие Технологии. - 2005 - Т.27, № 5. - С.609-623.
22. Булойчик И. А. Термодиффузионное цинкование улучшаемых и пружинных сталей // Литье и металлургия № 4 2013г. С. 121-125
23. Константинов В.М., Булойчик И.А. Особенности реализации процессов термодиффузионного цинкования термически обработанных стальных изделий. Издательство: УО «ВГТУ» 2015 г. Т. 2. С.234 – 253
24. Константинов В.М., Булойчик И.А. Исследование структурных и физико-химических факторов ускорения диффузионных процессов при формировании цинксодержащих слоев на конструкционных сталях // Межведомственный сборник научных трудов «Металлургия», Вып. 40, Мн. 2019, с. 162-171

Глава 16 АНАЛИЗ НЕУПРУГИХ ПРОЦЕССОВ В ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МЕТАЛЛАХ И СПЛАВАХ В УСЛОВИЯХ ВЫСОКОСКОРОСТНОЙ ДЕФОРМАЦИИ

Варюхин В.Н., Малашенко В.В.

*Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина
Донецкий государственный университет
Донецк Россия, malashenko@donfti.ru*

В рамках теории динамического взаимодействия дефектов (ДВД) проанализировано надбарьерное движение ансамбля краевых дислокаций при высокоскоростной деформации состаренного бинарного сплава. Получено аналитическое выражение зависимости динамического предела текучести от плотности дислокаций. Получены условия, при которых эта зависимость является немонотонной и имеет минимум и максимум. Полученный результат согласуется с выводом теории ДВД: минимум предела текучести наблюдается при смене доминирующего вклада дефектов в полное торможение дислокаций, максимум имеет место при смене доминирующего вклада в формирование спектральной щели. В нашем случае минимум появляется при переходе от доминирования динамического торможения дислокации точечными дефектами к доминированию торможения другими дислокациями (тейлоровское упрочнение). Положение максимума соответствует значению плотности дислокаций, при которой доминирующий вклад точечных дефектов в формирование щели сменяется доминирующим вкладом дислокаций. Выполнены численные оценки параметров, при которых возможно наблюдение двух экстремумов зависимости динамического предела текучести состаренного сплава от плотности дислокаций.

Ключевые слова: дислокации, дефекты, высокоскоростная деформация, динамическое торможение, динамический предел текучести, пластичность, зоны Гинье-Престона, сплавы.

Введение

Изучение и улучшение свойств металлических сплавов является важной задачей современного материаловедения, поскольку они широко используются в современном производстве. Существенное влияние на формирование этих свойств оказывает плотность дислокаций. В случае квазистатической деформации зависимость механических свойств сплавов от плотности дислокаций определяется соотношением Тейлора [1]. Это соотношение является довольно универсальным и подтверждается многочисленными экспериментальными работами [2, 3]. Однако в случае высокоскоростной деформации состаренных бинарных сплавов эта зависимость является более сложной. Высокоскоростная деформация реализуется как на стадии обработки сплавов и изготовления изделий, так и в процессе их эксплуатации [4-13]. При этом скорость пластической деформации может достигать 10^3 - 10^9 с⁻¹, а дислокации перемещаются со скоростями от десятков до сотен и даже тысяч метров в секунду.

Весьма эффективным методом анализа быстропротекающих процессов является метод молекулярного моделирования, позволяющий визуализировать многие детали этих процессов [14-17]. Однако этот метод не позволяет получать аналитические зависимости механических свойств материалов от характеристик этих материалов и скорости деформирования, а также не даёт возможность оперировать большим количеством дислокаций. Теоретическое описание эволюции дислокационного ансамбля в деформируемом кристалле весьма успешно реализовано в работах [18, 19]. В этих работах сформулированы кинетические уравнения для плотности дислокаций, включающие в себя процессы генерации дислокаций из источников, иммобилизации, размножения, аннигиляции и диффузии дислокаций. Этот подход является весьма универсальным и эффективным и позволил получить прекрасное согласие с многочисленными экспериментальными данными, в частности, в области квазистатической деформации. В области высокоскоростной деформации при анализе ряда важных случаев может быть полезной развитая нами теория динамического взаимодействия структурных дефектов (ДВД) [20-28]. Фактически это

модифицированная струнная модель Гранато-Люкке. Она не является такой же универсальной, как система уравнений [18, 19] и не позволяет учесть все особенности пластической деформации. В частности, она не учитывает процессы аннигиляции и зарождения дислокаций и предполагает, что плотность дислокаций остаётся постоянной. Но эта теория правильно описывает механизм диссипации при надбарьерном движении дислокаций и эффекты коллективного взаимодействия структурных дефектов в динамической области. Это обстоятельство позволило качественно объяснить ряд экспериментальных зависимостей, в частности, зависимости динамического предела текучести сплава от концентрации второго компонента, плотности дислокаций, скорости пластической деформации. В частности, была объяснена линейная [25, 29], корневая [25, 30] и N -образная [25, 31] зависимость этого предела от концентрации легирующей примеси, немонотонная зависимость от плотности дислокаций, имеющая максимум [24, 32] и минимум [33, 34]. В настоящей работе получены условия, при которых зависимость динамического предела текучести от плотности дислокаций может иметь и минимум, и максимум.

Высокоскоростная деформация состаренных сплавов

Рассмотрим высокоскоростную деформацию состаренного двухкомпонентного сплава, содержащего зоны Гинье-Престона. Эти зоны появляются в сплавах на первой стадии старения и играют весьма важную роль в формировании их механических свойств. Пусть бесконечные краевые дислокации под действием постоянного внешнего напряжения σ_0 движутся в плоскостях параллельных XOZ с постоянной скоростью v в кристалле, содержащем атомы второго компонента и зоны Гинье-Престона. Линии дислокаций параллельны оси OZ. Положение k -ой дислокации определяется функцией

$$W_k(z, t) = vt + w_k(z, t) \quad (1)$$

Здесь $w_k(z, t)$ – случайная величина, описывающая поперечные колебания дислокации, которые возникают при её взаимодействии с хаотически распределенными дефектами структуры. Среднее значение этой величины по длине дислокации и по хаотическому распределению дефектов равно нулю. Скольжение дислокации описывается следующим уравнением

$$m \left\{ \frac{\partial^2 W_k}{\partial t^2} - c^2 \frac{\partial^2 W_k}{\partial z^2} \right\} = b \left[\sigma_0 + \sigma_{xy}^p + \sigma_{xy}^{dis} + \sigma_{xy}^G \right] - B \frac{\partial W_k}{\partial t} \quad (2)$$

Здесь m – масса единицы длины дислокации, B – константа демпфирования, обусловленная фононными, магнронными, 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.

Плоскости зон Гинье-Престона параллельны плоскости скольжения дислокаций, а их центры распределены в кристалле случайным образом. Будем считать, что все зоны имеют радиус R , одинаковую толщину равную диаметру атома второго компонента, одинаковые векторы Бюргерса $\mathbf{b}_0 = (0, -b_0, 0)$ параллельные оси OY.

Каждая дислокация ансамбля рассматривается как упругая струна, обладающая эффективным натяжением и эффективной массой. Эти дислокации совершают надбарьерное скольжение в упругом поле структурных дефектов. Основным механизмом диссипации является возбуждение дислокационных колебаний в результате взаимодействия дислокации со структурными дефектами. Эффективность действия такого механизма была подтверждена авторами работы [35], которые теоретически исследовали надбарьерное движение дислокации и доказали, что в результате взаимодействия с точечными дефектами она испытывает сильное возбуждение собственных колебаний. Авторы этой работы учли случайный характер

передачи движущейся дислокации импульса отдельными примесными атомами и вычислили корреляционную функцию $G(\tau) = \langle w(z, t)w(z, t + \tau) \rangle$, где функция $w(z, t)$ описывает смещение единичного участка дислокации при ее колебаниях в процессе скольжения по кристаллу. Эта корреляционная функция определяется экспериментально через пропорциональную ей корреляционную функцию неупругого рассеяния света $\langle E(t)E(t + \tau) \rangle$, которая может быть измерена с помощью спектроскопии оптического смещения [36]. Данный экспериментальный метод позволяет измерить флуктуации поля через флуктуации тока за времена, меньшие характерного периода колебаний дислокации. Согласно оценкам авторов работы [35], амплитуда колебаний дислокации может на несколько порядков превзойти амплитуду тепловых колебаний. Возбуждение собственных колебаний происходит тем эффективней, чем больше точечные дефекты искажают кристалл, то есть амплитуда колебаний возрастает с увеличением параметра несоответствия.

На эффективность этого механизма диссипации влияет вид колебательного спектра дислокации, в первую очередь наличие в нём щели. Наличие щели означает, что дислокация совершает колебания в потенциальной яме, которая перемещается по кристаллу вместе с дислокацией. Такая яма может возникнуть в результате коллективного взаимодействия точечных дефектов или других дислокаций с движущейся дислокацией. При этом спектр колебаний дислокации, содержащий щель Δ , имеет вид

$$\omega^2(q_z) = c^2 q_z^2 + \Delta^2 \quad (3)$$

Опишем более подробно коллективное взаимодействие точечных дефектов с дислокацией. Согласно теории ДВД, динамическое взаимодействие дефектов с дислокацией в зависимости от скорости дислокационного скольжения может иметь как коллективный характер, так и характер независимых столкновений [23]. Обозначим время взаимодействия дислокации с атомом примеси $\tau_{def} = R/v$, где R – радиус дефекта, время распространения возмущения вдоль дислокации на расстояние порядка среднего расстояния между дефектами обозначим $\tau_{pr} = l/c$. В области независимых столкновений $v > v_0 = R\Delta_{def}$ выполняется неравенство $\tau_{def} < \tau_{pr}$, т.е. элемент дислокации за время взаимодействия с точечным дефектом не испытывает на себе влияния других дефектов. В этой области щель в спектре дислокационных колебаний не возникает. В области коллективного взаимодействия ($v < v_0$), наоборот, $\tau_{def} > \tau_{pr}$, т.е. за время взаимодействия дислокации с точечным дефектом данный дислокационный элемент успевает “почувствовать” влияние других дефектов, вызвавших возмущение дислокационной формы. В этой области в спектре дислокационных колебаний возникает щель, которая описывается следующим выражением

$$\Delta = \Delta_d = \frac{c}{b} (n_d \chi^2)^{1/4} \quad (4)$$

В случае высокой плотности дислокаций именно их коллективное взаимодействие с каждой дислокацией вносит главный вклад в формирование щели в спектре этой дислокации. Это имеет место при значениях плотности $\rho > \rho_0$, где

$$\rho_0 = \frac{\sqrt{n_d \chi^2}}{b^2}. \quad (5)$$

Здесь n_d – безразмерная концентрация атомов второго компонента, χ – параметр их размерного несоответствия. Спектральная щель при этом описывается следующим выражением

$$\Delta = \Delta_{dis} = b \sqrt{\frac{\rho M}{m}} \approx c \sqrt{\rho}; \quad M = \frac{\mu}{2\pi(1-\gamma)}, \quad (6)$$

где γ – коэффициент Пуассона, μ – модуль сдвига.

Силу динамического торможения движущейся краевой дислокации точечными дефектами, согласно ДВД, будем вычислять во втором порядке теории возмущений, считая малыми поперечные колебания дислокации в плоскости скольжения, которые описываются функцией $w(z, t)$

$$F = b \left\langle \frac{\partial \sigma_{xy}}{\partial X} w \right\rangle = b \left\langle \frac{\partial \sigma_{xy}}{\partial X} G \sigma_{xy} \right\rangle \quad (7)$$

где G – функция Грина уравнения движения дислокации. Фурье-образ этой функции имеет вид

$$G(\omega, q) = \frac{1}{\omega^2 + i\beta\omega - c^2 q^2}; \quad \beta = \frac{B}{m} \quad (8)$$

В рамках теории ДВД мы можем записать выражение для вклада различных структурных дефектов в динамический предел текучести в следующем виде

$$\tau = \frac{nb}{8\pi^2 m} \int d^3 q |q_x| \cdot |\sigma_{xy}^d(\mathbf{q})|^2 \delta(q_x^2 v^2 - \omega^2(q_z)) \quad (9)$$

где $\omega(q_z)$ – спектр дислокационных колебаний, n – объемная концентрация структурных дефектов, $\sigma_{xy}(\mathbf{q})$ – Фурье-образ соответствующей компоненты тензора напряжений, создаваемых дефектом.

Теория ДВД является в некотором смысле аналогом теории среднего поля. Каждая дислокация скользит по кристаллу, совершая колебания в потенциальной яме, перемещающейся вместе с ней и создаваемой коллективным воздействием других дефектов – некоторым средним полем.

Динамический предел текучести бинарного сплава равен сумме вкладов тейлоровского упрочнения τ_T , вклада зон Гинье-Престона τ_G и атомов второго компонента τ_d

$$\tau = \tau_T + \tau_G + \tau_d \quad (10)$$

Слагаемое τ_T пропорционально квадратному корню из плотности дислокаций

$$\tau_T = \alpha \mu b \sqrt{\rho}, \quad (11)$$

где α – безразмерный коэффициент порядка единицы.

Далее рассмотрим область скоростей деформации, ограниченную неравенством

$$\dot{\epsilon} < \dot{\epsilon}_{cr} = \rho b^2 c \sqrt{\rho + \rho_0} \quad (12)$$

В этой области сила динамического торможения дислокации зонами Гинье-Престона не зависит от скорости дислокационного движения. Соответственно, τ_G не зависит от скорости пластической деформации.

Выполним численные оценки. Для значений $\rho = 5 \cdot 10^{15} \text{ m}^{-2}$, $b = 4 \cdot 10^{-10} \text{ m}$, $n_d = 10^{-4}$, $\chi = 10^{-1}$, $c = 3 \cdot 10^3 \text{ m/s}$ получим величину критической скорости $\dot{\epsilon}_{cr} = 10^8 \text{ s}^{-1}$.

Воспользовавшись результатами работ [22-27], получим выражение для вклада зон Гинье-Престона в следующем виде

$$\tau_G = \frac{D}{\sqrt{\rho + \rho_0}}; \quad D = \mu n_G b R. \quad (13)$$

Здесь n_G – объемная концентрация зон Гинье-Престона.

Вклад атомов второго компонента может быть описан следующим выражением

$$\tau_d = \frac{K}{\rho(\rho + \rho_0)}; \quad K = \frac{\mu n_d \chi^2 \dot{\epsilon}}{\rho b^3 c}. \quad (14)$$

Анализ выражения (10) показывает, что зависимость динамического предела текучести является немонотонной и имеет минимум и максимум.

Максимум этой зависимости наблюдается при значениях плотности порядка ρ_0 , положение минимума определяется выражением

$$\rho_{\min} = \left(\frac{2\dot{\epsilon}\rho_0}{\alpha c} \right)^{\frac{2}{3}} \quad (15)$$

В исследуемом нами интервале скоростей деформации получим $\rho_0 = 10^{15} \text{ м}^{-2}$, $\rho_{\min} = 10^{13} - 10^{14} \text{ м}^{-2}$. Полученный результат согласуется с выводом теории ДВД: минимум предела текучести наблюдается при смене доминирующего вклада дефектов в полное торможение дислокаций, максимум имеет место при смене доминирующего вклада в формирование спектральной щели. В нашем случае минимум имеет место при переходе от доминирования динамического торможения дислокации точечными дефектами к доминированию торможения другими дислокациями (тейлоровское упрочнение). Положение максимума соответствует значению плотности дислокаций, при которой доминирующий вклад точечных дефектов в формирование щели сменяется доминирующим вкладом дислокаций.

Минимум и максимум могут наблюдаться при высоком значении объёмной концентрации зон Гинье-Престона $n_G = 10^{23} - 10^{24} \text{ м}^{-3}$ и изменении плотности дислокаций от 10^{11} м^{-2} до 10^{16} м^{-2} . При этом $n_d = 10^{-4}$, $\dot{\epsilon} = 10^7 \text{ с}^{-1}$, $\rho_0 = 10^{15} \text{ м}^{-2}$, $\rho_{\min} = 10^{13} - 10^{14} \text{ м}^{-2}$.

Заключение

Полученные результаты могут быть полезными при анализе механических свойств состаренных сплавов в условиях высокоэнергетических внешних воздействий как на стадии обработки этих сплавов и изготовления изделий, так и на стадии их эксплуатации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Хирт Дж. Теория дислокаций / Дж. Хирт, И. Лоте. – М.: Атомиздат, 1972. – 600 с.
2. Davoudi K.M. Dislocation evolution during plastic deformation: Equations vs. discrete dislocation dynamics study / K.M. Davoudi, J.J. Vlassak // J. Appl. Phys. – 2018. – Vol. 123. – p. 085302.
3. Cáceres C.H. Strain hardening behaviour and the Taylor factor of pure magnesium / C.H. Cáceres, P. Lukáč. Phil. Mag. – 2008. – Vol. 88. – pp. 977–989.
4. 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)
5. 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.
6. Альшиц В. И. Динамическое торможение дислокаций / В. И. Альшиц, В. Л. Инденбом // УФН. – 1975. – Т. 115, № 1. – С. 3– 39.
7. Batani D., Stabile H., A. Ravasio, G. Lucchini, F. Strati, T. Desai, J. Ullschmied, E. Krousny, 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.
8. Петушков В. Г. Применение взрыва в сварочной технике / В. Г. Петушков. – К.: Наук. думка, 2005. – 775 с.

9. Novokshanov R. 3D Dislocation dynamics modeling of interactions between prismatic loops and mobile dislocations in pure iron / R. Novokshanov, S. Roberts // *J. Nuclear Mat.* – 2009. – Vol. 386, № 4. – P. 64–66.
10. 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.
11. 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).
12. 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.
13. Batani D. Matter in extreme conditions produced by lasers // *Europhysics Letters.* – 2016. – Vol. 114. – pp. 65001(1–7).
14. 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.
15. 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.
16. 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.
17. 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.
18. Малыгин Г.А. Процессы самоорганизации дислокаций и пластичность кристаллов / Г. А. Малыгин // *УФН.* –1999. – Т. 169, № 9. – С. 979–1010.
19. Малыгин Г.А. Самоорганизация дислокаций и локализация скольжения в пластически деформируемых кристаллах (Обзор) / Г.А. Малыгин // *ФТТ.* – 1995. – Т. 1. – С. 3-42.
20. 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.
21. 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.
22. Варюхин В.Н., Малашенко В.В. Динамические эффекты в дефектной системе кристалла // *Известия РАН. Серия физическая.* 2018.- Т. 82, № 9.- С. 37– 42.
23. 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.
24. Малашенко В.В. Зависимость динамического предела текучести бинарных сплавов от плотности дислокаций при высокоэнергетических воздействиях. 2020. *ФТТ.* Т. 62. № 10. С. 1683-1685.
25. 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.
26. Малашенко В.В. Немонотонная скоростная зависимость динамического предела текучести сплавов в условиях высокоскоростной деформации. *ФТТ.* 2021. Т. 63, № 9. С. 1391-1393.
27. Малашенко В.В. Влияние гигантской магнитоупругости на динамический предел текучести в условиях высокоскоростной деформации. *ФТТ.* 2021. Т. 63, № 12. С. 2070-2072.

28. Варюхин В.Н., Малашенко В.В., Малашенко Т.И. Влияние различных типов структурных дефектов на механические свойства металлов и сплавов в условиях высокоскоростной деформации. Глава 27. С. 389-399 / Монография «Перспективные материалы и технологии» / под ред. В. В. Рубаника. – Минск: Изд. центр БГУ, 2021. – 658 с.
29. Charit I. Synergistic effects of interstitial impurities and radiation defects on mechanical characteristics of ferritic steels / I. Charit, C.S. Seok, K.L. Murty // Journal of Nuclear Materials. – 2007. – Vol. 361. – p. 262.
30. Asay J. R., G. R. Fowles, G. E. Durall, M. H. Miles, and R. F. Tinder // J. Appl. Phys. – 1972. – Vol. 43. – p. 2132.
31. Morris D.G. Work hardening in Fe–Al alloys / D.G. Morris, M.A. Munoz-Morris, L.M. Requejo // Materials Science and Engineering A. – 2007. – Vol. 460. – p. 163.
32. Syarif J. Effect of solute copper on yield strength in dislocation-strengthened steels / J. Syarif, K. Nakashima, T. Tsuchiyama, S. Takaki // Materials Science. – 2005. – 91. – С. 790.
33. Малашенко В.В. Нарушение соотношения Тейлора в условиях высокоэнергетических внешних воздействий / В.В. Малашенко // Физика твёрдого тела. 2022. – Т. 64. – № 8. – С. 1012-1017.
34. Fan H. Precipitation hardening effects on extension twinning in magnesium alloys / H. Fan, Q. Wang, J. A. El-Awady, D. Raabe, M. Zaiser // Nat. Commun. – 2021. – Vol. 12. – p. 1845.
35. Левачева Г. А. Стохастическое возбуждение собственных колебаний дислокации при ее движении / Г. А. Левачева, Э. А. Манькин, П. П. Полуэктов // ФТТ. – 1985. – Т. 27, № 12. – С. 3709–3711.
36. Камминз Д. Спектроскопия оптического смещения и корреляция фотонов / Д. Камминз, Э. Пайк. – М.: Мир, 1978. – 584 с.

Глава 17 СТРУКТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ И ЭФФЕКТЫ ЛОКАЛЬНОЙ ДЕФОРМАЦИИ В ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛАХ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ВЫСОКОСКОРОСТНОГО ПОТОКА ПОРОШКОВЫХ МИКРОЧАСТИЦ

Овчинников В.И.

Обособленное хозяйственное структурное подразделение «НИИ импульсных процессов с ОП» г. Минск, Беларусь, OvchinnikovVI@yandex.ru

Рассмотрены особенности взаимодействия высокоскоростных потоков микрочастиц с цветными металлами (Al, Cu, Ti) их влияние на структуру и свойства этих металлов, определены условия дефектообразования на различных макро- мезо- и микроструктурных уровнях. Установлен механизм процесса аморфизации зоны канальной структуры. Показано, что особенностью ударноволновых процессов в кристаллах является очень быстрый (за времена порядка 10^{-11} - 10^{-12} с) подъем давления во фронте УВ, что создает большие локальные деформации, искажения кристаллической решетки на границе сжатого состояния - невозмущенного вещества. Это обстоятельство вызывает дробление кристаллических зерен на более мелкие кристаллиты, что подтверждается областями когерентного рассеяния при рентгеноструктурном исследовании, увеличение плотности дислокаций до $2,4 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$.

Введение

Распространение ударных волн (УВ) в твердом теле, как известно, сопровождается изменением структуры вещества на субкристаллическом, атомном и электронном уровнях. В зависимости от параметров УВ и физико-химических свойств данного кристалла структурные превращения происходят на разных уровнях с разной интенсивностью, что позволяет специальной постановкой опыта выявлять и изучать порознь указанные структурные изменения [1, 2, 3].

Материалы и методики исследования

В качестве материалов исследования локальной деформации металлов в результате воздействия высокоскоростных потоков микрочастиц использовали образцы цветных металлов из меди М1, алюминия А7, титана, никеля. Из прутка вырезали образцы цилиндрической формы: диаметром 30 мм, длиной 50 мм. В качестве микрочастиц применяли порошки карбида кремния (SiC). Для ускорения потока микрочастиц использовали взрывной ускоритель собственной разработки. В качестве энергоносителя применяли взрывчатое вещество (ВВ) аммонит 6ЖВ, в количестве 200 г на один эксперимент. После обработки высокоскоростным потоком микрочастиц SiC со стороны обработки делали поперечные и продольные металлографические шлифы. Исследование микроструктуры проводили методами металлографического анализа на оптическом микроскопе MF – 3, также в сканирующем электронном микроскопе с применением микрорентгеноспектрального анализа и просвечивающем электронном микроскопе ЭМ – 125. Рентгеноструктурный анализ проводили на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3.

Результаты экспериментов и их обсуждение

Влияние проникания микрочастиц на деформационный процесс в металлах

При движении частиц в преграде, каналы и близлежащие канальные зоны представляют наиболее деформированные области. Размеры области деформации соизмеримы с размерами каналов: диаметром 50 - 4 мкм (с глубиной проникания диаметр уменьшается) и длиной канала до 4-6 мм (глубина проникания), зависит от материала преграды (рис.1).

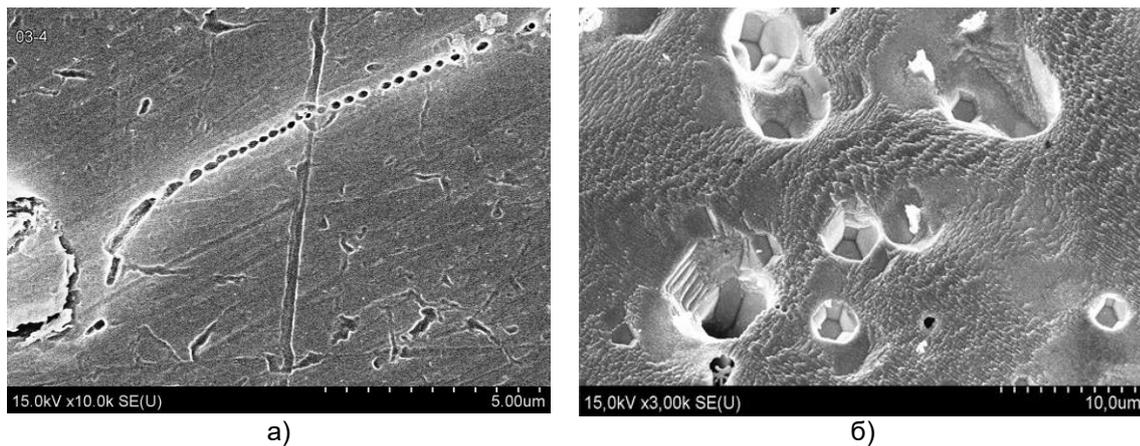


Рисунок 1 – Снимок канала, оставленный микрочастицей SiC в алюминии:
а) продольное сечение; б) поперечное сечение

В связи с ограниченным объемом статьи рассмотрим структуру канала и характер локальной деформации на примере проникания высокоскоростных микрочастиц в медь, аналогия сохраняется и характерна для других металлов (алюминия, титана, никеля). В зонах преграды, непосредственно прилегающих к каналу не содержатся дефекты деформации типа дислокаций, микродвойников, дефектов упаковки. Электронограммы (рис.2б) свидетельствуют о нахождении тонкого слоя металла на поверхности каналов в аморфном состоянии (рис.2а).

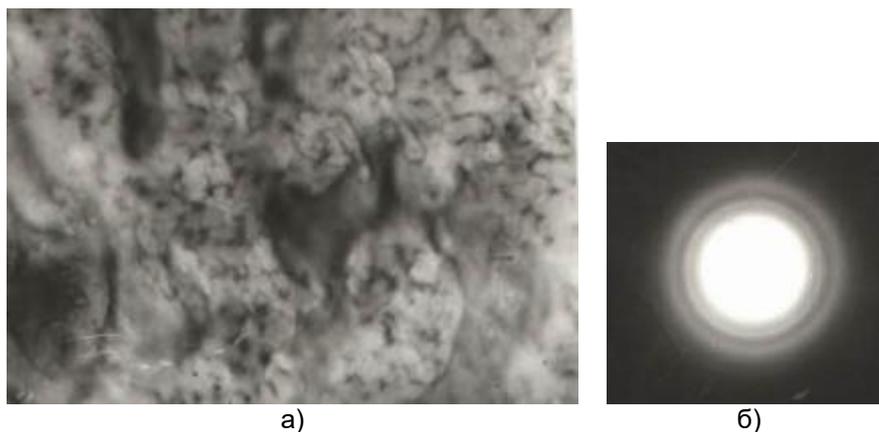


Рисунок 2 – Структурные изменения в области канала:
а) аморфизированная зона в области проникания частицы в медь;
б) электронограмма; 100000х

Это объясняется оплавлением металла от тепла, выделяемого при трении от движения частицы и высокой скоростью охлаждения за счет передачи тепла в массивную металлическую матрицу, а также высокой степенью развития пластической деформации. Пластическая деформация вблизи частиц и траекторий их движения реализуется в виде волн релаксации, имеющих сдвиговую и ротационные компоненты и протекающих с высокой скоростью.

Вдали от канала образуется структура, которая характеризуется малой степенью деформации. Но по направлению к каналам и проникшим частицам выявляется сильно фрагментированная ячеистая и дислокационная структура, прилегающая к аморфной зоне. Существенной особенностью ударноволновых процессов в кристаллах является очень быстрый (за времена порядка 10^{-11} - 10^{-12} с) подъем давления во фронте УВ, что создает большие деформации, искажения кристаллической решетки на границе сжатого состояния - невозмущенного вещества. Это обстоятельство вызывает дробление кристаллических зерен различных материалов на более мелкие кристаллиты (рис. 2б), что подтверждается областями когерентного рассеяния (ОКР), полученных при рентгеновском (таблица 1), и

структурных исследованиях в просвечивающем электронном микроскопе (Рис.3) образцов, обработанных высокоскоростным потоком микрочастиц Sic.

Таблица 1. Размеры ОКР сохраненных кристаллов

Состав обрабатываемого материала	Кристаллографическое направление	$D_{исх.}$	$D_{обж.}$
Fe	100	650	160
	111	660	180
Mo	110	1000	400
Cu	100	800	280
	111	750	320
Al_2O_3	113	450	240

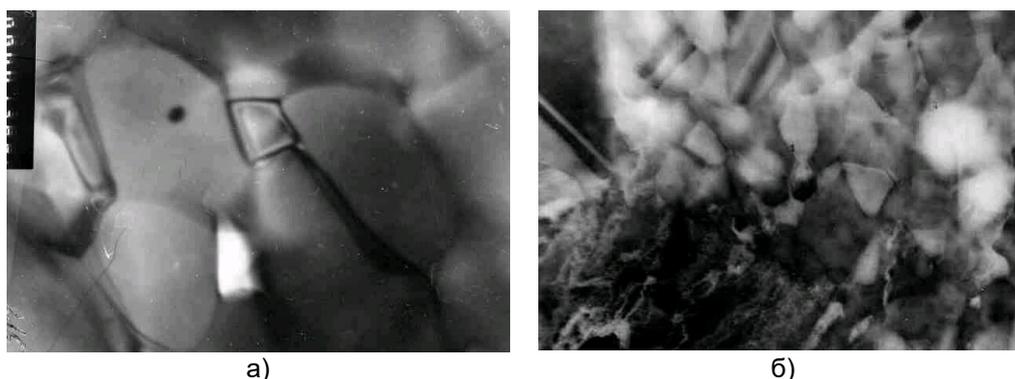


Рисунок 3 – Структура обработанной и необработанной меди:
а)- исходный образец меди (Cu) M1; б)- обработанная медь, расстояние 7мм от поверхности обработки, 100 000x

Размеры ОКР сохраненных после взрывного воздействия кристаллов лежат в пределах $100-1000 \text{ \AA}^0$, причем дробление увеличивается с ростом давления и повышением жесткости обжимаемого материала. Поскольку увеличение импульсного давления всегда сопровождается ростом остаточной температуры, одновременно с ударным дроблением зерен идет процесс их срастания, тепловой рекристаллизации. Именно поэтому при объемном динамическом нагружении взрывом не удавалось раздробить кристалл до рентгеноаморфного состояния все более сильными УВ. В обработанных высокоскоростным потоком порошковых частиц образцах из меди в зоне их проникания, обнаружены области в аморфном состоянии (рис.2), что определяется оплавлением и быстрым затвердеванием за счет высокой скорости теплоотдачи в обрабатываемый материал.

Минимальное значение ОКР ($100-150 \text{ \AA}^0$) не удастся снизить повторным ударным сжатием того же материала. Так, если в результате однократного сжатия Cd и Ba получились анизотропные ОКР о размерам соответственно $180-600 \text{ \AA}^0$ (Cd) и $220-380 \text{ \AA}^0$ (Ba), то следствием повторного сжатия явилось дробление ОКР по большим осям, которые снизились до 380 (Cd) и 260 (Ba) \AA^0 [4]. Аналогичный эффект был обнаружен и при ударном сжатии окисей магния и алюминия [5].

Таким образом, УВ наиболее эффективно дробят большие кристаллиты и наоборот - могут оставить неизменными маленькие кристаллики ОКР. Это говорит о том, что в "дробящем действии" УВ есть некий предел. Естественно сопоставить его с характерным размером (глубиной) фронта УВ, который для кристаллических сред имеет порядок 100 \AA^0 [6].

Анализируя приведенные результаты, можно предположить, если УВ надвигается на маленькое кристаллическое зерно, величина которого $D \leq l$ (глубина фронта), то все зерно будет находиться в области высокого давления, которое само по себе искажений в структуру не вносит. Если же $D > l$, то при движении УВ через такое зерно всегда часть зерна будет сжата, а другая будет находиться в невозмущенном

состоянии. Очевидно, что условий для искажений решетки, напряжений в структуре, раскола зерен во втором случае будет больше.

Предположения означают, что деформация кристаллических зерен происходит в процессе нагрузки или разгрузки на границе сжатого - несжатого вещества, причем пребывание кристалла в области высокого давления не стирает приобретенные ранее дефекты. Механизм такого запоминания, по-видимому, связан с разориентацией кристаллитов, вызванной сильными колебательными движениями на фронте УВ и обнаруживаемой по астеризму рентгеновских рефлексов на сохранных монокристаллах [4, 5].

Плотное сжатие кристаллических зерен в области высокого давления может ликвидировать микропоры и трещины увеличить эффективные размеры зерен, т.е. улучшить кристалличность материала [7], но не может "состыковать" все разориентированные кристаллиты в один монокристалл. Поэтому поле спада высокого давления проявляются все дефекты и искажения, возникшие у кристалла в ходе ударно-волнового нагружения, или даже имевшиеся у исходного материала. Так, при исследовании дислокационной структуры у сохранных монокристаллов было обнаружено, что новые дислокации, дефекты решетки возникают на фоне исходной дислокационной структуры.

Результаты исследований показывают, что в кристаллических зернах в результате ударного сжатия должны возникать большие концентрации поверхностных дислокаций, которые, как известно, подчиняются закону

$$\rho_D = \frac{3n}{D^2} \quad (1)$$

где n - число дислокаций на каждой из 6 граней блока;

при $n = 1$ имеем, используя значения D из таблицы 1, получаем, что плотность дислокаций в ударно обжатых кристаллах должна составлять $10^{10} - 10^{12}$ на см^2 . Именно такие плотности дислокаций были обнаружены экспериментально у сохранных монокристаллов при ударно-волновой обработке потоком порошковых частиц ускоренных взрывом (рис. 4).

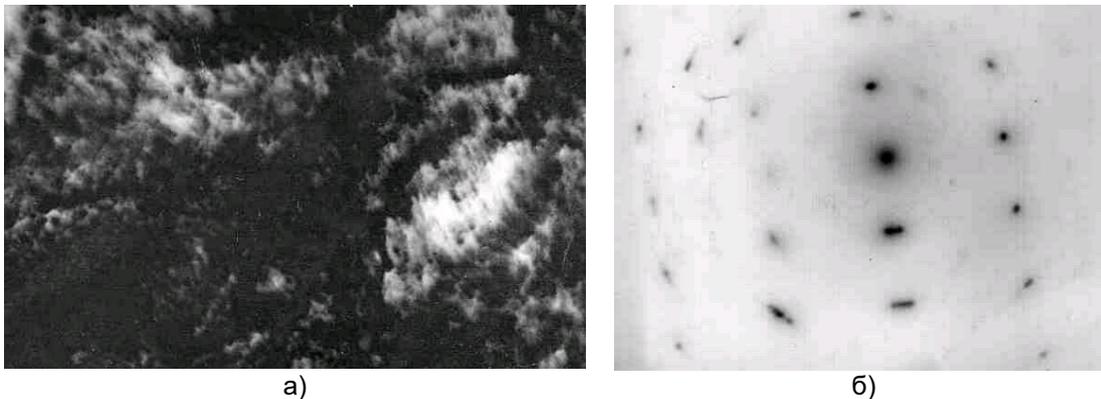


Рисунок 4 – Участок микроструктуры с высокой плотностью дислокаций:
а) микроструктура с плотностью дислокаций $>10^{11} \text{ см}^{-2}$, 100000х;
б) электронограмма

Методом рентгенофазового анализа установлено, что в рассматриваемых условиях обработки плотность дислокаций, генерируемых ударно-волновым нагружением имеет значение, в стали 40 $\rho = 2,1 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$, в стали 10 $\rho = 2,4 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$.

Таким образом, чрезвычайно сильное дробление ОКР при ударно-волновом нагружении приводит к чрезвычайно большой плотности дислокаций у сохранных кристаллических веществ. Эта плотность является почти критической - при повышении концентрации дислокации еще на один-два порядка мы можем прийти к потере кристалла как регулярной пространственной структуры, т.е. к разрушению кристаллического вещества (рис. 5).

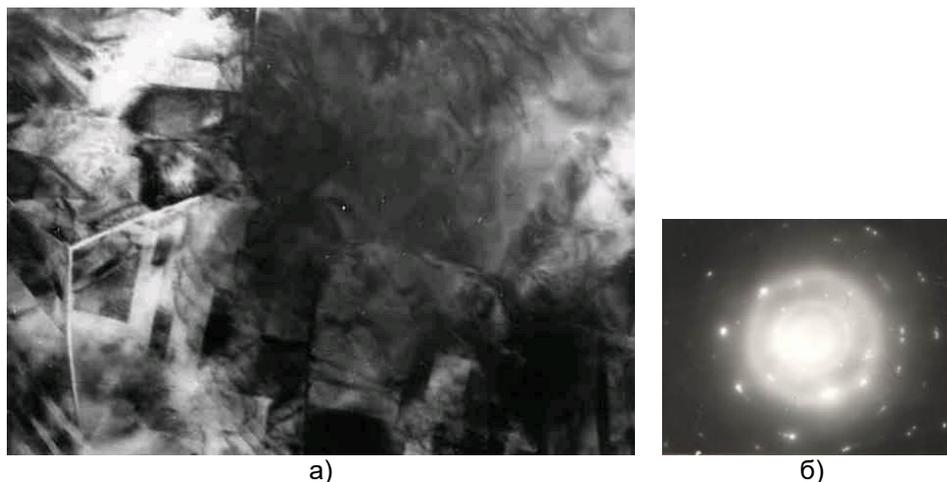


Рисунок 5 – Микроструктура с критической плотностью дислокаций:
 а) участок микроструктуры имеющий разрушение в виде трещины, 100000х;
 б) электронограмма

Это может произойти, если к поверхностным дислокациям добавятся в значительной концентрации объемные дислокации. Объемные дислокации в кристалле вызываются микронапряжениями решетки. Последние величины можно получить из физического уширения рентгеновских линий методом гармонического анализа. Количественной характеристикой микронапряжений является относительное изменение межплоскостных расстояний:

$$\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2} = \frac{\Delta d}{d}, \quad (2)$$

Именно эти микронапряжения и вызывают объемные дислокации в кристаллических зернах, которые могут быть вычислены по формуле [8] :

$$\rho_\varepsilon = \frac{k(2\varepsilon)^2}{Fb^2}, \quad (3)$$

где F- характеризует энергию взаимодействия дислокаций,
 k - структурный параметр,
 b- модуль вектора Бюргерса.

Обычно ρ_ε имеют тот же порядок, что и ρ_D , но несколько превышают их по величине. При взрывном же воздействии объемные дислокации могут более значительно превышать поверхностные и тогда суммарная плотность дислокации возрастет до критического значения.

Исходя из вышеизложенной модели, можно ожидать, что микронапряжения в большей концентрации будут возникать скорее в больших зернах, нежели в малых кристаллитах. В этом случае мы вправе ожидать, что ρ_ε будет увеличиваться не обратно пропорционально размеру ОКР, как это всегда бывает в равновесной ситуации, а прямопропорционально ОКР. Причина представляется очевидной - в обычных условиях искажения решетки зарождаются на поверхности, и чем больше ее на грамм вещества, тем больше $\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2}$.

При динамическом нагружении, искажения будут возникать в объеме зерна и тем сильнее, чем больше объем. Такая ситуация будет иметь место не всегда, поскольку действие остаточного тепла может привести к отжигу дефектов и к созданию равновесной зависимости $\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2} = f(D)$. Поэтому равновесную картину можно ожидать в случае ударного сжатия легкоплавких веществ или при использовании столь интенсивных УВ, что после разгрузки может произойти рекристаллизация даже довольно тугоплавких материалов.

Накопление микронапряжений внутри больших зерен приводит к их расколу в процессе разгрузки. Разрушение кристаллов является в этих условиях единственным способом "избавления" вещества от избыточной свободной энергии. Поэтому можно

говорить о некоей критической плотности дислокаций, превышение которой приводит к хрупкому разрушению кристалла.

Влияние проникания микрочастиц на структурные превращения в алюминии

Для формирования потока порошка использовали частицы карбида кремния. Навеску кремниевого порошка 0,11 кг помещали в линзу конической формы, изготовленной из металлической фольги. Обжатию линзы и ускорению микрочастиц производили зарядом 0,1 кг аммонита 6ЖВ. Средний исходный размер частиц SiC $d = 55$ мкм, высота алюминиевого образца из АК12 - L составляла 50 мм, диаметр 40 мм. При исследовании структуры образцов алюминия, обработанного высокоскоростным потоком частиц, были обнаружены необычные для исходных материалов изменения микроструктуры. Выявлены участки аморфного и микрокристаллического состояния диаметром 5-10 мкм и длиной до нескольких десятков миллиметров. В этих участках, назовем их "канальными зонами", микрорентгеноспектральным анализом, зарегистрировано наличие частиц SiC, окруженных областями с химическим элементарным составом вводимого и матричного вещества (рис. 6). В канальных зонах количество вещества микрочастиц составляет 25 - 30 %, остальное – обрабатываемый материал.

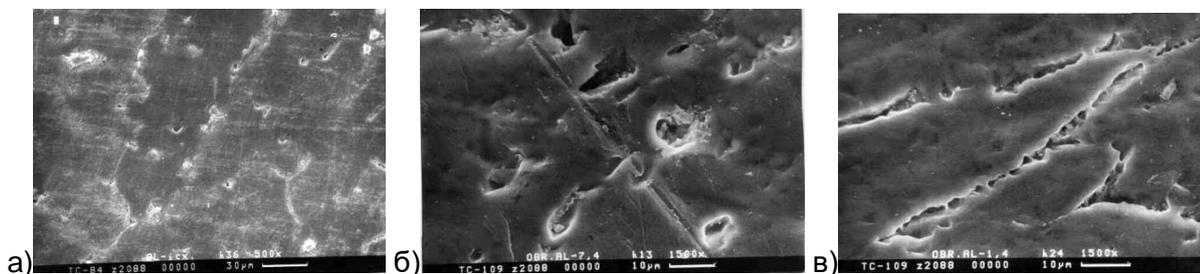


Рисунок 6 – Микроструктура алюминия АК12 до и после ударно-волновой обработки потоком микрочастиц SiC:

а) -исходный образец, б)-после обработки поперечный шлиф, в)-после обработки продольный шлиф, $\times 1500$.

Исследование структуры образцов на разных расстояниях от поверхности нагружения показало, что проникание потока микрочастиц характеризуется значительной неоднородностью в зависимости от глубины. Наибольшая плотность канальных образований, как правило, наблюдается в центральной части (диаметр 10 мм), обрабатываемого образца диаметром 50 мм.

Варьирование режимами обработки позволяет достигать плотности "канальных зон" до 1500 шт/мм². В результате проникания частиц порошка SiC в алюминиевый образец происходит деформация микроструктуры, изменяющаяся по глубине проникания. Степень деформации, определенная по изменению формы зерен, достигает 40 % [9-11]. Степень деформации зависит от твердости материала: чем ниже твердость материала, тем более значительна степень деформации. При движении частиц в преграде формируются каналы и примыкающие к ним зоны претерпевают наибольшие изменения. В поверхностном слое каналов не обнаружено дефектов деформации типа дислокаций и микродвойников. Электронограммы свидетельствуют о том, что тонкий поверхностный слой каналов находится в аморфном состоянии (рис. 7). Это объясняется оплавлением металла от тепла, выделяемого при трении проникающей в преграду микрочастицы, и высокой скоростью его последующего охлаждения за счет передачи тепла в массивную металлическую преграду.

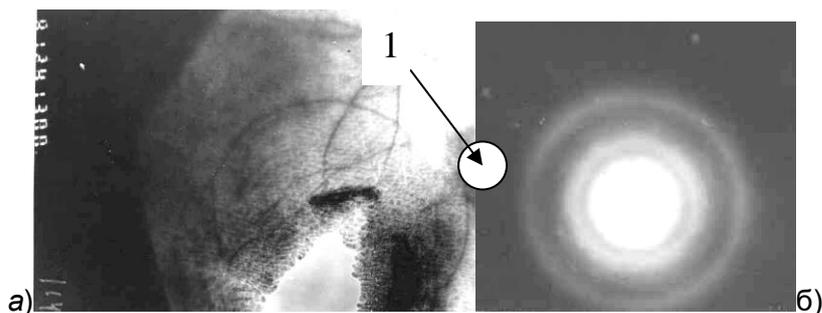


Рисунок 7 – Микроструктура вблизи канала проникшей микрочастицы SiC:
 а) аморфизированная зона в области проникания частицы в алюминий А7, $\times 100000$;
 б) электронограмма 1 – области снятия электронограмм

Особенностью ударно-волновых процессов в кристаллах является очень быстрый (за времена порядка 10^{-11} - 10^{-12} с) подъем давления во фронте УВ, что создает большие деформации в поверхностном слое преграды и формирует проходящую по преграде волну искажений кристаллической решетки зерен на движущейся границе сжатое состояние - исходное состояние материала преграды. Это обстоятельство вызывает дробление зерен металлов на более мелкие кристаллиты, что подтверждается областями когерентного рассеяния.

Размеры ОКР кристаллитов после взрывного воздействия лежат в пределах 10-100 нм, причем дробление увеличивается с ростом давления и повышением жесткости обрабатываемого материала. Поскольку увеличение импульсного давления всегда сопровождается ростом температуры, то одновременно с ударным дроблением зерен идет процесс их срастания вследствие тепловой рекристаллизации.

В более удаленных от канала зонах структура преграды характеризуется малой степенью деформации. Но по направлению от этих зон к каналам и проникшим частицам выявляется сильно фрагментированная ячеистая и дислокационная структура (рис. 8), прилегающая к аморфной зоне.

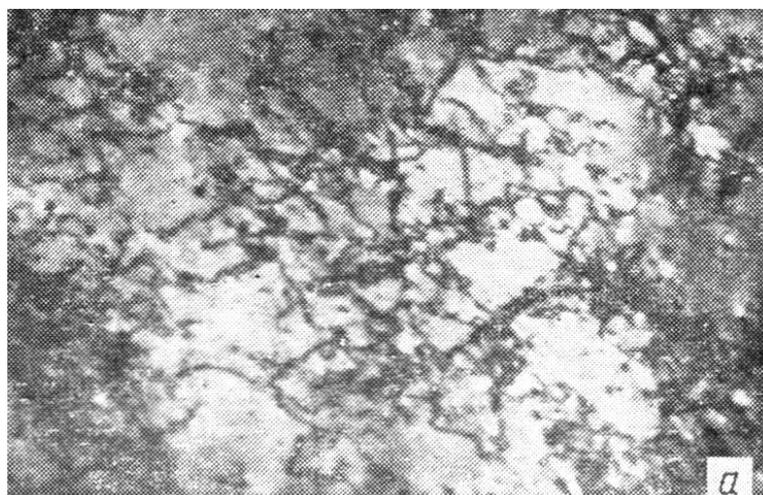


Рисунок 8 – Ячеистая и дислокационная структура в алюминиевом сплаве АК12 после воздействия высокоскоростным потоком микрочастиц SiC, $\times 60000$

В зернах в результате ударного-волнового сжатия возникают большие концентрации дислокаций

На рисунке 9а представлена ячеистая дислокационная структура фольги, вырезанной на глубине ~ 15 мм от поверхности образца, после воздействия высокоскоростным потоком микрочастиц SiC. Известно, что по размеру дислокационных ячеек, формирующихся в алюминии при нагружении ударными волнами, можно оценить величину давления, действовавшего в каждой из рассматриваемых областей. Следовательно, ячеистая структура (с размером ячеек

0,15-0,3 мкм), приведенная на рисунке 9а, образовалась под действием давления ~15-20 ГПа, а ячейки с размером 0,7 мкм - при ~5 ГПа. Поскольку размер ячеек в различных участках алюминиевого образца не превышает ~0,7 мкм, то такая структура формировалась под действием высокоскоростной деформации. Ширина двойников, в алюминии, составляет 7 - 120 нм.

На рисунке 9б представлен темнопольный снимок деформационных двойников толщиной 60-120 нм, полученный на продольном срезе образца Al на глубине ~14 мм от поверхности нагружения. Наблюдение неоднородного контраста в двойниках (рис. 9б) связано с тем, что двойникование при воздействии высокоскоростным потоком микрочастиц осуществляется кооперативным перемещением дислокаций по параллельным плоскостям, при этом скольжение отдельных дислокаций может быть остановлено, что приводит к нарушению укладки атомов. В работах было показано, что двойники и субзерна формируются при воздействии ударными волнами с давлениями 12-28 ГПа, следовательно, в этих областях локальное давление составляло ~ 14 ГПа.

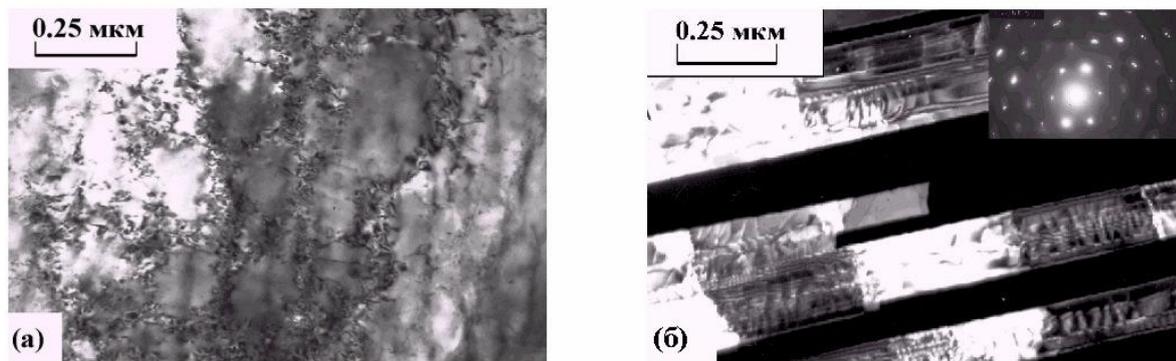


Рисунок 9 – Микроструктура алюминия АК12 после воздействия потока микрочастиц SiC с размером 50-60 мкм:

- а) ячеистая дислокационная структура, светлопольное изображение;
- б) пакеты двойников, темнопольное изображение

На рисунке 10 представлен участок канала проникания микрочастицы в сплав алюминия АК12. Часть области состоит из вытянутых пластин или двойников толщиной 50-120 нм. Структурные исследования показали, что эта область переходит в участок сильного локализованного течения. Течение носит преимущественно сдвиговый характер, степень деформации составляет ~50 %. Часть пластин представляет собой двойники (рис.10а). Внутри некоторых сильно искаженных пластин присутствуют частицы SiC, размеры которых составляют ~30 нм, и более мелкие частицы размерами 5-10 нм (рис. 10б). Следовательно, часть области на рисунке 10 состоит из деформационных двойников, тогда как другая ее часть представляет канал проникания частицы, внутри которого видны остатки частицы в виде осколков. При воздействии потоком микрочастиц на алюминиевый сплав происходит измельчение зерен в 1,5 - 2 раза.

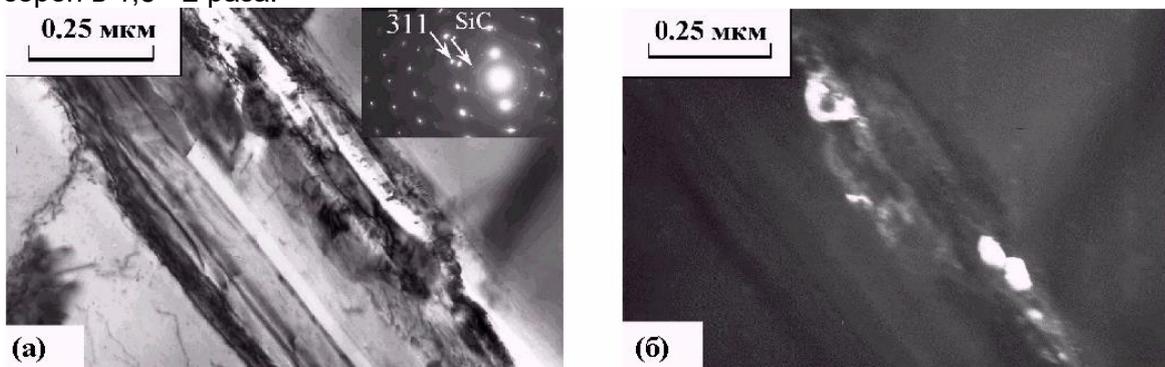


Рисунок 10 – Участок канала в алюминий после воздействия СГП микрочастиц SiC:

- а) светлопольное изображение;
- б) темнопольное изображение частиц SiC в рефлексах 015 SiC и 014 SiC

В микроструктуре преград из алюминия, после воздействия потоком микрочастиц, как и в сталях наблюдается высокая плотность дислокаций, ячеистая дислокационная структура, двойники деформации и области локализованного течения. Образование отдельных участков с высокой плотностью дислокаций, ячеистой дислокационной структурой, двойниками деформации, областями локализованного течения, обусловлены возникновением локальных напряжений ударного сжатия, наведенных воздействием высокоскоростного потока микрочастиц, создающего давления 8 - 20 ГПа, что характерно и для микроструктур других металлов: титана и никеля [12-15].

Таким образом, в результате исследования воздействия высокоскоростных потоков микрочастиц на металлическую преграду, установлены общие закономерности дефектообразования и структурных изменений в образцах из алюминиевых сплавов.

Анализ влияния сверхглубокого проникания на механизм пластической деформации твердого тела

При изучении механизма пластической деформации обычно ограничиваются областью сравнительно невысоких пластических деформаций, когда процесс формоизменения можно представить как ламинарное течение кристалла путем трансляции одних участков материала относительно других по плоскостям скольжения и удовлетворительно описывать движением элементарных дислокаций [8].

В области больших деформаций процесс формоизменения происходит значительно сложнее [4, 6, 7, 8]. Наблюдается интенсивное диспергирование структуры. Образующиеся фрагменты и блоки разориентированы на большие углы. Вследствие того, что в этих условиях деформирования большую роль играют процессы поворота элементов структуры друг относительно друга, течение материала приобретает турбулентный характер (рис.11), который нельзя описать движением одиночных дислокаций.

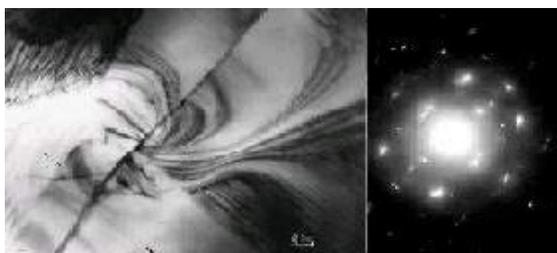


Рисунок 11 – Сдвиговая деформация фрагментов субструктуры в стали 40 после динамического нагружения; 60000х,

Возникающие при пластической деформации ансамбли дислокаций предполагают коллективную форму движения.

Для описания процесса пластической деформации можно использовать представления о частичных дисклинациях, являющихся элементарными носителями ротационных мод формоизменения. Появление дисклинаций вносит большие искажения кристаллической решетки, значительно более высокие, чем дислокации, и они, по всей вероятности, определяют упрочнение материала в области больших пластических деформаций и его физические свойства.

Из теоретических оценок [7, 8] соотношение упругих энергий петель дисклинаций с большим углом кручения ω , радиусом R можно представить выражением

$$\mu\omega^2 R^3 \gg \mu b^2 R, \quad (4)$$

где μ - модуль сдвига;

b - вектор Бюргерса.

Упругие искажения решетки при больших углах кручения ω оказываются настолько велики, что образование полной дисклинации приводит к изменению кристаллографической симметрии кристалла [16]. Поэтому при пластической деформации могут возникать только частичные дисклинации. Развитие теории и

описание коллективного движения дислокации в терминах частичных дисклинаций резко повысило круг исследований ротационных мод пластической деформации.

Взаимодействие дислокаций и дисклинаций, вероятно, носит очень сложный характер. При начальных стадиях деформирования, когда угол кручения ω еще мал и справедливо соотношение $\omega R \approx b$, упругие энергии дисклинаций и дислокаций будут приблизительно равны, и появление дисклинаций в структуре кристалла не приведет к заметным изменениям кинетики пластической деформации и свойств деформированного кристалла. Однако с развитием пластической деформации и ростом среднего угла кручения роль дисклинаций в формировании свойств деформированного материала будет возрастать. Возможно, в области достаточно больших степеней деформации закономерности пластического течения будут определяться главным образом ротационными модами формоизменения. В этом случае величина пластической деформации ϵ будет пропорциональна среднему углу разориентации фрагментов [5, 6, 8].

При пластической деформации, когда происходит интенсивное диспергирование структуры, сопровождающееся уменьшением величины блоков до очень маленьких размеров и увеличением их разориентации друг относительно друга с образованием между ними границ с сильно искаженной кристаллической решеткой и возможным, на определенной стадии деформации, формированием структуры так называемого аморфного состояния.

Заключение

Показано, что возникающие при пластической деформации в условиях проникания микрочастиц ансамбли дислокаций предполагают коллективную форму движения, что вносит большие искажения кристаллической решетки, значительно более высокие, чем дислокации, и они, по всей вероятности, определяют упрочнение материала в области больших пластических деформаций и изменение его физических свойств.

В условиях реализации динамического фазового перехода в металлах формируется субструктура с различной степенью деформации. В объеме материала, окружающем остатки проникших микрочастиц, наблюдаются существенные пластические сдвиги и повороты, свойственные сильно деформированному состоянию.

Происходит армирование материала вследствие возникновения каналов и специфической близлежащей структурой. Упрочняющее действие создает наноструктурирование и аморфизация микрообластей вблизи стенок каналов и легирование зон элементами проникающих частиц. Субструктурный аспект упрочнения отражен в проявлении дислокационных структур вблизи канальных зон.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Овчинников, В.И. Об эффектах, возникающих в процессе сверхглубокого проникания микрочастиц в металлы /В.И.Овчинников, А.Ф.Ильющенко // Порошковая металлургия: сб. научн. статей /НАН Б; ред. кол.:П.А.Витязь [и др.].- Минск,- 2010.- вып. 33- С. 59-72.
2. Овчинников, В.И. Мезомеханика формирования структуры при ударноволновом нагружении /В.И. Овчинников, Е.А.Дорошкевич // Сборник докладов Международной конф. "Машиностроение" Минск- 2005.- вып.21.- С.71-79.
3. Роман, О.В. Определение волновой конфигурации на границе раздела двух сред при распаде произвольного разрыва / О.В Роман., В.Т. Шмурадко, В.И. Овчинников, Г.Д.Тарасов // Сб. материалов докладов МНТК Порошковая металлургия: достижения и проблемы. Минск -2005.- С.187-189.
4. Andilevko, S.K. The overview of experimental data having certified the fact of super-deep penetration effect existing. / S.K Andilevko, V.A. Shiikin V. Slobodsky, S.M. Usherenko // Metallurgical S.K and Material Application of Shock-Wave and High-Strain-Rate Phenomena. Ed. LE.Murr, K.P. Staudhammer and M.A..Meyers, Elsevier Science B.V., 1995, p.361 -368.

5. Овчинников, В.И. Механизм аморфизации микроструктуры металлов и сплавов при динамической обработке высокоскоростными потоками частиц. / В.И.Овчинников //Сб. докл. МС «Инженерия поверхности. Новые порошковые композиционные материалы. Сварка». –Минск.- 25-27 марта 2009.-С.-241-247.

6. Овчинников, В.И. Изучение фазового перехода из кристаллического состояния в аморфное при динамической обработке сталей высокоскоростными потоками микрочастиц /В.И. Овчинников, Е.А.Дорошкевич, О.В.Роман, А.С.Калиниченко, О.П. Реут //Сб. научн.трудов 5-й МНТК "Современные методы и технологии создания и обработки материалов" г. Минск. 2010. с. 181-186.

7. Григорян, С.С. Динамика удара /С.С. Григорян [и др.]; Под ред. С.С. Григоряна.// Москва: Машиностроение.- 1985.- 294 с.

8. Григорян, С.С. О природе «сверхглубокого» проникания твердых микрочастиц в твердые материалы/ С.С. Григорян //Докл. АН СССР.- 1987.- Т.292, №6- С.1319-1323.

9. Фадеенко, Ю.И. Зависимость размеров кратера от твердости мишени Ю.И. Фадеенко //Прикладная механика и техническая физика. 1964, №5, с. 118-119.

10. Зильберман, А.Г. Упрочнение деталей с помощью энергии взрыва А.Г Зильберман., К.И. Козорезов / Металловедение и термическая обработка металлов. - 1977. - № 9. - С. 21-22.

11. Дерибас, А.А. Универсальная зависимость параметров упрочнения металлов от интенсивности ударноволнового воздействия/ А.А. Дерибас, В.Ф. Нестеренко, Т.С Тесленко // Физика горения и взрыва. - 1982. - Т. 18, № 6. - С. 68-73.

12. Попов, Е.Г.Упрочнение сплавов титана взрывом / Е.Г. Попов, В.З. Куцова, Н.В. Попова /Физика и химия обработки материалов. - 1990. - № 3. - С. 43-48.

13. Алексенцева С.Е., Кривченко А.Л. Особенности процесса обработки титана потоком порошковых частиц/ С.Е Алексенцева, А.Л. Кривченко / Самара, 1997.-7 с.- Депонированно в ВИНТИ 19.06.97., №2024-В97.

14. Алексенцева, С.Е., Системное взаимодействие направленного потока с металлической матрицей. / С.Е. Алексенцева, В.В. Калашников, А.Л. Кривченко, Л.В. Цивинская /Синергетика, структура и свойства материалов, самоорганизующиеся технологии. Тез.докл. симпозиума.- М.:,12-14 ноября,1996.- С. 24-25.

15. Овчинников, В.И. Применение взрывных технологий в упрочнении поверхности и нанесении защитных слоев на конструкционные стали / В.И Овчинников, О. В. Роман, Е. А. Дорошкевич, А.С Калиниченко, О.П. Реут /Порошковая металлургия: сб. научн. статей /НАН Б; ред. кол.:П.А.Витязь [и др.]- Минск,- 2007. вып. 30 С. 238-244.

16. Козорезов, А.К. Структурные эффекты при сверхглубоком проникании частиц в металлы/ А.К. Козорезов, К.И. Козорезов, Л.И. Миркин //ФХОМ. -1990. - N2 - С. 51-55.

Глава 18 НЕКОТОРЫЕ АСПЕКТЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕМПЕРАТУРНЫХ ПОЛЕЙ при ТЕРМОупрочнении МЕТАЛЛОИЗДЕЛИЙ

Веремейчик А.И., Хвисевич В.М., Холодарь Б.Г.

Учреждение образования «Брестский государственный технический университет»,
г. Брест, Беларусь

Введение

В реальных условиях работы детали машин и механизмов подвергаются воздействиям высоких температур, агрессивных сред, механическим нагрузкам. Для повышения надежности и долговечности таких тел используются различные методы. Анализ литературных источников позволяют выделить из существующих способов термообработки поверхностную закалку с помощью плазменной струи (дуги), применение которой позволяет реализовать процесс упрочнения детали на заданную глубину, сохраняя сердцевину с исходными свойствами. Плазменное упрочнение по технико-экономическим показателям является более перспективным способом по сравнению с лазерным и электронно-лучевыми технологиями упрочнения [1].

При плазменном поверхностном упрочнении используется действие движущихся концентрированных источников энергии, создающих направленную высокотемпературную газовую струю, тепловой поток которой и является действующим фактором процесса. Поверхностная закалка стальной детали связана с изменением фазовой структуры материала и созданием в нем мартенситной структуры с мелким размером зерна. Для обеспечения этого процесса производится нагрев материала до температур, превышающих температуру точки фазового превращения, определяемой содержанием углерода и других компонентов сплава, с последующим быстрым охлаждением. Скорость охлаждения является фактором, существенно влияющим на результат термообработки – ее увеличение способствует созданию более дисперсной мелкозернистой структуры материала, и, соответственно, более мелких по размерам дефектов и более высоких показателей твердости и износостойкости [2, 3]. В связи с движением струи вдоль поверхности обрабатываемой детали величина достигаемой температуры разогрева материала и величина скорости охлаждения его после прохода струи оказываются жестко связанными. Процессы нагрева и охлаждения зависят от интенсивности теплового потока, характеристик материала и скорости движения плазмотрона. Так как при термоупрочнении металлоизделий плазменной струей имеют место большие градиенты температур по пространственным координатам обрабатываемой детали, теплофизические коэффициенты материала оказываются переменными и в связи с большими сложностями учета этого факта используются осредненные значения этих параметров, принимаемые по результатам обработки расчетных и экспериментальных данных. Согласно [1], величины упомянутых параметров при обработке стали следует принимать соответствующими температуре $T \approx 900^\circ\text{C}$.

В зависимости от требуемых условий источники тепла могут быть распределенными по всей нагружаемой поверхности тела либо сосредоточенными на ее ограниченном участке. В последнем случае речь может идти о форме пятна нагрева и о законе распределения теплового воздействия по этому пятну. В классической теории теплопроводности получены аналитические решения некоторых температурных задач, посвященных определению пространственно-временных распределений температуры, создаваемых неподвижными или движущимися источниками тепла [4, 5].

При плазменном термоупрочнении важную роль играет время нагружения, т. к. в исследуемом диапазоне интенсивностей воздействия и температур, достаточных для прохождения фазовых превращений и требуемой трансформации структуры материала, с другой, глубина проникновения тепла внутрь тела и соответственно возникающая зона теплового воздействия в направлении вдоль поверхности измеряется долями миллиметра. Поэтому фактические размеры детали большой роли не играют и могут рассматриваться как бесконечные. Поэтому для решения

температурных задач в данной работе используется метод функций Грина (мгновенно-приложенного точечного источника) при соответствующем интегрировании воздействия по площади пятна нагрева [1–3].

В основе поверхностного плазменного упрочнения металлов лежит способность плазменной струи создавать на небольшом участке поверхности высокие плотности теплового потока, достаточные для нагрева, плавления или испарения металла. Основной физической характеристикой плазменного воздействия является температурное поле, распределение которого дает возможность не только оценить температуру в точках тела в разные моменты времени, но и скорости нагрева и охлаждения, а в конечном итоге и структурное состояние и фазовый состав поверхностного слоя материала [6].

Анализ литературных источников [1–20] показал, что в современных отечественных и зарубежных изданиях недостаточное внимание уделяется исследованию температурных полей при нагреве движущимся источником, а основные публикации направлены на исследование тепловых процессов в зоне термического влияния сварного шва. Например, при сварочных процессах в [6] рассмотрена фундаментальная задача теплообмена в полупространстве за счет движущегося источника тепла гиперэллиптической геометрии (звездообразные, ромбические, эллиптические, прямоугольные со скругленными углами, прямоугольные, круглые и квадратные). Исследуется влияние скорости движения источника тепла, соотношения сторон, углов и ориентации с использованием общего решения движущегося точечного источника в полупространстве и суперпозиции. Показано, что максимальная температура в пределах полупространства является функцией скорости источника тепла. Установлено, что детали точной формы источника тепла оказывают незначительное влияние на максимальную температуру в полупространстве. Верификация результатов проводится на основании имеющихся экспериментальных данных. В [7] рассмотрены решения некоторых температурных задач для стационарных и движущихся источников тепла на полупространство. Исследовано влияние формы, распределения теплового потока и ориентации по отношению к направлению движения. Для равномерного и параболического распределения теплового потока получены выражения для расчета полных тепловых сопротивлений некруглых подвижных источников тепла путем объединения асимптотических решений для больших и малых значений числа Пекле. Проведено сравнение предложенной модели с численными решениями для двух случаев с некруглыми контактами. В [8] обсуждается модель расчета распределения температуры в бесконечном изотропном теле с нестационарными движущимися источниками тепла тригонометрического и экспоненциального вида. Температурные решения реализованы в терминах обобщенного представления неполной гамма-функции и ее разложений. В [9] методами математического моделирования исследованы особенности процесса формирования температурного поля в изотропном полупространстве при его нестационарном нагреве окружающей средой через круговое пятно контакта переменного радиуса. В [10] рассмотрены функции Грина для задач теплопроводности неограниченных и ограниченных прямоугольных пространств, представлены аналитические решения для задачи теплопроводности однородных неограниченных и ограниченных прямоугольных пространств, подвергнутых точечному воздействию. Особое внимание уделено случаю пространственно-синусоидальных гармонических линейных источников. Трехмерное нестационарное распределение температуры тонкой прямоугольной пластины с движущимся точечным источником тепла рассмотрено в [11]. Данная работа посвящена исследованию тепловых напряжений в пластине, подвергнутой воздействию точечного источника тепла, который меняет свое положение вдоль оси x . Управляющее уравнение теплопроводности решено в виде бесконечных рядов с использованием метода интегрального преобразования. По результатам решения краевой задачи нестационарной теплопроводности в [12] исследовано температурное поле в полупространстве при действии стационарного теплового потока в форме пятна с равномерной интенсивностью и интенсивностью, распределенной по нормальному закону, а также нагрева полупространства

распределенным стационарным потоком. Моделирование нагрева ножа дробильной машины движущимся нормально-круговым источником в среде ANSYS Workbench рассмотрено в [13]. В [14] изучено влияние формы выходного сечения сопла источника высокоэнергетической струи на уровни температуры в зоне термического воздействия. В работе [15] методами математического моделирования исследованы особенности процесса формирования температурного поля в изотропном полупространстве при его нестационарном нагреве окружающей средой через круговое пятно контакта переменного радиуса. В [16] разработана и опробована технология плазменной поверхностной закалки изделий из высоколегированной коррозионностойкой стали 40X13, позволяющая получить упрочненный слой глубиной более 4 мм. Приведены результаты исследований микроструктуры упрочненного слоя изделия, значения микротвердости основных зон упрочненного слоя.

Темп изменения температуры при нагреве или охлаждении определяет величину температурных градиентов и напряжений и влияет на фазовые превращения в металле, поэтому скорости нагрева или охлаждения оказывают огромное влияние на структуру материала в зоне теплового влияния. Из-за малого объема разогреваемого металла высокая скорость охлаждения может обеспечиваться лишь теплопроводностью (отводом тепла в не нагретые области изделия). Известны ряд работ, в которых исследуются скорости нагрева-охлаждения при термической обработке. В [17] систематизированы условия применения простейших способов расчета для различных видов термообработки, показаны примеры расчета скоростей нагрева и охлаждения. Исследование влияния скорости охлаждения на характеристики материала упрочненной зоны при плазменной закалке цельнокатаного колеса проведено в [18]. Эксперименты показали влияние режимов закалки на ширину закаленных дорожек. Исследовано влияние скорости охлаждения на характеристики упрочненного слоя при плазменной закалке. В [19] исследовано структурообразование в упрочненной зоне при высокотемпературной термомеханической обработке и поверхностной плазменной закалке углеродистой стали с созданием градиентно-слоистой структуры при значительном дроблении поверхностного слоя. В приповерхностной зоне развивается бездиффузионное (мартенситное) превращение. В нижележащих слоях аустенит распадается диффузным путем с образованием листовидной ферритно-карбидной смеси различной степени дисперсности, что при повышении скорости охлаждения приводит к повышению прочности и ухудшению пластических характеристик стали. Отмечено, что формирование в поверхностных слоях градиентно-слоистой структуры позволяет предотвратить быстрый переход от мартенситной структуры к трооститно-мартенситной и смешанной перлитной структурам. Это повышает контактно-усталостную прочность стали и ее трещиностойкость.

Сложный процесс структуризации в точках тела зависит от характеристик температурного поля (уровень максимальной температуры, длительность температурного воздействия, скорость охлаждения). Тепловое воздействие на реально используемых режимах термообработки является интенсивным быстропротекающим процессом со скоростью охлаждения выше критической. Поэтому знание законов изменения температуры в зоне нагрева представляет собой важный элемент управления процессом оптимизации свойств материалов.

1. Постановка задачи. Механико-математическая модель процесса термоупрочнения плазменной струей

Для определения полей температур при термообработке металлоизделий с целью установления оптимальных режимов процесса используется линейное уравнение теплопроводности с граничным условием второго рода [4]. В зависимости от конкретной задачи рассматриваются в одномерной или пространственной постановке для теплового потока в форме пятна с равномерной интенсивностью либо распределенной по нормальному закону. Интенсивность потока во времени принимается постоянной.

В определенных случаях, в частности, на начальных фазах нагрева, когда можно принять, что радиус пятна нагрева $r_f \ll \sqrt{at}$, в точках, близких к оси потока, можно использовать одномерные решения, описывающие распределение температуры в зависимости от времени t и глубины z расположения точки под нагружаемой тепловым потоком поверхностью. В этом случае для температуры $T(z, t)$ имеет место зависимость [1]:

$$T(z, t) = 2q_0 \frac{\sqrt{at}}{\lambda} \text{ierfc}\left(\frac{z}{2\sqrt{at}}\right), \quad (1)$$

где $\text{ierfc}(x) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \exp(-x^2) - x \cdot \text{erfc}(x)$ – интеграл от функции интеграла

вероятности $\text{erfc}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x \exp(-\xi^2) d\xi$, T – температура, t – время, z – координата

вдоль оси воздействия, λ – коэффициент теплопроводности материала, a – коэффициент температуропроводности, $a = \lambda / c\rho$, c – удельная теплоемкость; ρ – плотность материала; q_0 – плотность теплового потока. Для вычисления интеграла вероятности используется его представление в виде ряда. Эффективная толщина зоны теплового влияния составляет $\frac{z}{2\sqrt{at}} \approx 1,6$.

Для случая, когда глубина проникновения теплоты в тело не превосходит радиуса пятна нагрева, при $q(r) = q_0 = \text{const}$ для $T(r, z, t)$ имеют место зависимости:

$$T(0, z, t) = 2 \frac{q_0 \sqrt{at}}{\lambda} \left\{ \text{ierfc}\left(\frac{z}{2\sqrt{at}}\right) - \text{ierfc}\left[\frac{\sqrt{z^2 + r_f^2}}{2\sqrt{at}}\right] \right\}, \quad (2)$$

$$T(0, 0, t) = 2 \frac{q_0}{\lambda} \sqrt{at} \left\{ 1,1284 - \text{ierfc}\left(\frac{r_f}{2\sqrt{at}}\right) \right\}, \quad (3)$$

Для нормально-кругового потока:

$$T(0, 0, 0, t) = \frac{P_0}{2\lambda\sqrt{4\pi at_0}} \frac{2}{\pi} \text{arctg} \sqrt{\frac{t}{t_0}}, \quad (4)$$

где $P_0 = q_0 \frac{\pi}{k}$ – эффективная мощность источника тепла; $t_0 = \frac{1}{4ak}$ – постоянная

времени, связанная с принятием некоторой аппроксимации температурного поля, использованной в [1, 2]; k – коэффициент сосредоточенности потока, характеризующий концентрацию энергии в пятне нагрева, определяется по формуле:

$$k = \frac{1}{(r_f)^2}. \quad (5)$$

Предельная температура в центре пятна нагрева составит $T(0, 0, \infty) = \frac{q_0 r_f}{\lambda}$.

Распределение интенсивности нормально-кругового потока по радиусу r сечения струи описывается выражением: $q(r) = q_0 \exp\left(-\frac{r^2}{r_0^2}\right)$, где r_0 – некоторый характерный радиус поперечного сечения струи; q_m – максимальная интенсивность потока. Очевидно, что при $r = r_0$ интенсивность потока падает в 2,72 раза. Если при расчетах температуры учитывать только поток, ограниченный зоной $0 < r < r_0$, то значительная часть его энергии окажется неучтенной, поэтому поток ограничивают цилиндрической поверхностью радиуса r_f , пренебрегая энергией отсеченной части струи. Величина исходящего из сопла радиуса R равномерного потока струи равна $Q = q_0 \cdot \pi R^2$, нормально-кругового:

$$Q = q_0 \int_0^{r_f} \exp\left(-\left(\frac{r}{R}\right)^2\right) \cdot 2\pi r dr = Q_0 \left(1 - \exp\left(-\left(\frac{r_f}{R}\right)^2\right)\right). \quad \text{График функции}$$

$\exp\left(-\left(\frac{r}{R}\right)^2\right)$ показан на рисунке 1.

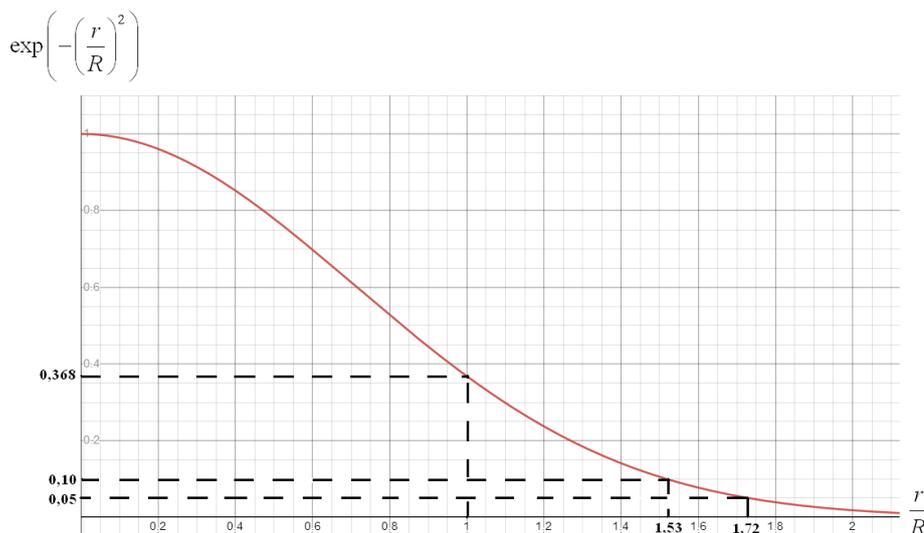


Рисунок 1 – Зависимость функции $\exp\left(-\left(\frac{r}{R}\right)^2\right)$ от соотношения $\frac{r}{R}$

Задавшись для отсекаемого участка потока уровнями $Q = 0,05 Q_0$ или $Q = 0,1 Q_0$ (по [1, 2]), определяем соответствующие им граничные радиусы $r_f = 1,73R$ или $r_f = 1,52R$ (рисунок 1). Ориентируясь на эти значения и используя данные эксперимента, учитывая наличие не вполне определенной доли энергии струи, расходуемой на световое излучение, а также ее зависимости от расстояния между срезом сопла плазмотрона и обрабатываемой поверхностью, необходимо назначать используемую в расчетах величину r_f , которая в соответствии с [1, 2] называется условным радиусом пятна нагрева. Фигурирующий в [1, 2] коэффициент сосредоточенности потока k вычисляется по формуле (5). Этот параметр является одной из наиболее важных характеристик при расчетах температурного поля, но ввиду его фактической неопределенности может быть установлен только косвенным образом путем сравнения расчетного поля с данными натурального эксперимента.

Для источника с гауссовым распределением интенсивности теплового потока $q(r) = q_0 \exp(-kr^2)$ в случае, когда не наступает расплавление материала, температура в центральной точке не превысит значения

$$T(0,0,\infty) = \frac{P_0}{2\lambda} \sqrt{\frac{k}{\pi}} = \frac{q_0}{2\lambda} \sqrt{\frac{\pi}{k}}, \quad (6)$$

Исходя из приведенных формул найдены уровни критических интенсивностей потоков q_0^{nl} или время τ достижения на поверхности материала температуры плавления T^{nl} :
при $q = \text{const}$:

$$q_0^{nl} = 0,885 T^{nl} \frac{\lambda}{\sqrt{a\tau}}; \quad (7)$$

$$\tau = 0,79 \frac{(\lambda T^{nl})^2}{q_0^2 a}; \quad (8)$$

при $q(r) = q_0 \exp(-kr^2)$:

$$q_0^{nl} = 1,128 \lambda T^{nl} \sqrt{k}. \quad (9)$$

Уравнение для расчета температуры в точке тела от действия перемещающегося с постоянной скоростью V нормально-кругового источника теплоты в подвижной системе координат имеет вид [1]:

$$T(x, y, z, t) = \left[2P_0 \exp\left(-\frac{Vx}{a}\right) (c\gamma(4\pi a)^{3/2}) \right] \times \int_0^t \frac{1}{\sqrt{\xi}(t_0 + \xi)} \exp\left[-\frac{z^2}{4a\xi} - \frac{r^2}{4a(t_0 + \xi)} - \frac{V^2(t_0 + \xi)}{4a}\right] d\xi. \quad (10)$$

где ξ – переменная интегрирования.

Полагая в (10) $x = y = z = 0$, получим температуру в центре пятна нагрева:

$$T(0,0,0,t) = \frac{P_0}{2\lambda\sqrt{4\pi a t_0}} \frac{2}{\pi} \text{arctg} \sqrt{\frac{t}{t_0}}. \quad (11)$$

В соответствии с (11), в начальный момент нагрева ($t \ll t_0$), $\text{arctg} \sqrt{\frac{t}{t_0}} \approx \sqrt{\frac{t}{t_0}}$

и $T = \frac{P_0}{\pi\lambda t_0 \sqrt{4\pi a}} \sqrt{t}$, т.е. температура растет пропорционально \sqrt{t} . Далее ее рост

замедляется, устанавливается квазистационарное состояние, и температура приближается к значению температуры предельного состояния, при которой не наблюдается расплавление материала:

$$T_{np} = T(0,0,0,\infty) = \frac{P_0}{2\lambda} \sqrt{\frac{k}{\pi}} = \frac{q_0}{2\lambda} \sqrt{\frac{\pi}{k}}. \quad (12)$$

Для движущегося с постоянной скоростью V источника тепла температура в центральной точке пятна нагрева в подвижной системе координат определяется по формуле:

$$T(0,0,0,t) = \frac{P_0}{\lambda} \sqrt{\frac{k}{\pi^3}} \operatorname{arctg}(4akt). \quad (13)$$

Отметим, что после некоторого периода времени наступления квазистационарного состояния, зависящего от теплофизических свойств материала, нагретая зона материала начинает перемещаться вслед за источником, однако температура в точках тела не может превысить значения T_{np} , определяемого по формуле (12).

Электрическая мощность плазматрона вычисляется по формуле:

$$Q = U \cdot I \cdot \eta, \quad (14)$$

где I – сила тока, U – напряжение, η – коэффициент полезного действия.

2. Некоторые результаты исследований

С использованием формул (1–14) разработана программа на языке *FORTRAN*, которая позволяет определять температуру в обрабатываемой детали при нагреве распределенным стационарным потоком (одномерный случай), неподвижным и движущимся нормально-круговым сосредоточенным потоком. Существенное различие рассматриваемых режимов заключается в том, что при неподвижном источнике температура во всех точках нагреваемого тела с ростом времени только увеличивается, стремясь к некоторой предельной, а для движущегося источника температурный цикл более сложен – температура нарастает от исходной до некоторого максимума, соответствующего периоду прохождения пятна нагрева на наиболее близких расстояниях от рассматриваемой точки тела, а затем уменьшается до уровня, несколько превосходящего исходный, причем позади источника на одинаковом расстоянии от оси всегда имеет место более высокая температура, чем перед ним. С целью избежать привязки программы к конкретному пакету используются подготовленные с его помощью независимые исполняемые ехе-файлы, внутрь которых помещены необходимые для работы указания и комментарии.

а) Нагрев распределенным сосредоточенным потоком. При расчетах температурного поля в качестве исходных данных задаются I , U , η плазматрона, время конца расчета t_k , глубина исследуемой зоны проникновения тепла и число разбиений этой глубины на уровни, а также характеристики материала ножа (коэффициент теплопроводности λ , удельная теплоемкость c , плотность ρ , температура плавления T^{nl}). Начальная температура принималась равной $T_0 = 0$. Удельный поток, при котором за заданное время расчета $t=t_k$ температура поверхности достигнет T^{nl} , вычисляется по формуле:

$$q_0 = T^{nl} \lambda \sqrt{\frac{\pi}{4at_k}}. \quad (15)$$

Распределение температуры по оси z определяется по формуле (1).

На рисунках 2, 3 приведено распределение температуры при $I=20$ А, $U=12$ В, $\eta=0,72$, $r_f=0,1$ см, $T^{nl}=1550$ °С, $t_k=2$ с, характеристиках материала

$$\rho = 7650 \frac{\text{кг}}{\text{м}^3}, \quad \lambda = 29 \frac{\text{Вт}}{\text{м} \cdot \text{°С}}, \quad c = 691 \frac{\text{Дж}}{\text{кг} \cdot \text{°С}}, \quad a = 5,486 \cdot 10^{-6} \frac{\text{м}^2}{\text{с}}, \quad \text{мощности}$$

$$\text{источника нагрева } P_0 = 173 \text{ Вт}, \quad q_0 = 1,202 \cdot 10^7 \frac{\text{Вт}}{\text{м}^2}.$$

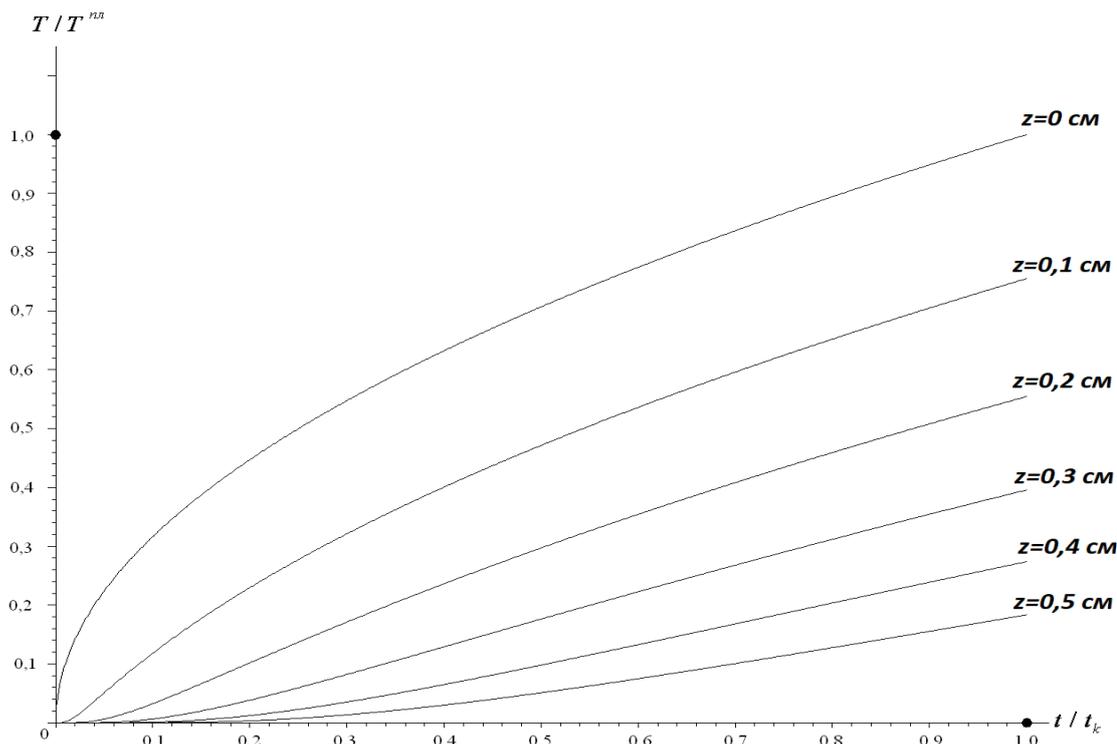


Рисунок 2 – Зависимость безразмерной температуры T / T^{nl} от безразмерного времени t / t_k на различных глубинах при действии распределенного теплового потока

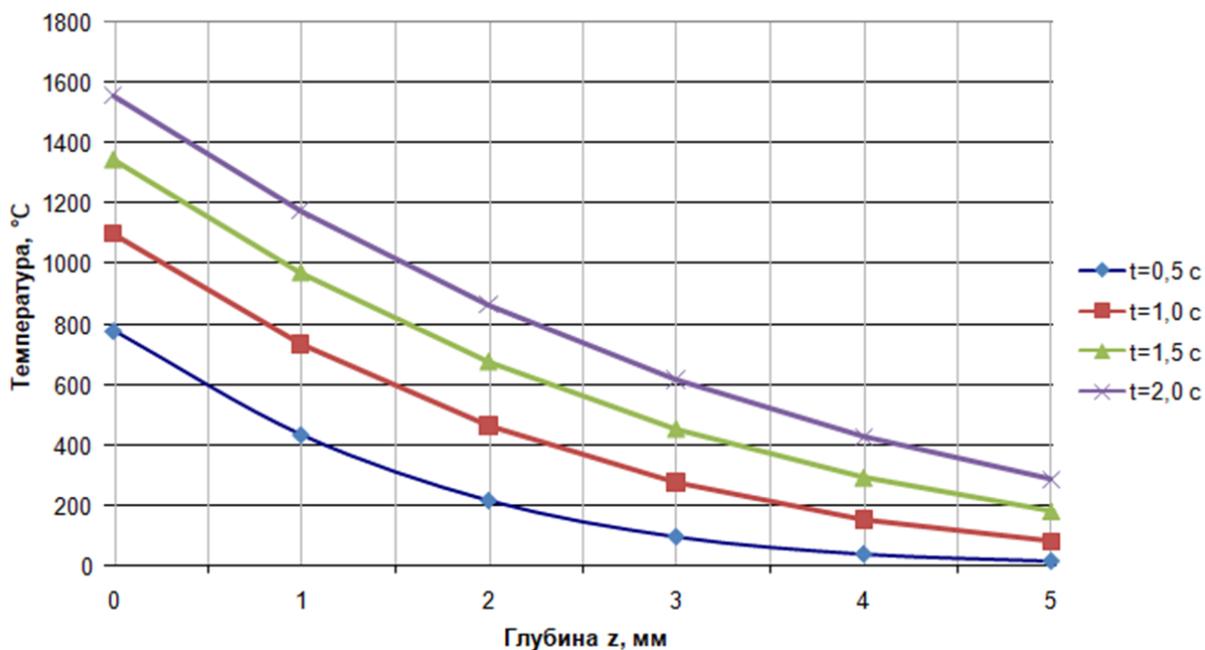


Рисунок 3 – Зависимость температуры от глубины при действии распределенного стационарного потока

б) Нагрев равномерно распределенным и нормально-круговым сосредоточенным потоком. В этом случае дополнительно задаются радиус пятна нагрева поверхности r_f и размер исследуемой зоны распространения тепла на поверхности (радиус R_k).

Температура предельного состояния в центре пятна нагрева при $t \rightarrow \infty$ определяется по формуле (6), критический тепловой поток при $T = T^{nl}$ – по формуле (7) для равномерно распределенного потока и (9) для нормально-кругового. Расчет

температуры на поверхности и в центре пятна нагрева при $q=const$ проводится по формуле (3), при $q(r) = q_0 \exp(-kr^2)$ – по формуле (4). Изменение температуры по оси z при действии равномерно распределенного источника нагрева исследуется по формуле (2). При действии нормально-кругового сосредоточенного потока по формуле (10) определяются температура по глубине $T(0, z, t_k)$ по оси z при $t = t_k$ и температура на поверхности $T(0, z, t_k)$ на момент конца расчета.

Температура предельного состояния при указанных выше режимах и характеристиках материала составила $T_{пред} = 1897,9$ °С для равномерно распределенного и $T_{пред} = 1682,0$ °С для нормально-кругового потока, критический тепловой поток: $q_0^{nl} = 1,26 \cdot 10^7 \frac{\text{Вт}}{\text{м}^2}$ для равномерного и $q_0^{nl} = 5,07 \cdot 10^7 \frac{\text{Вт}}{\text{м}^2}$ для нормально-кругового по нормальному закону. Результаты расчетов приведены на рисунках 4–8.

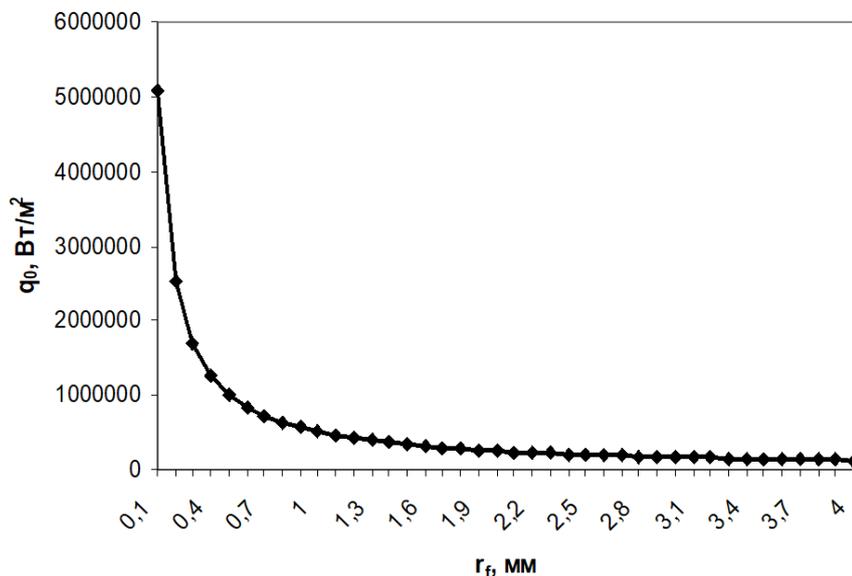


Рисунок 4 – Зависимость максимального теплового потока от радиуса пятна нагрева при действии нормально-кругового источника тепла

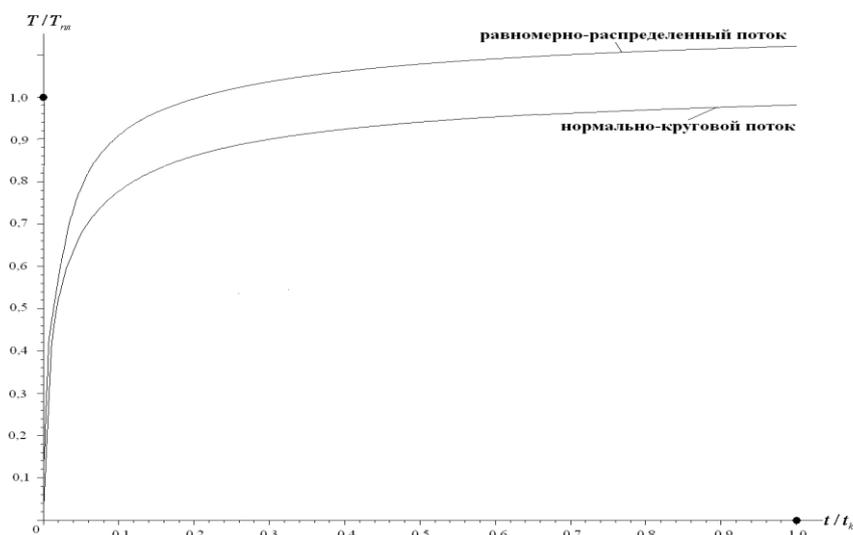


Рисунок 5 – Зависимости безразмерной температуры на поверхности в центре пятна нагрева от безразмерного времени при действии равномерно-распределенного (1) и нормально-кругового потока (2)

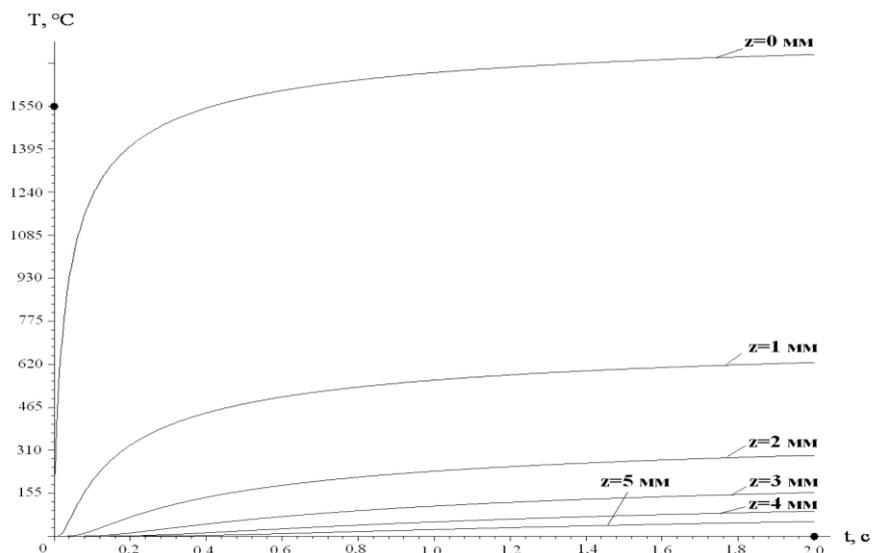


Рисунок 6 – Зависимости температуры от времени для различных координат z по глубине при действии равномерно-распределенного стационарного потока

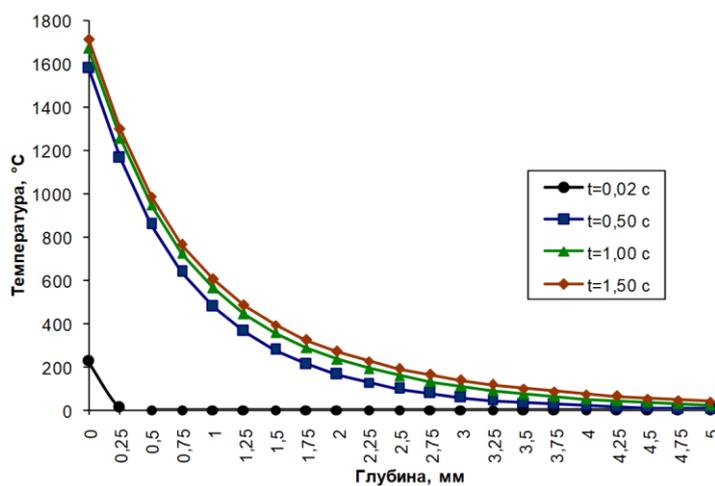
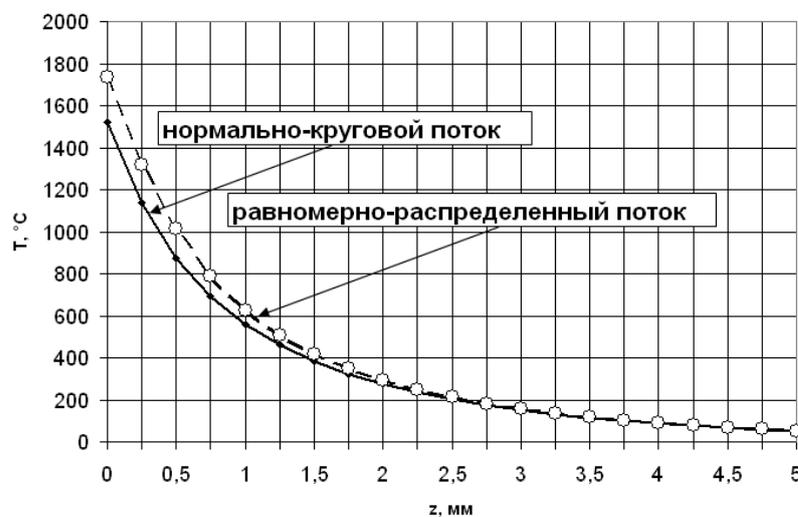
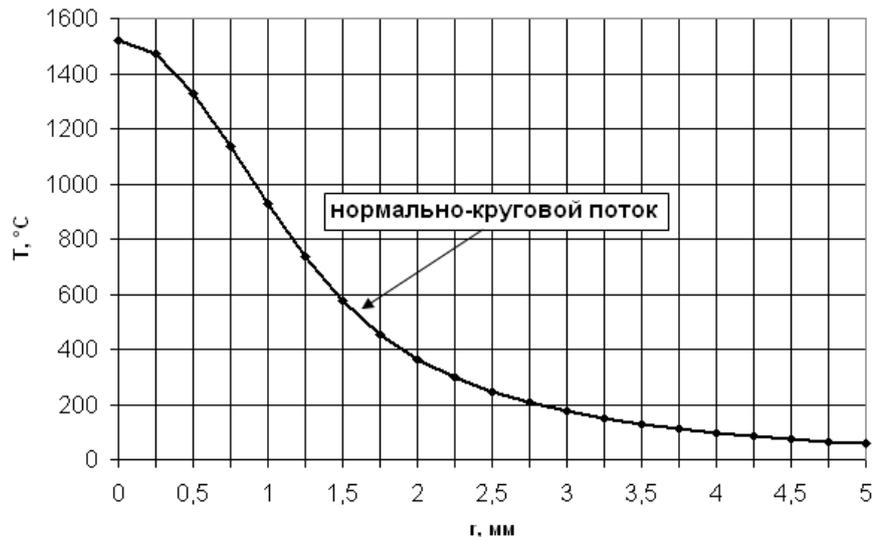


Рисунок 7 – Распределение температурного поля по глубине для различных моментов времени при нагреве равномерно-распределенным потоком



а)



б)

Рисунок 8 – Распределение температурного поля по радиусу (а) и по глубине (б) в момент времени $t = 2$ с

Результаты исследований показали, что при использовании источников нагрева одинаковой мощности и радиуса пятна температура на поверхности для равномерно-распределенного потока на 14 % выше по сравнению с нормально-круговым.

в) Нагрев движущимся нормально-круговым тепловым потоком. При исследовании тепловых процессов при нагреве движущимся источником дополнительно задается скорость V его движения.

Удельный поток, при котором за заданное время счета $t=t_k$ температура поверхности достигнет температуры плавления материала $T = T^{пл}$, вычисляется по формуле (15). Температура предельного состояния в центре пятна нагрева при $t \rightarrow \infty$ определяется по формуле (6), критический тепловой поток при $T = T^{пл}$ – по формуле (9). Для заданных значений x температура $T=T(x,0,z,t)$ в центре пятна нагрева по глубине z , $T=T(x,y,0,t)$ на поверхности вдоль оси y , $T=T(x,y,z,t)$ по оси z в плоскостях, параллельных координатной xOz , определяются по формуле (10).

В широком диапазоне параметров обработки ($I=10-35$ А, $U=8-50$ В, $V=1-100$ см/с, $r_f=0,05-1$ см) проведен расчет температурных полей при действии движущегося нормально-кругового источника теплоты. Расчет проводился в центре пятна нагрева по глубине z , на поверхности вдоль оси y , а также по оси z в плоскостях, параллельных координатной xOz . Типичные зависимости температурного поля от времени при $I=35$ А,

$U=25$ В, $\eta=0,72$, $T^{пл}=1550$ °C, $\rho=7860 \frac{\text{кг}}{\text{м}^3}$, $\lambda=38 \frac{\text{Вт}}{\text{м} \cdot \text{°C}}$, $c=745 \frac{\text{Дж}}{\text{кг} \cdot \text{°C}}$

приведены на рисунках 9–13.

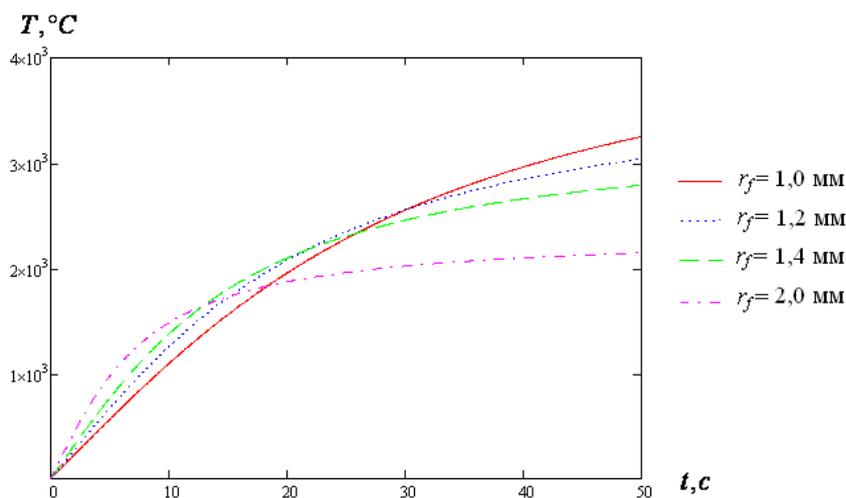
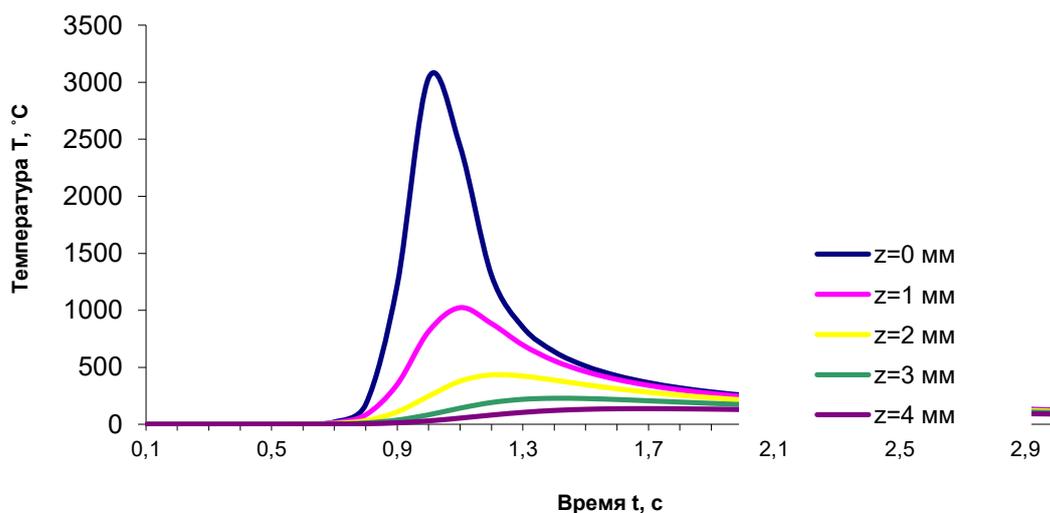


Рисунок 9 – Зависимость температуры от времени в центральной точке пятна нагрева для различных радиусов пятна, $P_0 = 630 \text{ Вт}$, $a = 6,49 \cdot 10^{-6} \frac{\text{М}^2}{\text{с}}$

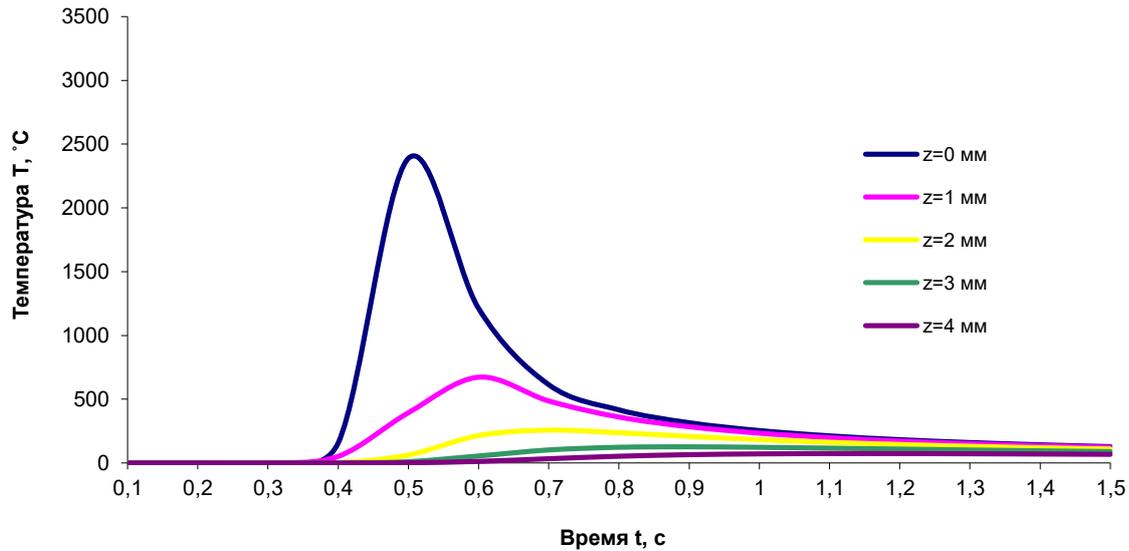
Из приведенных зависимостей видно, что наибольшая температура в первые 10 с нагрева возникает при максимальном радиусе пятна 2 мм, затем происходит стабилизация температуры, причем при нагреве пятном большего радиуса она происходит значительно быстрее.

Таблица 1 – Максимальные значения температур T и время t их достижения при скорости движения источника $V=10 \text{ мм/с}$, $r_f=1 \text{ мм}$

Глубина $z, \text{ мм}$	Координаты точек									
	$x=0 \text{ мм}$		$x=10 \text{ мм}$		$x=20 \text{ мм}$		$x=30 \text{ мм}$		$x=40 \text{ мм}$	
	$t, \text{ с}$	$T_{\text{max}}, \text{ }^\circ\text{C}$	$t, \text{ с}$	$T_{\text{max}}, \text{ }^\circ\text{C}$	$t, \text{ с}$	$T_{\text{max}}, \text{ }^\circ\text{C}$	$t, \text{ с}$	$T_{\text{max}}, \text{ }^\circ\text{C}$	$t, \text{ с}$	$T_{\text{max}}, \text{ }^\circ\text{C}$
0	0,05	2141,9	1,03	3330,6	2,02	3341,9	3,02	3341,9	4,02	3341,9
1	0,16	522,5	1,10	1023,2	2,10	1024,8	3,10	1024,8	4,10	1024,8
2	0,34	203,8	1,22	435,1	2,23	436,9	3,23	436,9	4,23	436,9



а) $V=10 \text{ мм/с}$



б) $V=20$ мм/с

Рисунок 10 – Зависимости температуры от времени в плоскости движения оси плазмотрона на различной глубине при $x=10$ мм для разных скоростей движения, $r_f=1$ мм, $P_0=630$ Вт,

$$a = 6,49 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2 / \text{с}$$

Результаты показали, что стабилизация температуры происходит по логарифмической зависимости в течение нескольких секунд и далее максимальная температура в различных точках остается практически неизменной на всем пути движения плазмотрона.

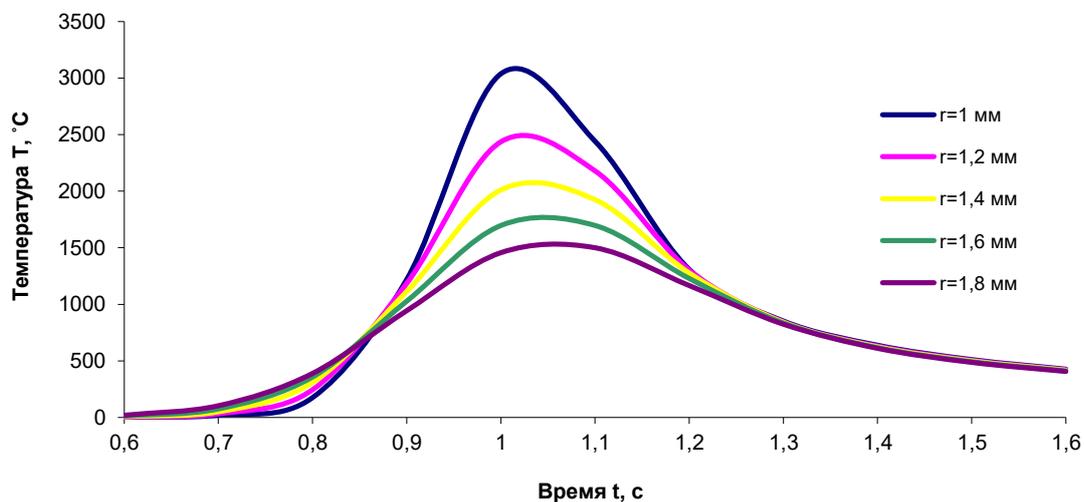


Рисунок 11 – Зависимости температуры от времени на термообрабатываемой поверхности ($z=0$) в точках, лежащих на траектории движения центра пятна нагрева с различными радиусами пятна при $V=10$ мм/с, $x=10$ мм

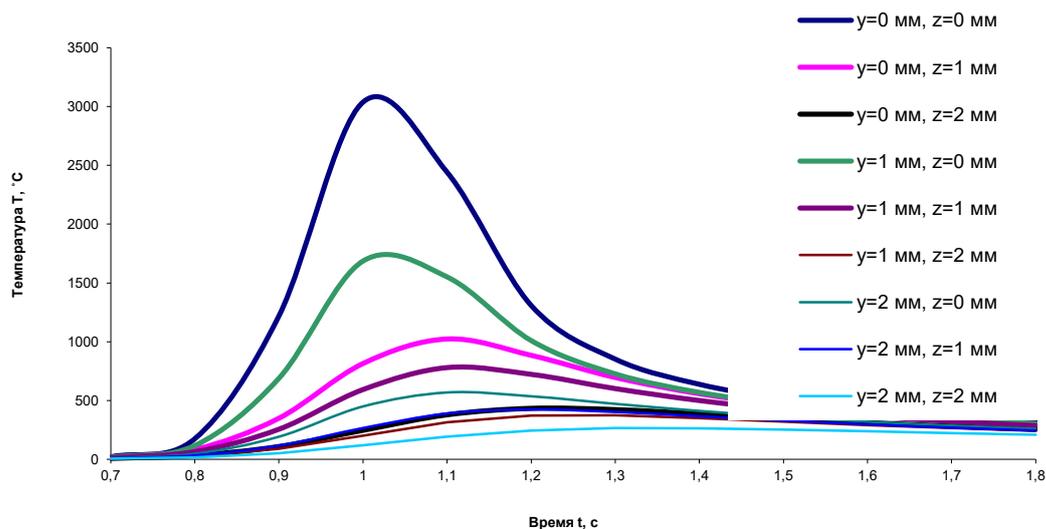


Рисунок 12 – Зависимость температуры от времени по оси z в плоскостях, параллельных координатной плоскости xOz , $x=10$ мм, $V=10$ мм/с, $r_f=1$ мм

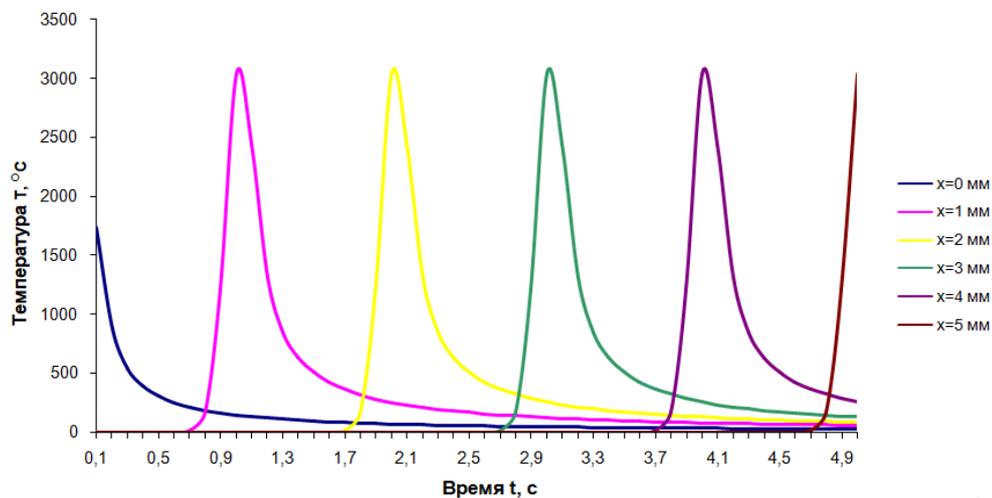


Рисунок 13 – Зависимости температуры от времени на обрабатываемой поверхности ($z=0$) в точках, лежащих на траектории движения центра пятна нагрева с различными координатами при $V=10$ мм/с, $r_f=1$ мм

Рисунки 11–13 показывают, что распространение температуры вглубь детали происходит значительно медленнее, чем по ее поверхности.

На рисунках 14–16 приведены уровни температуры (изотермы) в различных плоскостях, которые позволяют определить характер распространения температуры в заданный момент времени.

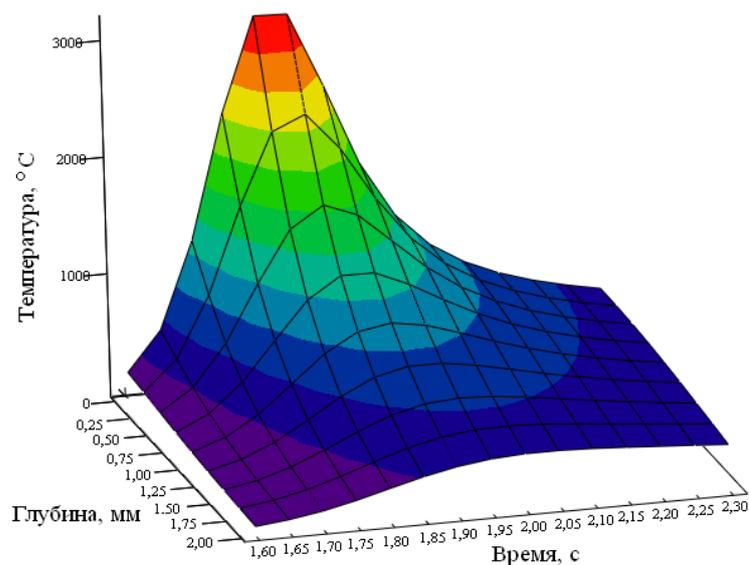
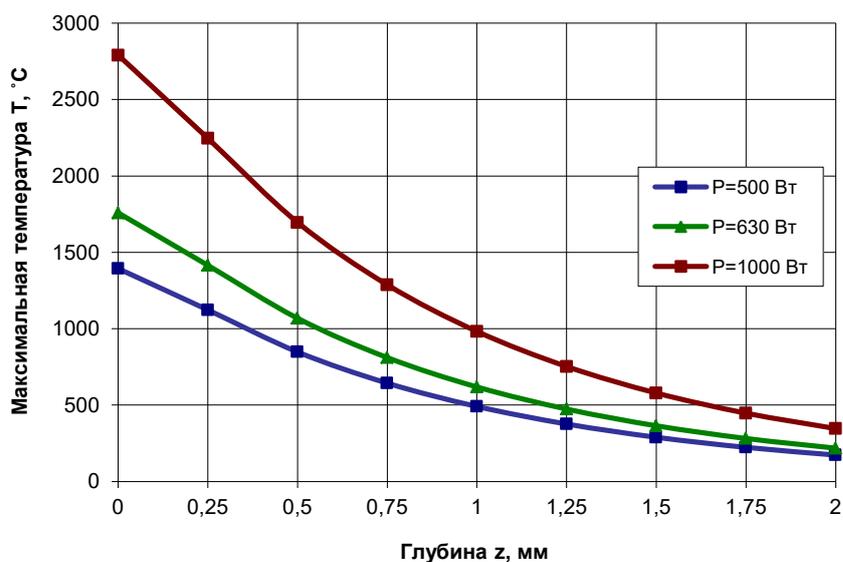


Рисунок 16 – Распределение температуры по времени и глубине при $x=1,8$ см, $P_0 = 630$ Вт, $V=10$ мм/с, $r_f = 1$ мм

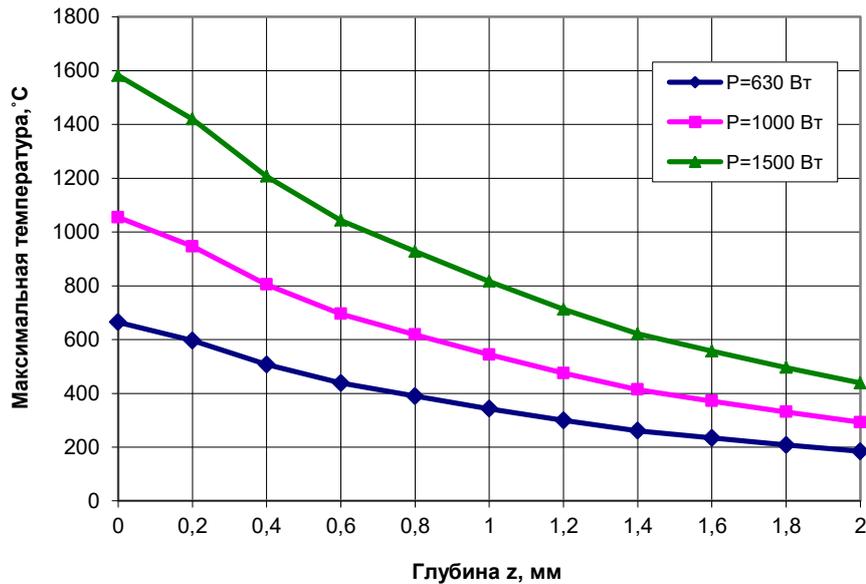
Проведены исследования влияния мощности плазматрона на тепловые процессы в зоне нагрева. Типичная зависимость максимальной температуры от глубины для различных мощностей и радиусов пятна приведены на рисунке 17.

Исследования изменения максимальной температуры по глубине необходимы для определения взаимосвязи между температурным полем и характеристиками материала упрочненной зоны путем сопоставления полученных зависимостей с графиком изменения микротвердости.

Из рисунков 4–7 видно, что нагрев и охлаждение материала происходят с разными скоростями, поэтому проведены теоретические исследования скоростей нагрева (охлаждения) при различных режимах теплового воздействия. Типичные зависимости максимальных значений температуры, скоростей нагрева и охлаждения от скорости движения источника тепла при $r_f = 2,9289$ мм, $P_0=1000$ Вт, приведены на рисунке 18.

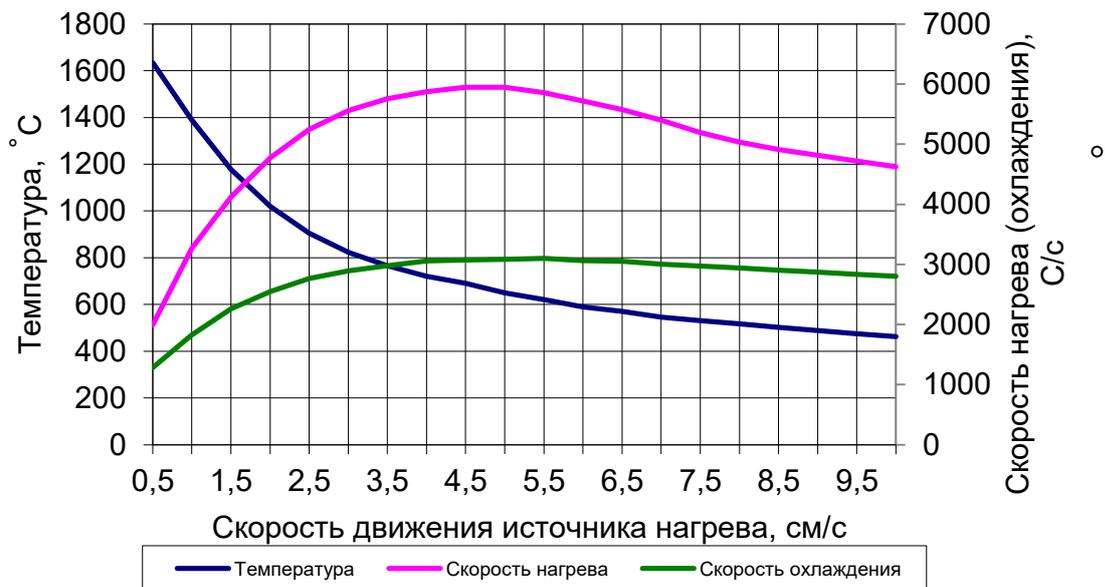


а)



б)

Рисунок 17 – Зависимость максимальной температуры от глубины

а) $x_0 = 1,5$ см, $r_f = 0,1557$ см, $V = 10$ мм/сб) $x_0 = 2,5$ см, $r_f = 0,2989$ см, $V = 17,5$ мм/сРисунок 18 – Зависимости максимальной температуры, скоростей нагрева и охлаждения от скорости движения источника при $r_f = 2,9289$ мм, $P_0 = 1000$ Вт

Сравнение полученных результатов с расчетами по теории Н. Н. Рыкалина [20], показало хорошее их совпадение.

Выводы

Реализована задача теплопроводности для полупространства при действии на границу полубесконечной среды распределенного стационарного потока, неподвижного сосредоточенного источника с равномерно-распределенным и нормально-распределенным по пятну нагрева тепловым потоком, а также движущимся с постоянной скоростью нормально-круговым потоком. Решение линейного уравнения теплопроводности с граничным условием второго рода осуществляется с помощью

разработанной компьютерной программы. Получены зависимости температурного поля от времени и координат. Исследовано распределение температуры на поверхности и по глубине тела. Определены скорости нагрева и охлаждения для различных скоростей движения источника тепла.

С использованием полученных результатов на основе данных по техническим характеристикам плазмотрона, теплофизическим и механическим свойствам обрабатываемых материалов и их прогнозируемым структурным параметрам после теплового воздействия могут быть установлены конкретные режимы термообработки с последующим их уточнением при реализации технологических процессов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лазерная и электронно-лучевая обработка материалов: Справочник / Н. Н. Рыкалин, А. А. Углов, И. В. Зуев, А. Н. Кокора. – М.: Машиностроение, 1985. – 496 с.
2. Рыкалин, Н. Н. Расчеты тепловых процессов при сварке / Н. Н. Рыкалин. – М.: ГНТИ Машиностроительной литературы, 1951. – 296 с.
3. Теория температурных напряжений / Б. Боли, Дж. Уэйнер – М.: Мир, 1964. – 518 с.
4. Теплопроводность твердых тел / Г. Карлслю, Д. Егер. – М.: Наука, 1964. – 488 с.
5. Лыков, А. В. Теория теплопроводности / А. В. Лыков. – М.: Высшая школа, 1967. – 599 с.
6. Akbari, M. Geometrical Effects on the Temperature Distribution in a Half-Space Due to a Moving Heat Source / M. Akbari, D. Sinton, M. Bahrami // *J. Heat Transfer*. – 2011. – Vol. 133, iss. 6. – 064502 (10 p.). <https://doi.org/10.1115/1.4003155>
7. Muzychka, Y. S. Thermal Resistance Models for Non-Circular Moving Heat Sources on a Half Space / Y. S. Muzychka, M. M. Yovanovich // *J. Heat Transfer*. – 2001. – Vol. 123. – P. 624–632. <https://doi.org/10.1115/1.1370516>
8. Zubair, S. M. Temperature solutions due to time-dependent moving line heat sources / S. M. Zubair, M. A. Chaudhry // *Heat and Mass Transfer*. – 1996. – Vol. 31. – P. 185–189. <https://doi.org/10.1007/BF02333318>
9. Аттетков, А. В. Осесимметричное температурное поле изотропного полупространства при локальном нестационарном нагреве внешней средой / А. В. Аттетков, И. К. Волков, Е. С. Тверская // *Теплофизика высоких температур*. – 2010. – Т. 48, № 4. – С. 612–616.
10. Ravi, T. Optimization of Heat Transfer through Rectangular Duct / T. Ravi, F. Z. Pathan, M. Vahadne // *Intern. Res. J. Eng. Technol. (IRJET)*. – 2015. – Vol. 2, iss. 4. – P. 1906–1910.
11. Ahire, Y. M. Three-Dimensional Unsteady State Temperature Distribution of Thin Rectangular Plate with Moving Point Heat Source / Y. M. Ahire, K. P. Ghadle // *Indian J. Mater. Sci.* – Vol. 2016. – Art. ID 7563215. <https://doi.org/10.1155/2016/7563215>.
12. Веремейчик, А. И. Исследование температурных полей при действии сосредоточенного и распределенного стационарного потока на границу полубесконечной среды / А. И. Веремейчик // *Механика XXI века*. – № 22. – 2023. – С. 300–308.
13. Веремейчик, А. И. Моделирование нагрева ножа дробильной машины движущимся нормально-круговым источником / А. И. Веремейчик // *Перспективные машиностроительные технологии : сборник научных трудов Международной научно-практической конференции, 21–25 ноября 2022 г., С.-Петербург*. – СПб. : ПОЛИТЕХ-ПРЕСС, 2023. – С. 410–416.
14. Веремейчик, А. И. Влияние формы выходного сечения сопла источника высокоэнергетической струи на уровни температуры в зоне термического воздействия / А. И. Веремейчик, Б. Г. Холодарь // *Новые технологии и материалы, автоматизация производства: сб. ст.* – Брест: Издательство БрГТУ, 2022. – С. 217–220.
15. A. V. Attetkov, I. K. Volkov, E. S. Tverskaja, “Axisymmetric temperature field of isotropic half-space under local unsteady-state heating by environment”, *TVT*, 48:4 (2010), 612–616; *High Temperature*, 48:4 (2010), 583–587.

16. Белинин, Д. С. Особенности структурообразования при плазменной поверхностной закалке на большую глубину изделий из стали 40X13 / Д. С. Белинин, Ю. Д. Щицын // Изв. Самар. науч. центра Рос. акад. наук. – 2012. – Т. 14, № 4 (5). – С. 1202–1205.
17. Немчинский, А. Л. Тепловые расчеты термической обработки / А. Л. Немчинский. – Л.: Судпром, 1953. – 106 с.
18. Исследование влияния скорости охлаждения на характеристики колеса упрочненного слоя при плазменной закалке (на англ. яз.) / Т. Е. Сарсембаева [и др.] // Вестн. науки Казах. агротехн. ун-та им. С. Сейфуллина. – 2019. – № 4 (103). – С. 154–161.
19. Kanaev, A. T. Formation of Gradient-Foliated Structures under High-Temperature Thermomechanical Treatment and Surface Plasma Quenching of Carbon Steel / A. T. Kanaev, T. E. Sarsembaeva, M. A. Saidullaeva // Steel in Translation. – 2021. – Vol. 51. – P. 677–682.
20. Коротков, В. А. Поверхностная плазменная закалка / В. А. Коротков; М-во образования и науки РФ; ФГАОУ ВПО «УрФУ им. первого Президента России Б.Н.Ельцина», Нижнетагил. технол. ин-т (фил.). – Нижний Тагил : НТИ (филиал) УрФУ, 2012. – 64 с.

Глава 19 ФУНКЦИОНАЛЬНАЯ И ТЕХНИЧЕСКАЯ КЕРАМИКА, СИНТЕЗИРОВАННАЯ ИЗ РАСПЛАВА НА БОЛЬШОЙ СОЛНЕЧНОЙ ПЕЧИ

Шерматов Ж.З.¹, Пайзуллаханов М.С.¹, Арипова М.Х.², Янушкевич К.И.³

¹Институт материаловедения Академии наук Республики Узбекистан.

2 Б, ул. Чингиза Айтматова, Ташкент, 100084, Узбекистан

e-mail: shermatov-82@bk.ru, fayz@bk.ru

²Ташкентский Химико-технологический институт, Узбекистан

³ГО «НПЦ НАН Б по материаловедению», 220072, г. Минск, ул. П. Бровки, 19

Аннотация

Исследовано влияние плотности потока концентрированного солнечного излучения на свойства веществ со структурой пироксена, расплавленного на Большой солнечной печи. Выявлено, что сильное влияние на однородность расплава оказывают плотность и форма распределения потока концентрированного солнечного излучения по диаметру фокальной зоны. Воздействие на расплав концентрированного солнечного излучения высокой плотности способствует формированию гомогенного и однородного состояния расплава. Охлаждение расплава путем слива его в воду (закалка) способствует закреплению аморфного состояния материала. Дано описание процессов нагрева и плавления веществ в концентрированном солнечном потоке высокой плотности на Большой солнечной печи, а также охлаждения расплава. Выявлено влияние основных технологических факторов (скорость нагрева вещества до температуры плавления и выше, а также скорость охлаждения) на качество расплава. Выявлено, что улучшение спекания ситаллового материала обуславливается увеличением однородности и гомогенности стекла с ростом плотности потока и распределением зерен по размерам. Показано, что высокие плотности потока способствуют формированию гомогенного расплава и направленной кристаллизации мономинеральной структуры, что обуславливают высокие механические свойства материалов. Для получения гомогенного стекла синтез необходимо проводить при плотностях лучистого потока, обеспечивающих значительный перегрев расплава, $300 - 350 \text{ Вт/см}^2$. При низких плотностях 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.

Показано, что анион-дефицитные структуры $\text{Sr}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-z}$, синтезированные из расплава на солнечной печи в потоке $100 - 200 \text{ Вт/см}^2$, кристаллизуются в перовскитовой кубической сингонии с параметром решетки $a = 4,04 \text{ \AA}$. Показано, что такой материал может быть использован как катализатор при получении водорода и синтез-газа посредством риформинга и окисления метана. Установлено, что механизм электрической проводимости перовскитового материала $\text{Sr}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{2,78}$ связан с прыжками поляронов. Показано, что с увеличением температуры скорость успешных прыжков увеличивается, что в свою очередь, приводит к увеличению проводимости. Показано, что повышение температуры также стимулирует увеличение количества вакансий, которые, априори, ответственны за увеличение проводимости по модели скачкообразной релаксации. Выявлено, что такой материал может быть использован как катализатор при получении водорода и синтез-газа посредством риформинга и окисления метана. Кроме того, такие вещества могут быть использованы для создания СВЧ управляемых приборов.

Ключевые слова: солнечная печь, синтез из расплава, концентрированный поток, моделирование нагрева и охлаждения, износостойкие материалы, перовскитовые каталитические структуры.

Abstract

The influence of the flux density of concentrated solar radiation on the properties of a material with a pyroxene structure melted in a Large Solar Furnace has been studied. It has

been found that the density and shape of the concentrated solar radiation flux distribution over the diameter of the focal zone have a strong influence on the homogeneity of the melt. Exposure of the melt to high-density concentrated solar radiation contributes to the formation of a homogeneous and homogeneous state of the melt. Cooling the melt by pouring it into water (quenching) helps to fix the amorphous state of the material. The processes of heating and melting of materials in a concentrated high-density solar flux at the Large Solar Furnace and cooling of the melt are described. The influence of the main technological factors (the rate of heating of the substance to the melting temperature and above, as well as the rate of cooling) on the quality of the melt is revealed. It was found that the improvement in sintering of glass-ceramic material is due to an increase in the uniformity and homogeneity of glass with an increase in flux density and grain size distribution. It is shown that high flux densities contribute to the formation of a homogeneous melt and directional crystallization of a monomineral structure, and determine high mechanical properties of materials. To obtain homogeneous glass, the synthesis must be carried out at radiant flux densities that provide significant overheating of the melt $300 - 350 \text{ W/cm}^2$. At low flux densities, it is necessary to control the flow input rate (heating), since its decrease leads to a slowdown in phase transformations in the silicate system, and to an increase in temperature and time of the final stage of heat treatment.

It is shown that the anion-deficient $\text{Sr}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-z}$ structures synthesized from a melt in a solar furnace in a flow of $100 - 200 \text{ W/cm}^2$ crystallize in a perovskite cubic system with a lattice parameter $a = 4,04 \text{ \AA}$. It is shown that such a material can be used as a catalyst in the production of hydrogen and synthesis gas by reforming and oxidizing methane. It has been established that the mechanism of electrical conductivity of the perovskite material $\text{Sr}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{2,78}$ is associated with polaron hopping. It is shown that with increasing temperature, the rate of successful hops increases, which in turn leads to an increase in conductivity. It is shown that an increase in temperature also stimulates an increase in the number of vacancies, which are a priori responsible for the increase in conductivity according to the stepwise relaxation model. It was found that the material can be used as a catalyst in the production of hydrogen and synthesis gas by reforming and oxidizing methane. In addition, such materials can be used to create microwave-controlled devices.

Key words: solar furnace, melt synthesis, concentrated flow, heating and cooling modeling, wear-resistant materials, perovskite catalytic structures.

Введение

Физико-химические свойства веществ в значительной мере определяются методами их синтеза и обусловлены последовательностью взаимосвязи: «метод синтеза – морфология – свойства». Твердофазный синтез основан на нагреве вещества (или смеси компонентов) при температуре ниже точки плавления ($0,5 - 0,7$ от $T_{\text{пл}}$) [1]. Химические реакции при этом обуславливаются процессами диффузии ($10^6 - 10^{12} \text{ см}^2/\text{с}$) атомов одного из компонентов (или атомов обоих компонентов) через слой твердых продуктов реакции. Невысокие скорости твердофазных реакций обуславливают большую длительность процесса синтеза, в результате чего продукт реакции не является однородным.

В последнее время интенсивно развивается область материаловедения, касающаяся закалки из расплава с целью получения материалов с благоприятным сочетанием различных свойств. Как правило, расплавы состоят из кластеров с упорядоченным расположением атомов, близких к их расположению в кристалле, и разупорядоченной межкластерной зоны. Зернистая структура, унаследованная жидкостью от твердого материала, может быть передана, почти без изменений, новому образцу твердого материала, который получают в результате последующей кристаллизации. Но если, например, жидкость с унаследованной структурой перегревается до перехода в состояние бесструктурной простой жидкости, она, очевидно, теряет все сохраняемые структурные особенности. Другие воздействия могут изменять структуру в жидком состоянии. Например, ультразвуковая обработка и даже обычное перемешивание может измельчить зерно жидкости, а переменное

магнитное поле помогает “раскачать” границы зерен и облегчить течение по ним и др. [2].

В этом аспекте одним из основных технологических факторов, определяющих качество расплава, являются скорости нагрева вещества до температуры плавления и выше, а также скорости охлаждения расплава. Использование солнечных технологий позволяет в сотни раз увеличить скорость нагрева и получить высокой химической чистоты структуру из кластеров определенного состава, применяя методы быстрой и сверхбыстрой закалки.

Перспективы развития энергетики и повышения эффективности материаловедения связаны с расширением использования возобновляемых источников энергии, в частности энергии Солнца. В настоящее время во всем мире уделяется особое внимание проблемам получения материалов с высокими механическими и диэлектрическими свойствами методом направленной кристаллизации расплава, полученного с использованием гелиоустановок. В области создания материалов на базе солнечных технологий отмечено, что таковые, в отличие от традиционных источников энергии, позволяют в сотни раз повысить скорость нагрева, получать и фиксировать расплавы с определенным составом кластерного строения и, тем самым, получать материалы с заданными механическими и диэлектрическими свойствами на основе пироксеновых структур $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$.

Из класса перовскитов можно выделить анион-дефицитные структуры $\text{ABO}_{3-\delta}$ с переходными металлами в *B* позициях (Mn, Fe, Co, Ni, Cu). Особенностью таких структур, например, $\text{SrBaCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-z}$ является смешанная кислород-электронная проводимость, что позволяет использовать их в качестве обратимых по кислороду ($\text{ABO}_{3-\delta} + 1/2\delta\text{O}_2 \leftrightarrow \text{ABO}_3$) электродных материалов, заменяющих дорогостоящую платину в твердооксидных топливных элементах (ТОТЭ), кислород-проницаемых мембран снижая затраты производства синтез-газа и сорбентов, обладающих 100 % селективностью по кислороду [3 – 7].

Целью данной работы является моделирование процессов нагрева, плавления и охлаждения материалов на солнечной печи, а также исследование пироксеновых ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$) и перовскитовых (BaSrTiO_3 , BaSrCoFeO_3) структур, синтезированных из расплава на солнечной печи при воздействии различной плотности потока концентрированного солнечного излучения.

Материал пироксеновой структуры $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$, синтезированный из расплава на солнечной печи

В исследованиях для получения пироксеновой структуры кальций магниевого силиката $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ использовали техногенные отходы на основе базальтовых пород вольфрамовых скарнов Ингичкинского месторождения Самаркандской области.

В таблице 1 показан химический состав исходного базальтового сырья для плавления на БСП.

Таблица 1 – Химический состав базальтовых пород

Содержание, масс.%															
SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe3O4	Fe_2O_3	FeO	MgO	MnO	CaO	Na_2O	K_2O	P_2O_5	SO_2	Ппп	H_2O	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

Для сырья с таким химическим составом пироксеновый модуль составлял 3,24, что превышает стандартное значение пироксенообразования – 3. Это свидетельствовало о необходимости подшихтовки сырья добавкой доломита и оксида кремния (табл. 2).

Таблица 2 – Расчет сырья на мономинеральный пироксеновый состав

Оксиды	Вес. %	Молекул кол-ва	Нормативные исходные группы								Недостающие SiO ₂ , CaO, MgO		Состав пироксена	
			Al ₂ O ₃ 2SiO ₂ K ₂ O	Al ₂ O ₃ 2SiO ₂ Na ₂ O	CaO Al ₂ O ₃ TiO ₂	2Al ₂ O ₃ CaOSiO ₂	CaOFeOSiO ₂	Fe ₂ O ₃ CaOSiO ₂	MgO CaOSiO ₂	CaOSiO ₂	Мол. кол	Вес. %	Вес. %	Пересч. на 100%
SiO ₂	44,1	0,73	0,024	0,012		0,02	0,05	0,018	0,064	0,54	0,07	4,56	48,6	40,8
TiO ₂	0,48	0,01			0,006								0,48	0,40
Al ₂ O ₃	9,21	0,09	0,012	0,024	0,006	0,04							9,21	7,73
Fe ₂ O	2,87	0,02						0,018					2,87	2,41
MgO	2,57	0,064							0,064		0,15	6,08	8,65	7,26
CaO	31,2	0,55			0,006	0,02	0,05	0,018	0,064	0,54	0,15	8,52	39,7	33,3
K ₂ O	1,90	0,02	0,012										1,9	1,59
FeO	6,11	0,08					0,05						6,11	5,13
Na ₂ O	1,52	0,02		0,024									1,52	1,27
			0,072		0,021	0,12	0,218	0,136	0,206	1,21			119,1	99,99

Известно, что ситаллы получают путем рекристаллизации стекломассы, используя специальные катализаторы, в результате чего происходит полная или частичная кристаллизация. При этом, также важен вопрос о степени перегрева расплава и скорости его охлаждения. В зависимости от состава стекла, типа и количества катализатора, режима термообработки, меняются структура и свойства полученных ситаллов. Структура ситаллов характерна тем, что между мелкими кристаллами (не более 2 – 8 мкм) равномерно распределена стекловидная фаза, количество которой в хорошо закристаллизованных материалах составляет 5 – 10 %. Поэтому одной из важных задач получения стеклокристаллического материала является определение технологических условий синтеза материала диоксидовой структуры, с учетом пироксенового модуля.

Стекла получены по схеме: «измельчение – перемешивание – формование – плавка – закалка». Плавление материалов осуществляли на БСП на водоохлаждаемой подложке в интервале потоков концентрированного солнечного излучения 100 – 350 Вт/см². Закалку расплава осуществляли охлаждением в воде (~10³ град/с), либо путем затвердевания на водоохлаждаемой поверхности, на которой происходило плавление (~10² град/с). При выдержке сырья под воздействием потока КСИ не менее 150 Вт/см² в течение 20 мин наблюдалось наиболее полное плавление. При значении плотности потока 300 Вт/см² стекла были более гомогенными.

Анализ показал, что закаленные в воде плавные материалы (стекла) были бесструктурными – аморфными (рис. 1). В то же время на рентгенограмме медленно охлажденного материала наблюдается слабовыраженная дифракционная картина от смеси аморфной фазы и кристаллических фаз моноклинного диопсида $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ (3,35, 2,99, 2,89, 2,53 Å) и CaMgFeO_3 ($d = 4,44, 3,23, 2,99, 2,55$ Å) авгита, с преобладанием последних (рис. 2). При этом дифракционные отражения сдвинуты в сторону больших углов рассеяния, что свидетельствует о наличии напряжений и деформации решетки на границах зерен.

Дифференциально-термический анализ стекол проведен в температурном интервале 20 – 1000 °С, как на порошках стекла (размер частиц 40 – 80 мкм), так и на осколках гранул (размером около 2 – 3 мм) (рис. 3). Вес исследуемых образцов был постоянным.

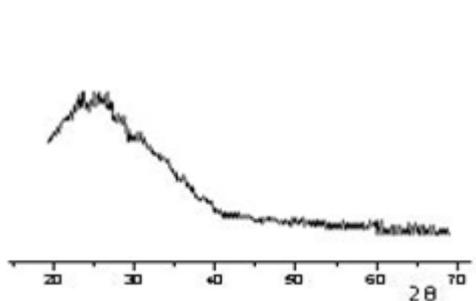


Рисунок 1 – Рентгенограмма расплава, закаленного в воде

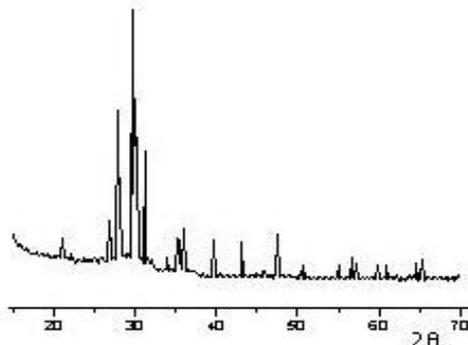


Рисунок 2 – Рентгенограмма расплава, охлажденного со скоростью 100 град/с

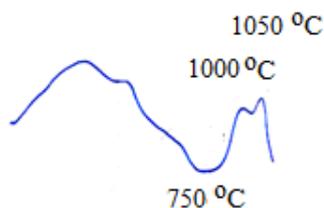


Рисунок 3 – Зависимости ДТА расплава, закаленного в воде (осколки)

Из рис. 3 следует, что зависимость ДТА осколков обнаруживала один эндотермический (750 °С) и два экзотермических пиков (1000 и 1050 °С). Такая картина свидетельствует о том, что процесс кристаллизации протекает в двух стадиях: в интервале 750 – 1000 °С образуется жесткий кристаллический каркас; в интервале 1000 – 1100 °С формируется основная кристаллическая фаза в виде диопсид-геденбергита.

Для случая порошкообразных образцов кривая ДТА с увеличением температуры подобна на соответствующую зависимость для гранул. Однако эндотермический пик сместился на 20 °С в сторону более низких температур, что свидетельствует о наличии незначительной поверхностной кристаллизации пироксена.

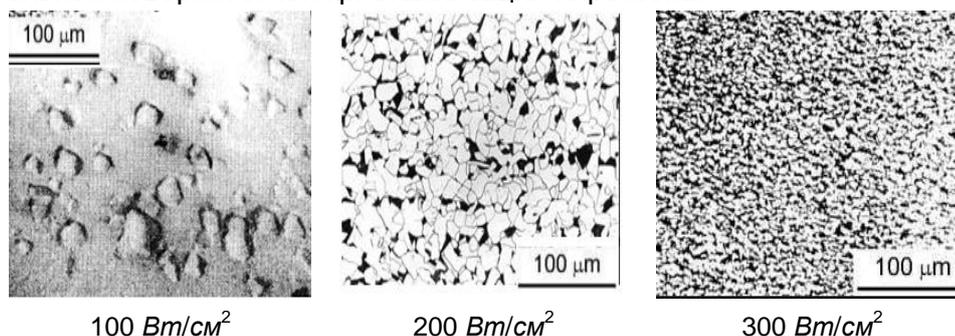


Рисунок 4 – Электронно-микроскопические снимки пироксеновых стекол, полученных при различных плотностях концентрированного солнечного излучения

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.

Анализ микроструктуры по электронно-микроскопическим снимкам (рис. 4) показал, что стекла имели в основном шагреньевую поверхность, их гомогенность увеличивалась с увеличением плотности потока (табл. 3).

Таблица 3 – Описание микроструктуры плавленных материалов пироксенового состава в зависимости от плотности потока (Q)

$Q, \text{Вт/см}^2$	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.

Определено, что при увеличении плотности потока от 150 Вт/см^2 до 300 Вт/см^2 , при постоянной скорости охлаждения, стекла меняют цвет от темно-коричневого до черного, что обусловлено переходом Fe^{3+} в Fe^{2+} , на что указывает анализ ИК-спектров плавленного материала и материала, полученного твердофазным синтезом (рис. 5).

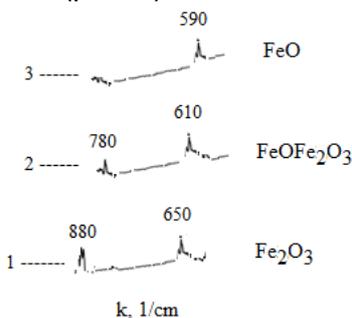


Рисунок 5 – ИК-спектры материалов, полученных различными методами: 1 – твердофазным синтезом; 2, 3 – плавлением на БСП при различных плотностях потока: 2 – 150 Вт/см^2 ; 3 – 300 Вт/см^2

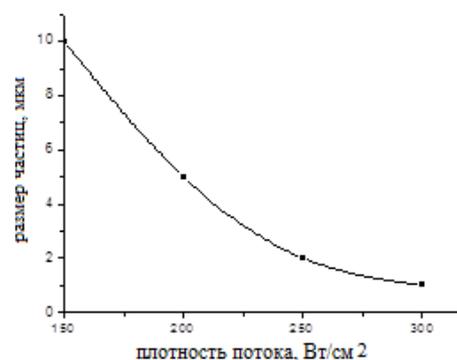


Рисунок 6 – Зависимость размера частиц плавленного пироксенового стекла от плотности потока (скорость охлаждения $\sim 10^3 \text{ град/с}$)

На ИК-спектре материала, полученного твердофазным синтезом, присутствовали пики при 650 и 880 см^{-1} , что связано с трехвалентным состоянием оксида железа Fe_2O_3 , тогда как на инфракрасном спектре плавленного материала, при плотности потока 150 Вт/см^2 , пики обнаруживаются при 610 и 780 см^{-1} , что обусловлено присутствием $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$. ИК-спектр материала, плавленного при 300 Вт/см^2 , обнаруживает пик только при 590 см^{-1} , что связано с двухвалентным состоянием оксида железа FeO .

Значение плотности потока также влияет на зернистость стекол, что отражается на зависимостях размера зерен от плотности потока (рис. 6). Видно, что с ростом плотности потока наблюдается немонотонное уменьшение размера зерен стекла.

Одним из наиболее существенных факторов, влияющих на качество расплава и свойства ситаллового материала, является скорость охлаждения расплава стекла. Сравнительный анализ стекол, полученных после охлаждения с различными скоростями, показал, что для получения аморфного материала необходимо охладить расплав со скоростью не менее 10^3 град/с .

Такой способ является наиболее оптимальным, также и с учетом особенностей технологического процесса получения спеченных ситаллов из порошков стекла. Полученные при этом гранулы легко раскалываются на мелкие осколки, что значительно упрощает и ускоряет дробление и помол материала. При охлаждении с меньшей скоростью, затвердевание расплава происходило в условиях градиента температур, обуславливающее деформацию зерен и напряжения на границах между зернами. Таким образом, при синтезе пироксенового материала из расплава в потоке КСИ 200 – 300 Vm/cm^2 реализуется гомогенное микроструктурное состояние с мелкокристаллической микроструктурой.

Для выявления влияния спектра излучения на процесс синтеза стекол проводили эксперименты по плавлению различных материалов в фокальной зоне БСП и установке радиационного нагрева (УРАН), а также в камере электрической печи.

Результаты плавки различных веществ в зависимости от типа печи приведены в таблице 4 ($T_{пл}$ – температура плавления, $^{\circ}C$, E_g – ширина запрещенной зоны, eV , ε – степень черноты, Q – необходимый поток концентрированного солнечного излучения, Vm/cm^2).

Таблица 4 – Результаты плавки материалов в зависимости от типа печи

Вещества	$T_{пл}, ^{\circ}C$	E_g, eV	ε	$Q, Vm/cm^2$	Результат		
					БСП	УРАН	Элек. печь
Fe_2O_3	1390	2,2	0,8	43	++	++	+
Пироксен	1390		0,85	43	++	++	+
SiO_2	1550	5,7	0,73	63	-	-	+
TiO_2	1870	3 – 3,2	0,78	120	+	+	-
$BaCO_3$	2293		0.70	247	-	-	-
CaO	2614	7	0,93	394	-	-	-
MgO	2825		0,72	522	-	-	-
<i>Примечание</i>	«-» отсутствие плавления «+» – плавление, «++» – полное плавление						

Анализ показал, что спектр концентрированного потока в фокальном пятне БСП охватывает интервал длин волн от 0,3 до 3 мкм, в то время как спектр излучения имитатора Солнца (УРАН) состоит из 9% УФ-диапазона, 35% видимой области, 40% ИК 0,8-1 мкм и 16% ИК более 1 мкм. Спектры излучения в печах с электрическими нагревателями соответствуют длинам волн излучения нагретых тел ($\lambda=2980/T$, мкм).

На рисунке 7 приведены микроснимки стекол, полученных плавлением на солнечной печи, на УРАНе и в электрической печи, а также средние размеры частиц плавленного материала.

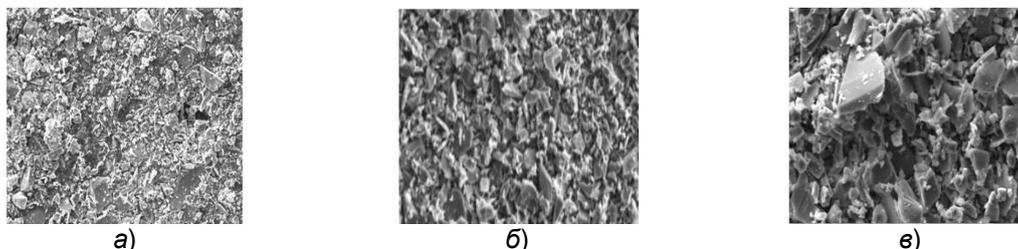


Рисунок 7 – Влияние спектра излучения на микроструктуру и размер частиц пироксеновых стекол, полученных в различных печах:
а) – на БСП, б) – на УРАНе, в) – в электрической печи

В таблице 5 приведены средние размеры частиц стекол, плавящихся на УРАНе, БСП и в электрической печи. Следует отметить, что в отличие от ИК-нагрева

(электрическая печь), при синтезе на солнечной печи наблюдается послойное плавление. Поглощение солнечного излучения на дефектах структуры преимущественно на приповерхностном слое и на границах зерен в слое, толщиной равной длине волны падающего излучения λ . Материалы с мелкими зернами прогреваются быстрее и плавятся при низкой плотности потока КСИ. По ходу облучения потоком КСИ, вследствие нагрева, происходят твердофазные реакции. При достижении температуры плавления материал плавится.

Таблица 5 – Размеры частиц стекол, плавящихся на УРАНе, БСП и в электрической печи

Тип печи	Средние размеры зерен, <i>нм</i>	Размер максимального количества зерен, <i>нм</i>
УРАН	150 – 5000	250
БСП	380 – 800	560
Электр.печь	400 – 5000	650

Процесс плавления, подобно фазовому переходу «твёрдь – жидкость», имеет характер ограничения, т.е. существует критическое значение плотности потока, при достижении которого начинается процесс плавления. Плавление материала на солнечной печи, с последующей закалкой со скоростью 10^3 град/с, позволяет зафиксировать расплавленные состояния.

Исследование продуктов закалки визуально и под микроскопом показало, что стекла с добавкой Cr_2O_3 до 3 % однородны и прозрачны. Введение более 3 % Cr_2O_3 сильно увеличивает кристаллизацию стекол – при охлаждении воздухом они покрываются кристаллической коркой и дальнейшее увеличение количества Cr_2O_3 нежелательно.

Изучены особенности технологии получения спеченных пироксеновых ситалловых материалов на основе стекол, синтезированных при воздействии КСИ.

На рисунке 8 приведены рентгенограммы ситаллового материала, спеченного из стекла, полученного при различных плотностях потока КСИ.

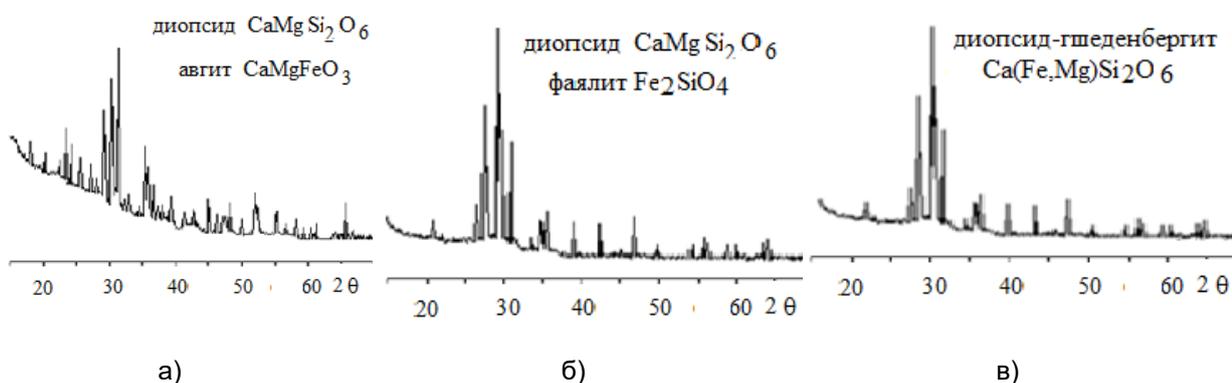


Рисунок 8 – Рентгенограммы ситаллового материала, спеченного из стекла, полученного при различных плотностях потока: а) 100 Вт/см^2 , б) 200 Вт/см^2 , в) 300 Вт/см^2 (скорость охлаждения $\sim 10^3$ град/с)

С ростом плотности потока наблюдается улучшение степени однофазности материала – примесные фазы исчезают по ходу роста плотности потока при плавлении. Свойства материалов спеченных пироксеновых материалов на базе расплавов, полученных при различных плотностях потока, отличались существенно. А именно, с ростом плотности потока и времени выдержки расплава кажущаяся плотность материала возрастала (рис. 9, 10).

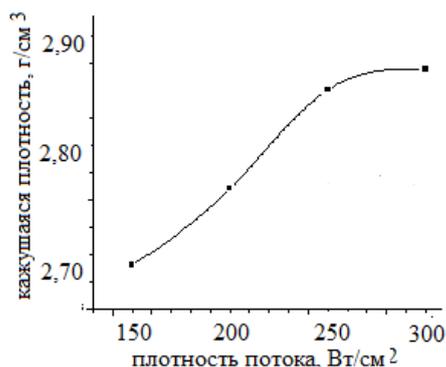


Рисунок 9 – Зависимость кажущейся плотности образцов пироксенового материала от плотности потока (скорость охлаждения $\sim 10^3$ град/с)

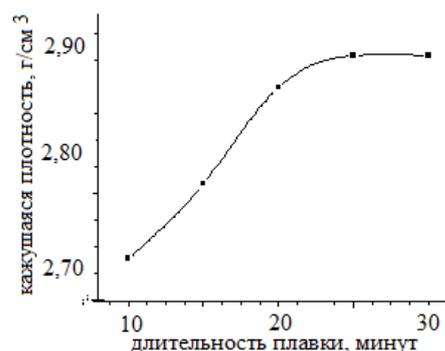


Рисунок 10 – Зависимость кажущейся плотности образцов пироксенового материала от времени выдержки расплава при 300 Вт/см^2 (скорость охлаждения $\sim 10^3$ град/с)

Такие зависимости имели характер насыщения при плотности потока $250 - 300 \text{ Вт/см}^2$ и времени выдержки в интервале $25 - 30$ минут. Для расплавов пироксенового состава, благодаря большей их вязкости, степень осветления меньше зависела от длительности выдержки, чем от плотности потока. Однако увеличение времени выдержки расплава приводило к улучшению степени гомогенности и лучшей кристаллизации. Оптимальным временем плавления следует считать 30 мин. Плотность потока КСИ существенно влияла также и на истираемость материалов (рис. 11), механическую прочность и деформацию под нагрузкой.

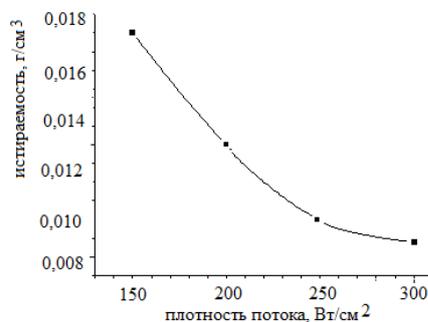


Рисунок 11 – Зависимость истираемости пироксенового материала от плотности потока (скорость охлаждения $\sim 10^3$ град/с)

С увеличением плотности потока при синтезе стекла все эти характеристики улучшаются. Это может быть связано с совершенством структуры, видом кристаллических и стеклофаз и их относительным количеством. Улучшение спекания ситаллового материала обуславливается увеличением однородности и гомогенности стекла с ростом плотности потока и распределением зерен по размерам. По-видимому, эффект влияния КСИ 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 пироксенового материала на базе стекол, полученных при различных потоках, также менялись в зависимости от плотности потока (табл. 6).

Как можно заметить из таблицы 6, чем выше плотность потока, тем интенсивнее разрушается кристаллическое строение материала, 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.

Таблица 6 – Свойства спеченных ситалловых материалов пироксенового состава в зависимости от плотности потока КСИ

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
Истираемость, $г/см^2$	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 (табл. 7).

Таблица 7– Степень аморфности спеченного ситаллового пироксенового материала

Условия синтеза							
На солнечной печи				В электрической печи			
Плотность потока, $Вт/см^2$	150	200	300	Температура, °С	1450	1600	1800
Степень аморфности	8	14	22	Степень аморфности	5	12	18

Для получения гомогенного стекла синтез необходимо проводить при плотностях лучистого потока, обеспечивающих значительный перегрев расплава – 300 – 350 $Вт/см^2$. 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. Сравнительный анализ эффекта воздействия различного вида излучения на процесс плавки показал, что степень аморфности плавленного материала зависит также от вида воздействия. Например, при получении стекла в солнечной печи степень аморфности несколько выше, чем в случае электрического нагрева и достигает 22 %.

Изучено также влияние введения катализатора кристаллизации (Cr_2O_3) на свойства спеченных пироксеновых ситалловых материалов (табл. 8).

Можно заметить, что с ростом количества Cr_2O_3 растет механическая прочность, уменьшается износостойкость и деформация материала.

Таблица 8 – Свойства пироксеновых спеченных ситаллов с добавкой Cr_2O_3

Параметры	Количество Cr_2O_3 , масс. %			
	0	2,0	2,5	3,0
Прочность при изгибе, $P_{изг}$, МПа	125	135	150	155
Кажущаяся плотность, $\rho_{каж}$, $г/см^3$	2,75	2,85	2,85	2,85
Износостойкость, $г/см^2$	0,045	0,043	0,040	0,040
Термический коэффициент линейного расширения, $1/°C$	$1,7 \times 10^{-6}$	$1,6 \times 10^{-6}$	$1,3 \times 10^{-6}$	$1,1 \times 10^{-6}$

Такие результаты свидетельствуют о том, что оксид хрома Cr_2O_3 при воздействии КСИ высокой плотности переходит в Cr_3O_4 ($\text{CrO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$), в силу перемены валентности части ионов хрома от Cr^{+3} к Cr^{2+} . Ионы хрома участвуют в образовании шпинелей, типа $(\text{Mg}, \text{Cr}, \text{Fe})(\text{Cr}, \text{Al}, \text{Fe})_2\text{O}_4$ на границах зерен, которые способствуют росту кристаллизационной способности стекол.

В пироксеновом стекле, синтезированном на БСП с добавкой оксида хрома (3 масс. %), при высоких плотностях потока ($300 - 350 \text{ Вт/см}^2$), реализуется гомогенное микроструктурное состояние с оптимальным сочетанием аморфных и кристаллических фаз, что позволяет использовать его для изготовления изделий, имеющих высокую стойкость к истиранию деталей текстильного оборудования – нитеводителей.

Материал для катализаторов топливных элементов

Для топливных элементов нами синтезирован перовскитовый материал на основе плавленного на солнечной печи барий-стронций-железистого кобальтита.

На рис. 12 приведена рентгенограмма (Panalytical Empyrean дифрактометр с Cu-K_α излучением) образца материала, полученного синтезом из расплава на солнечной печи состава $\text{Sr}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{2,78}$, спеченного при 1100°C .

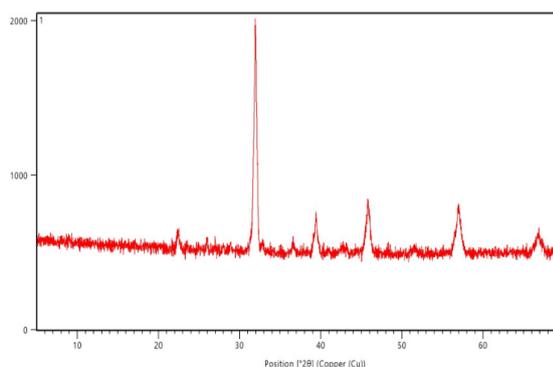


Рисунок 12 – Рентгенограмма образца состава $\text{Sr}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{2,78}$, полученного синтезом из расплава на солнечной печи

Анализ рентгенограмм показал, что полученные оксиды имеют кубическую перовскитоподобную структуру с параметром решетки $a = 4,04 \text{ \AA}$ пространственной группы $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$.

Также выявлено, что для таких структур характерна значительная нестехиометрия по кислороду. Оцененная область гомогенности полученных сложных составов $\text{Sr}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$ лежит в интервале от $x = 0.0$ до $x = 0.7$. Средний размер кристаллитов полученных материалов составляет $25 - 35 \text{ мкм}$.

На рис. 13 приведена зависимость усадки от температуры спекания и на рис. 14 – зависимость плотности от температуры спекания.

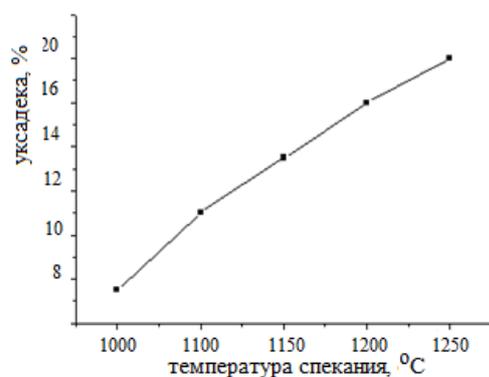


Рисунок 13 – Зависимость усадки от температуры спекания

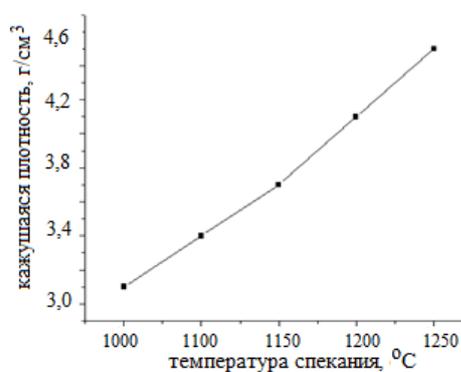


Рисунок 14 – Зависимость плотности от температуры спекания

Как следует из зависимостей рисунков 13 и 14 при повышении температуры спекания керамики наблюдается увеличение усадки и плотности, уменьшение пористости материала.

На рис. 15 приведена зависимость электрического сопротивления от температуры спекания образцов материала.

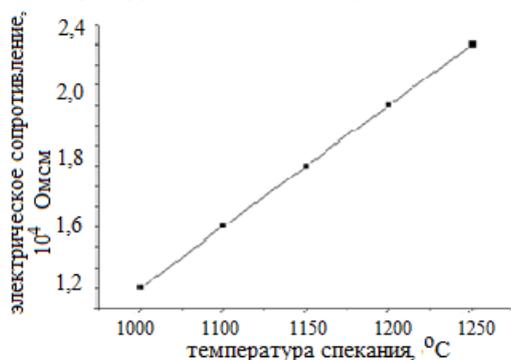


Рисунок 15 – Зависимость электрического сопротивления от температуры спекания

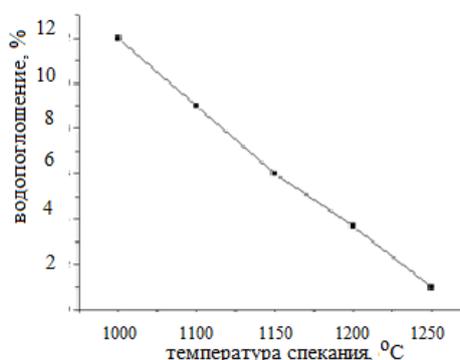


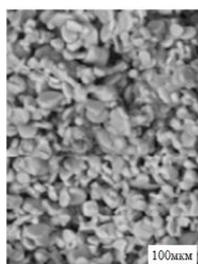
Рисунок 16 – Зависимость водопоглощения от температуры спекания

Из зависимости рис. 15 следует, что с увеличением температуры наблюдается возрастание электрического сопротивления, т.е. образцы вещества демонстрируют металлический характер проводимости.

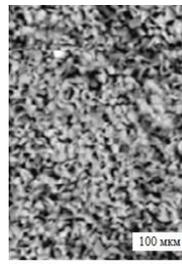
На рис. 16 приведена зависимость водопоглощения образца материала от температуры спекания. Как видно из рис. 24, повышение температуры спекания керамики до 1200 °C вызывает уменьшение водопоглощения.

На рис. 17 приведена микроструктура образца материала, спеченного при 1100 и 1250 °C. Из рис. 17 следует, что средний размер кристаллитов зерен составляет 30 – 40 мкм. Причем, зерна имеют форму преимущественно сферолитов и искривленных цилиндров.

На рис. 18 приведена температурная зависимость электрической проводимости образца материала, спеченного при 1250 °C. Как видно из рис. 26, электрическая проводимость на постоянном токе увеличивается с повышением температуры. Можно предположить, что механизм электрической проводимости связан с прыжками поляронов. По-видимому, при достаточно большой тепловой энергии электроны пересекают барьер и участвуют в прыжках. С увеличением температуры скорость успешных прыжков увеличивается, что в свою очередь приводит к увеличению проводимости [8].



а)



б)

Рисунок 17 – Микроструктура образца вещества, спеченного при 1100 (а) и 1250 °C (б)

С другой стороны, повышение температуры также стимулирует увеличение количества вакансий, которые, априори, ответственны за увеличение проводимости в соответствии с моделью скачкообразной релаксации [9].

Таким образом, методом синтеза из расплава на солнечной печи можно получать стойкий к воздействию углекислого газа и водяных паров материал, с низким водопоглощением.

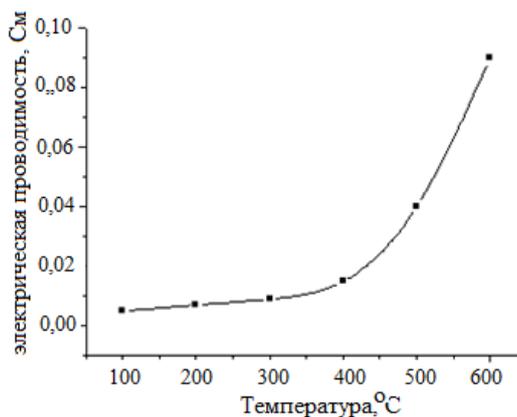
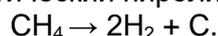


Рисунок 18 – Температурная зависимость электрической проводимости образца, спеченного при 1250 °C

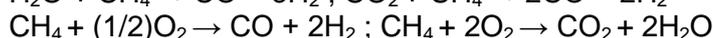
Как показывает анализ данных [10], добавка водорода в топливные смеси способна существенно повысить КПД двигателей внутреннего сгорания, снизить химический недожог и уменьшить содержание вредных примесей в отходящих газах. В этом отношении перспективной технологией, позволяющей получать водородсодержащее топливо с высокой концентрацией водорода без примесей оксидов углерода, является каталитический пиролиз углеводородов:



Пиролиз проводят с использованием проточной каталитической установки Autoclave Engineers BTRS-Jn в трубчатом металлическом реакторе при температуре процесса 675 °C и давлениях 1 и 5 атм.

Из вышеприведенной реакции следует, что помимо водорода, в ходе данного процесса образуется также углерод. По всей видимости, получаемый при этом углерод представляет собой нановолокнистый продукт с уникальными физико-химическими свойствами [11].

Следуя выводам работ [10,11], можно предположить, что материал на основе перовскитовых структур $\text{Sr}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{2,78}$ может быть использован как катализатор при получении водорода и синтез-газа посредством риформинга и окисления метана:



Однако реализация таких подходов требует разработки и создания специального оборудования, позволяющего контролировать потоки газов и воды в реакционную камеру, облучаемой концентрированным потоком солнечного излучения высокой плотности [12 – 14].

Таким образом, методом синтеза из расплава на солнечной печи в потоке КСИ плотностью 100 – 200 Вт/см² могут быть получены перовскитовые структуры $\text{Sr}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-z}$.

Установлено, что полученный таким образом материал имеет кубическую структуру с параметром элементарной ячейки $a = 4,04 \text{ \AA}$ и проявляет стойкость к воздействию углекислого газа и водяных паров, имеет низкое водопоглощение.

Установлено, что механизм электрической проводимости перовскитового материала состава $\text{Sr}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{2,78}$ связан с прыжками поляронов. По-видимому, при достаточно большой тепловой энергии электроны пересекают барьер и участвуют в прыжках.

Показано, что с увеличением температуры скорость успешных прыжков увеличивается, что в свою очередь приводит к увеличению проводимости.

Показано, что повышение температуры также стимулирует увеличение количества вакансий, которые априори ответственны за увеличение проводимости по модели скачкообразной релаксации.

Материал с высокой диэлектрической проницаемостью

Изучено влияние плотности потока КСИ и степени перегрева расплава, а также спектра излучения на свойства стекол и ситалловых материалов перовскитового состава BaTiO_3 .

Анализ показал, что стекло на основе плавленного титаната бария представляет собой комплекс хаотично распределенных отдельных микро-кристаллитов (рис. 19).

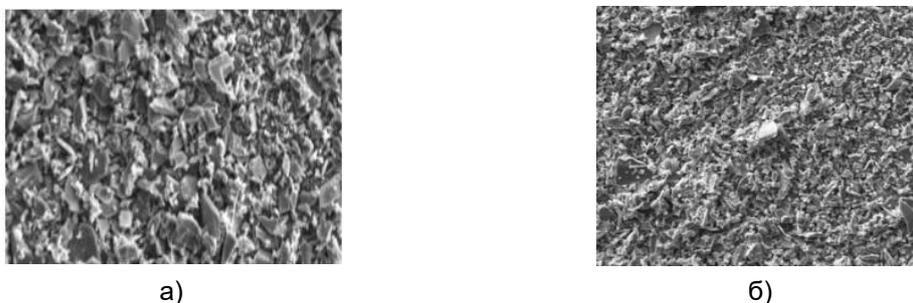


Рисунок 19 – Снимки СЭМ стекол титаната бария, полученных при плотности потока 300 Вт/см^2 : а) закалкой расплава; б) охлаждением на воздухе

Для оценки эффекта воздействия КСИ в качестве контрольных использовали образцы, приготовленные из стехиометрической смеси исходных компонентов, спеченные в электрической печи при температуре $1300 \text{ }^\circ\text{C}$, с последующим охлаждением со скоростью $100 \text{ }^\circ\text{C/мин}$. Согласно фазовой диаграмме $\text{TiO}_2 - \text{BaCO}_3$, смесь оксида титана и карбоната бария при стехиометрии $\text{BaCO}_3 : \text{TiO}_2 = 1 : 1$, позволяет синтезировать титанат бария перовскитовой структуры BaTiO_3 .

Из стехиометрических смесей исходных материалов методом сухого прессования (500 кН) со связующим материалом (ПВА клей) приготовлены образцы $\varnothing 3 \text{ мм}$ и толщиной 2 мм . Образцы устанавливались в фокальную плоскость солнечной печи и расплавлялись под воздействием КСИ. Отливки охлаждали в воде (закалка), а также на воздухе. При медленном охлаждении расплава (скорость охлаждения $\sim 10^2 \text{ град/с}$) наблюдается процесс кристаллизации и рост размера зерен ($10 - 50 \text{ мкм}$).

На рис. 20 приведены рентгенограммы образцов титаната бария, полученных закалкой расплава в воду (скорость охлаждения $\sim 10^3 \text{ град/с}$) и медленным охлаждением расплава на воздухе (скорость охлаждения $\sim 10^2 \text{ град/с}$). Анализ показал, что в случае закаленного образца дифракционная картина обнаруживает лишь фоновое рассеяние без выраженных максимумов и соответствует аморфному состоянию вещества. Отливки, полученные охлаждением расплава на воздухе, кристаллизуются в кубической решетке BaTiO_3 ($a = 3,99 \text{ \AA}$) [16 – 18].

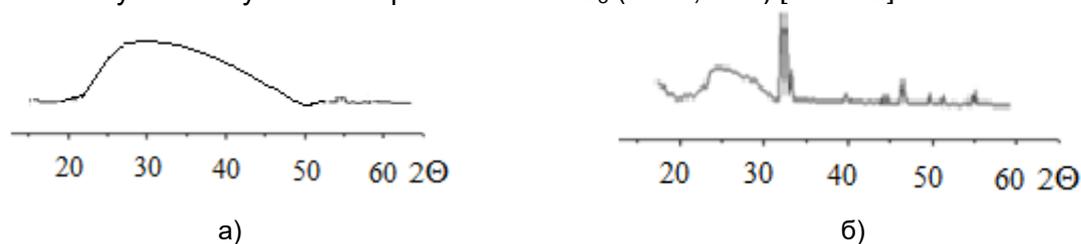


Рисунок 20 – Рентгенограммы образцов титаната бария, полученных: а) – закалкой расплава в воду (скорость охлаждения $\sim 10^3 \text{ град/с}$), б) – охлаждением расплава на воздухе (скорость охлаждения $\sim 10^2 \text{ град/с}$)

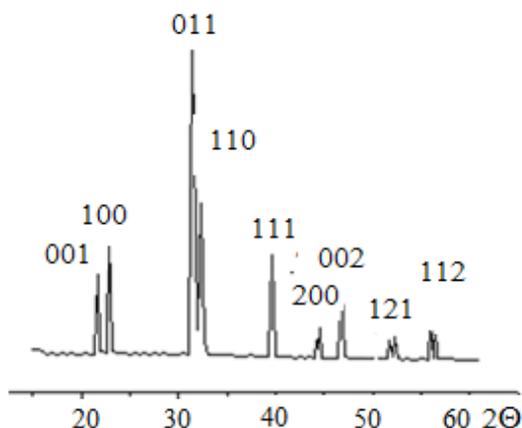


Рисунок 21 – Рентгенограмма образца титаната бария, спеченного из закаленного расплава

Отливки, полученные закалкой расплава, подвергали измельчению в агатовой ступке, затем готовили таблетки диаметром 8 мм, толщиной 2 мм методом полусухого прессования. Полученные таблетки спекали в электрической печи, с выдержкой при максимальной температуре 1300 °С в течение 2 ч, охлаждали со скоростью 100 °С/мин. Такой материал имеет кристаллическую решетку тетрагональной модификации титаната бария с параметрами $a = 3,99 \text{ \AA}$, $c = 4,02 \text{ \AA}$ $\delta = c/a - 1 = 0,010$. (рис.21).

Тетрагональное искажение обусловлено деформацией решетки на границах зерен. Было изучено влияние плотности потока на структуру и свойства титаната бария BaTiO_3 (скорость охлаждения $\sim 10^3 \text{ град/с}$). На рис.22 приведена зависимость среднего размера зерен от плотности потока КСИ для титанат бариевого состава. С увеличением плотности потока наблюдается уменьшение среднего размера зерен материалов титаната бария BaTiO_3 (рис. 22).

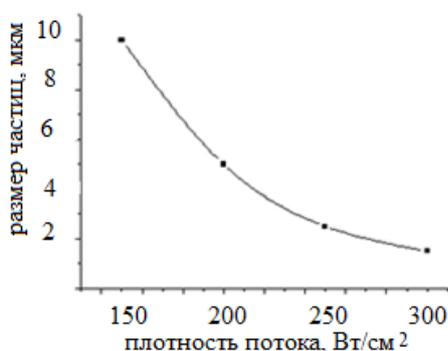


Рисунок 22 – Зависимость размера зерен спеченного материала BaTiO_3 от плотности потока при синтезе исходного стекла (скорость охлаждения $\sim 10^3 \text{ град/с}$)

Для оценки эффекта воздействия КСИ в качестве контрольных использовали образцы, приготовленные методом твердофазного синтеза из смеси исходных компонентов, спеченные при тех же режимах, что и образцы титаната бария С-типа (образцы D-типа). Рентгенограмма образца D-типа была подобна рентгенограмме образца С-типа, но с меньшим, по сравнению с С-типом, образцом тетрагонального искажения $\delta = 0,007$. Это указывает на то, что кристаллическая решетка материала, полученного твердофазным синтезом также деформирована, но в меньшей степени, чем в случае образца С-типа. Повышение степени тетрагональности решетки обусловлено, как малым размером зерен, так и частичным восстановлением $\text{Ti}^{4+}(0,068)$ до $\text{Ti}^{3+}(0,057)$, при высоких плотностях потока КСИ, вызывающего деформацию решетки. Эти данные свидетельствуют о том, что размер кристаллитов зависит от скорости охлаждения расплава.

Анализ показывает, что поликристаллический титанат бария, подобно керамическому материалу, состоит из хаотично расположенных отдельных микрокристаллитов и прослойки из стекла между ними (рис. 23).

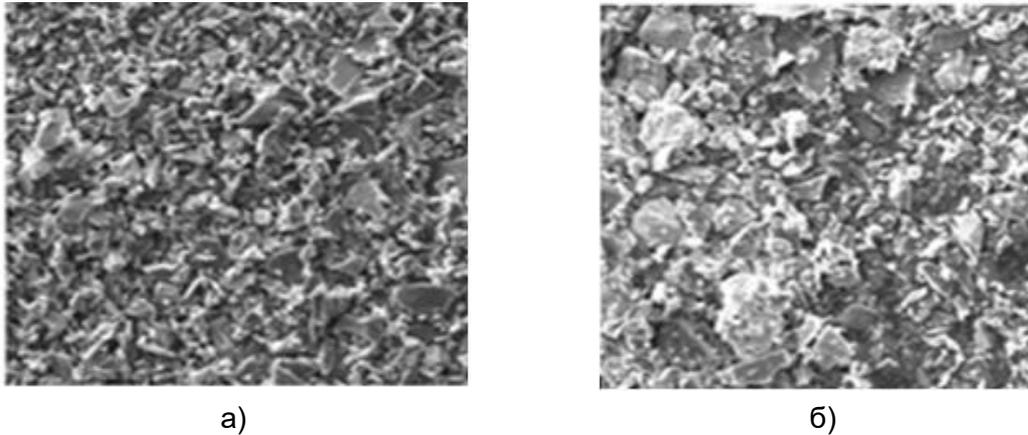


Рисунок 23 – Микроструктура образцов титанатов бария, полученных спеканием стекла (С-типа) и методом твердофазных реакций (D-типа)

Массовое содержание стекловидной фазы в материале зависит от скорости охлаждения расплава и температуры спекания, доходя до 22 %. При довольно высоких температурах спекания массовое содержание аморфной фазы снижается до 1 – 2 %.

Для материала, синтезированного из стекла, характерна структура в виде плотноупакованных кристаллов многогранников разной формы, с размерами от 40 до 240 мкм. При твердофазном синтезе наблюдаются кристаллиты разной формы многогранников, наряду с участками, где видны отдельные кристаллиты, также появляются области с плотной упаковкой кристаллитов, с размерами от 100 до 1250 мкм.

Увеличение степени кристалличности с уменьшением скорости охлаждения расплава свидетельствует о гомогенности и/или когерентности межкристаллитных границ – аморфных прослоек, так как такой характер границ способствует росту кристаллитов, посредством срастания граничащих кристаллитов и зерен. При этом прослеживается зависимость среднего размера кристаллитов от скорости охлаждения расплава. В ряду последовательности «воздушное охлаждение – обжиг» средний размер зерен возрастает от 30 до 80 нм.

С повышением плотности потока наблюдается уширение и повышение интенсивности рефлексов I_{101}/I_{002} , что свидетельствует о росте степени тетрагональности кристаллической решетки (табл. 9). Структурный переход из кубической в тетрагональную является следствием изменения зарядового состояния титана от Ti^{4+} ($r = 0,068$ нм) в Ti^{3+} ($r = 0,057$ нм) и потери кислорода: $BaTiO_3 = Ba^{2+}Ti^{4+}_{1-2x}Ti^{3+}_{2x}O_{3-x}$.

Вакансии кислорода создают энергетические уровни в запрещенной зоне титаната бария, которые будут участвовать в поглощении энергии излучения. Так, на рентгенограмме титаната бария, полученного после синтеза при плотности КСИ 200 и 300 Bm/cm^2 и отжига при 1300 °С, проявляется расщепление рефлекса при $2\theta = 45^\circ$, характерное для частиц $BaTiO_3$ тетрагональной модификации (табл. 9).

Таблица 9 – Влияние условий синтеза на солнечной печи на структурные характеристики титаната бария С-типа

Плотность потока, Bm/cm^2	I_{101}/I_{002}	Ширина пика, нм	Размер кристаллов, нм
100	0/100	14,2	130
200	100/32	22,9	98
300	100/33	37,5	55

Как следует из таблицы 9 размер кристаллитов заключен в интервале значений от 55 нм до 130 нм. Следует отметить, что оба эффекта – переход ионов титана Ti^{4+} в Ti^{3+} и уменьшение размера частиц способствуют снижению температуры пьезоэлектрического перехода. Зависимости диэлектрической проницаемости $BaTiO_3$, легированного Fe_2O_3 , от плотности потока при синтезе обнаруживают увеличение диэлектрической проницаемости, с ростом содержания Fe_2O_3 в $Ba^{2+}Ti^{4+}_{1-2x}(Fe^{3+}Ti^{3+})_{2x}O_{3-x}$ (рис. 24, 25).

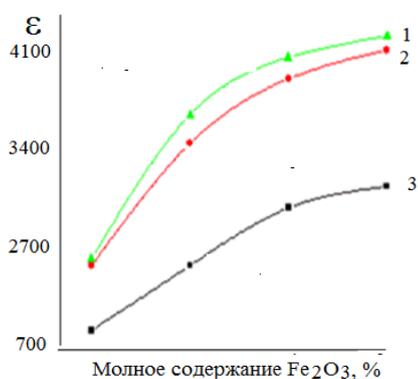


Рисунок 24 – Зависимости диэлектрической проницаемости $BaTi_{1-x}Fe_xO_{3-x}$, полученного различными методами: в солнечной печи при плотностях потока: 1 – 300 Bm/cm^2 ; 2 – 200 Bm/cm^2 ; 3 – твердофазным синтезом в электрической печи, от молярного содержания оксида железа

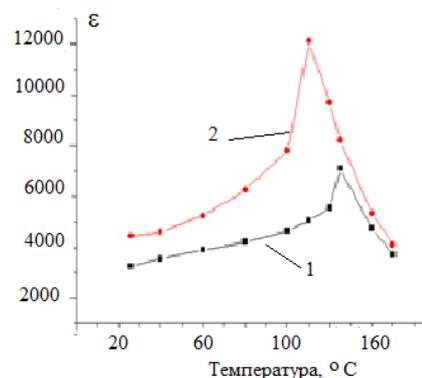


Рисунок 25 – Температурная зависимость диэлектрической проницаемости $BaTi_{1-x}Fe_xO_{3-x}$ с различным содержанием оксида железа: 1) $x = 0$; 2) $x = 0,3$

В стеклокристаллическом материале из чистого титаната бария, синтезированного на солнечной печи, сегнетоэлектрический фазовый переход происходит при $125 \text{ }^\circ\text{C}$, что на $10 \text{ }^\circ\text{C}$ ниже, чем у титаната бария, полученного твердофазным синтезом. Следует также отметить, что замещение ионов бария на ионы железа смещает температуру Кюри в сторону низких температур на $15 \text{ }^\circ\text{C}$.

На основе полученных результатов можно предположить, что при нагреве вещества под воздействием КСИ из-за интенсивного поглощения энергии КСИ на дефектах структуры, на границах зерен, в смеси оксидных материалов инициируются химические реакции $TiO_2 + BaCO_3 = TiBaO_3 + CO_2$. 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 разупорядоченными зонами протекает обмен атомами. Такой обмен становится равновесным при постоянной температуре – относительное количество кластеров и неупорядоченной зоны не меняется. С увеличением температуры доля кластеров уменьшается, а доля разупорядоченной зоны увеличивается.

Процесс кристаллизации при спекании порошка стекла, полученного из расплава, сопровождается коагуляцией кластеров, приводящий к образованию кристаллических зародышей и коагуляции зародышей, приводящий к образованию кристаллических зерен. Диффузионные процессы атомов на границах зерен, направленные движения точечных и протяженных дефектов к поверхности зерна, способствуют срастанию кристаллитов в области контактов соприкосновения.

Разупорядоченная зона в межзеренном пространстве за счет сил поверхностного натяжения, ограничивает рост зерен при спекании.

Эти особенности микроструктуры обуславливают высокую диэлектрическую проницаемость материалов на основе стекла, полученного при воздействии КСИ. Такие вещества могут быть использованы в составе наполнителей конденсаторов, электролюминесцентных источников света и матриц интегральных схем устройств микроэлектроники.

Заключение

Анализ результатов эксперимента показывает, что однородное и гомогенное состояние расплава материала на солнечной печи может быть достигнуто выбором скорости ввода потока солнечного излучения, его плотности и формы распределения по диаметру фокальной зоны. Процесс нагрева за счет поглощения солнечного излучения может быть описан моделью с учетом конвективного теплообмена и потерь тепла за счет теплового излучения. Процесс охлаждения расплава описывается законом Ньютона–Рихмана с учетом теплопроводности, конвекции и излучения. Показано, что микроструктура отливок определяется скоростью охлаждения расплава – для синтеза вещества с наноразмерными зернами расплав необходимо охладить его со скоростью не менее 10^6 град/с. Для получения гомогенного пироксенового стекла синтез необходимо проводить при плотностях лучистого потока, обеспечивающих значительный перегрев расплава. При низких плотностях потока необходимо контролировать скорость ввода потока КСИ (нагрев), поскольку ее уменьшение приводит к замедлению фазовых превращений в силикатной системе и к увеличению температуры и времени завершающей стадии термообработки.

Показано, что для перовскитовых структур на основе титанатов и кобальтитов бария-стронция, синтезированных из расплава на солнечной печи, характерна кристаллизация в кубической сингонии с тетрагональными искажениями в зависимости от отношения катионных радиусов. Показано, что механизм электрической проводимости $Sr_{0,5}Ba_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{2,78}$ связан с «прыжками» поляронов и что с увеличением температуры скорость «прыжков» увеличивается, а также увеличивается количество вакансий. Это, естественно, приводит к увеличению электрической проводимости. Сделано предположение, что этот материал может быть использован как катализатор при получении водорода и в процессах «синтез-газа» посредством риформинга и окисления метана.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность Министерству инновационного развития Республики Узбекистан за финансовую поддержку исследований в рамках грантов AL-4821023123-son, IL-4821091562-son и ФФИ Республики Беларусь проект T22УЗБ-045.

ЦИТИРУЕМЫЕ ИСТОЧНИКИ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Третьяков Ю.Д., Ленис Х. Химия и технология твердофазных материалов. Ч.1. - М.: Изд-во МГУ, 1985. 305 с.
2. Скрышевский А. Ф. Структурный анализ жидкостей и аморфных тел. 2-е изд., перераб. и доп. М.: Высшая школа, 1980. 328 с.
3. Bouwmeester, H.J.M. and Burggraaf, A.J. (1997) Dense Ceramic Membranes for Oxygen Separator. In: Gellings, P.J. and Bouwmeester, H.J.M., Eds., The CRC Handbook of Solid State Electrochemistry, CRC Press, New York, 481-553. <https://doi.org/10.1201/9781420049305.ch14>.
4. Mingchen Tang, Long Xu and Maohong Fan. Progress in oxygen carrier development of methane-based chemical-looping reforming: A review. Applied Energy, 2015, vol. 151, issue C, 143-156 DOI10.1016/j.apenergy.2015.04.017
5. Enrique Juste, Aurélie Julian, G. Etchegoyen, Pierre-Marie Geffroy, Thierry Chartier, et al. Oxygen permeation, thermal and chemical expansion of (La,Sr)(Fe,Ga)O_{3-δ} perovskite membranes. Journal of Membrane Science, 2008, 319, pp.185-191. [ff10.1016/j.memsci.2008.03.034](https://doi.org/10.1016/j.memsci.2008.03.034) ffhal-00285471.

6. Shao Z., Yang W., Cong Y., Dong H., Tong J., Xiong G. Investigation of the permeation behavior and stability of a $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-x}$ oxygen membrane // *J. Membrane Sci.* 2000. – V. 172. – P. 177-188; [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(00\)00337-9](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(00)00337-9)
7. Chang X. F., Zhang C., He Y. J., Dong X. L., Jin W. Q., Xu N. P. A comparative study of the performance of symmetric and asymmetric mixed - conducting membranes // *Chin. J. Chem. Eng.* 2009. V. 17. P. 562-70. DOI: 10.7536/PC171029
8. P.R. Das, B. Pati, B.C. Sutar and R.N.P Choudhury, Study of structural and electrical properties of a new type of complex tungsten bronze electro ceramics $\text{Li}_2\text{Pb}_2\text{Y}_2\text{W}_2\text{Ti}_4\text{V}_4\text{O}_{30}$. *Int. J. Mod. Phys.*, 3 (2012) 870-879. DOI: 10.4236/jmp.2012.38114
9. K. Funke, Jump relaxation model and coupling model-a comparison, *J. Non-Cryst. Solids.*, 172 (1994) 1215-1221 [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(94\)90646-7](https://doi.org/10.1016/0022-3093(94)90646-7)
10. Torres D., De Llobet S., Pinilla J.L., Lázaro M.J., Suelves I., Moliner R. Hydrogen production by catalytic decomposition of methane using a Fe-based catalyst in a fluidized bed reactor. *J. Nat. Gas. Chem.* 2012;21:367–73. [https://doi.org/10.1016/S1003-9953\(11\)60378-2](https://doi.org/10.1016/S1003-9953(11)60378-2)
11. T. S. Gudyma, N. I. Lapekin, M. V. Popov, A. G. Bannov. Application of ice to the synthesis of graphite oxide: a modified hummers method// *Solid Fuel Chemistry*, Volume 56, pp 347-352; <https://doi.org/10.3103/s0361521922050044>.
12. Арутюнов В.С. Окислительная конверсия природного газа // М.: КРАСАНД. – 2011. 636 С
13. Фастовский В.Г. Метан // М.; Л.: Гостоптехиздат, 1947. С. 140-154.
14. Zeng Q., Zuo Y., Fan C., Chen C. CO_2 -tolerant oxygen separation membranes targeting CO_2 capture application // *J. Membr. Sci.* 2009. V. 335. P. 140-144. <https://doi.org/10.1016/j.coche.2012.03.003>
15. M.S. Paizullakhanov, Zh.Z. Shermatov, E.Z. Nodirmatov, O.T. Rajamatov, F.N. Ernazarov, M.T. Sulaimanov, Sh. Nurmatov, & N.N. Cherenda. Synthesis of materials by concentrated solar radiation.// *High Temperature Material Processes.* v. 25. Issue 2.pp.17-29 (2021) DOI: 10.1615/HighTempMatProc.2021038543
16. A.C.Caballero, J.F.Fernandez, C.Moure and P.Duran, ZnO-Doped BaTiO_3 : Microstructure and electrical properties, *Journal of the European ceramic society* 17 (1997) 513-523. [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(96\)00096-9](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(96)00096-9)
17. W.H.Tzing, W.H.Tuan, Effect of NiO addition on the sintering and grain growth behaviour of BaTiO_3 , *Ceramics International* 25 (1999) 69-75. <https://qmro.qmul.ac.uk/jspui/handle/123456789/435>
18. Sharma S., Tomar M., Kumar A., Puri N. K., Gupta V. Photovoltaic effect in $\text{BiFeO}_3/\text{BaTiO}_3$ multilayer structure fabricated by chemical solution deposition technique // *Journal of Physics and Chemistry.* – 2016. – V. 93. – P. 63 <http://npl.csircentral.net/id/eprint/2326>

Глава 20 ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ЭЛЕКТРОННЫХ СОСТОЯНИЙ В КАТИОНЗАМЕЩЕННОМ ФЕРРИТЕ ВИСМУТА

Макоед И.И.¹, Римский Г.С.², Янушкевич К.И.²

¹УО «Брестский государственный университет имени А.С. Пушкина,
г. Брест, Республика Беларусь, igmak2010@yandex.ru

²Научно практический центр НАН Беларуси по материаловедению
г. Минск, Республика Беларусь, rymsky@physics.by, kazimir@physics.by

Введение

В настоящее время наблюдается устойчивый интерес к мультиферроикам - веществам, в которых сосуществуют магнитное и электрическое упорядочение. Одним из самых популярных соединений, на основе которого создают новые магнитоэлектрические материалы, является феррит висмута BiFeO_3 . Перовскит BiFeO_3 является магнитоэлектрическим мультиферроиком, с сосуществованием сегнетоэлектрического и антиферромагнитного порядка вплоть до очень высоких температур. Объемные образцы BiFeO_3 обладают высокими значениями температур Нееля $T_N = 370^\circ\text{C}$ и Кюри $T_C = 830^\circ\text{C}$ [1, 2].

Сложные оксиды, синтезированные на основе феррита висмута, являются перспективными материалами для создания приборов электроники с заданными физическими свойствами. Практическое использование BiFeO_3 ограничено из-за наличия в нем спиновой циклоиды, которая приводит к состоянию практически нулевой намагниченности. При температурах, меньших точки Нееля, феррит висмута обладает сложной пространственно модулированной магнитной структурой циклоидного типа. В ней спиновая система сохраняет в ближайшем окружении антиферромагнитный порядок G-типа, но изменяется вдоль направления распространения циклоиды с периодом, несоразмерным периоду кристаллической решетки [3].

Одним из способов подавления спиновой циклоиды является замещение катионов висмута изовалентными катионами группы лантаноидов – редкоземельных элементов (РЗЭ). Для подавления циклоиды используют различные методы, реализацией одного из которых является замещение катионов Bi^{3+} изовалентными катионами редкоземельных элементов. Частичное замещение катионов Bi^{3+} катионами РЗЭ (R^{3+}) приводит к снижению количественного содержания примесных фаз $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ [4 - 6] и $\text{Bi}_{25}\text{Fe}_4\text{O}_{39}$ [7, 8], вызывает разрушение спиновой циклоиды, что приводит к изменению структуры и магнитных свойств образцов - усилению сегнетоэлектрического взаимодействия и росту удельной намагниченности.

Система $\text{Bi}_{1-x}\text{R}_x\text{FeO}_3$ является одним из наиболее известных мультиферроидных соединений, интенсивно изучаемых в последние годы. Высокая изоморфная емкость образцов катион-замещенного BiFeO_3 позволяет регулировать их состав и физические свойства в широком диапазоне. Меньшие ионные радиусы R^{3+} по отношению к ионному радиусу Bi^{3+} способствуют увеличению искажения кристаллической решетки, что приводит к изменению структурно чувствительных физических свойств образцов. При малых ($x < 0.10$) степенях замещения катионов Bi^{3+} катионами РЗЭ образцы $\text{Bi}_{1-x}\text{R}_x\text{FeO}_3$ кристаллизуются в ромбоэдрической решетке R3c, изоструктурной решетке BiFeO_3 [4 - 8]. При $x > 0.10$ в данной системе наблюдаются концентрационно обусловленные переходы в структуры Pnma [9], Pn21a [10], P1 [11]. Анализ этих данных показывает, что образцы одного состава, но синтезированные в разных условиях, обладают разными структурными и физическими свойствами. Это связано с высокой чувствительностью структурных факторов к малым изменениям состава. Поэтому особый интерес представляет исследование изоструктурных образцов $\text{Bi}_{1-x}\text{R}_x\text{FeO}_3$, полученных при одинаковых температуре, длительности процесса синтеза, давлении.

В настоящее время известно относительно небольшое количество работ, в которых описаны результаты исследования оптических свойств BiFeO_3 [12 - 16] и образцов феррита висмута с частичным изовалентным замещением катионов Bi^{3+} изовалентными катионами катионами La [17], Ce [18], Pr [19], Nd [20], Sm [9], Eu [17, 21], Gd [22], Tb [23], Dy [24], Ho [8, 24], Er [8, 17]. Еще меньше известных работ, в которых

представлены результаты об изучении оптических свойств образцов $\text{Bi}_{1-x}\text{R}_x\text{FeO}_3$ синтезированных в одинаковых условиях [8, 17, 26 - 28]. Причинами наблюдения большого разнообразия физических свойств подобных образцов являются как использование различных методов получения, так и вариативность условий их синтеза. Одинаковые степени окисления Bi^{3+} и R^{3+} при катионном замещении не вызывают колебаний валентности, что обеспечивает выполнение условия электронейтральности получаемых составов.

Вызванные замещением структурные превращения влекут за собой изменения диэлектрических и оптических характеристик. Представляет интерес изучение оптических свойств керамик сложного состава в зависимости от степени замещения катионов Bi^{3+} катионами РЗЭ. Оптическая спектроскопия является эффективным инструментом для изучения катионзамещенных систем, позволяя с высокой точностью определить систематические изменения оптических свойств материалов и связать их с особенностями структуры и электронного строения образцов. До настоящего времени нет достаточно надежных оснований для точного отождествления особенностей, наблюдаемых в спектрах компонент диэлектрической проницаемости образцов $\text{Bi}_{1-x}\text{R}_x\text{FeO}_3$, полученных в области фундаментального поглощения с определенными оптическими переходами. Общим для спектров отражения подобных соединений, полученных в видимом и ультрафиолетовом участках спектра электромагнитных волн, является наблюдение на фоне широкого размытого максимума, обусловленного переходами электронов в ионах Fe^{3+} ряда пиков, величина и положение которых зависят от состава и структуры. При их интерпретации обычно учитывают следующие процессы: 1) процессы переноса заряда в комплексах от ионов O^{2-} к катионам Fe^{3+} (молекулярно-орбитальные переходы в комплексах FeO_6) 2) процессы переноса заряда между ионами железа, находящимися в разных валентных состояниях. Механизмы переноса заряда от O^{2-} к Fe^{3+} в октаэдрическом комплексе FeO_6 учитывают при интерпретации особенностей оптических спектров ортоферритов в области выше 6 эВ. В таблице 1 приведены результаты модельного расчета значений энергий, которые связаны с переносом заряда O^{2-} - Fe^{3+} в октаэдрическом комплексе структуры ортоферрита европия [29].

Таблица 1 – Энергии разрешенных переходов с переносом зарядов, рассчитанные для октакомплексов ортоферрита европия [29].

Комплекс	Электронный переход	Энергия (эВ)
FeO_6^{9-}	$t_{2u} - t_{2g}$	3,0
FeO_6^{9-}	$t_{1u}(\pi) - t_{2g}$	3,8
FeO_6^{9-}	$t_{2u} - e_g$	4,4
FeO_6^{9-}	$t_{1u}(\sigma) - t_{2g}$	5,1
FeO_6^{9-}	$t_{1u}(\pi) - e_g$	5,3
FeO_6^{9-}	$t_{1u}(\sigma) - e_g$	6,4
FeO_6^{9-}	$t_{1g} - t_{2g}$	2,3

Целью работы является изучение влияния катионного замещения на оптические свойства феррита висмута, а также применение полученных результатов для моделирования диэлектрических функций в области электронных резонансов.

Методы испытаний

Поликристаллические изоструктурные образцы $\text{Bi}_{0,90}\text{R}_{0,10}\text{FeO}_3$ ($\text{R} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Er}$), были синтезированы методом твердофазных реакций в условиях холодного прессования под высоким давлением (4 ГПа) [30]. Исходные оксиды R_2O_3 ($\text{R} = \text{La}$ (чистота 99,5%); $\text{R} = \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Dy}$ и Er (99,9 %), Bi_2O_3 и Fe_2O_3 (99,5 %) (Sigma Aldrich Chemicals) смешивали в агатовой ступке в течение 5 ч, а затем с этанолом в течение

2 ч. Полученную смесь предварительно обжигали при температуре 750 ± 50 С в керамическом сосуде на воздухе в течение 5 ч. Скорость нагрева составляла 10 К/мин.

После измельчения и повторного обжига в тех же условиях, с целью осуществления контроля фазового состава проводили рентгеноструктурные исследования полученной смеси после чего образцы были окончательно синтезированы методом холодного прессования под высоким ($P = 4,00 \pm 0,04$ ГПа) давлением в течение короткого (1 мин) времени [31]. Создание рабочего давления от атмосферного до 4 ГПа происходило в течение 3 с. С целью стабилизации состава и устранения возможных микроструктурных неоднородностей образцы были подвергнуты изотермическому ($t = 730$ °С) отжигу на воздухе в течение 18 ч.

Химическую чистоту, однородность и стехиометрическое соотношение образцов подтверждают результаты микроскопии, выполненные на электронном микроскопе Hitachi S-3000N. Тип и параметры кристаллической структуры восстановлены на основании анализа дифрактограмм, записанных на дифрактометре ДРОН-3М с использованием CuK_α -излучения при комнатной температуре. Дифракционное отражение записывали с шагом сканирования 0,02 градуса. Время позиционирования в точке составляло 2 с. Для обработки данных использована программа Jana2006 [32]. Параметры решетки и рентгеновскую плотность определяли с точностью $\pm 0,0001$ Å и $\pm 0,01$ г/см³ соответственно.

Оптические спектры коэффициента отражения $R(E)$ записаны на FTIR-спектрометре (Bruker Corporation, Vertex 80VB) в процессе получения экспериментальных данных неизбежны погрешности, обусловленные как используемыми приборами, так и ошибками экспериментатора – неточности в определении абсолютных величин коэффициента отражения, скачки на краях шкалы многопредельных приборов, а также, неоднородности, возникающие при сшивании результатов, полученных на разных приборах. Подобные ошибки при обработке спектров по методу Крамерса Кронига могут привести к появлению особенностей в спектрах компонент диэлектрической проницаемости, обусловленных не природой образца, а математической обработкой. Поэтому предварительно выполняли осцилляторное моделирование спектра $R(E)$ с целью получения функциональной зависимости максимально близкой к экспериментальной. Для этого использовали программу RefFit [33], которая позволяет с высокой степенью точности воспроизводить решеточные спектры ионных кристаллов и реализует алгоритм выполнения интегральных соотношений Крамерса-Кронига.

Результаты экспериментов и их обсуждение

Частичная замена катионов висмута катионами редкоземельных элементов приводит к стабилизации кристаллической структуры. По данным рентгеноструктурного анализа образцы $\text{Bi}_{0,90}\text{R}_{0,10}\text{FeO}_3$ ($R = \text{La, Nd, Sm, Gd, Dy, Er}$) кристаллизуются в ромбоэдрической структуре R3c (пространственная группа № 161). Отсутствие следов исходных оксидов свидетельствует об их полной полиморфной трансформации. Результаты полнопрофильного анализа рентгенограмм, представленные в таблице 2, подробно описаны в работе [30]. Полученные параметры решетки хорошо согласуются с литературными данными [3 - 28]. Тенденция изменения параметров кристаллических решеток в зависимости от состава – монотонное уменьшение с уменьшением величины радиуса замещающего R-катиона. Небольшое различие величин параметров решеток, полученных разными авторами, объясняется использованием разных методов и условий синтеза образцов.

Таблица 2 – Параметры кристаллических решеток образцов $\text{Bi}_{0,90}\text{R}_{0,10}\text{FeO}_3$ ($R = \text{La, Nd, Gd, Dy, Er}$), восстановленные по методу Ритвельда [31].

Состав	Параметры структуры и критерии фитинга					
	a (Å)	c (Å)	V (Å ³)	GOF	R _p (%)	R _{wp} (%)
$\text{Bi}_{0,90}\text{La}_{0,10}\text{FeO}_3$	5.6080	13.7154	373.6	1.16	8.21	12.11
$\text{Bi}_{0,90}\text{Nd}_{0,10}\text{FeO}_3$	5.5698	13.7933	370.6	1.16	17.29	24.96
$\text{Bi}_{0,90}\text{Gd}_{0,10}\text{FeO}_3$	5.5642	13.8053	370.2	1.07	13.09	19.64
$\text{Bi}_{0,90}\text{Dy}_{0,10}\text{FeO}_3$	5.5567	13.8239	369.7	1.01	9.66	13.29
$\text{Bi}_{0,90}\text{Er}_{0,10}\text{FeO}_3$	5.5423	13.8469	368.4	1.32	16.00	20.79

Спектры диффузного отражения феррита висмута и образцов $\text{Bi}_{0,90}\text{R}_{0,10}\text{FeO}_3$ ($\text{R} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Er}$) в области фундаментального поглощения представлены на рисунке 1.

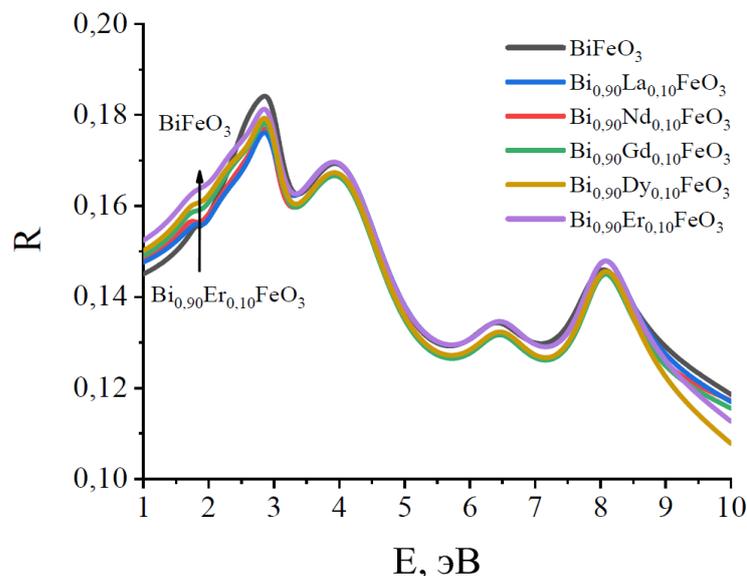


Рисунок 1 – Спектры коэффициента отражения (R) BiFeO_3 и образцов $\text{Bi}_{0,90}\text{R}_{0,10}\text{FeO}_3$ ($\text{R} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Er}$)

С использованием программы Reffit на основании спектров отражения рассчитаны спектры оптических характеристик, изображенные на рисунках 2 и 3.

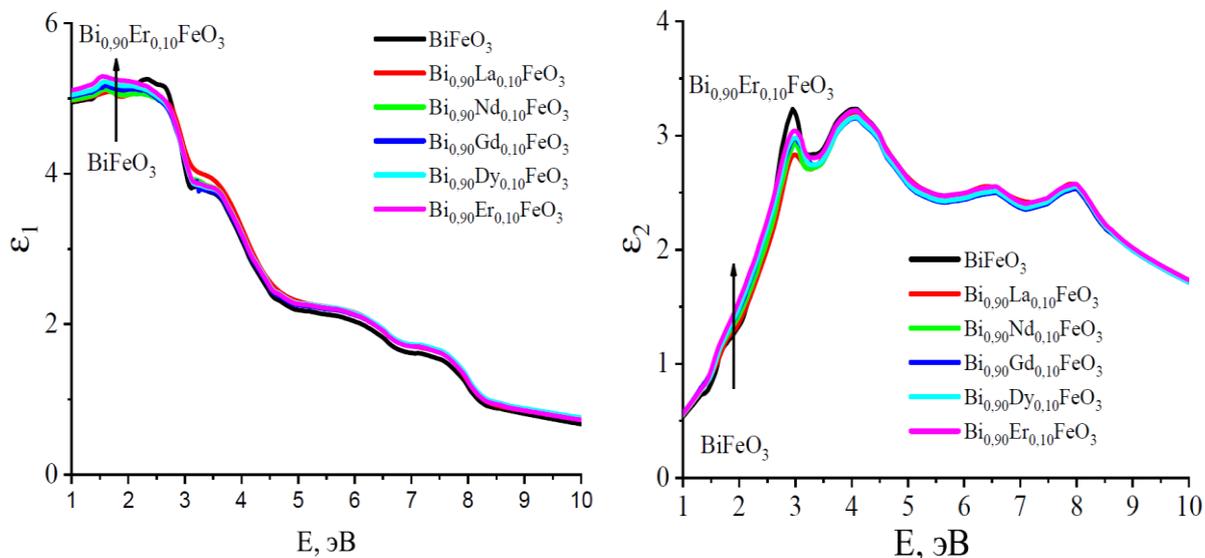


Рисунок 2 – Спектры действительной (ϵ_1) и мнимой (ϵ_2) компонент диэлектрической проницаемости BiFeO_3 и $\text{Bi}_{0,90}\text{R}_{0,10}\text{FeO}_3$ ($\text{R} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Er}$), восстановленные из спектров коэффициента отражения по методу Крамера-Кронига.

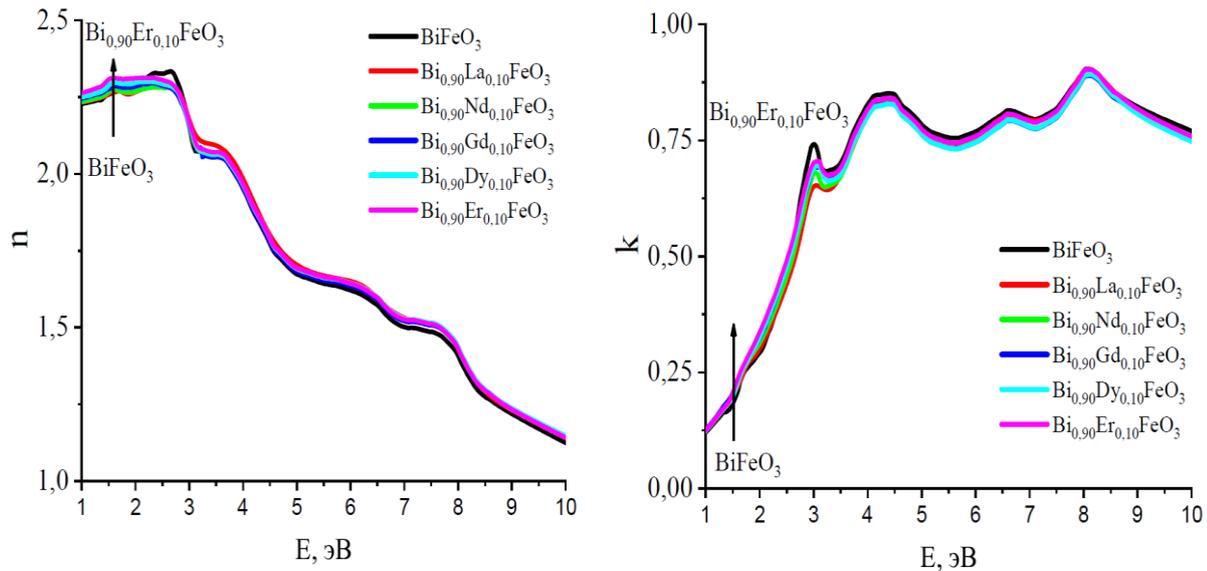
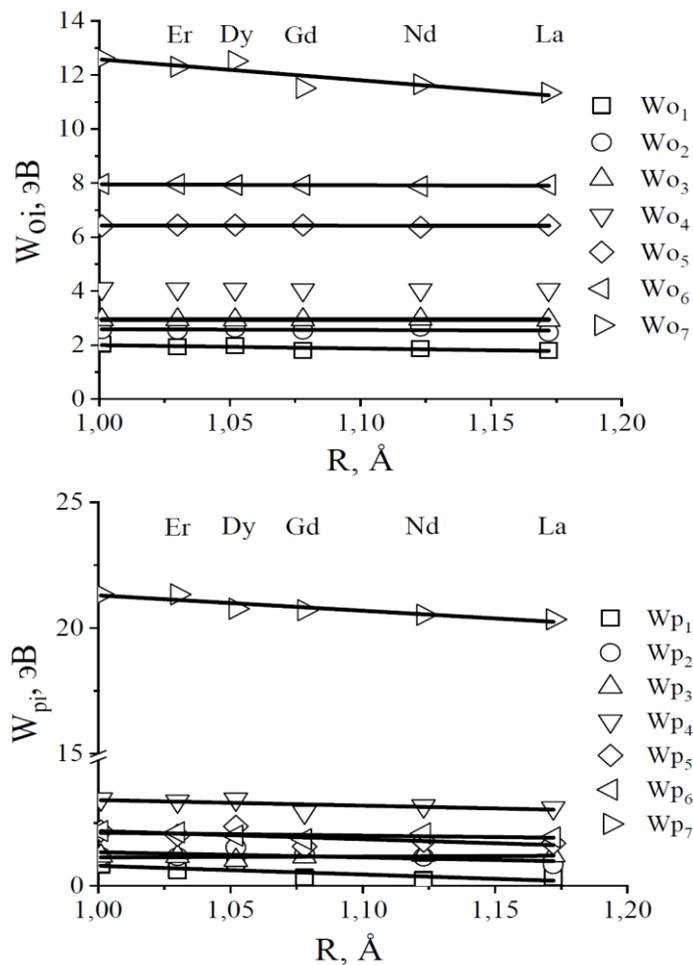


Рисунок 3 – Спектры показателя преломления (n) и коэффициента поглощения (k), BiFeO_3 и $\text{Bi}_{0.90}\text{R}_{0.10}\text{FeO}_3$ ($R = \text{La}, \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Er}$), восстановленные из спектров коэффициента отражения по методу Крамерса-Кронига.

На основании результатов моделирования диэлектрических спектров суммой лоренцевских не взаимодействующих квазигармонических осцилляторов получены параметры моделей, приведенные на рисунке 4.



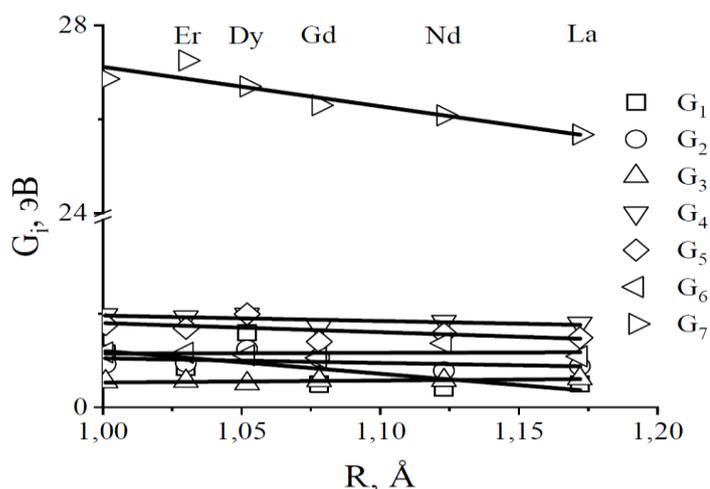


Рисунок 4 – Зависимости параметров модельных спектров образцов $\text{Bi}_{0.90}\text{R}_{0.10}\text{FeO}_3$ ($\text{R} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Er}$) от величины радиуса R- катиона

На основании результатов аппроксимации данных, представленных на рисунке 4, линейными зависимостями $y=A+B \cdot x$ ($x = r$ – радиус R-иона), восстановлены параметры модельных спектров для образцов $\text{Bi}_{0.90}\text{R}_{0.10}\text{FeO}_3$ ($\text{R} = \text{La} - \text{Lu}$) приведенные в таблицах 3 – 5. С использованием данных, параметров в программе Reffit были рассчитаны спектры коэффициентов отражения и оптических функций образцов $\text{Bi}_{0.90}\text{R}_{0.10}\text{FeO}_3$ ($\text{R} = \text{La} - \text{Lu}$), представленные на рисунках 5 и 6. Как видно, получены практически линейные зависимости для всех параметров моделей. В пользу предположения о линейности зависимостей параметров модели диэлектрических функций косвенно служат рассчитанные параметры и объемы элементарных ячеек $\text{Bi}_{0.90}\text{R}_{0.10}\text{FeO}_3$.

Таблица 3 – Параметры и критерии фитинга для линейных аппроксимаций коэффициентов затухания (G_i) образцов $\text{Bi}_{0.90}\text{R}_{0.10}\text{FeO}_3$ ($\text{R} = \text{Lu} - \text{La}$)

Коэффициент затухания G_i , эВ	Параметры фитинга		Критерии фитинга		
	A, эВ	B, эВ	Остаточная сумма квадратов	Коэффициент корреляции Пирсона	Скорректированный коэффициент детерминации
G_1	$6,0628 \pm 3,03413$	$-4,85931 \pm 2,81582$	0,62625	-0,65328	0,28347
G_2	$2,02686 \pm 1,28543$	$-0,98168 \pm 1,19294$	0,1124	-0,3805	-0,06902
G_3	$0,11182 \pm 0,20977$	$0,41834 \pm 0,19468$	0,00299	0,73201	0,4198
G_4	$3,10247 \pm 0,67463$	$-1,14569 \pm 0,62609$	0,03096	-0,67504	0,3196
G_5	$3,74426 \pm 1,48652$	$-1,94646 \pm 1,37957$	0,15032	-0,57645	0,16537
G_6	$0,98155 \pm 0,95587$	$0,16481 \pm 0,88709$	0,06216	0,09249	-0,23931
G_7	$35,52565 \pm 1,87259$	$-8,40784 \pm 1,73786$	0,23854	-0,92415	0,81756

Таблица 4 – Параметры и критерии фитинга для линейных аппроксимаций энергии резонанса (W_{p1}) образцов $Bi_{0,90}R_{0,10}FeO_3$ ($R = Lu - La$)

Энергия резонанса W_p , эВ	Параметры фитинга		Критерии фитинга		
	A, эВ	B, эВ	Остаточная сумма квадратов	Коэффициент корреляции Пирсона	Скорректированный коэффициент детерминации
W_{p1}	$4,25062 \pm 1,45348$	$-3,45299 \pm 1,34891$	0,14372	-0,78801	0,52619
W_{p2}	$3,40579 \pm 1,56045$	$-2,06667 \pm 1,44818$	0,16565	-0,58084	0,17171
W_{p3}	$0,73684 \pm 0,60756$	$0,39441 \pm 0,56384$	0,02511	0,33014	-0,11376
W_{p4}	$5,65294 \pm 1,35674$	$-2,23504 \pm 1,25912$	0,12522	-0,6638	0,30079
W_{p5}	$5,41122 \pm 1,98729$	$-3,23076 \pm 1,84431$	0,26866	-0,65888	0,29265
W_{p6}	$3,24718 \pm 0,8878$	$-1,13379 \pm 0,82392$	0,05362	-0,56683	0,15163
W_{p7}	$27,41415 \pm 1,34104$	$-6,11342 \pm 1,24455$	0,12234	-0,92617	0,82225

Таблица 5 – Параметры и критерии фитинга для линейных аппроксимаций энергии резонанса (W_{oi}) образцов $Bi_{0,90}R_{0,10}FeO_3$ ($R = Lu - La$)

Энергия резонанса W_{oi} , эВ	Параметры фитинга		Критерии фитинга		
	A, эВ	B, эВ	Остаточная сумма квадратов	Коэффициент корреляции Пирсона	Скорректированный коэффициент детерминации
W_{o1}	$3,24777 \pm 0,46912$	$-1,2519 \pm 0,43537$	0,01497	-0,82095	0,59245
W_{o2}	$2,83964 \pm 0,52466$	$-0,25702 \pm 0,48691$	0,01873	-0,25519	-0,1686
W_{o3}	$2,94659 \pm 0,0933$	$-0,00635 \pm 0,08659$	5,92146E-4	-0,03666	-0,24832
W_{o4}	$4,32899 \pm 0,08502$	$-0,25117 \pm 0,0789$	4,91745E-4	-0,84674	0,64622
W_{o5}	$6,51727 \pm 0,27348$	$-0,08765 \pm 0,25381$	0,00509	-0,17014	-0,21381
W_{o6}	$8,26147 \pm 0,20572$	$-0,30952 \pm 0,19092$	0,00288	-0,6297	0,24566
W_{o7}	$20,32133 \pm 2,2538$	$-7,73996 \pm 2,09164$	0,34555	-0,87973	0,71741

У разных авторов величины параметров кристаллических решеток несколько отличаются, что объясняется различием условий синтеза, но динамика поведения в зависимости от типа R- катиона т.е. монотонное снижение величин параметров элементарных ячеек от La к Lu в зависимости от типа катиона – одинаковая.

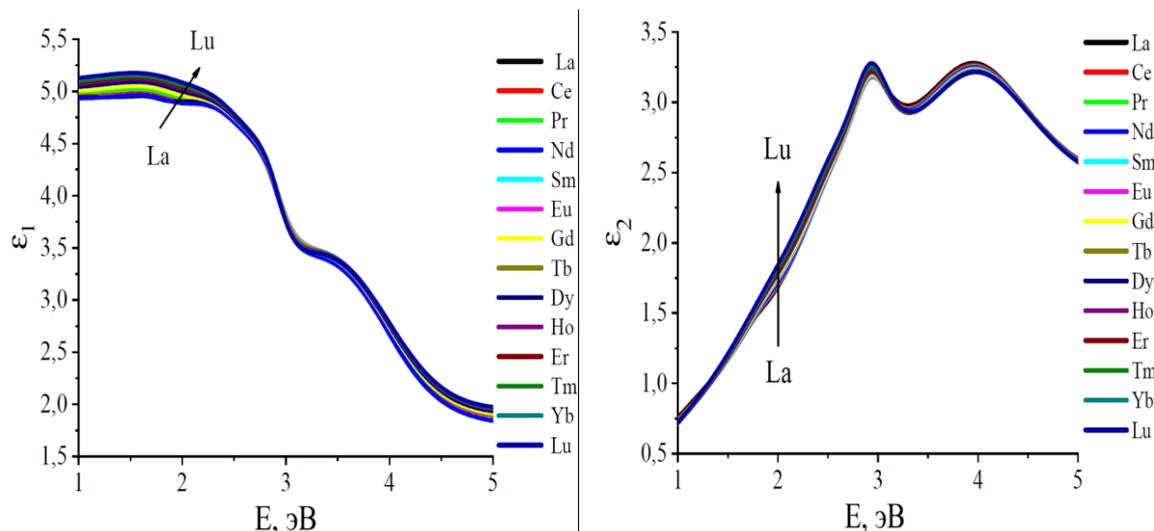


Рисунок 5 – Модельные частотные зависимости действительной (ϵ_1) и мнимой (ϵ_2) компонент диэлектрической проницаемости образцов $\text{Bi}_{0,90}\text{R}_{0,10}\text{FeO}_3$ ($R = \text{Lu} - \text{La}$).

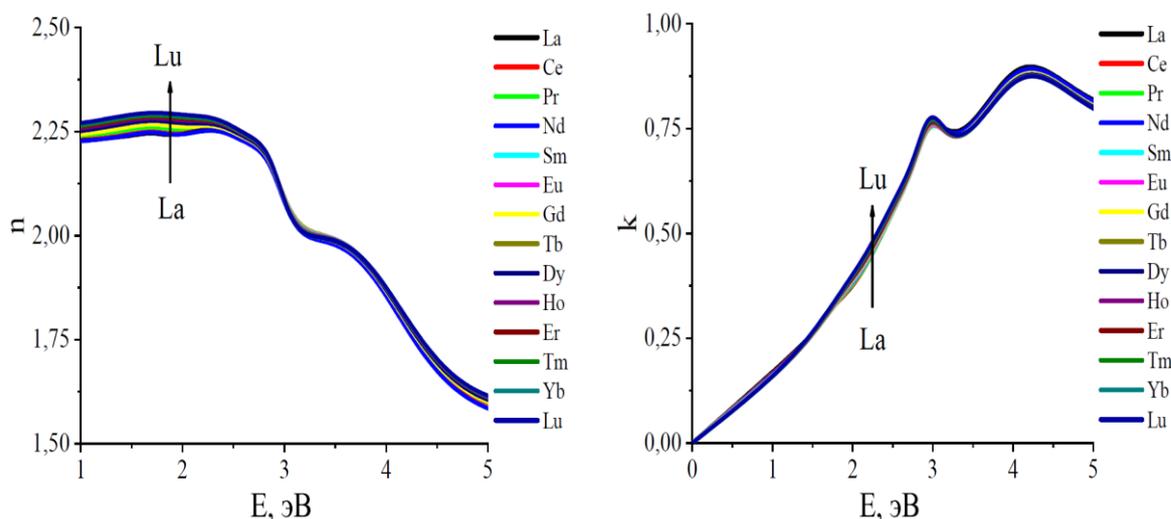


Рисунок 6 – Модельные спектры показателя преломления (n) и коэффициента поглощения (k) образцов $\text{Bi}_{0,90}\text{R}_{0,10}\text{FeO}_3$ ($R = \text{Lu} - \text{La}$).

Интенсивность электронного обмена структурно зависима и определяется степенью перекрытия электронных орбиталей O-2p и Fe-3d [34, 35], которая коррелирует с изменениями величин валентных углов Fe–O–Fe и длин межионных связей Fe–O, La(R)–O. Относительно небольшое увеличение длин La(R)–O и уменьшение длин La(R)–O с уменьшением значений радиусов R-катионов вызывает уменьшение величин валентных углов, что приводит к меньшему перекрытию электронных орбиталей. Это приводит к снижению величины проводимости. Вместе с тем, внутренние структурные искажения в образцах связанные с наклоном (tilting) октаэдров FeO_6 увеличиваются, что приводит к росту величины проводимости переменного тока, главным образом, в составах с R-катионами большого радиуса. Оба механизма взаимосвязаны, и сложным образом влияют на изменение величины проводимости, которая на низких частотах оказывает шунтирующее действие и затрудняет интерпретацию результатов измерения диэлектрических функций, несмотря на частичную взаимную компенсацию вкладов в проводимость, обусловленных наличием двух типов (вращений и наклонов кислородных октаэдров по отношению к центральным La (R) – катионам) структурных искажений.

В формировании величины диэлектрической проницаемости в низкоэнергетическом пределе участвует электронный механизм диэлектрической поляризации, резонансные частоты которого относятся к оптическому диапазону спектра электромагнитных волн. Анализ структурных данных свидетельствует о том,

что величины постоянных решеток образцов систематически изменяются из-за эффекта $4f$ -сжатия, однако структурные факторы слабо чувствительны к изменениям состава. Данное обстоятельство дает основание предполагать, что изменения диэлектрических свойств будут в большей степени определяться различием величин поляризуемостей замещающих R-катионов и анионов O^{2-} , чем изменением параметров кристаллических решеток образцов.

При замещении в $BiFeO_3$ катионов висмута изовалентными R-катионами величина диэлектрической проницаемости увеличивается. Результаты расчета величин электронных поляризуемостей $\alpha_{R^{3+}}$ катионов [36, 37] свидетельствуют об их монотонном росте при возрастании значений ионных радиусов. Максимальная поляризуемость у катионов La^{3+} . По абсолютной величине меньше поляризуемости катионов Bi^{3+} ($1.38 \cdot 10^{-24} \text{ см}^3$) [37]. С учетом аддитивности поляризуемостей для всех составов рассчитаны эффективные поляризуемости $\alpha_{\text{eff}} = (0.9 \cdot \alpha_{Bi^{3+}} + 0.10 \cdot \alpha_{R^{3+}})$ величины которых возрастают с увеличением радиуса R-катиона. Зависимости от типа R - катиона величин действительных компонент диэлектрической проницаемости, рассчитанных в высокочастотном пределе, приведены на рисунке 7. Там же изображены зависимости величин электронных поляризуемостей R- катионов и эффективных поляризуемостей катионов, рассчитанные, на основании данных, представленных в работе [36].

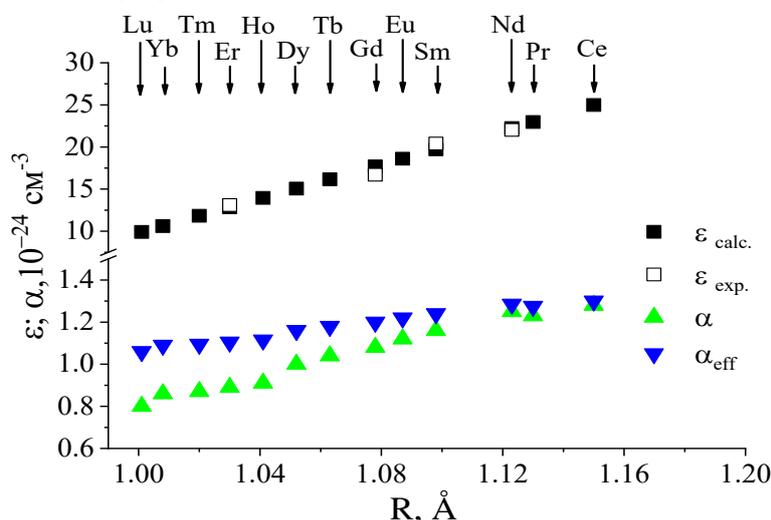


Рисунок 7 – Зависимости величин экспериментальных (exp) и рассчитанных (calc) высокочастотных пределов действительных компонент диэлектрической проницаемости (ϵ_{HF}), поляризуемостей ($\alpha_{R^{3+}}$) R-катионов [37] и (α_{eff})

Изменение составов катионных подрешеток в значительной степени влияет на междоузельные $R(Bi)-O-R(Bi)$ и внутримолекулярные $Fe-O-Fe$ обменные взаимодействия. Изменение длин связей «R – O», а также «Fe – O» приводит к снижению устойчивости кристаллической решетки, что выражается в увеличении угла наклона октаэдров с ростом радиуса R-катиона и, как следствие, – в изменении величины валентного угла $Fe-O-Fe$. Длины связей R – O и углы $Fe-O-Fe$ уменьшаются с уменьшением радиуса замещающего R катиона. Замещение катионов Bi^{3+} R-катионами приводит к увеличению α_{eff} катионзамещенных составов по отношению к номинально чистым $BiFeO_3$, что должно приводить к росту значений действительных компонент диэлектрической проницаемости.

Заключение

Экспериментально исследованы оптические свойства образцов катионзамещенного феррита висмута $Bi_{0.90}R_{0.10}FeO_3$ ($R = La, Nd, Sm, Gd, Dy, Er$) в области фундаментального поглощения. На основании анализа полученных данных выполнено моделирование оптических функций $Bi_{0.90}R_{0.10}FeO_3$ ($R = La - Lu$) в области фундаментального поглощения 1 – 10 эВ с учетом механизмов поляризации, связанных с перескоками электронов между разновалентными катионами железа (Fe^{2+}

и Fe^{3+}), занимающими эквивалентные кристаллографические положения. В рамках модели лоренцевских невзаимодействующих осцилляторов изучено поведение оптических функций образцов. Изучено поведение параметров модели в зависимости от типа R-катиона. Полученные результаты могут быть использованы как при исследованиях оптических свойств подобных соединений, так и при синтезе новых изоструктурных материалов, заданными физическими свойствами. Практическая ценность работы определяется возможностью использования полученных результатов для решения обратных задач оптической спектроскопии, а также аналогичных обратных задач в других областях науки и техники, например, для обработки результатов рамановской спектроскопии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Eerenstein, W. Multiferroic and magnetoelectric material / W. Eerenstein, N. Mathur, J.F. Scott // *Nature*. – 2006. – Vol. 442, iss. 17. – P. 759–765.
2. Gatalan, G. Physics and Applications of Bismuth Ferrite / G. Catalan, J.F. Scott. // *Adv. Mater.* – 2009. – Vol. 21. – P. 2463-2485.
3. Arnold, D.C. Composition-driven structural phase transitions in rare-earth-doped BiFeO_3 ceramics: a review / D.C. Arnold // *IEEE Trans. Ultrason., Ferroelectr. Freq. Contr.* – 2015. – Vol. 62. – P. 62–82.
4. Liu, Y. Morphology and optical absorption of $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ crystals via mineralizer-assisted hydrothermal synthesis / Y. Liu, R. Zuo // *Particuology*. – 2013. – Vol. 11. – P. 581–587.
5. Huang, S. Enhanced magnetization and electric polarization in $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ ceramics by magnetic field pre-sintering / S. Huang, Y. Qiu, S. L. Yuan // *Mater. Lett.* – 2015. – Vol. 160. – P. 323–326.
6. Optical, dielectric relaxation and conduction study of $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ ceramic, / S. R. Mohapatra [et al.] // *J. Mater. Sci.-Mater. Electr.* – 2016. – Vol. 27, iss 4. – P. 3645–3652.
7. Preparation and Preliminary Nonlinear Optical Properties of BiFeO_3 Nanocrystal Suspensions from a Simple, Chelating Agent-Free Precipitation Route / T. Tytus [et al.] // *Hindawi J. Nanomater.* – 2018. – Vol. 2018. – P. 3019586-1–3019586-9.
8. Rao, T.D. Investigation of structural, magnetic and optical properties of rare earth substituted bismuth ferrite / T.D. Rao, T. Karthik, S. Asthana // *J. Rare Earths*. – 2013. – Vol. 31, iss. 4. – P. 370–375.
9. Rhombohedral-to orthorhombic transition and multiferroic properties of Dy-substituted BiFeO_3 / V. A. Khomchenko [et al.] // *J. Appl. Phys.* – 2010. – Vol. 108, iss. 7. – P. 1–5.
10. Optical and magnetic properties of Sm-doped BiFeO_3 nanoparticles around the morphotropic phase boundary region / Y, Gu [et al.] // *AIP Advances*. – 2021. – Vol. 11. – P. 045223-1–045226-7.
11. Effect of Nd doping on structure and microwave electromagnetic properties of BiFeO_3 / S. Liu [et al.] // *J. MMM*. – 2017. – Vol. 426. – P. 267–272.
12. Макоед, И.И. Диэлектрические функции ионных кристаллов со структурой шпинели, граната и перовскита: дис. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.07 / И.И. Макоед. – Минск, 1999. – 146 с.
13. Linear and nonlinear optical properties of BiFeO_3 / A. Kumar [et al.] // *Appl. Phys. Lett.* – 2008. – Vol. 92, iss. 12. – P. 1219151–5.
14. Макоед, И.И. // Получение и физические свойства мультиферроиков: монография. / Брест. Гос. Ун-т имени А.С.Пушкина. – Брест: БрГУ, 2009. – 181 с.
15. Structural, Optical and Multiferroic Properties of Single Phased BiFeO_3 / M. Muneeswaran [et al.] // *Appl. Phys. A*. – 2014. – Vol. 114. – P. 853–859.
16. Study of the optical properties of BiFeO_3 under different heat treatment temperatures / Z B Ayala [et al.] // *J. Phys.: Conf. Ser.* – 2022. – Vol. 2372. – P. 012005-1–012005-12.
17. Influence of the La^{3+} , Eu^{3+} , and Er^{3+} Doping on Structural, Optical, and Electrical Properties of BiFeO_3 Nanoparticles Synthesized by Microwave-Assisted Solution

Combustion Method / A. Wrzesinska [et al.] // Hindawi J. Nanomat. – 2019. – Vol. 2019. – P. 5394325-1– 5394325-11.

18. Experimental and first principles investigation of $\text{Bi}_{1-x}\text{Ce}_x\text{FeO}_3$: Structure, electronic and optical properties / J. Mao [et al.] // JALCOM. – 2017. – Vol. 721. – P. 638–645.

19. Structural and optical properties of Pr doped BiFeO_3 multiferroic ceramics / V. Singh [et al.] // AIP Conference Proceedings. – 2013. – Vol. 1512. – P. 462–463.

20. Chang, W. S. Effects of $\text{Fe}3_d\text{-O}2_p$ and $\text{Bi}6_{sp}\text{-O}2_p$ orbital hybridizations in Nd doped BiFeO_3 ceramics / W. S. Chang [et al.] // JALCOM. – 2017. – Vol. 710. – P. 670–679.

21. Influence of Eu substitution on structural, magnetic, optical and dielectric properties of BiFeO_3 multiferroic ceramics / P.C. Sati [et al.] // Ceram. Int. – 2015. – Vol. 41. – P. 2389–2398.

22. Enhanced visible light photocatalytic activity of Gd doped BiFeO_3 nanoparticles and mechanism insight / N. Zhang [et al.] // Scientific Reports. – 2016. – Vol. 6. – P. 26467-1–26467-11.

23. Effect of Tb substitution on structural, optical, electrical and magnetic properties of BiFeO_3 / M. Muneeswaran [et al.] // J Mater Sci: Mater. – 2015. – Vol. 26. – P. 3827–3839.

24. Effect of Dy substitution on structural, magnetic and optical properties of BiFeO_3 ceramics / P.C. Sati [et al.] // J. Phys. Chem. Solids. – 2014. – Vol. 75. – P. 105–108.

25. Minh, N. V. Structural, optical and electromagnetic properties of $\text{Bi}_{1-x}\text{Ho}_x\text{FeO}_3$ multiferroic materials / N. V. Minh, N. G. Quan // J. Alloys Compd. – 2011. – Vol. 509. – P. 2663–2666.

26. Ревинский, А.Ф. Динамические и магнитные свойства мультиферроиков : монография / А.Ф. Ревинский, И.И. Макоед ; УО «Брестский государственный университет имени А.С. Пушкина». – Брест : БрГУ им. А.С. Пушкина, 2012. – 200 с. : рис., табл. – Библиогр.: с. 164.

27. Structural distortion, spin-phonon coupling, interband electronic transition, and enhanced magnetization in rare-earth-substituted bismuth ferrite / J. Wei [et al.] // Inorg. Chem. – 2017. – Vol. 56. – P. 8964–8974.

28. Chemical pressure exerted by rare earth substitution in BiFeO_3 : Effect on crystal symmetry, band structure and magnetism / F. Mumtaza i [et al.] // JALCOM. – 2021. – Vol. 876. – P. 160178-1–160178-11.

29. Ганьшина, Е.А. Обменно-релятивистские взаимодействия и особенности магнитооптических свойств ортоферритов / Е.А. Ганьшина [и др.] // ФТТ. – 1991. – Т. 33, № 4. – С.1122–1133.

30. Makoed. I. I. Predicted model of magnetocaloric effect in BiFeO_3 -based multiferroics / I. I. Makoed [et al.] // Sol. Stat. Sci. – 2019. – Vol. 95. – P. 105920-1–105920-7.

31. Evolution of structure and magnetic properties in $\text{Eu}_x\text{Bi}_{1-x}\text{FeO}_3$ / I.I. Makoed [et al.] // J. Magn. Magn Mater. – 2019. – Vol. 489. – P. 165379-1–165379-10.

32. Petříček, V. Crystallographic Computing System JANA2006: General features / V. Petříček, M. Dušek, L. Palatinus // Z. Kristallogr. – 2014. – Vol. 229, iss. 5. – P.345–352.

33. Ref Kuzmenko, A.B. Kramers-Kronig-constrained variational analysis of optical data. Rev. Sci. Instrum. – 2005. – Vol. 76. – P.083108–083112.

34. Charge transfer transitions in multiferroic BiFeO_3 and related ferrite insulators / R. Pisarev [et al.] // Phys. Rev. B. – 2009. – Vol. 79. – P. 235128-1–235128-17.

35. Charge Transfer and Electronic Transitions in Polycrystalline BiFeO_3 / B. Ramachandran // Phys. Rev. B. – 2010. – Vol. 82. – P. 012102-1–012102-4.

36. Electronic polarizability and optical basicity of lanthanide oxides / X. Zhao [et al.] // Physica. B. – 2007. – Vol. 392. – P. 132–136.

37. Danilkevitch, M.I. Dielectric Properties of Spinel, Garnet and Perovskite Oxides / M.I. Danilkevitch, I.I. Makoed // Phys. Stat. Sol. B. – 2000. – Vol. 222. – P. 541–551.

Глава 21 СИНТЕЗ ИЗНОСОСТОЙКОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ СЫРЬЕВЫХ МАТЕРИАЛОВ РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН

Шерматов Ж.З.¹, Пайзуллаханов М.С.¹, Ражаматов О.Т.¹,
Янушкевич К.И.²

¹Институт материаловедения Академии наук Республики Узбекистан.
2 Б, ул. Чингиза Айтматова, Ташкент, 100084, Узбекистан
*e-mail: shermatov-82@bk.ru

²ГО «НПЦ НАН Б по материаловедению», 220072, г. Минск, ул. П. Бровки, 19

Введение

Керамогранит - это искусственно созданное вещество, представляющий собой каменно-фарфоровую керамику. Лучшие его свойства – высокая твёрдость, стойкость к истиранию, низкое водопоглощение, повышенная морозостойкость, устойчивость к воздействию кислот и щелочей. Материал имеет однородный рисунок на всю глубину изделия, однороден по своей структуре. Превосходные эксплуатационные свойства плиток из керамогранита определяют его необычайно широкое использование как внутри помещения, так и снаружи в местах с высоким людским потоком. Керамический гранит экологически чистый материал. Проведенные в Ташкенте Международные Выставки “Uzbuild” и «World Build» показали, что в настоящее время уже половина производимых в мире керамических плиток изготавливаются из керамогранита. До настоящего времени керамогранит не выпускался в Узбекистане, а импортировался из зарубежных стран, в основном из Китая и Турции. Рядом учёных и сотрудников, в частности из института Материаловедения АН РУз и Ташкентского химико-технологического института кафедры «Технология силикатных тугоплавких неметаллических материалов» в течение последних лет проводились экспериментальные работы, были разработаны, получены и исследованы опытные образцы керамогранитных плит, некоторые технические параметры которых превышают заложенных в ГОСТах 6887-90 и 13996-93. Из приведённого следует, что разработка собственного производства керамогранита на основе местного сырья и отходов производства актуальна для Республики. И имеет большое значение с точки зрения локализации и импортзамещения, а также полностью отвечает приоритетным направлениям научно-технического развития Республики Узбекистан.

Цель работы.

Целью работы является изучение минералогических, физико-химических свойств местного минерального сырья и отходов производства, разработка технологии получения на их основе износостойкой керамики и изготовление из него керамических плиток - керамогранита, подготовка технологического процесса и выпуск опытных образцов изделий. В рамках поставленной цели исследовались глины различных месторождений.

Каолины АКС-30, вторичный каолин, каолин пестроцвет (чёрный) Ангреноского месторождения, который используем для производства керамического гранита в качестве сырья, имеют химический состав указанный на таблице 1.

Минералогический состав, как и химический, свидетельствует о некоторых технологических свойствах глин. Применяемые для керамических стеновых материалов глины содержат многочисленные минералы, входящие в состав глинистого вещества, примесей включений. Рентгенометрический анализ считается одним из методов определения глинистых минералов и в настоящее время единственным методом

Таблица 1 – Химический состав каолинов Ангренского месторождения

Материал	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	SO ₃	П.п.п.
Каолин вторичный СП «Каолин»	61,77	24,94	0,36	0,1	2,05	0,3	0,9	0,35	0,38	8,85
Пестроцвет каолин СП «Каолин»	56,80	25,12	1,4	0,30	4,79	0,31	1,50	0,05	0,1	9,63
Каолин АКС-30 СП «Каолин»	56,5	30,1	0,1	0,1	0,95	0,1	0,95	0,45	-	10,75

Он основан на явлении дифракции. В силу разнообразного минералогического состава и низкой степени кристаллизации минералов определить их с помощью рентгенометрического анализа легко.

Для определения минералогического состава Ангренского с каолина АКС-30 нами были сняты рентгенографические кривые, которое показывает появление минералов. Рентгеновский анализ (рис.1) показал присутствие кварца в данном каолине при очень большом содержании (линии 0.1812; 0.228; 0.334; 0.424 нм), полево шпат (0.299; 0.322 нм) и слабые точки каолина (0.248; 0.250; 0.359 нм).

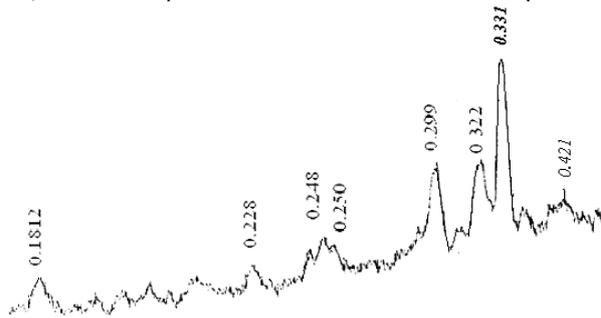


Рисунок 1 – Дифрактограмма каолина АКС-30

Ситовый анализ - один из старейших, наиболее простых и наглядных методов определения зернового состава. Принцип его состоит в нахождении количества материала, задерживаемого сеткой с отверстиями из размера. При работе с ситами с целью их проверки рекомендуется, определяют величину отверстий с помощью окулярного микроскопа.

Ситовый анализ проводят мокрым или сухим способом. Для анализа мокрому способу материал, предварительно высушенный в сушильном шкафу при 105 – 110°C до постоянного веса, слегка разрыхляют в фарфоровой ступке слабыми ударами пестика, затем взвешивают на технических весах с точностью до 0,01г и распускают в воде до отсутствия комков. Можно вместо этого разделить навеску влажного материала на две части: одну распускают в воде, а другую используют для определения влажности.

Таблица 2 – Зерновой состав каолина АКС-30

Размеры частиц, в %		
0.01-0.005мм	0.005-0.001	<0.001
4.1	24.8	71.1

При нагревании глин наблюдаются следующие изменения. На первых ступенях нагревания происходит сушка глины. При температуре 100-110°C глина отдаёт всю примешанную к ней воду; всё же её свойства остаются неизменными. Если такую глину

снова замочить водой, она будет обладать свойствами пластичности в той же степени, что и до сушки. При дальнейшем нагревании из глины удаляется химически связанная (гидратная) вода. При нагревании до 456-500°C из глинистого вещества выделяется большая часть химически связанной воды, причём молекулы глинистого вещества могут распадаться. Остатки гидратной воды удаляются даже при температуре около 900°C. С повышением температуры в глине происходят различные физико-химические процессы. Часть наиболее легкоплавких примесей расплавляется, образуя так называемую жидкую фазу, заполняющую поры изделия и как бы спаивающую между собой твердые частицы глины. Это явление называют спеканием. Теоретически спекшийся черепок не должен вообще иметь пор и, следовательно, поглощать воды. Дальнейшее повышение температуры приводит к плавлению глины. Отдельные частицы в расплавленной массе исчезают, образуется мутная, непрозрачная стекловидная масса. Плавление глин протекает всегда постепенно в некотором интервале. Условно температурой плавления считают момент, в который отформованная из глины пирамидка размягчается настолько, что своей вершиной касается подставки, на которой она установлена.

Зависимостей дифференциальной температуры шихт получены на дериватографе Паулик-Эрдей при чувствительности гальванометра ДТА 1/15, скорости нагрева 10 град/мин в платиновых тиглях с крышечкой. Рентгеновский анализ позволял определить фазовый состав, а термография - область стабильности или изменения этого состава. При определении ряда технологических свойств (формовочных, сушильных, спекаемости) глин и каолинов, пробы из этих материалов должны быть подготовлены в виде пластичной массы. Для получения пластичной массы используют различные приёмы, выбор которых может зависеть от фактических или намечаемых областей использования данного сырья. Определены температурные области спекания кварц-серицитовой и кварц-пиррофиллитовой пород и фазовые изменения, при их термической обработке в интервале 800-1450°C, приводящие к формированию материала с фарфоровидной структурой с участием кристаллических фаз кварца и муллита.

Разработаны составы и технология изготовления высококачественного керамического гранита на основе местных сырьевых материалов: Ангреновского вторичного каолина, каолина АКС-30, каолина пестроцвет и глины Ангреновского месторождения, Байнаксайских фарфоровых камней кварц-серицитового и кварц-пиррофиллитового, доломита Дехканабадского, Майского песка и других составов. Показана целесообразность использования Байнаксайских пород в качестве эффективного сырья в промышленности керамогранитных материалов для расширения сырьевой базы, для улучшения качества готовых изделий и снижения их себестоимости.

На дифрактограмме породы Т-1 отчетливо видны линии характерные для кварца и мусковита, а рентгенограмма Т-2 характеризуется рефлексамми кварца, пиррофиллита и каолинита. На термограмме Т-1 обнаружены три эндотермических эффекта в области температур 245-280°C, 530-585°C, 890-944°C и один экзоэффект в районе 1170-1180°C. Первые два эндотермических эффекта связаны с потерями межслоевой и гидроксильной воды мусковита и модификационными превращениями кварца, третий - приписывают нарушению его структуры. Экзоэффект свидетельствует о начале образования кристаллических фаз. Для Т-2 зафиксированы два эндотермических эффекта в области 585-590°C и 630-725°C и один экзоэффект при 960-1010°C. Первый эндотермический эффект является результатом дегидратации каолинита и модификационных изменений кварца, второй - связан с выделением конституционной воды пиррофиллита. Экзоэффект при 960-1010°C, по-видимому, вызван началом реакций образования кристаллических фаз, возможно муллита. ИК-спектроскопические исследования пород показали, что образец Т-1 характеризуется интенсивной полосой поглощения при 1052-1069см⁻¹ и более слабой полосой в районе 1121 и 944см⁻¹ которые свойственны слоистым силикатам и диагностируют мусковит. Полоса группы расположена в области 3675см⁻¹. В случае Т-2 Si-O полоса с частотами 1160, 1077, 1014, 694. 460, 423см⁻¹ и ОН-полоса в районе 3631см⁻¹ принадлежат пиррофиллит.

Байнаксайское месторождение фарфорового камня находится на территории Яккабагского района Кашкадарьинской области Республики Узбекистан. Сырьё

Байнакская по химико-минералогическому составу (табл.3) и технологическим свойствам целиком отвечает понятию фарфорового камня.

Таблица 3 – Химический состав фарфоровых камней Байнакская

Тип пород	Содержание оксидов, мас. %								
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	П.п.п
1	79,78	14,03	0,37	0,15	0,14	0,36	3,35	0,24	2,12
2	77,23	17,38	0,27	0,15	0,28	0,39	0,35	0,11	3,35
3	79,41	12,36	0,85	0,51	0,28	0,57	3,79	0,15	2,21

На месторождении выделено 5 геолого-минеральных типов, которые отличаются по минеральному составу: I-серицит-кварцевый; II-каолинит-серицит-кварцевый; III-каолинит-пирофиллит-кварцевый; IV-калишпат-серицит-кварцевый; V-серицит-плагиоклаз-кварцевый. Минералогические составы исследуемых пород приводятся в таб.4. I, II, IV- минеральные типы отнесены к серицит-кварцевому геолого-промышленному типу. Их аналогами являются камни Японии (Амакуса, Идзуми-Яма), но они лучше японских по щелочности и калиевому модулю. III-минеральный тип отнесён к пирофиллит-кварцевому геолого-промышленному типу, керамико-огнеупорному. Его аналогами являются камни Канады (Фокстрап) и России (Куль-Юрт-Тау, Бикинское). V- минеральный тип отнесен к плагиоклаз-кварцевому геолого-промышленному типу для изготовления стекловидного фарфора и стекла. Аналогами их являются камни Китая (Сань-Бао-Пнь) и Японии (Тайсю). Геологические запасы I, II и IV- геолого-минеральных типов С₂ + Р₁ составляют 4169,8 тыс.т. [1-5].

Использованы только I и III типы Байнаксайских пород, именуемых в дальнейшем кварц-серицитовыми и кварц-пирофиллитовыми породами.

Таблица 4 – Минералогические составы исследуемых пород

Номер проб / Минералы	I тип		II тип		III тип	
	1	2	4	5	7	8
Серицит	20-25	25-45	15-20	16-24	-	-
Кварц	60-65	40-45	60-70	40-64	40-50	40-50
Каолинит	10-15	15-20	20-30	12-18	5-15	15-20
Пирофиллит	-	-	-	-	35-45	35-45
Калишпат	0-50	-	0-10	-	0-50	0-20
Пирит	0,1-0,2	1,7-1,8	0,3-0,4	1,50	0,10	0,10
Плагиоклаз	-	-	-	-	0-10	-

Исследованиями микроструктуры фарфоровых камней получены ценные сведения о структуре кристаллов и их расположении, которое играет большую роль и значении в фазовых изменениях термической обработки сырья.

На электронно-микроскопических снимках (рис.2) кварц-серицитовой породы видны неупорядоченные агрегаты, сложенные из нечётко обозначенных чешуек. Отдельные чешуйки обладают отчетливой гексагональной формой, характерной для гидрослюдистых минералов. В отличие от первого - электронные микроскопические снимки кварц-пирофиллитовой породы (рис.3) выявляют крупные псевдогексагональные чешуйки пирофиллита, среди которых располагаются частицы каолинита, имеющие менее четко выраженную форму шестиугольных чешуек. Их грани кажутся выщербленными и неправильными. В отдельных рисунках видны удлинения в одном направлении [6-9].

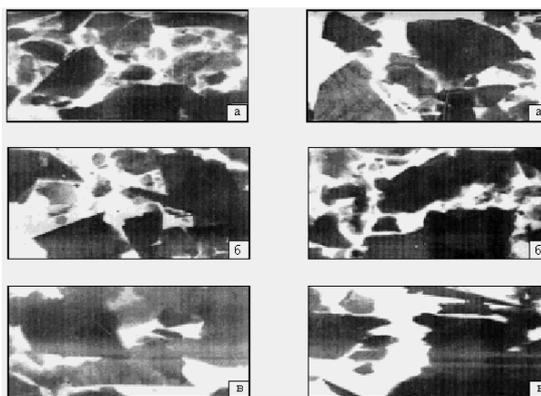


Рисунок 2 – Электронно-микроскопические снимки кварц-серицитовой породы Увл.6750^х.

Рисунок 3 – Электронно-микроскопические снимки кварц-пиррофиллитовой породы Увл.6750^х

Фарфоровые камни Узбекистана являются ценным сырьём для получения многофункциональных масс. Впервые разработаны малокомпонентные составы керамогранита с пониженной температурой обжига с участием фарфоровых камней и технология изготовления высококачественного керамического гранита на основе местных сырьевых материалов: Ангренского вторичного каолина, каолина АКС-30, каолина пестроцвет и глины Ангренского месторождения, Байнаксайских фарфоровых камней кварц-серицитового и кварц-пиррофиллитового, доломита Дехканабадского и Майского песка. [10-15]. Вышеотмеченные особенности фарфоровых камней, большие запасы и легкость их добычи, результаты химико-минералогического и электронно-микроскопического анализов свидетельствуют о том, что они являются ценным сырьем для получения многофункциональных масс в силикатной промышленности. Кинетика помола изучалась в виде зависимости содержания верхнего класса частиц и их удельной поверхности от времени измельчения фарфоровых камней в лабораторной шаровой мельнице мокрым способом. При этом, весь процесс помола можно условно разделить на 3 стадии. На первой стадии наблюдается быстрое снижение крупности материала, на второй - этот процесс замедляется, а на третьей - наблюдается затухание процесса. Характер убывания крупной фракции от продолжительности помола для фарфоровых камней двух разновидностей согласуется, с уравнением Товарова В.В. Изучение процессов спекания фарфоровых камней кварц-серицитового и кварц-пиррофиллитового составов. Полное спекание кварц-серицитовой породы с нулевым водопоглощением и максимальной объёмной массой равной 2,33г/см происходил при температуре- 1300°С, что позволяет отнести её к группе плотно и среднетемпературного спекающихся пород. На рентгенограммах при 1100°С появляются рефлексы муллита, при 1300°С они приобретают - чётко выраженный характер, а при 1400°С становятся несколько смытыми. Конечными кристаллическими продуктами спекания кварц-серицитовой породы являются муллит и кварц. Поведение при нагревании кварц-пиррофиллитовой породы носит несколько иной характер. При обжиге породы полного спекания не происходит, лишь наблюдается некоторое уплотнение материала под влиянием высокой температуры. На основе самой низкой величины водопоглощения (11,60%), наблюдаемой при 1450°С, кварц-пиррофиллитовую породу можно отнести к группе неспекающихся сырьевых материалов.

На рентгенограммах кварц-пиррофиллитовой породы, рефлексы пиррофиллита сохраняются до 1100°С, начиная с 1200°С сразу появляются чёткие линии муллита и кристобалита, что подтверждает установленный факт о том, что кристаллизация муллита из пиррофиллита протекает сразу между 1000-1100°С без участия какой либо промежуточной фазы и всегда сопровождается образованием кристобалита. На электронных микрофотографиях спёков кварц-серицитовой породы, полученных при температуре 1300°С видны зоны мелкой кристаллизации в пределах крупного зерна остаточного кварца. Отчётливо видны единичные зёрна удлинённых призматических кристаллов размером 1,5-1,7мкм и короткостолбчатых кристаллов размером 0,3-0,5мкм, а также скопления кристаллов неопределённой формы, сосредоточенных в участках между

зёрнами кварца. Некоторые из них имеют округлую или почти квадратную форму. Удлиненные призматические и короткостолбчатые кристаллы по видимому, относятся к первичному муллиту. На микроснимках спёков, обожжённых при 1400°C увеличивается зона оплавления частиц и снижается степень кристаллизации системы. На микрофотографиях спёков кварц-пиррофиллитовой породы видны крупные кристаллы кварца, на участках между их зёрнами имеются скопления кристаллов неотчетливой формы, их можно отнести к кристаллам первичного муллита. На некоторых микроснимках обнаружены участки, сложенные из многочисленных округлых частиц размером 0,5-0,7 мкм, которые по некоторым литературным данным можно принять за чешуйчатый кристобалит.

Образование кристобалита в изучаемых составах происходит за счёт остаточного кварца при образовании муллита, как из каолинита, так и из кварц-серицитового и кварц-пиррофиллитового сырья, а также за счёт частичной перекристаллизации не растворившегося кварца. Развитию кристобалитовой фазы при этом способствуют высокое содержание кремнезёма. Образование кристобалита даёт фарфоровым материалам высокие механические свойства.

Таким образом, фазовый состав и микроструктура фарфоровых композитов, полученных на основе кварц-серицитовой и кварц-пиррофиллитовой пород при температуре обжига 1300°C не существенно отличаются от микроструктуры классического твёрдого фарфора. Отличительной особенностью формирования микроструктуры в них является то, что кварц-серицитовая и кварц-пиррофиллитовая породы Байнакская, оказывая благоприятное влияние на ход физико-химических процессов при обжиге масс, способствуют более раннему созреванию фарфорового черенка и кристаллизации наряду с муллитом также кристобалита. Структурообразование фарфора при этом сопровождается интенсивным развитием как чешуйчатого, так и игольчатого муллита. При равномерном распределении чешуйчатых структурных элементов первичного муллита и переплетенных между собой игловидных кристаллов вторичного муллита в фазе стекла за счёт процесса армирования повышаются важнейшие свойства фарфорового материала. Стеклофаза, кристаллы первичного и вторичного муллита, остаточные зёрна кварца и фаза кристобалита придают фарфоровому материалу высокие физико-механические свойства, соизмеримые со свойствами твёрдого фарфора. По фарфоровым камням Байнаксайского месторождения известно:

1. На основе комплексных исследований, проведенных, с двумя разновидностями фарфоровых камней Байнаксайского месторождения установлено, что основными породообразующими минералами камней 1 типа являются мусковит, кварц и каолинит, а 2 тип камней преимущественно сложен из пиррофиллита, кварца и каолинита. По содержанию хромогенных оксидов и щелочных составляющих кварц-пиррофиллитовая порода (2 тип) отнесена к бесщелочному сырью высшего сорта для фарфоровой промышленности, а кварц-серицитовая порода (1 тип) является щелочной разновидностью камней с высоким калиевым модулем и соответствует 1 сорту; 2. По результатам изучения кинетики помола фарфоровых камней в шаровой мельнице мокрым способом установлено, что продолжительность измельчения кварц-серицитовой породы до требуемой для тонкокерамических масс степени дисперсности составляет 9 часов, а для кварц-пиррофиллитовой породы 6 часов, что существенно меньше продолжительности помола традиционных каменистых составляющих фарфоровых масс. Характер убывания крупной фракции от продолжительности помола для обоих типов фарфоровых камней согласуется с уравнением Товарова В.В.; 3. Установлено, что температура полного спекания кварц-серицитовой породы лежит в интервале температур 1250-1300°C, по характеру протекания этого процесса порода данного типа относится к сильно ($W=0\%$) и среднетемпературно спекающейся (1300°C) группе сырья. В отличие от щелочной породы, кварц-пиррофиллитовые камни являются не спекающимся сырьём, максимальное их уплотнение происходит с водопоглощением черепка 11,6% при температуре 1400°C.; 4. Изучены фазовые превращения при нагревании фарфоровых камней в интервале температур 800-1450°C. Выявлено, что конечными кристаллическими продуктами нагревания кварц-серицитовой породы до 1400°C являются муллит и кварц, а при обжиге кварц-пиррофиллитовой породы до аналогичной температуры кроме муллита и кварца, также образуется кристобалит. В целом, высокотемпературный обжиг фарфоровых

камней Байнакся приводит к образованию композита с фарфоровидной структурой.;5. Установлено, что спекание фарфоровых масс на основе кварц-серицитового и кварц-пирофиллитового пород происходит в интервале температур 1250-1300°C что на 50-70°C ниже температуры спекания фарфоровых масс из традиционного сырья. Выявлено, что процессу раннего спекания фарфоровых масс способствуют как фарфоровые камни кварц-серицитового о и кварц-пирофиллитового состава. По значению коэффициентов кислотности разработанные составы опытных масс относятся к мягкому фарфору, однако, характеризуются высокими значениями физико-механических свойств.; 6. Исследованы фазовый состав и микроструктура фарфоровых материалов на основе кварц-серицитовых и кварц-пирофиллитовых пород Байнакся. (выявлено, что при обжиге фарфоровых масс наряду с муллитом и кварцем также образуется кристобалит. Структурообразование фарфора при этом сопровождается интенсивным развитием как чешуйчатого, так и игольчатого муллита, структурные элементы которого равномерно распределяясь в фазе стекла сообщают фарфоровому материалу высокие физико-механические свойства, соизмеримые со свойствами твёрдого фарфора [15-18].

Строительные материалы занимают важное место в народном хозяйстве. Создание новых строительных материалов, а также увеличение их ведутся наравне с увеличением объёмов производства традиционных материалов как цемент, керамические изделия и стекло. В общем, быстрое развитие науки и техники способствуют созданию все новых и новых строительных материалов, имеющих различные свойства. В Республике быстрыми темпами осуществляется выпуск самых нужных видов из традиционных и эффективных строительных материалов. В Узбекистане на протяжении многих лет идёт постоянный рост продукции цементной, керамической, стекольной промышленности и промышленности электротехнических средств. Известно, что наиболее интенсивно подвергается истирающим усилиям плитки, уложенные на пол и поэтому можно считать, что сопротивление истиранию является одним из важнейших показателей качества изделий. Разработан и изготовлен стенд для определения износостойкости глазурованных плиток на базе лабораторной шлифовально-полировальной установки. Вращение чугунного диска осуществляется при помощи регулируемого электродвигателя, работающего на постоянном токе. Нагрузка на испытуемый образец, размер которого составляет 50х50 равна 0,06 МПа. В качестве истирающего материала используется кварцевый песок фракций от 0,50 до 0,25мм (50%) и менее 0,25 до 0,16 мм (50%). Сопротивление плиток истиранию характеризуется потерей в весе после прохождения испытуемого образца 150м пути по кругу и рассчитывается по соотношениям

$$\Delta g = (g_1 - g_2) / F, \quad (1)$$

где g_1 – вес плитки до испытания, г; g_2 – вес плитки после испытания, г; F – площадь плитки, подвергаемая истиранию, см².

В ГОСТе 6787-2001 износостойкость глазурованных плиток регламентируется степенью истираемости материала. Его характеризуют коэффициент K , определяемый по формуле:

$$K = h / (PS) \quad (2)$$

где h – высота слоя, удаленного истиранием, см; P – нагрузка, действующая на поверхность трения образца, кг/см²; S – путь, пройденный по поверхности круга, см.

Одним из важных регламентированных по ГОСТу параметров является отклонение лицевой поверхности плитки от плоскостности. Как известно в настоящее время технология и соответствующее оборудование позволяет изготавливать плиты из керамогранита размером 1,1х2,0м, которые могут быть использованы как столы и столешники для кухонь, для обшивки фасадов и т.д. В этой связи становится ясным требование ГОСТ к плоскостности плит. Разработан и изготовлен стенд для определения отклонения лицевой поверхности плитки от плоскостности. Стенд позволяет измерять вышеуказанный параметр плитки размером 60х60см. Установочные штифты имеют возможность перемещаться, что позволяет измерять отклонение от плоскостности образцов размером от 10х10 до 60х60см. На верхней плитке устанавливаются индикаторы часового типа, причём плита позволяет устанавливать от 3 до 49 индикаторов. Исследование отклонения от плоскостности витринных стекол 6мм и 8мм размером 60х60см показало, что установка девяти индикаторов на верхнюю плиту вполне

достаточно для получения ясной картины об отклонении исследуемого образца от плоскостности.

Следующим важным параметром, который необходим специалистам для подбора составов масс и глазурей при проведении технологических и исследовательских работ – определение температурного коэффициента линейного расширения. Разработан и создан стенд для определения температурного коэффициента линейного расширения образцов на базе катетометра В-630. В состав стенда входит также электрическая печь с рабочей температурой до 1000°C. Основной измерительной частью стенда является катетометр, который предназначен для бесконтактного измерения вертикальных координат изделий, образцов, расположенных в местах, труднодоступных для непосредственного измерения. Принцип работы катетометра основан на сравнение измеряемой длины (расстояния между двумя точками образца) с миллиметровой шкалой прибора путем последовательного визирования визирной трубы на начало и конец измеряемого образца. Образец помещается впереди стоящую электрическую печь, которая нагревается со скоростью $(5 \pm 1)^\circ\text{C} / \text{мин}$ до 600°C и далее идет регистрация изменения длины образца. Для повышения точности измерения отчеты можно повторить несколько раз и определить их среднее значение. Катетометр относится к классу 01 ГОСТ12.2.007-0-75. Важен также стенд для определения отклонения формы плитки от прямоугольной и искривления граней плитки. Этот стенд разработан на основе устройства для определения отклонения лицевой поверхности плитки от плоскости. На верхнюю плиту устанавливается угольник, имеющий три установочных штифта. На угольнике установлены два индикатора часового типа, которые фиксируют отклонение формы образца (плитки) от прямоугольной. Стенд позволяет исследовать образцы (плитки) размером от 10x10 см до 400x400см [19].

Материал керамогранит создается на основе каолиновых глин с добавкой полевого шпата, кварцевого песка, красителей и т.д. Для того чтобы сориентироваться и ускорить процесс выявления необходимых сырьевых материалов для создания керамогранита нами были получены образцы готовых изделий из керамогранита в торговых организациях г. Ташкента, в частности, плиты керамогранита производства Китая и Турции. Раздробив, помолов мы исследовали химический состав плиток керамогранита, ниже приводятся эти данные. Из таблицы 5 видно по химическому составу плитки керамогранита близки друг к другу. Также следует сказать, что результаты химического анализа говорят об исходной массе, из которой изготавливались плитки. Это, прежде всего каолины с добавкой отошающих и плавней.

Таблица 5 – Химический состав плиток керамогранита производства Китая и Турции

№	Страна производителя	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	П.п.п.
1	Китай	74,90	15,74	0,47	0,96	2,0	0,70	2,40	2,14	0,18
2	Турция	72,10	18,10	0,46	0,98	1,95	1,89	1,85	2,45	0,22

Как указывалось, ранее исходным материалом для производства керамического гранита служит каолин, также предлагается вводить в состав в различных пропорциях другие сырьевые материалы. В этой связи нами были изучены химический состав и некоторые технологические свойства местных сырьевых материалов и отходов производства.

Изучены каолины: АО «Узбекуголь» - каолин вторичный и каолин пестроцвет; СП «Каолин» - АКС-30 каолин для керамических изделий, АКФ-78 – каолин для производства бумаги, АКГ-10 – прочий каолин; АО «Кулол» - каолин обогащенный, дробленный; пегматиты: АО «Ингичка»; АО «Чирокчи-кварц»; Куйтошское рудное поле; АО «Лянгар»; Лолабулакское месторождение; Фарфоровый камень Байнаксайского месторождения; фарфоровый бой.

Химический состав исследованных материалов представлен в таблице 6. Как видно из таблицы в кругу традиционно-используемых сырьевых материалов для изготовления керамических плит, и в частности, половых мы включили новые сырьевые материалы – Байнаксайский фарфоровый камень и отход производства.

Таблица 6 – Химический состав исследованных материалов

Материал	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	SO ₃	П.п.п.
Каолин вторичный СП «Каолин»	61,77	24,94	0,36	0,1	2,05	0,3	0,9	0,35	0,38	8,85
Каолин пестроцвет СП «Каолин»	56,80	25,12	1,4	0,30	4,79	0,31	1,50	0,05	0,1	9,63
Каолин АКС-30 СП «Каолин»	56,5	30,1	0,1	0,1	0,95	0,1	0,95	0,45	-	10,75
Глина Ангренская	60,88	25,41	0,70	0,11	2,60	0,1	0,70	0,48	-	9,02
Кварцевый песок Майский	83,68	6,01	3,79	0,73	1,09	0,4	1,50	0,73	-	2,34
Фарфоровый бой	66,78	26,02	1,38	0,80	0,58	1,19	2,0	0,55	-	0,7
Фарфоровый камень кварц- серицитовый	75,2	19,10	0,3	0,1	0,15	0,04	0,2	3,5	-	1,41
Фарфоровый камень кварц- каолинитпиро- филитовый	68,9	21,8	0,04	0,4	0,4	0,3	7,3	0,6	-	0,26
Доломит «Дехканабадский»	-	0,33	30,59	20,98	0,35	0,15	0,12	2,18	-	45,3

Нами были изучены различные варианты составов масс для получения керамогранита, шихтовый состав которых приведён на таблице 7.

Основные требования промышленности к качеству «фарфорового камня», как и керамическому сырью (также как и для каолинов, каолиновых и других пластичных беложгущих глин) следующее: мелкозернистость и однородность строения, выдержанность химического состава, беложгущий черепок и низкие содержания хромофоров (Fe₂O₃, FeO, TiO₂ и др.), содержание щелочей и величина калиевого модуля (K₂O/Na₂O). Химический состав образцов «фарфорового камня» Байнаксайского месторождения говорит о широкой перспективе его как важного компонента керамической массы для изготовления керамогранита. Высокие физико-механические свойства керамогранита достигаются главным образом благодаря тщательному помолу, прессованию изделий при повышенных давлениях и обжигу при температуре 1230-1300°C. Исходные сырьевые компоненты размалывали в шаровой мельнице, обезвоживали в агломератах до влажности 6-8%, затем полученный пресс-порошок прессовали на гидравлических прессах под давлением 500-720 кгс/см². Обжиг заготовок производился при температуре 1200-1250°C. При такой температуре происходит спекание материала и получается твердый, плотный материал с очень низким водопоглощением. Благодаря этой технологии керамогранит оказывается значительно прочнее обычной керамической плитки. Процесс производства керамогранита почти полностью моделирует природные условия образования натурального гранита. Сложность производства заключается в необходимости точного соблюдения пропорций и подбора сырьевых материалов и температурного режима их обжига.

Таблица 7 – Шихтовые составы опытных керамогранитовых масс

№	Наименование сырьевых материалов	Составы шихт масс, %									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	Каолин АКС-30	20	20	-	34	20	20	18	20	-	-
2	Каолин вторичный Ангренский	20	15	20	-	25	-	20	10	20	22
3	Пестроцвет каолин Ангренский	-	8	-	16	-	20	-	-	-	18
4	Глина Ангренская	-	-	20	-	-	-	-	10	20	8
5	Кварц-серицитовая порода	40	-	37	17	40	40	40	-	40	21

6	Кварц-каолинит-профилит породы	-	38	-	19	-	10	-	40	-	20
7	Пегматит Ингички (Каттакурган)	-	2	3	-	-	-	-	6	-	-
8	Кварцевый песок Майский	10	10	6	5	10	-	12	6	6	3
9	Доломит Дехканабадский	10	7	14	9	5	10	10	8	14	7

Для изучения поведения в исходных массах используемого сырья подготовлены их различные комбинации на основе Лянгарского и Ингичкинского пегматита, кварц-серицитовой и кварц-каолинит-пирофилитовой породы Байнаксайского месторождения, каолинов вторичного, пестроцвета (черного) и АКС-30 Ангреновского, доломита Дехканабадского, и глины ангреновской. При этом учитывались физико-химические и технологические особенности сырьевых материалов. Например, связующая способность кварц-каолинит-пирофилитовой породы и каолина пестроцвет «черный» в 2-2,5 раза выше, чем глины и каолина Ангреновского вторичного. Для избежания деформации при обжиге образцов керамогранита, что возможно при использовании полевошпатового материала с высоким содержанием окиси натрия, вводится в состав сырьевой материал с меньшим содержанием окиси натрия. При этом не отощая массу увеличивали присутствие окиси алюминия на 1-4%. Также в массу вводили минералогическую добавку - Дехканабадский доломит, с целью снижения температуры обжига. При использовании каолина Ангреновского вторичного и АКС-30 вместе с ними в состав вводили кварцевую составляющую кварц-серицитовую породу. Опыт показал целесообразность приготовления керамогранитной массы путем одновременного использования нескольких каолинов, глин, пегматитов, фарфорового камня. Общее количество каолина или глины в составе массы не меняется, но доля влияния каждого из ингредиентов соответственно ослабляется.

В таблице приведен химический состав многокомпонентных масс. Среди рассматриваемых масс наименьшее количество красящих окислов (Fe_2O_3 - 0,40% и TiO_2 - 0,24% $\Sigma=0,64\%$) содержится в массе №2. Поэтому изделия из нее отличаются белизной, что и показали измерения – белизна достигала 82,7%. Вместе с тем в этой массе достаточное количество щелочей и кремнезема и в этой связи можно было ожидать полного спекания массы при обжиге. Измерение водопоглощения обожженных образцов подтвердили наше предположение, и оно составило 0,01%, а прочность на изгиб $\sigma_{\text{изг}}=108,81 - 111,28\text{МПа}$. Очевидно, что из многокомпонентного состава при температуре обжига 1200-1220°C можно получить изделия с высокими физико-механическими свойствами. В данном случае также рассматривали усадку – характеристику достаточно важную, но данный показатель в ТУ и ГОСТе не регламентируется. Из таблицы видно, что физико-механические характеристики рассматриваемой массы выше соответствующих параметров эталонной массы. Введение в состав массы компонента содержащего глинозем (Al_2O_3) приводит к повышению модуля упругости, прочности, а также, что немаловажно, удлиняет интервал спекания. Повышение температуры обжига (состав №5) на 80°C (до 1300°C) ведет, как показывают эксперименты, к снижению белизны, что связано с увеличением содержания стекловидной фазы. Коэффициент термического расширения образцов полученных из рассматриваемых масс отличается друг от друга незначительно ($6,14 - 7,4 \cdot 10^{-6}$). Необходимо отметить, что полученный керамогранитный материал однороден, т.е. имеет относительно равномерное распределение кристаллических и стекловидных фаз и незначительное содержание газовой фазы. Увеличение содержания кремнезема до 40% и при условии малых размеров его частиц (зёрен) благоприятствует повышению прочности и термостойкости, морозостойкости. Существенное влияние в сторону снижения прочности керамогранита могут оказать микротрещины, возникающиеся в связи с переходом β -кварца в α -кварц. Поэтому следует считать оптимальным величину помолотых зерен кварца или кварц-серицитовой породы – 25мкм.

Введение кварц-каолинит-пирофиллитовой породы содействует увеличению концентрации ионов алюминия в полешпатовом расплаве и усиливает муллитообразование в нем [20], при этом улучшаются эксплуатационные свойства керамогранита в целом. В этой связи рекомендуется вводить в состав масс кварц-каолинит-пирофиллитовую породу при размерах ее зерен 5-10 мкм. Стеклофаза в составах многокомпонентных масс имеет оптимальную вязкость и обеспечивает смачиваемость твердых фаз и необходимую степень их растворимости, а также способствует уплотнению черепка керамогранита. Повышение содержания окиси калия в массах способствует полному смачиванию расплавами твердых фаз уже при температуре 1200-1250°C. Как ранее упоминалось введение Дехканабадского доломита в качестве минеральной добавки (5-10%) снижает температуру обжига и уплотнения на 20-30°C, способствует образованию муллита и как следствие повышает прочность при ударе и на изгиб. Проведенные эксперименты по определению режима обжига показали, что возможен скоростной обжиг составов керамогранитных масс при скорости нагрева и охлаждения 800-830°C /час и с выдержкой 1 час при температуре 1200-1220°C. Завершающей и наиболее сложной стадией технологического процесса изготовления плиток из керамогранита является обжиг. В результате происходящих при обжиге физико-химических изменений изделия приобретают камнеподобное строение, плотность, прочность и другие свойства необходимых для керамогранитных плиток. Вместе с тем при обжиге обнаруживаются все недостатки и отклонения от технологии изготовления плиток, что в конечном итоге приводит к браку, даже при соблюдении требований к операции обжига. Обычно процесс обжига делят на четыре периода [20-23]:

Период удаления гигроскопической воды, обычно заканчивающийся при 120-200°C. Период удаления химически связанной воды и начала химических реакций. В интервале 200-300°C помимо удаления химически связанной воды происходит окисление водорода и соединений железа, разложение карбонатов и сульфидов. Период появления жидкой фазы, спекания черепка и образования новых кристаллических образований. Этому периоду соответствует, температурный интервал от 850 до 1250°C. При конечной температуре обжига изделия выдерживают некоторое время для равномерного прогрева и завершения начавшихся реакций. Период охлаждения, продолжающийся от конечной температуры обжига до температуры окружающего воздуха. В начальной стадии этого периода происходит твердение жидкой фазы, а затем постепенное охлаждение плиток и образование кристаллов.

В период досушки при температуре 80-130°C испаряется физико-механически связанная вода, масса изделия равномерно прогревается. В интервале температур 200-600°C происходит выгорание органических примесей и выгорающих добавок, удаление физико-химически и при 500-600°C химически связанной воды, входящей в состав глинистых и других минералов, что приводит к потере пластичности глины, уменьшению массы, разрушению кристаллической решетки минерала, снижению механической прочности и появлению усадки изделий. Процесс дегидратации каолинита протекает с образованием метакаолинита: $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O \rightarrow Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 + 2H_2O$.

Вслед за усадкой глина уплотняется, так как легкоплавкие соединения заполняют поры между тугоплавкими частицами, уплотнению-спеканию. В интервале температур 500-700°C происходит диссоциация минералов, содержащих железо, сульфидов и сульфатов, а при 700-900°C карбонатов. Выгорание органических примесей и диссоциация минералов, выделяющих летучие газы (CO₂, SO₂ и др.), должны заканчиваться до начала спекания черепка во избежание его разрывов и вспучивания [24]. При температуре 700°C и выше находящиеся в глине щелочи взаимодействуют с другими компонентами, образуя расплав, в котором (по А. И. Августинику) происходит сближение твердых частиц и растворение минералов с выделением из раствора новых термодинамически устойчивых кристаллических фаз. В таблице 8. приведены физико-химические свойства исследованных обожженных образцов:

Таблица 8 – Физико-химические характеристики разработанных масс

Свойства	Номера образцов и их технические характеристики										
	№1	№2	№3	№4	№5	№6	№7	№8	№9	№10	По ГОСТ 6787-2001
Усадка, %	9.9	10.2	10.1	10.7	10.3	10.4	10.3	10.4	10.4	10.5	-
Водопоглощение, в %	0.00	0.00	0.01	0.03	00.2	00.2	00.2	00.2	00.3	00.3	Не более 3,5
Предел прочности при изгибе, МПа	69	69	68	67	67	66	66	65	64	64	Не менее 28
Износостойкость, г/см ³	0.08	0.08	0.08	0.09	0.09	00.7	00.7	00.5	00.6	00.6	Не более 0,18
Кислотостойкость, в %	99.9	99.9	99.9	99.8	99.8	99.6	99.5	99.3	99.1	99.2	-
Щелочестойкость, в %	99.9	99.9	99.9	99.8	99.8	99.6	99.5	99.3	99.1	99.2	-
Морозостойкость, (Цикл)	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	Не менее 25
Термостойкость, °С	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	-
Температура обжига, °С	1220	1220	1250	1220	1220	1220	1220	1250	1250	1250	-

Последующее нагревание материала выше 700°C приводит к разложению метакаолинита на свободные оксиды Al_2O_3 и $2SiO_2$, образованию силлиманита ($Al_2O_3 \cdot SiO_2$) и SiO_2 и метакаолинита ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$), а при 950-1150°C и более - муллита ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$). Муллит - наиболее устойчивое соединение, придающее изделиям прочность, ударную вязкость, термостойкость и др. На процесс образования муллита большое влияние оказывает атмосфера печи. В присутствии водяного пара и в атмосфере азота этот процесс ускоряется, начиная с 600°C, а в атмосфере углекислого газа замедляется. Поэтому обжиг изделия лучше проводить до температуры 800°C в окислительной среде, способствующей лучшему сжиганию органических примесей глины и выгорающих добавок, а выше 800 °C - в восстановительной среде, создаваемой сжиганием топлива, введённого в керамическую массу, или водяным орошением. Выгорающие добавки повышают пористость полуфабриката, понижают чувствительность к обжигу. Водяное орошение в зоне высоких температур повышает прочность изделий, снижает расход топлива и температуру обжига [25].

На рис.4. показана дифрактограмма образцов из массы оптимального состава после обжига при 1220°C, где видны рефлексы, характерные для кварца, муллита, кристоболита и анортита. Кристаллизация муллита в данном случае, как показано в [26-29], происходит в интервале температур 1000-1100°C без образования промежуточной шпинелевой фазы. Образование кристоболита в исследуемых составах происходит преимущественно за счёт кварца.

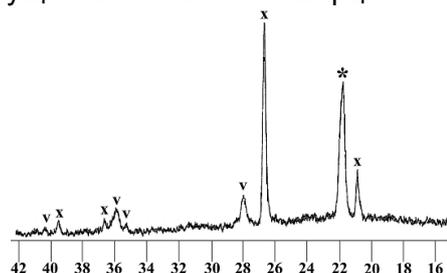


Рисунок 4 – Дифрактограммы образцов из массы оптимального состава после обжига при 1220°C. v – анортит, x – α-кварц, *- кристобалит

Остаточные зерна кварца из кварц-пиррофиллитового сырья, а также кварц, образующийся при превращении пиррофиллита в муллит, могут перекристаллизоваться в кристобалит, придавая изделию хорошие механические свойства.

Полученные образцы на основе разработанных составов, как показали исследования (табл.8), обладают техническими характеристиками соответствующими или превышающими таковые заложенные в ГОСТе 6787-2001 «Плиты керамогранита для пола. Технические условия». Для получения цветного керамогранита достаточно к разработанной шихте добавить от 8 до 15% пигментов, заранее приготовленных, сверх 100% на уровне помола. Соблюдая определенный комплекс требований к химико-минералогическому составу шихты, и оптимизируя технологические процессы создания керамогранита, можно эффективным способом получить вещества близкие по физико-техническим свойствам к граниту [30-35].

Заключение

В Республике Узбекистан уже работают три завода по производству керамических изделий. Это основа для организации собственно производства керамогранита, так как имеющееся на предприятиях технологическое оборудование может быть успешно использовано [36].

Республика располагает большими разведанными запасами сырья в виде первичных и вторичных каолинов, кварцевых песков, полевых шпатов. Однако многие и из них требуют дальнейшего изучения, как в геологическом, так и в технологическом аспекте. Учитывая, что основным исходным материалом для производства керамогранита служить каолин, то к числу актуальных задач, наряду с давно освоенным Ангренинским месторождением необходимо также вовлечь в хозяйственный оборот наиболее перспективные Султанувайское, Карнабское и Закудукское месторождения. Каолины этих месторождений могут полностью удовлетворить потребности Республики в этом виде сырья для производства керамических изделий. Важно отметить, что в Республике работают достаточное количество ученых и высококвалифицированных технологов в области керамического материаловедения и производства. Также в Республике наблюдается строительный бум, и резко возросла потребность в современной, качественной керамической плите. Кроме внутреннего потребления имеется широкие возможности экспорта в соседние государства, включая Афганистан. Важен и факт наличия соответствующего Указа Президента Республики Узбекистан и Постановление КМ РУз о локализации производства. Поэтому следует подчеркнуть, что кроме вовлечения в производство сырья предлагаемая технология направлена также на решение вопроса утилизации промышленных отходов. Не менее важными являются технико-экономические показатели завершаемой в результате выполнения предлагаемого проекта разработки. Анализ цен изделий из керамогранита, почерпнутых на двух последних международных выставках показывает, что современный керамогранит в два раза дешевле натурального камня. Учитывая реалии производства в Республике изделий из натурального камня и керамических плиток разница в цене возможно будет более чем в 2 раза. Предлагаемая разработка для Республики Узбекистан отличается новизной и не имеет аналогов в Узбекистане и может вполне конкурировать с зарубежными аналогами [37]. Известно, что в настоящее время ключевым вопросом любого производства является сбыт. И здесь необходимо ещё раз подчеркнуть о больших перспективах, прежде всего внутреннего рынка. Не малые возможности возникают и в экспортном потенциале, так как в Центральноазиатском регионе, включая Афганистан, отсутствуют предприятия по производству керамических плиток. Реализация проекта по переработке отходов предприятий Республики Узбекистан позволит ускорить решение задач по добыче

редкоземельных элементов, в том числе и магнитных, важных для технических изделий и материаловедения [38].

СПИСОК ЦИТИРУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Канаев В.К. Новая технология строительной керамики. М.: Стройиздат, 1990, 263с.
2. Кулибаев А.А., Нурбатуров К.А., Кудерин М.К. и др. Характеристика сырьевой базы Казахстана для производства керамогранита. Сб. научных трудов Академии оценки и строительства, Алма-Ата, 2004, 104с.
3. Нурбатуров К.А., Идрисов Д.А. Дё И.М., Кудерин М.К. и др. Производство керамогранитных материалов. Вестник НИИСтроипроекта, 2004, №4, с.15-18
4. Терещенко И.М., Левицкий И.А. и др. Способ объемного окрашивания керамических гранитов. Патент Республики Беларусь. ВУ 4687 С1, С048В33/14
5. Ирматова Ш.К. Олимжанов Б.К., Файзиев Ш.А. и др. Керамогранит на базе местных каолинов. Труды международной конференции «Фундаментальные и прикладные вопросы физики» Ташкент 26-27 октября 2006г., с.361-363
6. Канаев В.К. Новая технология строительной керамики. М.: Стройиздат, 1990, 263с.
7. Адылов Г.Т., Файзиев Ш.А. и др. Керамогранит – элитный строительный материал. //Архитектура, строительство и дизайн, 2007, №1
8. Адылов Г.Т., Кулагина Н.А. и др. Керамогранит из природных минералов Узбекистана. //Стекло и керамика, 2007, №10
9. Адылов Г.Т., Файзиев Ш.А. и др. Тезисы докладов XVIII научно-технической конференции «Конструкции и технология получения изделий из неметаллических материалов». Обнинск, Россия, 2007
10. Рахимов Р.Х. Синтез функциональной керамики на БСП и разработка оборудования с ИК излучателями на ее основе, Автореферат докторской диссертации, Ташкент 2006г
11. Адылов Г.Т., Файзиев Ш.А. и др. Керамогранит – современный строительный материал высшего класса. //Химия и химическая технология, 2007, №2
12. Адылов Г.Т., Файзиев Ш.А. и др. Плотная строительная керамика на основе нетрадиционного сырья. //Химическая технология, Москва, 2007, 6-8 июня. Тезисы докладов международной конференции ХТ07
13. Адылов Г.Т., Файзиев Ш.А. и др. Керамогранит на основе нетрадиционного сырья. //Сборник материалов Республиканской научно-технической конференции, Ташкент ИОНХ, 2007, 2-3 октября
14. Адылов Г.Т., Файзиев Ш.А. и др. Отделочный строительный материал – керамогранит.//Труды международной конференции «Инновация 2007», Ташкент ТГТУ, 2007, 24-26 октября
15. Файзиев Ш.А., Минасманова Г.С. и др. Керамический гранит на базе местного сырья.//Материалы Республиканской научно-технической конференции, «Получение нанокompозитов, их структура и свойства». Ташкент, 2007, 5-6 июля
16. Полубояринов Д.Н., Практикум по технологии керамики и огнеупоров. Москва 1972,351с.
17. Исмаев А.А., Силикат ва қийин эрийдиган нометалл материаллар технологияси., Т., «Фан ва технология», 2006, 384с.
18. Ганиева М.М., Технологические основы получения хозяйственного фарфора на основе фарфоровых камней Байнаксайского месторождения., Автореферат, Т., 2004.
19. Шерматов Ж.З. Керамогранитные плитки на основе каолинов и фарфоровых камней. //Химия и химическая технология: Научно-технический журнал. –Ташкент, ТХТИ, 2008 г.
20. Шерматов Ж.З., Исмаев А.А., Шарипов Д.Ш., Файзиев Ш.А. Разработка и создание стендов для исследования физико-механических свойств керамогранита. //Актуальные вопросы в области технических и социально-экономических наук: Республиканский межвузовский сборник. –Ташкент, ТашХТИ, 2008. -С.171-173.

21. Исматов А.А., Шарипов Д.Ш., Файзиев Ш.А., Шерматов Ж.З., Жуманиёзов Х.П. Строение и свойства композиций, составленные на основе каолина, фарфорового камня и доломита. //Республиканская научно-практическая конференция «Теория и практика композиционных строительных материалов» 3-4 октября 2008 г.: Сборник статей. – Ташкент: ТАСИ, 2008. -С. 215-218.

22. Исматов А.А., Шарипов Ж.Ш., Ганиева М.М., Шерматов Ж.З., Жуманиёзов Х.П. Фарфоровый камень – универсальная добавка для получения силикатных материалов. //Республиканский научно-техническая конференция «Технология переработки местного сырья и продуктов» 13-14 ноябрь 2008 г.: Сборник статей. - Ташкент: ТашХТИ, 2008. ОАО "Spectrum Score" г.Ташкент, ул. Навоий, 25 (Хадра), -С. 203-205.

23. Исматов А.А., Файзиев Ш.А., Шарипов Ж.Ш., Шерматов Ж.З. Керамогранитные опытные массы. //Республиканская науч.-технич. конференция «Технология переработки местного сырья и продуктов» 13-14 ноябрь 2008 г.: Сборник статей. - Ташкент: ТашХТИ, 2008. ОАО "Spectrum Score" г.Ташкент, ул. Навоий, 25 (Хадра), -С. 212-214.

24. Исматов А.А., Файзиев Ш.А., Шарипов Д.Ш., Шерматов Ж.З. Рациональное использование топливно-энергетических ресурсов при производстве силикатных материалов. //Международная научная конференция «INNOVATION - 2008» 23-25 октября 2008 г.: Сборник научных статей. - Ташкент, 2008. -С. 173-174.

25. Исматов А.А., Шарипов Д.Ш., Файзиев Ш.А., Шерматов Ж.З. Ингредиенты для производства керамогранитных плит. //Республиканская научно-техническая конференция (с участием зарубежных ученых) «Композиционные материалы: структура, свойства и применение» проведенной Государственным унитарным предприятием «Фан ва тараккиёт» 27-28 июня 2008 г.: - Ташкент: «Фан ва тараккиёт», 2008.

26. Исматов А.А., Шарипов Ж.Ш., Ганиева М.М., Шерматов Ж.З., Жуманиёзов Х.П. Фарфоровые камни Узбекистана – ценное сырьё для получения многофункциональных масс. //Узбекский химический журнал, 6/2008: Ташкент, -С. 67-70.

27. Исматов А.А., Шерматов Ж.З., Файзиев Ш.А. О сходствах и отличии естественного гранита со синтезированным на основе местного сырья искусственным керамогранитом. //«Доклады Академии наук Республики Узбекистан»: 2009, № 6, Ташкент.

28. Исматов А.А., Файзиев Ш.А., Шарипов Д., Шерматов Ж.З. Керамогранитные изделия: определение, свойства и применение. //Республиканская научно-техническая конференция с приглашением зарубежных ученых «Технология переработки местного сырья и продуктов» 22-23 октябрь 2009 г.: Сборник трудов. - Ташкент: ТашХТИ, 2009. ОАО "Spectrum Score" г.Ташкент, ул. Навоий, 25 (Хадра), –С. 190-191.

29. Исматов А.А., Шарипов Д., Жуманиёзов Х.П., Шерматов Ж.З., Алимжанова Ж.И., Ганиева М.М. Местное керамическое сырьё (керамические пегматиты, фарфоровые камни, глины, граниты, каолины). // Республиканская научно-техническая конференция с приглашением зарубежных ученых «Технология переработки местного сырья и продуктов» 22-23 октябрь 2009 г.: Сборник трудов. - Ташкент: ТашХТИ, 2009. ОАО "Spectrum Score" г.Ташкент, ул. Навоий, 25 (Хадра), –С. 192-193.

30. Шерматов Ж.З. Синтез искусственного гранита. //Труды магистрантов научно – технической конференции «Умидли кимёгарлар-2009» 7-10 апрель 2009 г.: 1-том.- Ташкент: ТашХТИ, 2009. ОАО "Spectrum Score" г.Ташкент, ул. Навоий, 25 (Хадра), -С.194 - 195.

31. Исматов А.А., Шерматов Ж.З., Шарипов Д. Керамические плитки с улучшенными свойствами на основе местного сырья. //Химия и химическая технология: Науч.-технич. Ж. –Ташкент, ТашХТИ, ОАО "Spectrum Score" г.Ташкент, ул. Навоий, 25 (Хадра), -2009 г.

32. Шерматов Ж.З., Шарипов Д.Ш., Исматов А.А. Принципиальное сходство керамогранита и гранита. //Актуальные вопросы в области технических и социально-экономических наук: Республиканский межвузовский сборник. –Ташкент, ТашХТИ, 2010, ОАО "Spectrum Score" г.Ташкент, ул. Навоий, 25 (Хадра), -С.83-86.

33. Шерматов Ж.З., Исматов А.А., Шарипов Д.Ш., Файзиев Ш.А. Окрашивание керамических плит из керамогранита. //Актуальные вопросы в области технических и социально-экономических наук: Республиканский межвузовский сборник. –Ташкент, ТашХТИ, 2010, ОАО "Spectrum Score" г.Ташкент, ул. Навоий, 25 (Хадра), -С.86-88.

34. Шерматов Ж.З., Арипова М.Х., Пайзуллаханов М.С. Синтез высокопрочной керамики на основе техногенного отхода, содержащего оксид алюминия. //Журнал «Химия и химическая технология», Ташкент-2020, №3/2020, -С. 8-11.

35. Шерматов Ж.З. Термо- и износостойкие керамические втулки, из сырья Узбекистана, плавленного на Солнечной Печи. // “XXI- аср интеллектуал ёшлар асри” Республика илмий илмий-амалий анжумани, Тошкент-2021, 24 апрель, -С. 132-134.

36. Ж.З. Шерматов. Строительные плитки на керамической и стеклокерамической основе. //Журнал «Огнеупоры и техническая керамика», Москва 2015-№4-5 -С.52-53.

37. Атабаев И.Г., Файзиёв Ш.А., Пайзуллаханов М., Шерматов Ж.З., Ражаматов О.Т. Стеклокерамические материалы высокой прочности, синтезированные на большой солнечной печи. //Журнал: Гелиотехника, ФАН, Ташкент- 2015, №3.-С. 56-59.

38. Витязь П.А., Федосюк В.М., Янушкевич К.И. Редкоземельные элементы в производстве и материаловедении. Журнал НАУКА и ИННОВАЦИИ, 2023, №5 (243), С.38-43.

Глава 22 ПРОПИТКА ГРАФИТА ЖИДКИМИ МЕТАЛЛАМИ ПОД ВЫСОКИМ ДАВЛЕНИЕМ

Антанович А.А.

ФГБУН институт физики высоких давлений РАН,
Москва, г. Троицк, Россия, antanov@hppi.troitsk.ru

Введение.

Искусственный графит, благодаря целой совокупности уникальных физических и химических свойств, находит широкое применение практически во всех отраслях промышленности и сферах человеческой деятельности: от производства и использования карандашей до ядерной энергетики и космической техники.

В частности, являясь полуметаллом, графит имеет хорошую электропроводность и используется в качестве материала для контактных токосъемников на электротранспорте и электротехнических щеток для многих бытовых и производственных приборов и устройств. Такие свойства, как низкие значения коэффициентов трения и линейного термического расширения, стойкость к термическим ударам, химическая стойкость в агрессивных средах и способность к самосмазыванию, позволяют успешно использовать графит в качестве материала для антифрикционных устройств различного назначения. Вместе с тем, графит имеет и недостатки, которые снижают эффективность его применения в электротехнических и антифрикционных устройствах. Прежде всего это хрупкость графита и довольно низкие показатели прочностных свойств. Например, предел прочности на сжатие графита марки ГМЗ составляет 35 МПа, а на растяжение (натяжение) – всего 5.5 МПа. Эти недостатки графита можно исключить или существенно снизить, если пропитать его жидкими металлами. Пористость конструкционных графитов составляет 10-30%, поэтому полученный после пропитки композит унаследует выбранные для конкретного практического применения свойства графита, а в некоторых случаях и улучшит эти свойства. Например, пропитка графита медью, наряду с улучшением механических свойств при использовании композита в качестве материала для токосъемников, улучшает также электротехнические показатели этих устройств.

Графит практически не смачивается расплавленными металлами. Краевые углы смачивания графита расплавами свинца, индия, алюминия, меди лежат в районе 140° . Поэтому жидкофазную пропитку графита металлами нужно проводить под высоким давлением. Для этой цели разработаны ряд способов и устройств, которые можно разделить на два класса: газостатные, когда давление пропитки создается в автоклаве инертным или нейтральным газом, и безгазостатные, использующие другие физические и технические принципы.

Несколько разработок в областях как газостатной, так и безгазостатной пропитки углеграфитовых материалов расплавленными металлами предложили специалисты Волгоградского государственного технического университета [1-4]. Одним из таких технических решений является способ пропитки [3], схема устройства для реализации которого представлена на Рисунке 1.

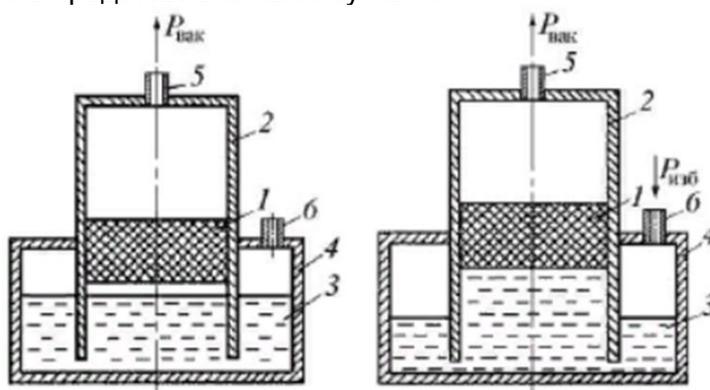


Рисунок 1 – Устройство для пропитки графитового каркаса
1 – графитовый каркас, 2- стальной стакан, 3 – расплавленный металл,
4 – герметичная ванна, 5 – штуцер для вакуумирования, 6 – штуцер подачи газа

Устройство состоит из стальной герметичной ванны 4 с пропитывающим металлом 3 и впускным газовым штуцером 6 для создания избыточного газового давления, стального стакана 2, в котором закреплен графитовый каркас 1. Стакан имеет выпускной газовый штуцер 5 для вакуумирования. Первоначально графитовый каркас размещают с зазором по отношению к поверхности металла. Затем ванну и каркас вакуумируют и нагревают до температуры пропитки, не прекращая вакуумирование. После появления паров металла в стакане 2 обеспечивают контакт между каркасом и зеркалом металла, создавая избыточное давление газа в ванне 4 через штуцер 6 и осуществляют пропитку. Использование этого способа для пропитки графита с пористостью 24 % сурьмой, позволило, например, получить композиционный материал с пористостью 9 %.

К недостаткам этого способа пропитки можно отнести относительно низкое избыточное давление газа на расплавленный металл (~ 15 МПа), что не позволяет заполнить мелкие поры графитового каркаса. Применение более высоких давлений нежелательно в связи с взрывоопасностью устройства. Кроме того, здесь необходимо применять избыточное количество металла по сравнению с необходимым для пропитки, а также использовать только один типоразмер (по диаметру) графитового каркаса.

Аналогичный способ для пропитки биоморфного углеродного каркаса алюминиевым сплавом, предложенный китайскими исследователями [5], показан на Рисунке 2.

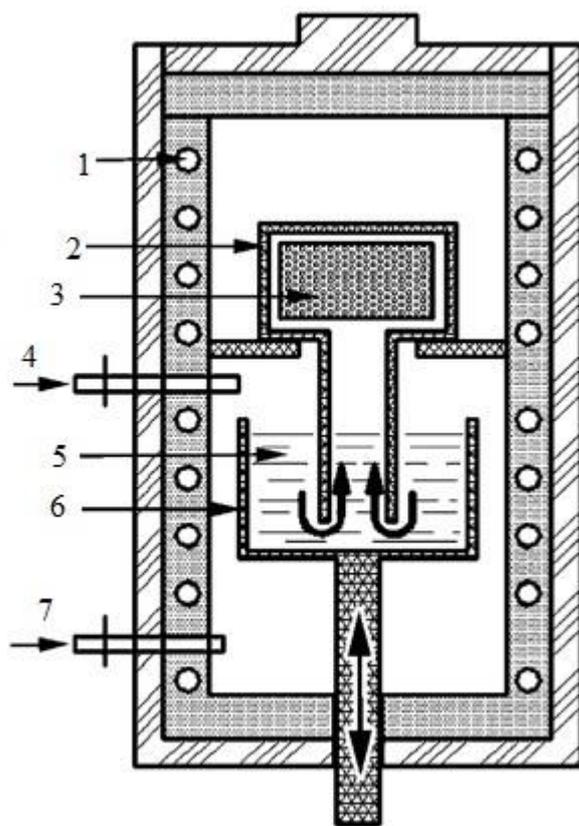


Рисунок 2 – Схема установки для газостатической пропитки графита алюминием
1 – нагреватель, 2 – контейнер, 3 – графит, 4 – штуцер к вакуумному насосу, 5 – жидкий алюминий, 6 – тигель, 7 – штуцер к газовому компрессору

Заготовку графита 3 помещали в стальной контейнер 2, жестко закрепленный внутри сосуда высокого давления и снабженный вертикальным патрубком для нагнетания расплавленного металла 5 в контейнер. Алюминий нагревали с помощью резистивного нагревателя 1 до температуры 720°C в тигле 6 на дне сосуда высокого давления, объем которого предварительно вакуумировали через штуцер 4. Затем вакуумный насос отключали, тигель с расплавленным металлом поднимали в

положение, указанное на рисунке, через штуцер 7 от газового компрессора создавали высокое давление газообразного азота на зеркало расплавленного алюминия, обеспечивая пропитку открытых пор графита. Давление пропитки составляло 8.5 МПа. Помимо взрывоопасности, к недостаткам приведенного устройства можно отнести сложности в обеспечении теплозащиты стенок сосуда высокого давления, а также в решении задач теплообмена.

Волгоградскими специалистами был также разработан безгазостатный метод пропитки [4], в котором давление пропитки создается самим расплавленным матричным металлом за счет перегрева этого металла на 150° и разницы коэффициентов линейного термического расширения матричного металла и металла, из которого сделан сосуд высокого давления. Если для стали этот коэффициент $\sim 11 \cdot 10^{-6} \text{ 1/K}$, то, например, для свинца он составляет $\sim 29 \cdot 10^{-6} \text{ 1/K}$. Схема устройства, реализующего этот способ показана на Рисунке 3.

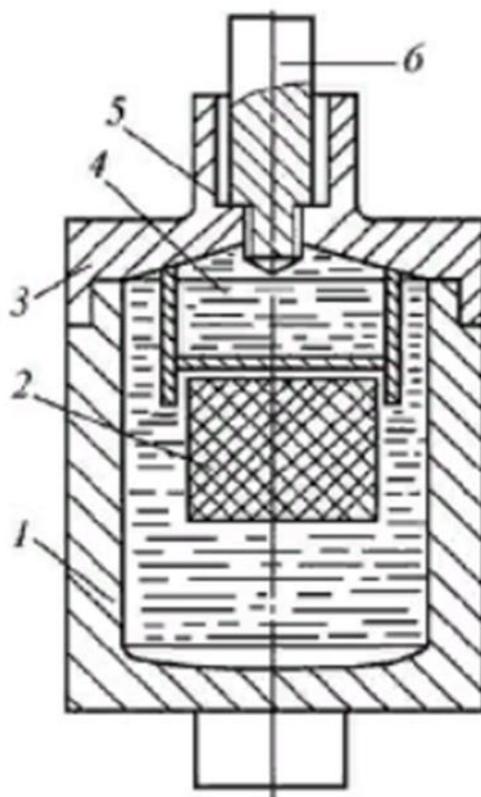


Рисунок 3 – Безгазостатное устройство для пропитки графитового каркаса
 1 – стальной стакан, 2 – графитовый каркас, 3 – крышка,
 4 – расплав металла, 5 – медная прокладка, 6 – заглушка

Устройство состоит из толстостенного стального стакана 1, в котором размещается графитовый каркас 2 и расплав матричного металла 4. Стакан запирается крышкой 3 с заглушкой 6, которая может быть заменена газоотводной трубкой (на рисунке не показана) для дегазации каркаса перед пропиткой. Весь цикл пропитки графита металлом с использованием такого устройства состоит из нескольких операций и занимает достаточно много времени. Рассмотрим работу этого устройства на примере пропитки графита свинцом. Сначала устройство с находящимся в нем графитовым каркасом помещают в печь, нагревают его и выдерживают при температуре 400°C . Параллельно в другой печи расплавляют свинец в тигле до температуры 580°C , после чего заливают расплавленный свинец во внутренний объем устройства, предварительно извлеченного из печи, до уровня, превышающего верхнюю поверхность графита. Затем снова помещают устройство с газоотводной трубкой в печь и проводят вакуумную дегазацию графитового каркаса при температуре 400°C через слой расплавленного свинца. После этого удаляют

газоотводную трубку, доливают расплавленный свинец с температурой 580°C в устройство, герметизируют его и вновь помещают в печь для достижения необходимого расчетного перегрева, обеспечивающего давление пропитки.

Реализация этого способа получения металлографитного материала, как и в первом случае, не позволяет обеспечить давление пропитки графита свинцом выше 15 МПа. Кроме того, в этом случае необходимо использовать неоправданно большое количество свинца. Например, легко вычислить, что для пропитки графитового каркаса объемом 100 см³ с открытой пористостью 18% необходим ~ 200 г свинца. На практике для пропитки углеродного каркаса того же объема по описанному выше способу потребовался стакан объемом 3000 см³ и, соответственно, ~33 кг свинца. Кроме того, этот способ не подходит для матричных металлов, у которых коэффициент линейного термического расширения незначительно превышает этот коэффициент для стали, что не позволит достичь приемлемого уровня давления пропитки. Например, если этот способ еще подойдет для пропитки графита алюминием с коэффициентом линейного термического расширения ~ $24 \cdot 10^{-6}$ 1/К, то не подойдет для пропитки графита медью, имеющей коэффициент линейного термического расширения ~ $16 \cdot 10^{-6}$ 1/К. И наконец этот способ неприменим для пропитки графита более тугоплавкими матричными металлами из-за того, что прочностные свойства металлического стакана при температурах пропитки не позволят обеспечить требуемые давления пропитки.

Альтернативный способ безгазостатной пропитки.

В качестве альтернативного способа безгазостатной пропитки мы применили способ и аппарат высокого давления типа «цилиндр-поршень» двустороннего сжатия, разработанные для проведения операций пропитки под высоким давлением углеродного каркаса каменноугольным пеком с последующей карбонизацией полученной заготовки в технологии производства углерод-углеродных композиционных материалов УУКМ [6, 7]. Схема аппарата высокого давления, использованного для пропитки графита расплавленными металлами, показана на Рисунке 4.

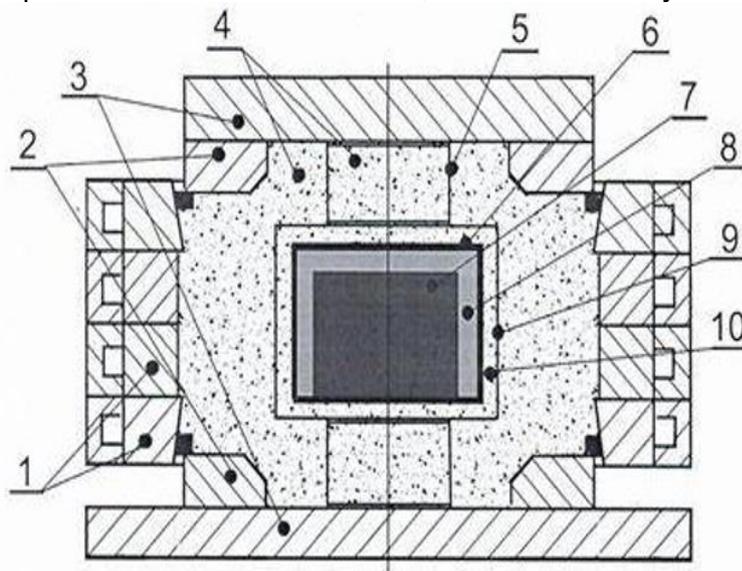


Рисунок 4 – Альтернативный аппарат высокого давления

1 – силовые кольца цилиндра, 2 – поршни, 3 – опорные плиты, 4 – песок,
5 – токоподвод, 6 – контейнер, 7 – углеродный каркас (графит), 8 – каменноугольный пек
(расплавленный металл), 9 – нагреватель, 10 – электроизоляция

В скобках позиции подписи к этому рисунку указаны замены материалов, участвующих в пропитке. Отличительной особенностью аппарата являются применение в качестве среды, передающей давление, сухого кварцевого песка 4. Применение сыпучего вещества в качестве среды, передающей давление, снимает вопрос об уплотнениях в аппарате высокого давления и позволяет набирать цилиндр из отдельных силовых колец 1 и проводить сборку и разборку аппарата последовательно кольцо за кольцом снизу вверх или сверху вниз, соответственно. В силовых кольцах аппарата

предусмотрены каналы водяного охлаждения для улучшения теплозащиты. Усилие на поршни 2 оказывают с помощью гидравлического пресса через опорные плиты 3. Аппарат снабжен ленточным резистивным нагревателем 9 из нержавеющей стали толщиной 0,1 мм. Электрическое напряжение на нагреватель подают через токоподводы 5. Между кольцами аппарата помещают электроизоляционные прокладки, например, из паронита. Нагреватель отделен от контейнера 6 слоем электроизоляции 10, в качестве которой можно использовать тот же песок. Если выполнить контейнер из тонкостенной нержавеющей стали или другого высокотемпературного металла, то качестве нагревателя можно использовать сам контейнер, пропуская ток через него [7].

Технология пропитки графита расплавленным металлом в описанном аппарате высокого давления практически ничем не отличается от пропитки каркаса из углеродных волокон каменноугольным пеком в технологии производства УУКМ. Заготовка графита 7 и рассчитанное по пористости графита количество пропитывающего металла 8 размещают в тонкостенном металлическом контейнере с открытой верхней крышкой и нагревают в вакуумной печи до температуры, превышающей температуру плавления металла на 70-100°C, с последующей выдержкой 5-10 минут при максимальной температуре. Эта операция обеспечивает дегазацию графитового каркаса, расплавление всего количества металла и пропитку металлом поверхностного слоя графитового каркаса под атмосферным давлением после окончания вакуумирования печи при сохранении в ней максимальной температуры. После остывания контейнер герметично закрывают крышкой и помещают в аппарат высокого давления. В аппарате высокого давления контейнер с заготовкой композита вновь нагревают до температуры, превышающей температуру плавления металла при атмосферном давлении. После нагрева контейнера до заданной температуры заготовка графита находится в гидростатической среде жидкого металла, а сам контейнер может выполнять роль «резинового мешка». При увеличении усилия пресса на поршни аппарата до заданного значения это усилие передается через сыпучую среду на поверхность тонкостенного контейнера, в котором создается гидростатическое давление жидкого металла, необходимое для пропитки. Достигнутые термобарические параметры выдерживают в течение 5-10 минут, после чего нагрев контейнера прекращают, а давление снижают до атмосферного. Полученную заготовку композиционного материала извлекают из контейнера и обрабатывают на токарном станке для снятия с ее поверхности металла, не вошедшего в поры графита.

Некоторые результаты.

Предложенный альтернативный способ был апробирован при пропитке графита некоторыми легкоплавкими металлами. При этом использовали устройство высокого давления с внутренним диаметром 150 мм.

Свинец. Температура плавления 327°C.

Цилиндрическую заготовку графита, используемого для силицирования, с пористостью ~ 50% диаметром 40 мм и высотой 30 мм вместе с навеской свинца массой ~ 400 г в открытом тонкостенном стальном контейнере с толщиной стенки 0,5 мм помещали в вакуумную печь и нагревали в ней до 400°C с выдержкой при этой температуре 10 минут. Затем после остывания контейнер с графитом и свинцом герметизировали и помещали в аппарат высокого давления. После повторного нагрева контейнера в аппарате до температуры 500°C на контейнер с расплавленным свинцом через песок передавали усилие пресса, соответствующие давлению пропитки 50 и 100 МПа. После выдержки при указанных давлении и температуре в течение 5 минут нагрев контейнера прекращали, а усилие пресса постепенно уменьшали до полного охлаждения аппарата. Полученную заготовку композиционного материала извлекали из контейнера и обрабатывали на токарном станке «как чисто» для проведения исследований свойств материала.

На Рисунке 5 приведены фотографии внешнего вида использованного графита и двух заготовок композиционного материала различной плотности, полученных

пропиткой каркаса свинцом по предложенному способу, а также текстуры боковых поверхностей этих материалов.

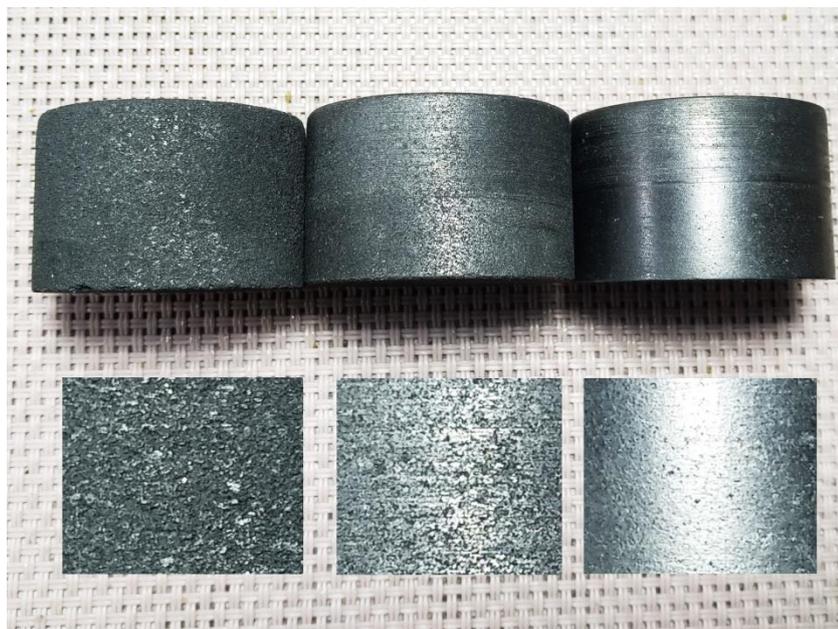


Рисунок 5 – Фотографии заготовок композитов и текстуры их поверхностей
Слева направо: графит с пористостью 50%, композит с пористостью 38%
композит с пористостью 16%

Из рисунка видно, как с увеличением плотности композита и, соответственно, уменьшением его пористости появляется металлический блеск обработанных поверхностей.

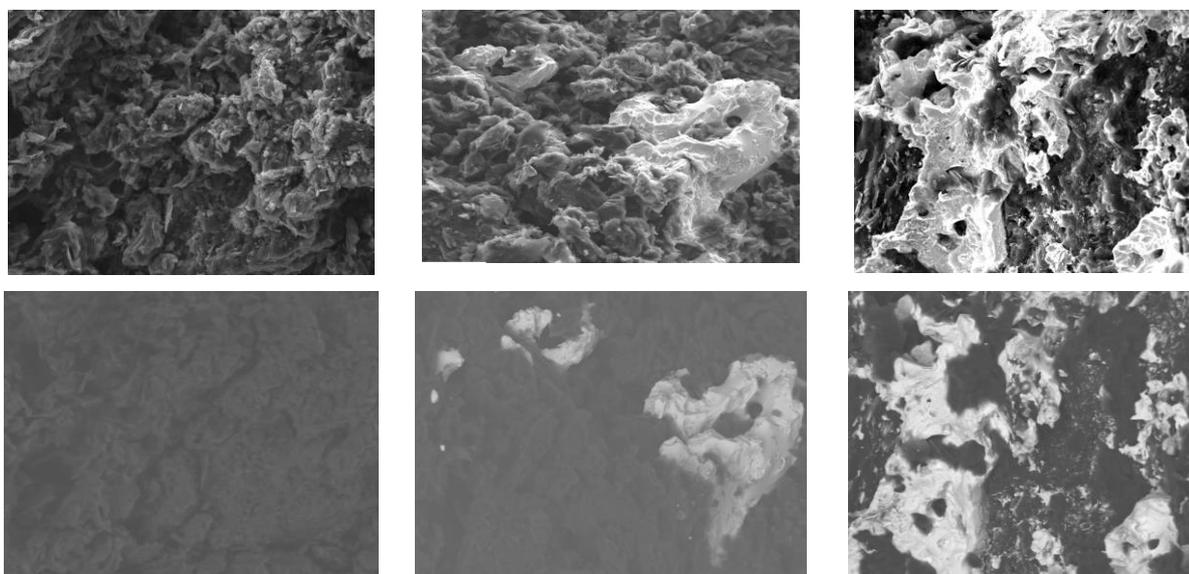


Рисунок 6 – Изображение сколов образцов композитов

На Рисунке 6 приведены изображения сколов тех же образцов графита и композитов, выполненные с помощью сканирующего электронного микроскопа. Верхний ряд это имидж сколов, а нижний ряд фазовый контраст сколов. Как можно увидеть из этого рисунка в композите пористостью 38% заполняются свинцом только крупные поры графита, тогда как в композите с пористостью 16% происходит заполнение свинцом и мелких пор.

Алюминий. Для пропитки использовали алюминиевый сплав Д16 (95% алюминия) и графит марки ГМЗ. Температура плавления сплава Д16 650°C. Контейнер с заготовкой графита диаметром 38 мм и высотой 20 мм и навеской алюминиевого сплава массой 6 г, рассчитанной, исходя из пористости выбранной марки графита 26% подвергали тем же операциям, описанным для свинца. Температура дегазации в вакуумной печи и температура нагрева в аппарате высокого давления составляли 750°C. Пропитку проводили при двух давлениях 100 и 200 МПа. На Рисунке 7 приведены фотографии торцевых поверхностей цилиндрических образцов исходного графита и композита, полученного при давлении пропитки 200 МПа.

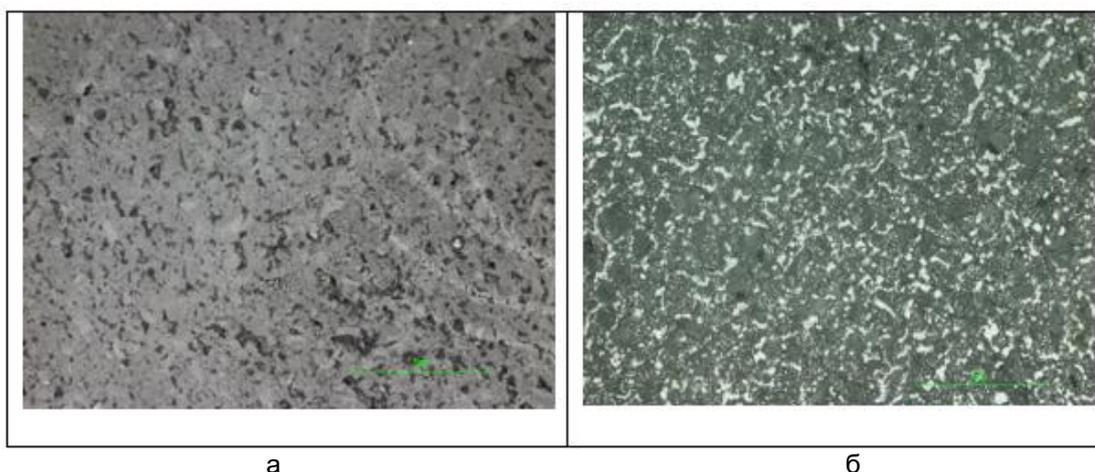


Рисунок 7 – Фотографии торцевых поверхностей цилиндрических образцов
а – графит ГМЗ, б – композит

Фотографии получены с помощью оптического микроскопа «Nicon SMZ 1270» после механической обработки материалов. На фотографии композита видны вкрапления металла в поверхностные поры графита. Были определены также плотность, пористость и прочность на сжатие графита и композита, значения которых приведены в Таблице 1.

Таблица 1 – Некоторые свойства графита и полученных композитов

Свойства/Материал	Графит	Композит (100 МПа)	Композит (200 МПа)
Плотность, г/см ³	1.65	2.14	2.28
Пористость, %	26	8	3
Прочность на сжатие, МПа	36	118	207

Прочность на сжатие композита, полученного пропиткой при давлении 200 МПа, почти в шесть раз превышает прочность исходного графита, а значение пористости такого композита 3% по всей видимости является величиной закрытой пористости графита ГМЗ.

Индий. Графит широко используется в ядерной энергетике в качестве замедлителя скорости быстрых нейтронов в атомных реакторах и быстрых нейтронах, а индий (или сплавы на его основе), имеющий большое значение захвата тепловых нейтронов (≈ 200 барн), в атомных реакторах на тепловых нейтронах для захвата этих нейтронов. В качестве поглотителя тепловых нейтронов индий также может быть использован в нейтрон-захватной лучевой терапии как экранирующий материал при коллимации пучка тепловых нейтронов, направляемых на пациента. Поэтому представляет интерес пропитать пористый графит расплавленным индием, чтобы

получить композит, обладающий способностью как замедлять быстрые нейтроны, так и захватывать тепловые нейтроны.

Контейнер с заготовкой графита марки ГМЗ диаметром 38 мм и высотой 20 мм подвергали тем же термобарическим операциям, как и в случаях для свинца и алюминия. Максимальная температура разогрева контейнера при этом составляла 230°C, давление 50 МПа. Применяли тот же аппарат высокого давления с внутренним диаметром 150 мм. Единственным отличием являлось отсутствие ленточного резисторного нагревателя, в качестве которого здесь использовали сам тонкостенный контейнер, изготовленный из нержавеющей стали. Относительно невысокая температура плавления индия позволяет использовать более простую систему нагрева.

На Рисунке 8 приведены фотографии торцевых поверхностей цилиндрических образцов исходного графита и композита.

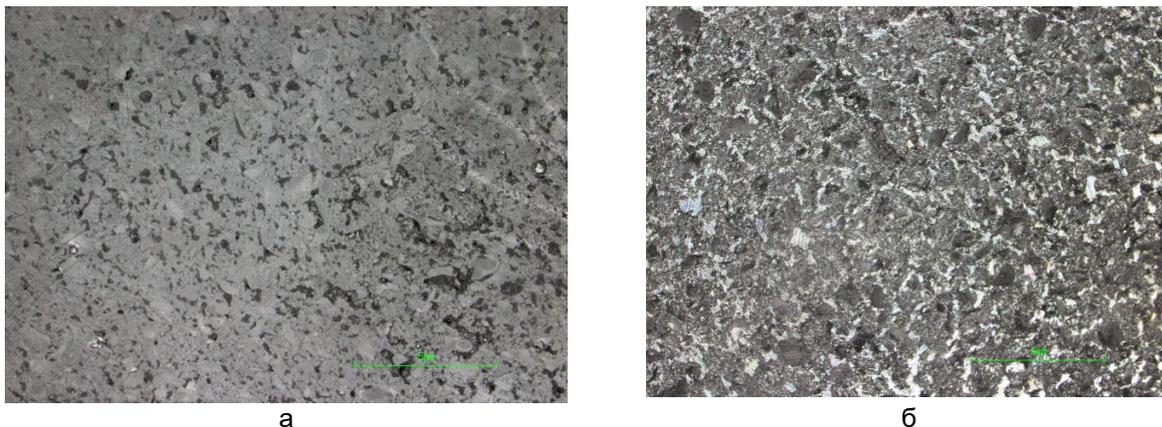


Рисунок 8 – Фотографии торцевых поверхностей цилиндрических образцов
а – графит ГМЗ, б – композит

Обмерную плотность полученного композита определяли после механической обработки заготовки на образце диаметром 33.4 мм и высотой 19.2 мм. Масса образца составила 50.76 г, что соответствует обмерной плотности композита 3.02 г/см^3 и остаточной пористости $\sim 7\%$. Затем этот образец композита был проточен по диаметру до 23.2 мм и по высоте равномерно с двух торцевых поверхностей до 11.3 мм. Масса уменьшенного образца составила 14.40 г, что соответствует той же плотности композита 3.02 г/см^3 . Одинаковые значения плотности образцов из разных частей заготовки композита свидетельствуют о равномерной пропитке индием по всему объему графита.

Заключение. Результаты проведенной работы свидетельствуют о том, что способ и аппарат высокого давления, разработанные для пропитки и карбонизации в технологии производства углерод-углеродных композитов, могут быть успешно применены для пропитки углеграфитовых материалов жидкими расплавленными металлами.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. В.А. Гулевский, А.Н. Загребин, Ю.А. Мухин, А.В. Пожарский. Применение давления для получения литых композиционных материалов методом пропитки // Заготовительные производства в машиностроении // 2010. - № 6. – С. 3-8.
2. В.А. Гулевский, В.И. Антипов, Л.В. Виноградов, Н.А. Кидалов, А.Г. Колмаков. Пропитка углеграфита металлическими сплавами. Волгоград: ВолгГТУ. – 2017. – 271 с.
3. Пат. 1668026 Российская Федерация, МПК В 22 Д 19/02. Способ получения композиционных отливок / Ю.И. Рубенчик, И.Д. Бусалаев, И.А. Соловьев, В.А. Гулевский, А. Швайерхофер; ВолгГТУ; опубл. 07.08.91, Бюл. № 29.

4. Пат. 1759932 Российская Федерация, МПК С 22 С 1/09 В22 F 3/26. Способ изготовления композиционных материалов / И.Д. Бусалаев, И.А. Соловьев, Ю.И. Рубенчик и др.; ВолгГТУ; опубл. 07.09.92, Бюл. № 33.

5. Tian-Chi Wang, Tong-Xiang Fan, Di Zhang, Guo-Ding Zhang // Carbon. 2006. V. 44. P. 900. DOI:10.1016/j.carbon.2005.10.022

6. А.А. Антанович. Способ и аппаратура для пропитки и карбонизации под высоким давлением в технологии производства углерод-углеродных композиционных материалов // Материалы. Технологии. Инструменты // 2009. - т. 14. - № 4. – С. 78-81.

7. Пат. № 185022 Российская Федерация, СПК С04В 35/83. Устройство для создания высокого давления и температуры в большом объеме для производства углерод-углеродного композиционного материала / А.А. Антанович; ИФВД РАН. опубл. 19.11.18, Бюл. № 32.

Глава 23 ОСОБЕННОСТИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПАРАМЕТРОВ НАНО-РАЗМЕРНЫХ УГЛЕРОДНЫХ СТРУКТУР ПО ДИФРАКЦИОННЫМ СПЕКТРАМ ПОТЕРЬ ЭНЕРГИИ ОЖЕ-ЭЛЕКТРОНОВ

Филиппова В.П., Блинова Е.Н., Шурыгина Н.А.

ГНЦ РФ «Центральный научно-исследовательский институт черной металлургии им.И.П. Бардина», Москва, Россия, *varia.filippova@yandex.ru*

Введение

В дифракционных структурных методах исследования анализируемое вещество играет роль дифракционной решетки, на которой происходит интерференция первичного и непрерывно рассеянного электромагнитного излучения. Дифракционные методы различаются по виду первичного излучения: рентгеновские лучи, поток электронов или нейтронов [1–5]. Природа рассеяния рентгеновских квантов, нейтронов и электронов не одинакова: рентгеновское излучение рассеивается электронами атомов, входящими в состав вещества; нейтроны рассеиваются атомными ядрами; а электроны — электрическим полем ядер и электронных оболочек атомов. Поэтому выбор дифракционного метода зависит от исследуемого объекта. В частности, преимущество нейтронографии по сравнению с другими дифракционными методами исследования заключается в возможности установить пространственное положение атомов водорода [4].

При выборе дифракционного метода исследования важна такая характеристика, как глубина выхода анализируемого сигнала, которая определяет толщину анализируемого слоя. Это связано с тем, что при прохождении электромагнитного излучения через материал происходят характеристические и непрерывные потери энергии, доля каждой из них зависит от природы излучения. В рентгеноструктурном анализе минимальная толщина анализируемого слоя, в зависимости от материала образца и характеристик первичного излучения, составляет порядка $0,1 \div 1$ мкм; в электроннографии эта величина колеблется в пределах от $0,001$ мкм до $0,01$ мкм (при ускоряющем напряжении $U=100$ кВ) [3]; в нейтронографии - от 100 мкм до 1000 мкм. В целом, в зависимости от глубины выхода сигнала и точности измерений, количественные методы классических структурных исследований, таких как электронная микроскопия, рентгеновский структурный анализ и нейтронография, позволяют исследовать объекты крупнее $10-100$ нм, с толщиной анализируемого слоя не меньше $1 \div 2$ нм, с точностью не лучше $0,5 \div 1$ нм [3].

В отличие от рассмотренных выше классических дифракционных методов, в спектроскопии потери энергии фото- или Оже-электронов, источником анализируемого сигнала являются сами атомы исследуемого материала. Это связано с физикой возникновения фото- и Оже-электронов, которые формируются при бомбардировке твердого тела ускоренными электронами или рентгеновским излучением. При облучении исследуемой поверхности потоком первичных электронов с энергиями в несколько кэВ наблюдается эмиссия фото- и Оже-электронов, которая фиксируется на электронном спектре наряду с потоком упруго рассеянных первичных электронов. Вторичные электроны сталкиваются с атомами, окружающими центр их эмиссии, и рассеиваются. Наложение процессов, происходящих в различной последовательности: потери энергии электронов и их упругого рассеяния на ближайшем атомном окружении, — приводит к интерференции, что отражается на электронном спектре в виде протяженной тонкой структуры вблизи линий фото-, Оже- и упруго рассеянных первичных электронов (со стороны низких энергий). Точное обобщенное название методов: исследование протяженной тонкой структуры спектров потери энергии электронов (EELFS, для Оже-электронов — AEELFS). Суть методов EELFS и основные детали эксперимента, изложены в [6, 7].

Особенностью метода AEELFS, по сравнению с другими дифракционными методами является небольшая глубина выхода анализируемого сигнала (электронов), сравнимая с размером в несколько атомов. Это связано с тем, что Оже-электроны имеют очень малую длину свободного пробега. Обычно исследуются Оже-электроны с

энергиями от нескольких десятков эВ до нескольких кэВ. Во всех материалах длина свободного пробега (а следовательно, и глубина анализа) таких электронов не превышает $2\div 3$ нм, то есть величины, сопоставимой с периодом кристаллической решетки твердого тела. Следует отметить, что в настоящее время глубина выхода, наименее изученный параметр, используемый в количественном Оже-анализе. Известно только, что основная доля информации поступает с глубины $0,5\div 1,0$ нм. Минимальная глубина анализа и достаточно высокая точность определения межатомных расстояний (ошибка составляет около $0,02$ нм [6, 7]) дает методу AEELFS преимущество при изучении поверхности, по сравнению с большинством дифракционных методов, и делает его уникальным для изучения тонких эпитаксиальных пленок и наноразмерных образований.

В настоящей работе исследовали структурные особенности различных модификаций углерода, используя возможности метода AEELFS, с применением теоретического моделирования функций радиального распределения атомов (ФРР) объемных, двухмерных и одномерных структур.

1. Выбор исследуемого объекта

Теоретическое моделирование и экспериментальные исследования, проводимые в настоящей работе, основаны на изучении структурных модификаций аллотропного (чистого) углерода, что, в первую очередь, обусловлено их многообразием. Благодаря особенностям электронного строения атома углерода ($1s^2 2s^2 2p^2$), имеющего на внешней оболочке четыре электрона, межатомные ковалентные связи в аллотропных фазах могут образовываться только в определенном сочетании одинарной, двойной или тройной кратности, как показано на рис.1.

Комбинации из одинарных, двойных и тройных связей открывают потенциальную возможность построить практически бесконечное множество различных геометрических структур (некоторые из них показаны на рис.2 а, б, в, г).

При этом, в линейных структурах, к которым относится карбин, возможны только два набора ковалентных связей (α и β), что иллюстрирует рис.3.

Атомные размеры являются условным понятием, т.к. атомы не имеют строго определенных границ, что обусловлено волновой природой электронов. В структурных исследованиях и моделировании атомно-кристаллической структуры пользуются так называемыми эффективными диаметрами атомов как шарообразных частиц, за которые принимают минимальное расстояние между их центрами [8–10]. Диаметр атома зависит от типа межатомной связи (ионной, ковалентной, металлической) [9–11]. В частности, согласно справочным данным [11], длина ковалентной связи r в кристаллических структурах аллотропного (чистого) углерода зависит от ее кратности: $r = 0,154$ нм при одинарной связи ($C-C$); $r = 0,134$ нм при двойной связи ($C=C$); $r = 0,120$ нм при тройной связи ($C\equiv C$). Самая «короткая» - тройная связь, а самая «длинная» - одинарная.

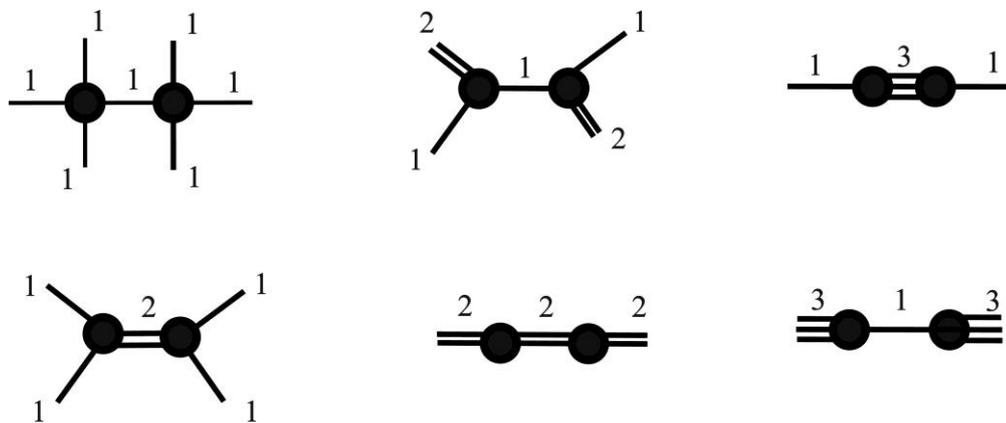


Рисунок 1 – Возможные комбинации ковалентных связей различной кратности для соединений атомов углерода между собой: 1 – одинарные связи; 2 – двойные связи; 3 – тройные связи.

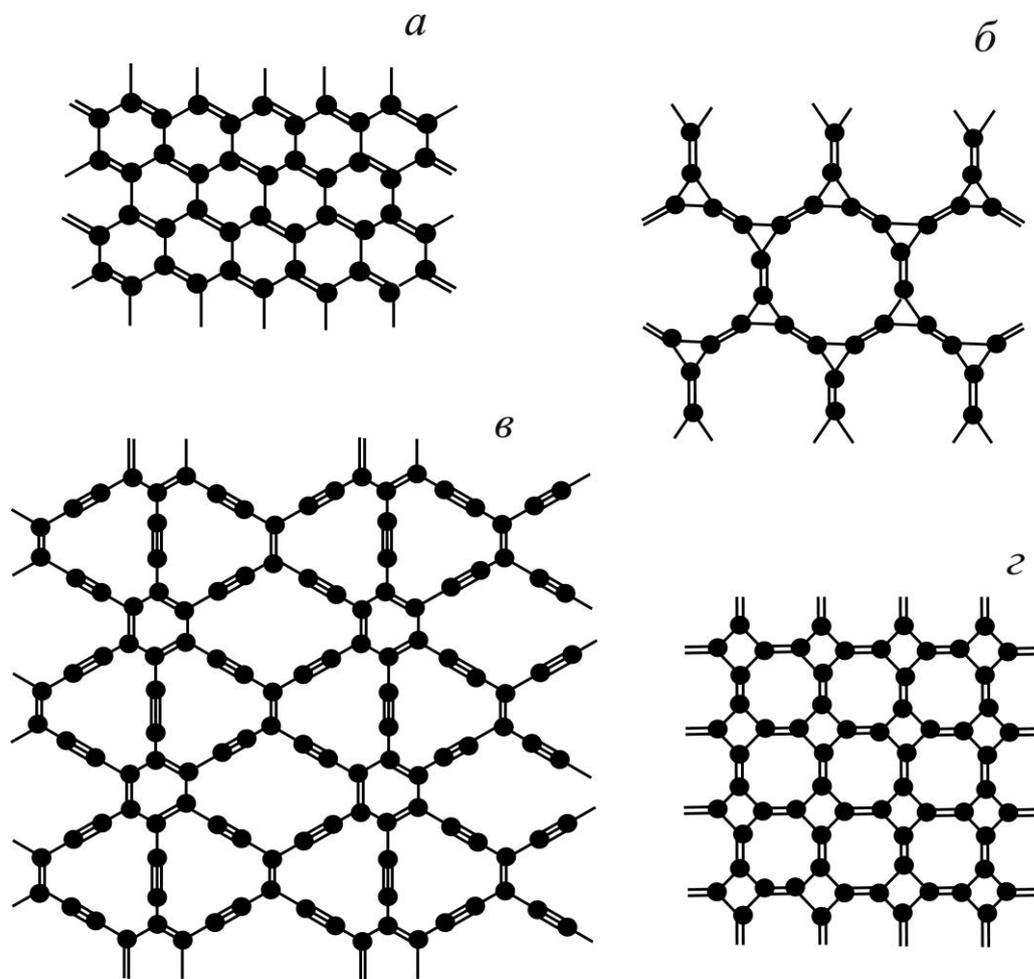


Рисунок 2 – Атомная структура графена как пример комбинации одинарных и двойных ковалентных связей атомов углерода (а);
– Некоторые структурные варианты графана (б, в, г).

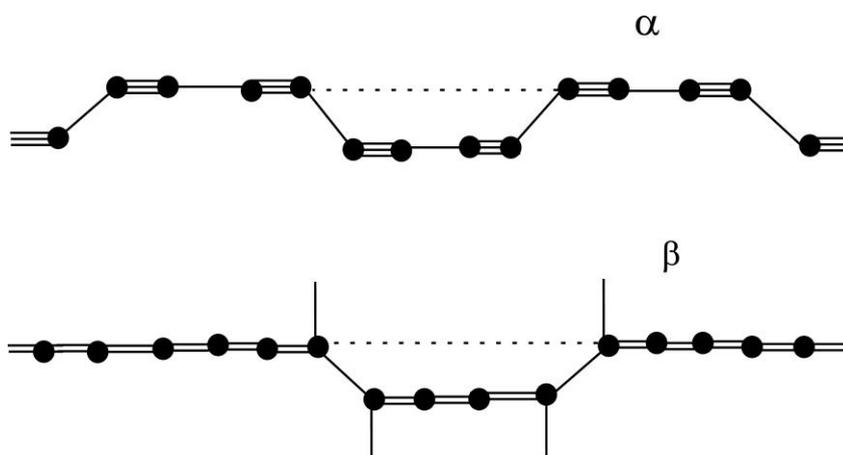


Рисунок 3 – Структура карбина, составленная параллельными зигзагообразными цепочками двух типов из атомов углерода, соединенными различными типами ковалентных связей:
 α – одинарными и тройными связями; β – только двойными связями (с возможностью образования некомпенсированных одинарных связей).

Коллективное взаимодействие атомов может вносить коррективы в соотношения между длинами ковалентных связей при образовании сложных структур. Например, расстояние между ближайшими атомами углерода в графене, связанными одинарными и двойными связями, одинаково во всех направлениях, и согласно различным справочникам [9–11] равно 0,144 нм, что является средним значением между 0,154 нм (одинарная связь) и 0,134 нм (двойная связь). Однако, для

интерпретации атомной структуры простых углеродных соединений, как отмечается в [11], соотношение между кратностью ковалентной связи и межатомным расстоянием можно успешно использовать. Данное допущение использовано в предлагаемом далее подходе к расшифровке структур аллотропного углерода по дифракционным спектрам потерь энергии Оже-электронов.

Следующей отправной точкой, на которой основан предлагаемый подход, является то, что атомно-кристаллические структуры аллотропного углерода можно условно разделить на три типа: объемные (алмаз, графит, фуллерены, углеродные нанотрубки и некоторые другие), двумерные (графен, графан) и одномерные (карбин).

Алмаз — природный материал с самой высокой твердостью, имеет структуру, относящуюся к объемным модификациям аллотропного углерода. Сложная кубическая решетка алмаза (с периодом $a = 0,356703$ нм, [11]) основана на двух решетках ГЦК, смещенных друг относительно друга в направлении центральной диагонали на расстояние $a\sqrt{3}/4$, как показано на рис.4а, [9, 10]. Известна также гексагональная модификация алмаза, имеющего такую же простую гексагональную решетку ($a = 0,252$ нм, $c = 0,412$ нм, [11]), как другая углеродная модификация: карбайн, или технический уголь ($a = 0,8948$ нм, $c = 1,408$ нм, [11]), рис.4б.

Графен, который представляет собой листы одноатомной толщины с гексагональной кристаллической структурой, образованной правильными шестиугольниками (как и в одноатомном слое графита), рис.2а, можно отнести к двумерным модификациям аллотропного углерода [12, 13]. Графаном называют структуры, получаемые из графена при взаимодействии последнего с водородом в процессе адсорбции и десорбции [14]. Графаны также как графен являются двумерными, но имеют множество разновидностей и отличаются от графена, тем, что в них может отсутствовать гексагональный порядок (рис.2 б, в, г), и помимо двойных и одинарных углеродных связей возможно присутствие тройных ковалентных связей [12, 13].

Карбин можно назвать «одномерной» кристаллической структурой, поскольку он состоит из цепочек атомов углерода. Модель элементарной ячейки карбина, составленной параллельными зигзагообразными цепочками двух типов (α и β) из атомов углерода, рассматривается в работах [12, 13, 15]. Согласно этой модели, каждое звено цепочки α состоит из атомов углерода, попеременно соединенных тройными и одинарными связями; цепочки типа β образованы двойными связями (рис.3). Благодаря освобождению одинарных ковалентных связей в цепочке типа β , может осуществляться «сшивка» между цепочками, в результате которой β -карбин обладает очень высокой прочностью [15]. Суммарная толщина «сшитых» цепочек по представлению [13] составляет около 6 атомных размеров.

2. Функции радиального распределения атомов (ФРР)

В целом, EELFS и AEELFS схожи с методами мало углового рассеяния (МУР) в теоретическом обосновании и способе обработки экспериментальных данных, который основан на гармоническом анализе с использованием Фурье-преобразования. В общем, математически обработанные экспериментальные результаты в конечном виде сопоставляются с функциями радиального распределения (ФРР) элементов структуры материала (атомов, дефектов или частиц исследуемых фаз). В настоящей работе рассматривается теоретическое построение ФРР атомов в аллотропных углеродных фазах, применительно к расшифровке дифракционных спектров потерь энергии Оже-электронов (AEELFS).

В общем случае, ФРР атомов рассматривается как величина $N(r)$ пропорциональная количеству атомов N_r , располагающихся на расстоянии r от центрального атома, в расчете на единицу площади сферы радиусом r : $N(r) = N_r/4\pi r^2$. Атомы, расположенные на одинаковом расстоянии r от центра, лежат на поверхности так называемой «координационной сферы». Минимальный радиус имеет первая координационная сфера, затем идет вторая и т.д. Радиус координационной сферы r и количество атомов N_r , расположенных на расстоянии r от атома, выбранного в

качестве центрального, рассчитывается для различных структур, исходя из типа кристаллической решетки.

Межатомные расстояния r в произвольной кристаллической решетке могут быть выражены через длины a, b, c базисных векторов $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ ($a \neq b \neq c$) и углы между ними ($\gamma_1 \neq \gamma_2 \neq \gamma_3$), следующим образом:

$$r = (a^2k^2 + b^2l^2 + c^2m^2 + 2abkl \cos \gamma_1 + 2bcml \cos \gamma_2 + 2akcm \cos \gamma_3)^{1/2}, \quad (1),$$

где, $k, l, m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ (целые числа).

Из (1) следует, что межатомные расстояния в кубической решетке алмаза (рис.4, а), которая может быть представлена двумя кубическими гранецентрированными решетками, взаимно смещенными в направлении параллельном телесной диагонали, на $\frac{1}{4}$ ее длины, что равно $a\sqrt{3}/4$, описываются двумя наборами координационных радиусов r_1 и r_2 , объединенными в выражение (2):

$$r_1 = \frac{\sqrt{2}}{2} a [k^2 + l^2 + m^2 + kl + km + lm]^{1/2},$$

$$r_2 = \frac{\sqrt{2}}{2} a \left[\begin{aligned} &(k + \frac{1}{4})^2 + (l + \frac{1}{4})^2 + (m + \frac{1}{4})^2 + \\ &+ (k + \frac{1}{4})(l + \frac{1}{4}) + (k + \frac{1}{4})(m + \frac{1}{4}) + \\ &+ (l + \frac{1}{4})(m + \frac{1}{4}) \end{aligned} \right]^{1/2}, \quad (2),$$

где $k, l, m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ (целые числа).

Для простой гексагональной решетки (рис.4 б), выполняются следующие соотношения: длины a и b одинаковы ($a = b$); угол γ_1 между \vec{a} и \vec{b} равен 120° , а другие два угла $\gamma_2 = \gamma_3 = 90^\circ$. Таким образом, из (2) получается следующее выражение (3), описывающее набор межатомных расстояний (т.е. радиусов координационной сферы) простой гексагональной кристаллической решетки (гексагонального алмаза и технического угля):

$$r = a [k^2 + l^2 + m^2 (c/a)^2 + kl]^{1/2}; \quad (3),$$

где $k, l, m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ (целые числа).

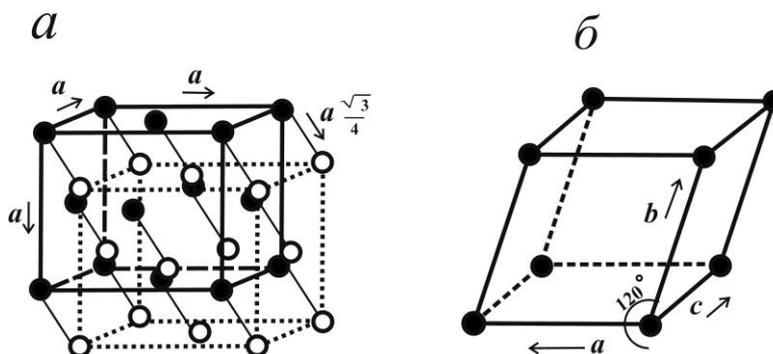


Рисунок 4 – а) Сложная кубическая решетка алмаза, основанная на двух решетках ГЦК, смещенных друг относительно друга в направлении центральной диагонали на расстояние $a\sqrt{3}/4$.

б) Гексагональная модификация алмаза, аналогичная решетке у карбайна (технического угля).

Расчет структуры графена (рис.2, а) основан на расчетах для простой гексагональной решетки (4), но, исходя из закономерности расположения атомов в вершинах сотовых ячеек, в центре которых отсутствует атом, числа k и l могут

принимать не все целые значения, кроме того $m=0$, т.к. у графена структура двумерная. Таким образом, для набора межатомных расстояний графена (рис.2а) получается следующее выражение (4):

$$r = a[k^2 + l^2 + kl]^{1/2}, \quad (4),$$

где k, l также как введенные далее p и q , – целые числа, принимающие следующие значения:

- 1) $k = \pm 3p, (p = 0, 1, 2, \dots); l = \pm 3q \text{ и } l = \pm 3q + 1, (q = 0, 1, 2, \dots);$
- 2) $k = \pm 3p + 1, (p = 0, 1, 2, \dots); l = \pm 3q \text{ и } l = \pm 3q - 1, (q = 0, 1, 2, \dots);$
- 3) $k = \pm 3p + 2, (p = 0, 1, 2, \dots); l = \pm 3q - 1 \text{ и } l = \pm 3q + 1, (q = 0, 1, 2, \dots).$

Структура карбина, как показано выше на рис.3, представляет собой две разновидности: 1) чередование тройных и одинарных ковалентных связей, имеющих разную длину (α -цепочка); 2) последовательность одинаковых межатомных расстояний равных длине двойной ковалентной связи (β -цепочка). Других вариантов комбинации ковалентных связей для карбина, как отмечалось выше, быть не может.

Если пренебречь перегибами атомных цепочек α - и β -карбина, и представить их вытянутыми вдоль прямой линии, то для структуры β -карбина, согласно схеме, представленной на рис.5а, получаются следующие соотношения: $r_i = x_2 \cdot n$, величина индекса i равна номеру координационной сферы; x_2 – длина двукратной ковалентной связи, $n = 1, 2, 3 \dots$.

Из рис.5(а) видно, что для β -карбина величина n совпадает с номером координационной сферы, то есть $i=n$; число атомов на каждой сфере i одинаково и равно 2, то есть $N_r = 2$.

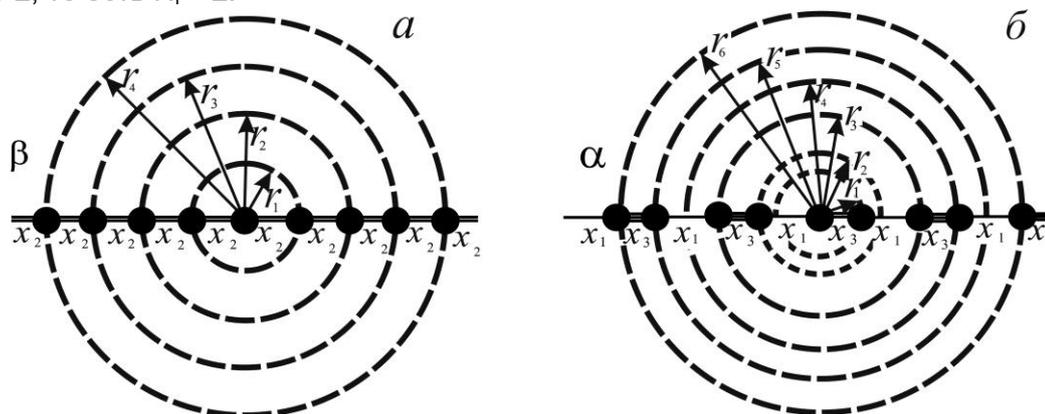


Рисунок 5 – Упрощенное представление структуры карбина в виде атомов углерода, распределённых вдоль прямой линии: а) для β -карбина (x_2 – длина двойной ковалентной связи); б) для α -карбина (x_1 – длина одинарной ковалентной связи, x_3 – длина тройной ковалентной связи).

Для структуры α -карбина, согласно схеме, представленной на рис.5(б), выполняются следующие соотношения:

$$r_1 = x_3; \quad r_2 = x_1; \quad r_3 = (x_3 + x_1); \quad r_4 = (x_3 + x_1) + x_3; \quad r_5 = (x_3 + x_1) + x_1; \\ r_6 = 2 \cdot (x_3 + x_1); \quad r_7 = 2 \cdot (x_3 + x_1) + x_3; \quad r_8 = 2 \cdot (x_3 + x_1) + x_1; \dots$$

В общем виде для α -карбина получаются следующие соотношения:

$$r_{(i=3n+1)} = (x_3 + x_1) \cdot n + x_3; \quad r_{(i=3n+2)} = (x_3 + x_1) \cdot n + x_1; \quad r_{(i=3n)} = (x_3 + x_1) \cdot n;$$

где x_1 и x_3 – длина одинарной и тройной ковалентной связи, соответственно; $n = 0, 1, 2, 3, \dots$; i – номер координационной сферы. Из рис.5 (б) видно, что для α -карбина величина n не совпадает с номером координационной сферы ($i \neq n, i=3n+1, 3n+2, 3n$). Число N_r атомов в поверхности каждой координационной сферы α -карбина не является постоянным ($N_r = 1$ для $i=3n+1, i=3n+2$; и $N_r = 2$ для $i=3n$).

3. Особенности моделирования функций радиального распределения атомов (ФРР) в объемных, двумерных и одномерных структурах

Теоретическое построение ФРР для объемной кристаллической структуры, состоящей из одинаковых атомов, включает следующие основные этапы:

- 1) задаются координаты атомов кристаллической решетки (x, y, z).
- 2) рассчитывается весь набор расстояний r от произвольно выбранного центрального атома до остальных атомов кристаллической решетки;
- 3) подсчитывается и запоминается количество атомов N_r , находящихся на одинаковом расстоянии r от центра координационной сферы (рис.6);
- 4) вычисляется плотность расположения атомов: $N(r) = N_r/4\pi r^2$;
- 5) производится сглаживание $N(r)$ по определенному заданному закону с целью «размытия» ФРР, имитируя тепловые колебания и другие смещения атомов из положения равновесия, имеющие место в реальной кристаллической решетке (вызванные различными действующими факторами, например: присутствием вакансий и других дефектов).

Теоретическое построение ФРР для двумерных структур, в отличие от объемных, должно обладать своей спецификой, связанной с тем, что атомы, находящиеся на одинаковом расстоянии от центрального, располагаются не на поверхности координационной сферы (рис.6), где плотность атомов $N(r) \sim N_r/4\pi r^2$, а на поверхности цилиндра, высота которого (h) совпадает с толщиной исследуемой двумерной структуры.

Площадь поверхности цилиндра S (выделенная на рис.6 темно-серым цветом) линейно зависит от его радиуса ($S=2\pi r \cdot h$), поэтому количество атомов на единицу площади будет обратно пропорционально радиусу r : $N(r) \sim N_r/2\pi r h$. Аналогичная ситуация, по-видимому, имеет место, когда исследуется объемная структура, но глубина выхода спектрального сигнала – не велика, как в методе AEELFS. В последнем случае атомы также располагаются на поверхности цилиндра, высота которого совпадает с глубиной выхода анализируемого сигнала (l). При этом, количество атомов на единицу площади также должно быть обратно пропорционально радиусу r : $N(r) \sim N_r/2\pi r l$. Следуя предложенной логике (рис.6), можно предположить, что при исследовании трехмерного объекта методом AEELFS, имеющим малую глубину выхода анализируемого сигнала (l), при $r \geq l$ будет наблюдаться обратная зависимость от r : ФРР $\sim N_r/2\pi r l$, а при $r < l$ будет наблюдаться обратная квадратичная зависимость: ФРР $\sim N_r/4\pi r^2$.

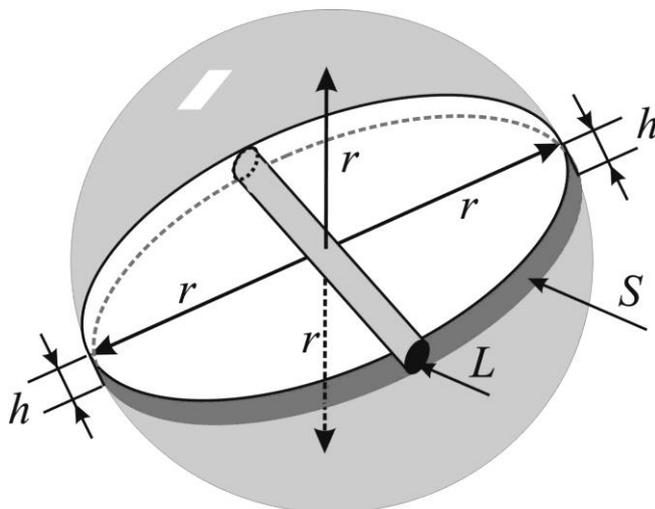


Рисунок 6 – Схема координационной сферы, иллюстрирующая зависимость плотности атомов $N(r)$ от координационного числа N_r и радиуса r : $N(r) \sim N_r/4\pi r^2$ для трехмерных (объемных) структур; $N(r) \sim N_r/2\pi r h$ для двумерных (эпитаксиальных) структур ($S=2\pi r h$); $N(r) \sim N_r/L$ для одномерных структур (L – площадь поперечного сечения одномерной, линейной, структуры).

При теоретическом построении ФРП для одномерных (линейных) структур, к которым условно относится карбин (без учета изгибов атомной цепочки и «размазывания» по поверхности), необходимо иметь в виду, что количество атомов на единицу площади вообще не должно зависеть от r . Последнее проиллюстрировано на рис.6, где выделенная черным площадь эллипса L равна площади поперечного сечения линейной структуры ($L=\text{const}$), имеет место: $N(r) \sim N_r/L$.

Далее, на рис. 7, 8, 9, 10 представлены теоретические ФРП для алмаза, графена, β - и α -карбина, соответственно, рассчитанные с учетом размерности структур по предложенной схеме (рис.6) и кристаллических параметров, взятых из [11].

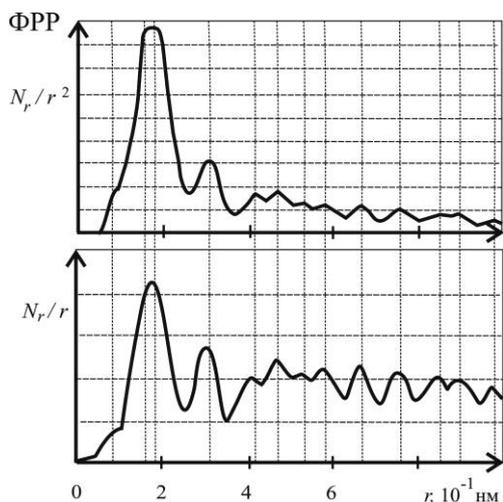


Рисунок 7 – Теоретические ФРП для алмаза:
а) ФРП $\sim N(r)/r^2$, для объемных структур; б) ФРП $\sim N(r)/r$, для тонкого поверхностного слоя.

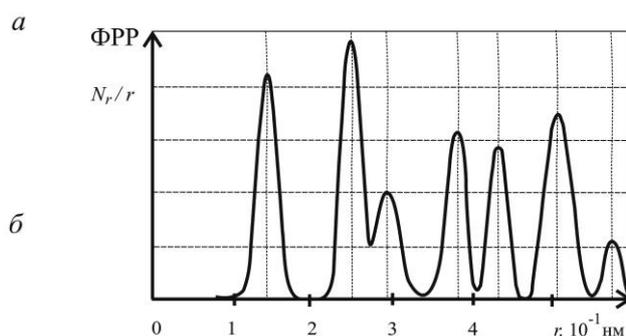


Рисунок 8 – Теоретическая ФРП для однослойной (поверхностной) структуры графена: ФРП $\sim N(r)/r$.

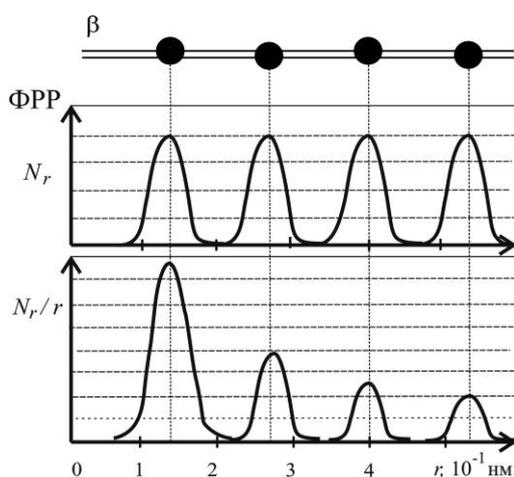


Рисунок 9 – Теоретические ФРП для β -карбина: а) ФРП $\sim N(r)$, когда цепочка атомов вытянута вдоль одного направления; б) ФРП $\sim N(r)/r$, когда цепочка атомов закручивается («размазывается») по поверхности.

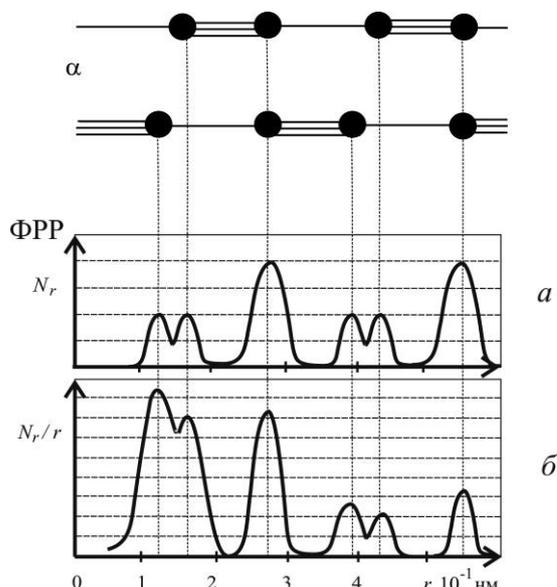


Рисунок 10 – Теоретические ФРП для α -карбина: а) ФРП $\sim N(r)$, когда цепочка атомов вытянута вдоль одного направления; б) ФРП $\sim N(r)/r$, когда цепочка атомов закручивается («размазывается») по поверхности.

4. Методика и результаты экспериментов

В настоящей работе проводили структурные исследования атомно-кристаллических модификаций углерода методом AEELFS, анализируя Оже-линии на электронных спектрах, полученных традиционной методикой, описанной в [16], с использованием электронного спектрометра марки «ЭСКАЛАБ МК-2» фирмы VG (Великобритания). При этом, исходные экспериментальные Оже-электронные спектры, представляющие собой зависимость количества регистрируемых вторичных электронов от их энергии, реконструировали в функции от межатомного расстояния, используя математическое Фурье-преобразование, как описано в [6, 7]. Положение пиков на преобразованных таким образом спектрах, называемых далее экспериментальными Фурье-трансформантами (ЭФТ), соответствует радиусу координационных сфер (расстоянию от условного центрального атома), а высота каждого пика коррелирует с плотностью атомов на поверхности соответствующей координационной сферы, ФРП, [6, 7].

Исследование проводилось на трех образцах, представляющих собой различные атомно-кристаллические образования аллотропного (чистого) углерода. Первый образец рассматривался как «объемный» объект, в качестве которого был привлечен технический алмаз (размером порядка $\sim 1 \text{ мм}^3$) от наконечника головки твердомера марки «ТК-2М». Второй образец был получен при разработке технологии получения карбина напылением углерода на нагретую до 573 К медную проволоку в водородной атмосфере в специально спроектированной вакуумной камере. Третий образец получен трением графитового карандаша об индиевую пластину в обычной атмосфере при комнатной температуре.

Далее представлены результаты по исследованию атомно-кристаллических структур аллотропного углерода методом AEELFS.

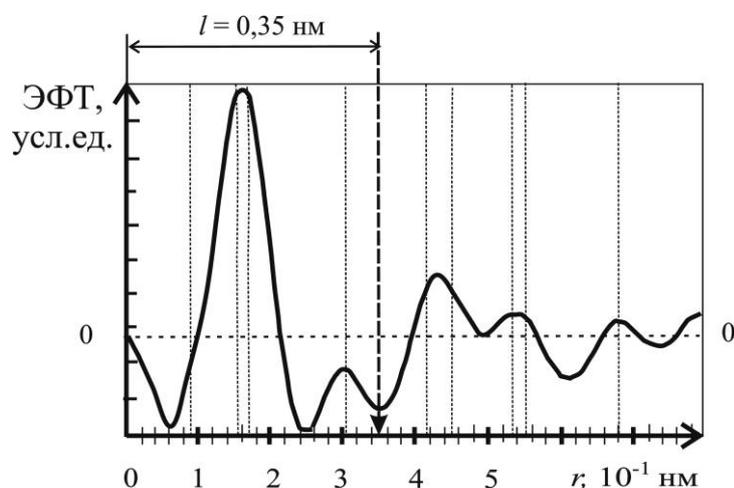


Рисунок 11 – ЭФТ (по экспериментальным данным AEELFS) для объемного образца алмаза (размером порядка $\sim 1 \text{ мм}^3$).

На рис.12 представлена ЭФТ углеродной фазы, полученной трением графитового карандаша об индиевую пластину в обычной атмосфере при комнатной температуре.

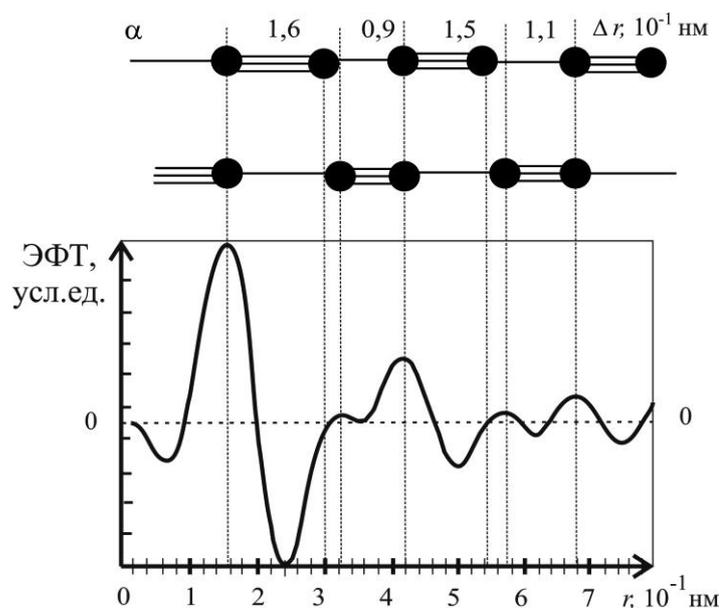


Рисунок 12 – ЭФТ (по экспериментальным данным АЕЕЛФС) для α -карбина, полученного нанесением углерода на индиевую подложку трением графитового карандаша, при комнатной температуре в обычной атмосфере.

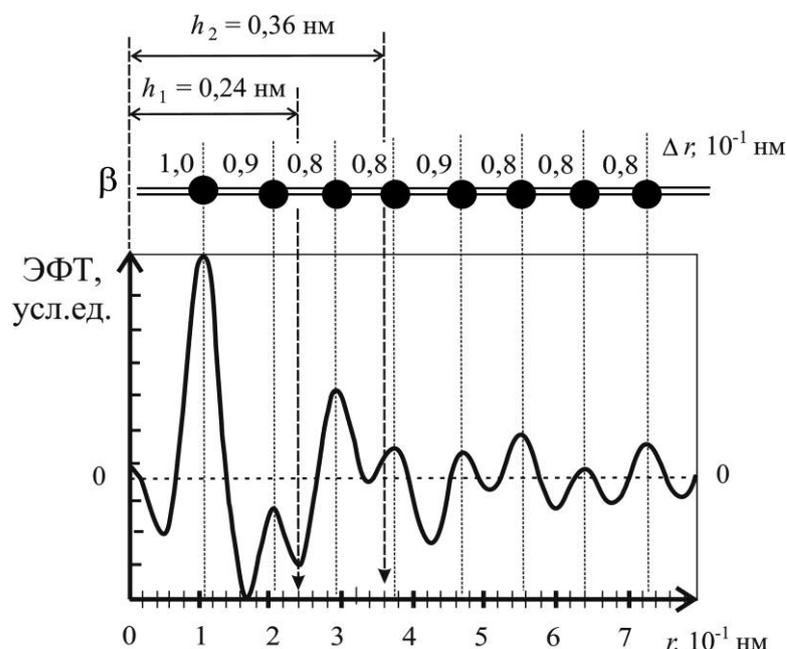


Рисунок 13 – ЭФТ (по экспериментальным данным АЕЕЛФС) для β -карбина, полученного напылением углерода на нагретую до 573 К медную подложку, в водородной атмосфере.

5. Сравнение результатов экспериментов и теоретического моделирования

Проводимое теоретическое моделирование ФРП атомов в углеродных структурах основано на следующих трех позициях:

- 1) известные кристаллические структуры, образуемые атомами углерода можно подразделить на объемные, поверхностные и линейные;
- 2) для пар атомов углерода в аллотропных фазах существует ограниченное число типов ковалентных связей (одинарной, двойной и тройной кратности);
- 3) существует корреляция между длиной ковалентной связи (межатомным расстоянием) и ее кратностью (количеством электронов, участвующих в связи).

Сравнивая экспериментально полученные ЭФТ на рис.11, с рассчитанными ФРП на рис.7 (а), где $N(r) \sim 1/r^2$, и рис.7 (б), где $N(r) \sim 1/r$, можно заметить, что соотношение

пиков на экспериментальной кривой ЭФТ занимает промежуточное положение между кривыми теоретических ФРП: $N(r) \sim 1/r^2$ (для $r < l$) и $N(r) \sim 1/r$ (для $r > l$). Указанная на рис.11 величина $l \approx 0,35-0,36$ нм, согласно представленной ранее схеме на рис.6, должна соответствовать глубине выхода анализируемого сигнала, т.к. на этом расстоянии наблюдается изменение зависимости высоты пиков от r (радиуса координационной сферы) с обратно-квадратичной ($N(r) \sim 1/r^2$) на обратно-линейную ($N(r) \sim 1/r$). Это обстоятельство, как обсуждалось выше (рис.6), является особенностью применения «поверхностного» метода AEELFS к исследованию объемных наноразмерных структур, которые в нашем случае представлены образцом алмаза.

Сравнение экспериментальных результатов, полученных для углеродной структуры на индиевой подложке (рис.12) с теоретическими (рис.8, рис.9 а, б и рис.10 а, б) позволяет сделать следующие выводы. Нет видимого совпадения экспериментальных результатов ЭФТ (рис.12) с теоретически смоделированной ФРП для графена (рис.8). В тоже время, соотношения расстояний между пиками рассматриваемой ЭФТ на рис.12 соответствуют чередованию тройных и одинарных ковалентным связей в цепочке α -карбина, показанных на теоретических ФРП, рис.10(а, б). При этом на рис.12 и рис.10 (б) наблюдается наилучшее совпадение соотношений между величинами пиков, а именно: последовательность пиков состоит из двух «больших», между которыми располагаются два «маленьких» пика (слившиеся в один широкий на рис.12). Таким образом, можно сделать вывод, что углеродная структура, полученная трением графитового карандаша об индиевую пластину (в обычной атмосфере при комнатной температуре) близка к линейной структуре α -карбина. При этом, наблюдаемое уменьшение высоты пиков ЭФТ по мере увеличения радиуса координационной сферы (r) на рис.12, которого не должно быть для линейной структуры согласно схеме, представленной на рис.6, свидетельствует о том, что углеродный слой распределен по поверхности подложки.

При сравнении теоретических ФРП на рис.9 и рис.10 с экспериментальными результатами для углеродной структуры на медной подложке, полученными методом AEELFS и представленными в виде ЭФТ на рис.13, наблюдается следующее. Приблизительно одинаковые расстояния между пиками ЭФТ на рис.13 соответствуют двойным ковалентным связям цепочки β -карбина, представленной на теоретической ФРП (рис.9). При этом, изменение интенсивности пиков ЭФТ (рис.13) по сравнению с отсутствием такового на теоретических ФРП (рис.9) для линейной структуры может объясняться несколькими причинами, одна из которых - наличие изгибов и перегибов атомных цепочек реального β -карбина, приводящих к распределению его по поверхности подложки. Кроме того, на расстоянии $h_1 \approx 0,24$ нм, отмеченном на ЭФТ рис.13, наблюдается переход зависимости величины пиков от координационного радиуса r : с обратно-квадратичной, $N(r) \sim 1/r^2$, на обратно-линейную, $N(r) \sim 1/r$. Этот переход на кривой ЭФТ, согласно схеме рис.6, может быть связан с тем, что толщина исследуемого пучка β -карбиновых цепочек, меньше глубины выхода анализируемого сигнала AEELFS (см. рис.11, где величина $l \approx 0,35-0,36$ нм). Второй переход радиальной зависимости с обратно-квадратичной, $N(r) \sim 1/r^2$, на обратно-линейную, $N(r) \sim 1/r$, наблюдаемый для величины пиков ЭФТ на рис.13 на расстоянии $h_2 \approx 0,36$ нм, вероятнее всего, связан с шириной пучка атомных цепочек β -карбина, близкой к глубине выхода анализируемого сигнала AEELFS ($l \approx 0,35-0,36$ нм, смотри рис.11). Если допустить, что ширина пучка h_2 глубины выхода анализируемого сигнала AEELFS меньше l (т.е. $h_2 < l$), то, согласно схеме рис.6, на ЭФТ рис.13 должен был бы наблюдаться третий переход с $N(r) \sim 1/r^2$ на $N(r) \sim 1/r$ на промежуточном расстоянии r , где $h_2 < r < l$. Однако, этого не наблюдается. Если же допустить, что $h_2 > l$, то величины пиков ЭФТ на рис.13 после $r > l$ должны были бы уменьшаться с увеличением r , а мы

наблюдаем относительно постоянные величины пиков ЭФТ для $r > l$, где $l \approx 0,35-0,36$ нм.

Таким образом, для исследуемого образца с углеродом на медной подложке соотношение «толщины» и «ширины» β -карбинового пучка представляется как $h_2:h_1 = 3:2$, где одна часть равна приблизительно 0,12 нм, что по порядку величины совпадает со справочными значениями длин ковалентной связи, приведенными в [11], и может рассматриваться как «поперечный диаметр» атомной цепочки, или «диаметр» атома, если цепочка - одноатомная. Проведенные оценки дают основание предполагать, что цепочки атомов в исследуемом образце β -карбина располагаются в связке по 6 штук (3×2), что согласуется с другими работами [12, 13]. Изображение пучка атомных цепочек β -карбина, которое следует из полученных экспериментальных результатов ($h_2:h_1=3:2$), в поперечном сечении будет выглядеть как показано на рис.14 (а), где $h_2=h_1 \cdot 3/2$, что отличается от другого варианта расположения цепочек в пучке, рис. 14 (б), который соответствовал бы соотношению $h_2 > h_1 \cdot 3/2$. Оба указанных варианта поперечного сечения пучка (близких к прямоугольной форме) могут быть образованы при взаимодействии атомов углерода с подложкой, т.к. при отсутствии такого, следуя принципу минимума поверхностной энергии, поперечное сечение пучка из 6 цепочек атомов скорее всего будет близко к круглой форме, как показано на рис.14 (в), где $h_2=h_1$, а этого не наблюдается на рис.13. Рассмотренные в настоящей работе экспериментальные результаты и теоретические выводы согласуются с литературными данными [12, 13] о группировании одноатомных цепочек β -карбина в пучки по 6 штук.

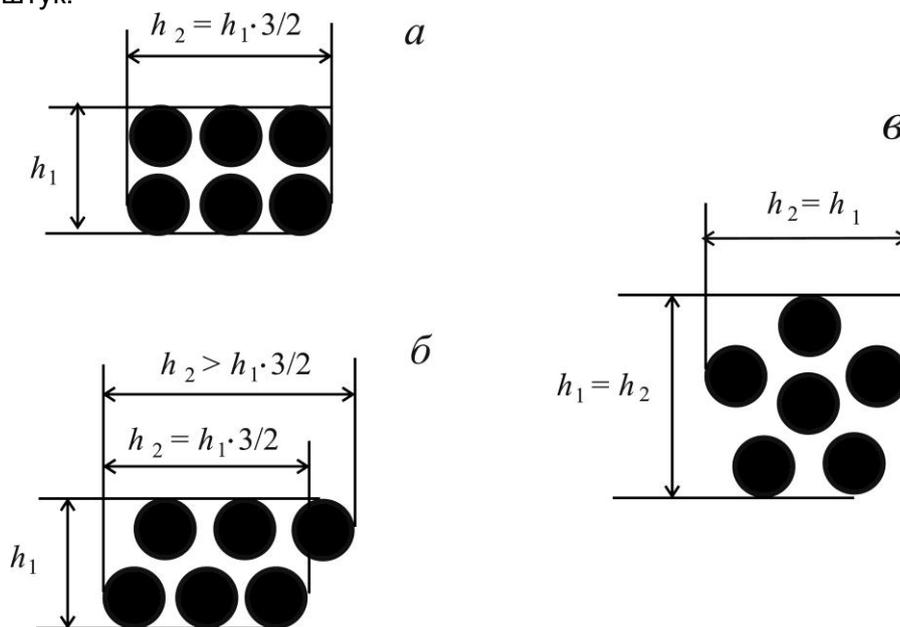


Рисунок 14 – Варианты расположения атомов β -карбина в пучке из 6 цепочек (показано в поперечном сечении): (а) — отношение ширины пучка h_2 к его толщине h_1 равно 3:2, т.е. $h_2=h_1 \cdot 3/2$; б) — ширина пучка больше 3/2 его толщины, т.е. $h_2 > h_1 \cdot 3/2$; в) — толщина пучка равна его ширине, т.е. $h_2=h_1$.

Заключение

Рассмотрена оригинальная теоретическая схема учета размерности атомно-кристаллической структуры при расшифровке экспериментальных данных, полученных методом спектроскопии потерь энергии Оже-электронов (AEELFS), которая основана на геометрических построениях поверхности пересечения одномерных и двумерных объектов со сферой. На основе предложенной схемы разработан и опробован математический подход, который позволяет расшифровывать данные AEELFS при исследовании наноразмерных и эпитаксиальных структур, при этом сделать оценки

толщины и ширины исследуемого объекта в атомном масштабе, и сравнить их с глубиной выхода анализируемого сигнала. Построенные на основании предложенной схемы теоретические функции радиального распределения атомов для рассмотренных углеродных структур удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными, полученными методом АЕЕЛФС. Предложенный подход позволил количественно оценить глубину выхода Оже-электронов из материала исследованных образцов.

Полученные результаты показывают, что разработанная математическая модель построения ФРП объемных, двухмерных и линейных структур, применительно к Оже-спектроскопии, может быть использована для исследования различных наноразмерных структурных компонентов и эпитаксиальных пленок. Кроме того, предложенный подход применим для количественной оценки глубины выхода Оже-электронов из материалов с известной атомно-кристаллической структурой.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Горелик С.С., Расторгуев Л.Н., Скаков Ю.А. Рентгенографический и электронно-оптический анализ. М.: Металлургия, 1970, 2-е изд. 366 с.
2. Утевский Л.М. Дифракционная электронная микроскопия в металловедении. М.: Металлургия, 1973. 584 с.
3. Векилова Г.В., Иванов А.Н. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия, ч.3: Учебное пособие. М.: МИСиС, 2007. 25 с.
4. Свергун Д.И., Фейгин Л.А. Рентгеновское и нейтронное малоугловое рассеяние. М.: Наука, 1986. 279 с.
5. Glatter O., Kratky O. Small-Angle X-ray Scattering. London: Academic Press Inc., 1982. 515 p.
6. Kovalev A.I., Mishina V.P., Stsherbedinsky G.V., et. al. // Vacuum. 1990. V. 41. #7-9. P. 1794.
7. Wainstein D.L., Kovalev A.I. // Surface and Interface Analysis. 2002. V. 34. P. 230.
8. Приходько Э.В. Система неполяризованных ионных радиусов и ее использование для анализа электронного строения и свойств веществ. Киев: Наукова думка, 1973. 63 с.
9. Пенкаля Т. Очерки кристаллохимии. Ленинград: Химия, 1974. 496 с.
10. Пирсон У. Кристаллохимия и физика металлов и сплавов, ч.1. М.: Мир, 1977. 419 с.
11. Эмсли Дж. Элементы. М.: Мир, 1993. 256 стр.
12. Сладков А.М., Кудрявцев Ю.П. // Природа. 1969. №5. С. 37.
13. Елецкий А. В., Смирнов Б. М.//Успехи физических наук. 1995, № 9. С.977.
14. Nechaev Yu. S., Veziroglu T.N. // Advances in Materials Physics and Chemistry. 2013. V. 3. P. 255.
15. Фролов В.В. Химия: Учеб. пособие. М.: Высш. шк., 1986. 543 с.
16. Сих М.П. Количественная Оже-электронная и рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия. / В кн.: Анализ поверхности методами Оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. М.: Мир. 1987. С. 203.

Глава 24 НЕОДНОРОДНОСТИ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ В МОДЕЛИ СИНТЕЗА ДИСЛОКАЦИОННОЙ КИНЕТИКИ И МЕХАНИКИ ДЕФОРМИРУЕМОГО ТВЕРДОГО ТЕЛА

Соловьева Ю.В., Липатникова Я.Д., Вовнова И.Г., Старенченко В.А.

Томский государственный архитектурно-строительный университет,
г. Томск, Россия, j_sol@mail.ru

Введение

Хорошо известно, что явления микролокализации пластического течения являются естественными механизмами, обеспечивающими сдвиговую деформацию кристаллических материалов и формирование линий скольжения. В то же время, макролокализации пластической деформации являются весьма нежелательными с практической точки зрения: приводят к существенным проблемам при обработке и формовании металлических изделий, предшествуют и являются причиной разрушения материала. Понимание и выяснение базовых причин, приводящих к различным видам неоднородностей в процессе пластической деформации металлических материалов, является чрезвычайно важной научно-практической задачей.

Методом многоуровневого 3D моделирования, основанного на синтезе модели механики деформируемого твердого тела и модели дислокационной кинетики, проведено исследование неоднородностей пластического течения в условиях различных видов нагружений металлических материалов. Представлены результаты численного эксперимента по деформации одноосным растяжением и сжатием. Показано, что на основе предложенного подхода удается описать экспериментально наблюдаемые неоднородности пластической деформации различного типа. Получены картины распределения интенсивности пластических деформаций и напряжений, иллюстрирующие развитие полос макро- и суперлокализации при сжатии, формирование бегающей (распространяющейся) шейки при растяжении, множественных шеек. Обсуждаются условия проявления свойств сверхпластичности материала при одноосном динамическом растяжении. Анализируется влияние концентраторов напряжений на развитие неоднородностей пластической деформации различного вида.

Описание математической модели

Моделирование неоднородностей пластической деформации при различных видах нагружения проводилось в рамках синтеза модели дислокационной кинетики металлических материалов механической модели упругопластической среды [1–3]. Модель дислокационной кинетики, основанная на концепции упрочнения и отдыха, описывает накопление и аннигиляцию точечных дефектов, дислокаций разного типа и границ разориентаций. Данная модель описывает свойства бесконечно малого объема деформируемого объекта. В основе физической модели лежит модель деформационного упрочнения в процессе однородного одноосного сжатия монокристаллов со сверхструктурой $L1_2$, которая основана на концепции упрочнения и отдыха, впервые предложенная Э. Орованом [4], М.А. Большаниной [5], и Л.Е. Поповым [6]. Ее развитие привело к современной формулировке концепции [7], которая в самом общем виде может быть представлена следующим образом.

Интенсивность размножения любого продукта деформации (будь это плотность дефектов i -го типа, выделяемое в процессе деформации тепло, либо величина самой пластической деформации) является следствием суперпозиции процессов генерации (рождения, производства и размножения продуктов деформации) и релаксации (гибели, аннигиляции и трансформации), что в матричном виде может быть записано как:

$$\begin{cases} \dot{\bar{X}} = \bar{G}(x_i, y_i, t) + \bar{R}(x_i, y_i, t), \\ \bar{Y}(x_i, y_i, t) = 0, \end{cases} \quad (1)$$

где \bar{X} – матрица, описывающая набор продуктов деформации, \bar{G} и \bar{R} – матрицы генерации и релаксации продуктов деформации соответственно, \bar{Y} – матрица,

описывающая условия, в которых осуществляется пластическая деформация (в большинстве простейших случаев она описывает условия эксперимента, задаваемые экспериментатором), t – время.

Задача моделирования в такой постановке сводится к нахождению явного вида функциональных матриц \bar{G} , \bar{R} , \bar{Y} из рассмотрения физики, механики и динамики микропроцессов, осуществляющих деформацию.

Продуктами деформации в предлагаемой модели будут: 1) плотность сдвигообразующих дислокаций, 2) плотность дислокаций, содержащихся в винтовых и краевых сверхдислокационных барьерах, 3) плотность межузельных атомов, 4) плотность вакансий, 5) сдвиг (деформация), 6) плотность субграниц, образовавшихся в процессе деформации, вследствие перераспределения дислокаций.

Подробное описание системы уравнений модели дислокационной кинетики деформационного и термического упрочнения элемента деформационной среды сплавов со сверхструктурой $L1_2$ приведено в работе [8], которая имеет следующий вид:

$$\frac{d\rho}{d\varepsilon} = C_1 \frac{(\alpha Gb)^2 \rho}{\tau} \omega + \frac{C_2 e^{-U_1/kT} + C_3 e^{-U_2/kT}}{Gb\rho^{1/2}} - \frac{1}{\dot{\varepsilon}} A \frac{\rho^2}{\tau} - \frac{1}{\dot{\varepsilon}} R\rho N + \xi \frac{N}{\Delta h}, \quad (2)$$

$$\frac{dN}{d\varepsilon} = I\rho N - \xi N, \quad (3)$$

$$\tau = \tau_f^0 + \gamma_1 \tau_0^{(1)} \exp(-U_1/kT) + \gamma_2 \tau_0^{(2)} \exp(-U_2/kT) + (\alpha_0 - \beta T) Gb\rho^{1/2} + \frac{GbN}{4\pi} \lg\left(\frac{1}{Nb}\right) \quad (4)$$

где ρ – плотность дислокаций; ε – величина относительной пластической деформации; $\dot{\varepsilon}$ – скорость пластической деформации; C_1, C_2, C_3 – коэффициенты модели [8]; ω – доля краевых дислокаций в общей плотности дислокаций; G – модуль сдвига; b – модуль вектора Бюргерса; τ – деформирующее напряжение; U_1, U_2 – энергии активации самоблокировки винтовых и краевых компонент сверхдислокационных петель; γ_1, γ_2 – весовые коэффициенты; $\tau_0^{(1)}, \tau_0^{(2)}$ – предэкспоненциальные множители независимые от температуры; N – плотность дислокационных стенок; Δh – среднее расстояние между дислокациями в стенке; I, R, ξ – коэффициенты, контролирующие баланс дислокационных стенок [7, 8]; A – коэффициент аннигиляции; α – параметр междислокационного взаимодействия; α_0, β – константы, определяемые из экспериментальной зависимости $\alpha(T)$, получаемой для конкретного $L1_2$ сплава.

Исследования системы уравнений (2)-(4) показало, что возможно несколько сценариев развития системы [9]. В зависимости от параметров системы наблюдаются разные типы расчетных кривых упрочнения: периодически, либо аperiodически затухающие кривые течения, либо монотонно возрастающие кривые упрочнения, достигающие стационарного насыщения. Другие сценарии развития решений системы (2)-(4) становятся возможными при отказе от предположения о постоянстве некоторых коэффициентов системы. Это изменение системы порождает наряду со сценариями, рассмотренными выше, новый сценарий поведения элементарной области пластически деформируемой среды. В этом случае имеет место периодическая немонотонность кривых упрочнения, наблюдающаяся на фоне общего возрастания напряжения деформирования.

Данные сценарии системы (2)-(4) затем были использованы при моделировании деформации прямоугольного образца в качестве свойства элементарного объема деформируемого объекта в критерии текучести Мизеса – уравнение (9) модели механики деформированного твердого тела.

Математическая модель механики деформируемого твердого тела. позволяет учесть неоднородности напряженного состояния в образце при различных видах нагружения. В рамках данной модели предполагается, что среда однородна и изотропна как в исходном состоянии, так и во все последующие моменты времени; отсутствуют массовые силы и внутренние, распределенные по объему источники тепла (вследствие химических реакций, излучения); отсутствуют термические эффекты вследствие теплопроводности. Система уравнений включает универсальные уравнения, описывающие движения сплошных сред: законы сохранения массы,

импульсов, моментов и энергии; определяющие соотношения теории пластического течения и уравнение состояния:

$$\frac{d}{dt} \int_V \rho dV = 0, \quad (5)$$

$$\frac{d}{dt} \int_V \rho \bar{\mathbf{u}} dV = \int_{\Sigma} \bar{\mathbf{n}} \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}} dS, \quad (6)$$

$$\frac{d}{dt} \int_V \rho E dV = \int_{\Sigma} \bar{\mathbf{n}} \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}} \cdot \bar{\mathbf{u}} dS, \quad (7)$$

$$\hat{\mathbf{e}} = \frac{\hat{\mathbf{s}}^V}{2\mu} + \lambda \hat{\mathbf{s}}, \quad (8)$$

$$\hat{\mathbf{s}} : \hat{\mathbf{s}} = \frac{2}{3} \hat{\boldsymbol{\sigma}}_T^2(q), \quad (9)$$

$$p(v, \varepsilon) = \frac{\rho_0 c_0^2 \left(1 - \frac{\varepsilon \gamma_0}{2}\right)}{(1 - \beta \cdot \varepsilon)^2} \varepsilon + \rho_0 \gamma_0 \varepsilon, \quad (10)$$

где t – время, V – объем интегрирования, Σ – его поверхность, $\bar{\mathbf{n}}$ – единичный вектор внешней нормали к поверхности Σ , ρ – плотность, $\hat{\boldsymbol{\sigma}} = -p\hat{\mathbf{g}} + \hat{\mathbf{s}}$ – тензор напряжений, $\hat{\mathbf{s}}$ – его девиатор, p – давление, $\hat{\mathbf{g}}$ – метрический тензор, $\bar{\mathbf{u}}$ – вектор скорости, $E = \varepsilon + \bar{\mathbf{u}} \cdot \bar{\mathbf{u}}/2$ – удельная полная энергия, ε – удельная внутренняя энергия, $\hat{\mathbf{e}} = \hat{\mathbf{d}} - (\hat{\mathbf{d}} : \hat{\mathbf{g}})\hat{\mathbf{g}}/3$ – девиатор тензора скоростей деформаций, $\hat{\mathbf{d}} = (\nabla \bar{\mathbf{u}} + \nabla \bar{\mathbf{u}}^T)/2$ – тензор скоростей деформаций, $\hat{\mathbf{s}}^V$ – объективная мера скорости изменения напряжения, μ – модуль сдвига, σ_T – предел текучести, $\hat{\boldsymbol{\omega}} = (\nabla \bar{\mathbf{u}}^T + \nabla \bar{\mathbf{u}})/2$ – тензор вихря, q – параметр, который принимается равным величине пластической деформации $\square // l$, $\varepsilon = 1 - V$, c_0 – объемная скорость звука в материале, γ_0 – термодинамический коэффициент Грюнайзена, β – угловой коэффициент ударной адиабаты.

В качестве локального критерия сдвигового разрушения принимается предельная величина интенсивности пластических деформаций

$$e_u^* = \frac{\sqrt{2}}{3} \sqrt{3T_2 - T_1^2},$$

где T_1 , T_2 – первый и второй инварианты тензора пластических деформаций.

Локальным критерием отрывного разрушения служит предельная величина относительного объема пустот

$$\xi^* = (\alpha_{кр} - 1)/\alpha_{кр},$$

где $\alpha_{кр}$ – величина пористости, при которой происходит разрушение материала.

Предел текучести материала σ_T в общем случае является функцией степени деформации, скорости деформации, давления, температуры, а также некоторых других параметров.

Введение параметра q в уравнение (9) позволяет учесть процессы упрочнения и разупрочнения в зависимости от вида кривой деформационного и термического упрочнения элементарного объема деформируемой среды, полученной при решении уравнений модели дислокационной кинетики деформации сплавов со сверхструктурой L1₂ [7, 8]. Данная модель, описывающая поведение конструкционных материалов при нагружении с учетом больших деформаций, неупругих эффектов и разрушения, реализована в программном комплексе «РАНЕТ-3» [11], позволяющим проводить решение задач удара и взрыва в полной трехмерной постановке, модифицированным на решение динамических задач методом конечных элементов, и в программном комплексе «РАММП-1» [12], который позволяет учесть механические свойства сплавов со сверхструктурой L1₂.

Токовая неустойчивость упрочнения как причина неоднородностей пластической деформации

Можно показать, что неоднородная пластическая деформация на различных масштабных уровнях может быть связана с «токовой» неустойчивостью микро- и макросдвигов под воздействием внешних приложенных напряжений по аналогии с явлением токовой неустойчивости электропроводности полупроводников в сильных электрических полях [13].

Рассмотрим в качестве примера микросдвиговой деформации процесс формирования линий скольжения. Элементарным актом пластической деформации является срабатывание под действием внешнего напряжения источника Франка-Рида и испускание серии дислокационных петель, результатом которого является возникновение линий скольжения на поверхности кристалла. Пусть источником Франка-Рида является свободный дислокационный сегмент длиной l (рис. 1). Под воздействием внешнего напряжения τ свободный дислокационный сегмент прогибается до значений радиуса прогиба R , определяемого из соотношения $\tau = \frac{Gb}{R}$, где G – модуль сдвига, b – вектор Бюргерса.

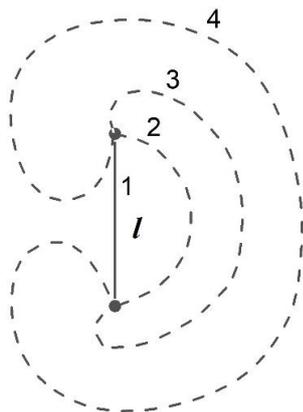


Рисунок 1 – Схема действия источника Франка-Рида

Именно такое сопротивление внешнему напряжению оказывает прогибающийся свободный сегмент дислокации. Это происходит до тех пор, пока радиус сегмента уменьшается, а напряжение не достигнет критического значения, соответствующего минимальному радиусу прогиба ($R_{\min}=l/2$) равному половине длины дислокационного сегмента. Дальнейшее движение сегмента приводит к увеличению радиуса прогиба и дислокационного сегмента и, соответственно, к уменьшению сопротивления движению дислокационного сегмента. Движение дислокационного сегмента приводит к возникновению сдвига, пропорционального площади, описываемой этим сегментом. Это означает, что после достижения критической величины сдвига $a_{\text{кр}} \sim l^2$ источник Франка-Рида будет неограниченное число раз испускать дислокационные петли, что приведет, в идеальном случае, к неограниченному развитию сдвига в условиях уменьшающегося сопротивления деформированию.

Схематично этот процесс показан на рис. 2, кривая 1. В реальности этот процесс ограничен барьерами, останавливающими движение дислокационной петли. Тогда, обратные напряжения от остановившейся у барьера дислокации заблокируют источник и дальнейший сдвиг потребует увеличения внешних напряжений (см. рис. 2, кривая 2). Такая зависимость аналогична токовой неустойчивости [13]. Другая возможность формирования линий скольжения связана с несовершенством источника Франка-Рида, отягощенного порогами, либо слабыми междислокационными реакциями, и способностью самоочищаться под действием приложенного напряжения. Однако, и в этом случае будет возникать неустойчивость такого же типа.

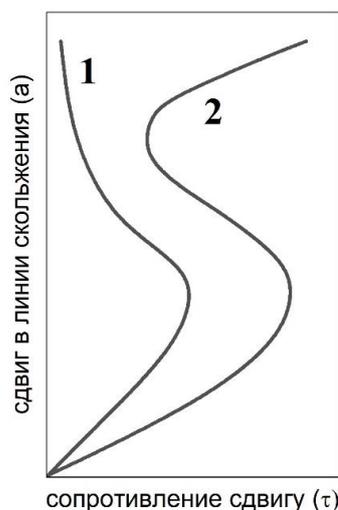


Рисунок 2 – Зависимость сдвига в линии скольжения, формируемой источником Франка-Рида от действующего напряжения (токовая неустойчивость микросдвига)

Одним из ярко выраженных примеров развития макросдвиговой деформации является высокотемпературная суперлокализация пластической деформации в монокристаллах Ni_3Ge , связано с интенсивными субструктурными превращениями в дислокационном хаосе [14-16]. Было обнаружено, что в определенных условиях флуктуация макросдвига приводит к формированию и неограниченному развитию суперполосы деформации. Это происходило в том случае, когда не было препятствий для движения полосы макросдвига. При этом развитие полосы происходило на фоне падающих деформирующих напряжений (рис. 3).

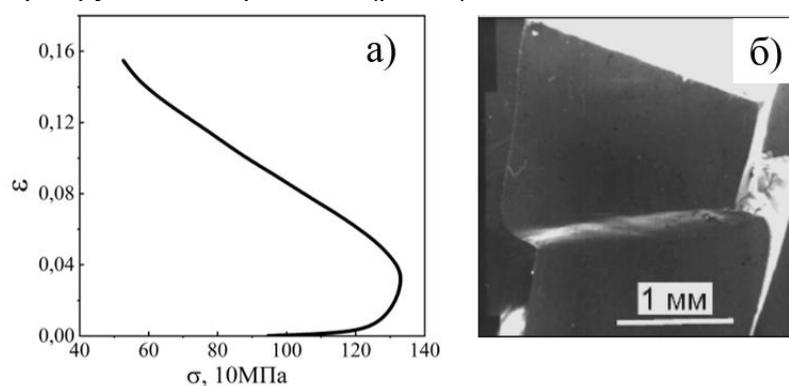


Рисунок 3 – Экспериментальная кривая деформации (а) и образец монокристалла Ni_3Ge с суперполосой после деформации (б) ($T=750\text{ }^\circ\text{C}$, ориентировка оси сжатия [001])

В случае, если ограничить развитие суперполосы пуансонами деформирующей машины, получим иную картину деформационного упрочнения (рис. 4).

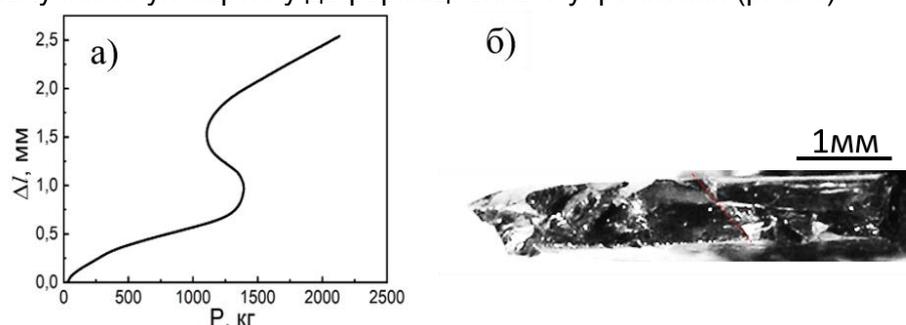


Рисунок 4 – Экспериментальная кривая деформации (а) и образец монокристалла Ni_3Ge (б) ($T=700\text{ }^\circ\text{C}$, ориентировка оси сжатия [001]) после деформирования с ограничением полос макролокализации

Нетрудно заметить, что и в случае макроскопической суперлокализованной полосы имеет место, как и для источника Франка-Рида, «токовая» неустойчивость. Можно полагать, что суперлокализацию можно рассматривать как развитие макросдвига, вызванного неустойчивым движением «макродислокации», сопровождаемым субструктурными превращениями (рис. 5) при падающем сопротивлении движению «макродислокации». Другими словами, можно допустить, что в обоих случаях имеет место одинаковый характер неустойчивости сдвига.

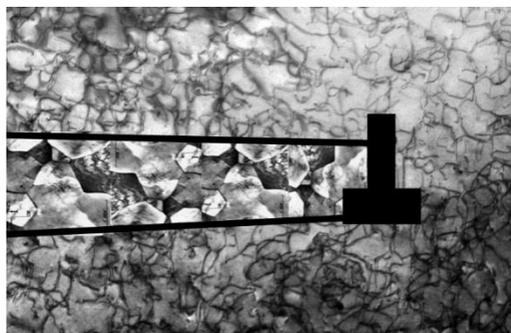


Рисунок 5 – Схема развития макросдвига

Рассмотренные примеры механизмов формирования линий скольжения и полос суперлокализации сдвига показывают, что развитие неоднородностей пластического течения как на микроуровне, так и на макроуровне может быть связано с токовой неустойчивостью микросдвигов и макросдвигов при воздействии внешнего напряжения.

Моделирование макролокализации пластической деформации при растяжении

Чтобы изучить влияние характера упрочнения элементарных объемов материала деформируемого образца, проявляющегося в «токовой» неустойчивости, на картину макродеформации были проведены конечно-элементные расчёты деформации прямоугольного образца при одноосном растяжении. При этом исследованы сценарии, при которых возможно образование стабильной шейки, либо локализация пластической деформации в виде «бегающей» шейки. Характерной особенностью деформации в сверхпластическом режиме является то, что аномально высокие значения деформаций при одноосном растяжении сопровождаются формированием распространяющейся или «бегающей» шейки деформации. Происходит упрочнение (замораживание) в зоне формирующейся шейки, препятствующее дальнейшей локализации деформации и, как следствие, распространение фронта деформации вдоль поверхности образца, обеспечивающее высокие степени деформации при растяжении [17-19]. Это явление наблюдалось на разных материалах: алюминии и алюминиевых сплавах [20], цинк-алюминиевом сплаве ЦА22 (Zn-22Al) [21], циркониевом сплаве Э110 [19] и др.

Как было показано ранее [22, 23], для модельного описания бегающей (распространяющейся) шейки должна быть выбрана немонотонная кривая упрочнения элемента деформируемой среды, схематично изображенная на рис. 6. Согласно критерию Консидера, при достижении напряжений значения $\sigma_{k1} (\sigma_{k1} = \frac{d\sigma}{d\varepsilon})$ начинается формирование шейки. В точке σ_{k2} локализация деформации в шейке приостанавливается, при этом соседние элементы находятся на стадии кривой деформации, благоприятной для развития локализации. Локализация деформации переходит на соседние участки, шейка распространяется вдоль образца. Это приводит, в целом, к однородному развитию деформации без катастрофической локализации, приводящей к разрушению.

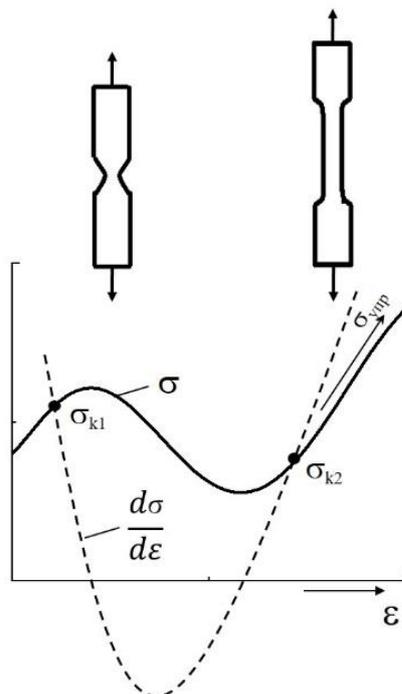


Рисунок 6 – Схематичное представление кривой упрочнения элемента деформируемой среды, при которой возможно появление бегающей шейки

Для проверки изложенной гипотезы проведены расчеты деформации прямоугольного стержня на одноосное растяжение. Стержень длиной 14 мм, скорость деформации 30 м/с. Далее будут представлены результаты расчетов с разными зависимостями σ – ε , которые описывают процессы упрочнения и разупрочнения элементарного объема деформируемого образца.

В первом случае была выбрана немонотонная зависимость с одним пиком максимума (рис. 7, а), которая не предполагает возникновения «бегающей» шейки, но создает условия для возникновения стабильной шейки. Действительно, в начальных стадиях деформации начинает формироваться шейка (рис. 7, б), которая носит устойчивый характер вплоть до разрушения при значении общей деформации 29%. При этом остальная часть образца остается практически не деформированной.

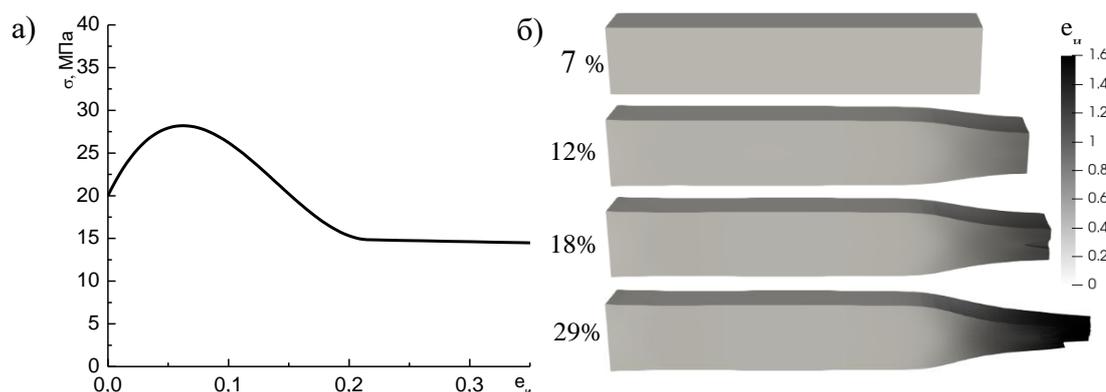


Рисунок 7 – Кривая упрочнения элементарного объема деформируемой среды, благоприятствующая развитию стабильной шейки (а) и картины распределения интенсивности пластических деформаций (e_{ii}), соответствующие различным степеням деформации (б)

Если рассматривать условия для формирования бегающей шейки и локализованной шейки, то необходимо сравнить различные параметры кривой упрочнения элемента деформируемой среды по типу «токовой неустойчивости»: упрочнение – разупрочнение – упрочнение.

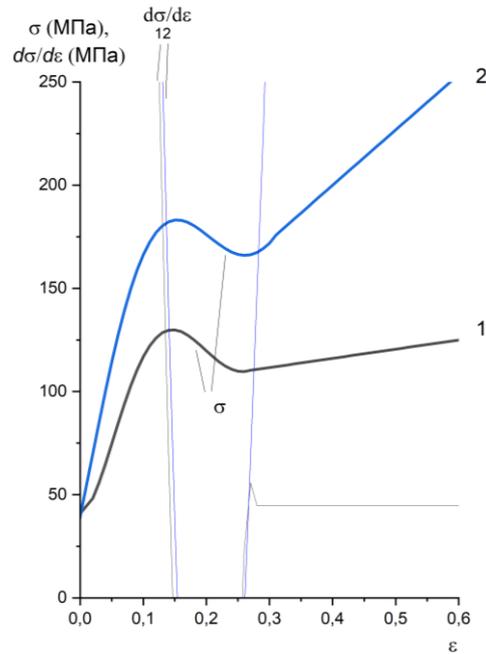


Рисунок 8 – Зависимости σ - ε и $(-d\sigma/d\varepsilon)$ - ε элементарного объема образца

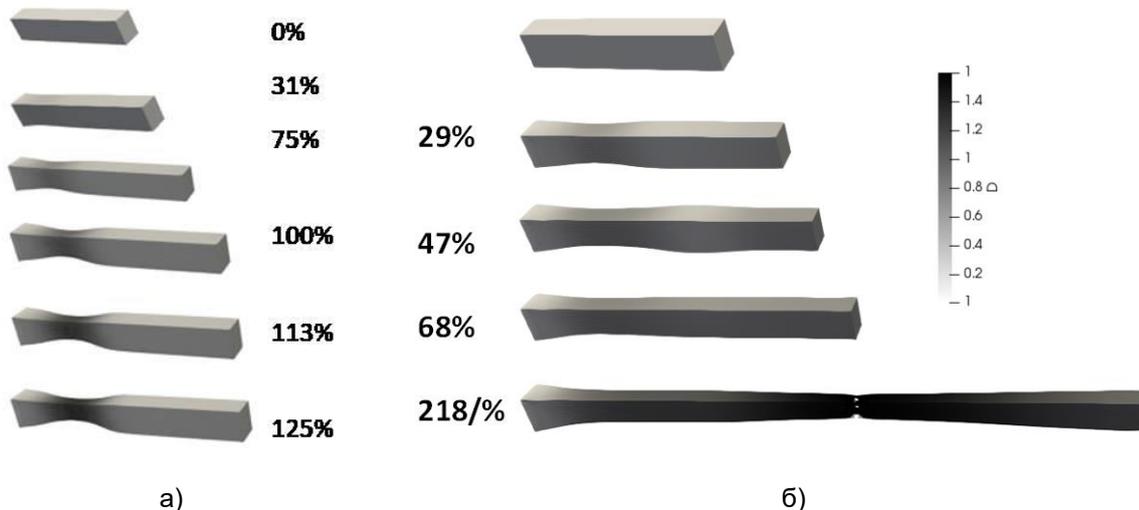


Рисунок 9 – Картины распределения интенсивности пластических деформаций, для разных зависимостей $\sigma(\varepsilon)$ элементарного объема: кривая упрочнения 1 (а) и кривая упрочнения 2 (б)

На рис. 8 показано, что упрочнение элементарного объема (критерий текучести Мизеса) задавалось двумя немонотонными зависимостями $\sigma(\varepsilon)$. В первом случае (кривая 1) зависимость $\sigma(\varepsilon)$ не имеет точки $\sigma_{\kappa 2}$ пересечения с производной $d\sigma/d\varepsilon$. Расчеты показали (см. рис. 9 а), что шейка является стабильной и не распространяется вдоль образца. Образуется локальное сужение, приводящее к дальнейшему разрушению. Для кривой 2 получена другая макрокартинка деформации (см. рис. 9 б). Формируется локальное сужение образца, которое достигнув определенного значения, начинает распространяться вдоль образца. Одновременно с этим процессом с противоположной стороны образца возникает вторая шейка, которая распространяется навстречу первой в недеформированном объеме образца. Дальнейшее растяжение приводит к формированию третьей – устойчивой шейки деформации, в которой и происходит разрушение материала. Условием формирования бегающей шейки при одноосном растяжении является реализация сценария развития деформации элемента среды по типу токовой неустойчивости (упрочнение – разупрочнение – упрочнение). Дополнительным обязательным

критерием образования бегающей шейки и появления множественных шеек является повторное пересечение производной $d\sigma/d\varepsilon$ с кривой упрочнения $\sigma(\varepsilon)$ элемента деформационной среды.

С целью изучения влияния геометрических параметров образца на процесс формирования бегающей шейки для кривой 2 (рис. 8) был проведен аналогичный численный эксперимент с образцом, имеющим вдвое меньшую начальную длину (7 мм) (см. рис. 10). Картины распределения интенсивности пластических деформаций в этом случае существенно меняются, по сравнению с образцом с начальной длиной 14 мм. Формирующаяся шейка оказывается размытой и при её формировании не наблюдается отчетливо выраженных фронтов распространения на поверхности образца. Деформация протекает более однородно. Вторая встречная шейка не формируется (см. рис. 10).

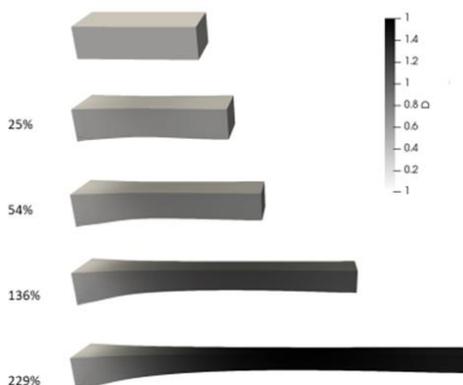


Рисунок 10 – Картины распределения интенсивности пластических деформаций (ε_p), соответствующие различным степеням деформации. Начальная длина стержня 7 мм

Было проанализировано влияние макроконцентраторов напряжений, расположенных симметрично (рис. 11 а) и асимметрично (рис. 11 б) на поверхности образца. Рассматривалось упрочнение элементарного объема среды, описываемое кривой 2 на рис. 8. В обоих случаях до начала образования шейки деформации, вблизи концентраторов напряжений наблюдается формирование полос локализации: происходит деформационная аккомодация среды вблизи концентраторов, связанная с локальным избытком напряжений. Далее наблюдается развитие концентраторов напряжений, увеличение их размеров и локальных напряжений вблизи, полосы локализации при этом размываются. Параллельно описанным процессам происходит образование шеек, которые во всех случаях формируются вблизи концентраторов напряжений. Распространения шеек вдоль образца не происходит: развивается локальное сужение образца вблизи концентраторов, вплоть до момента разрушения. При наличии концентраторов напряжений время до разрушения образца уменьшается.

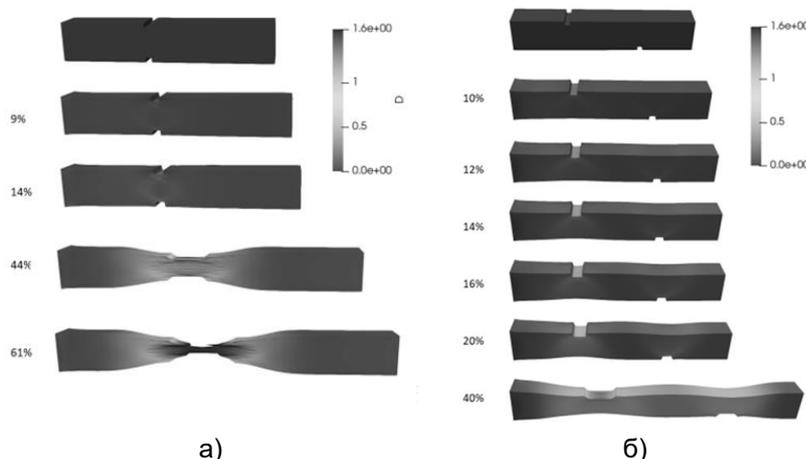


Рисунок 11 – Картины распределения интенсивности пластических деформаций (ε_p), соответствующие различным степеням деформации при наличии концентраторов напряжений

Таким образом, проведенные нами расчеты в рамках математической модели синтеза дислокационной кинетики и механики деформируемого твердого тела показали, что на процессы формирования бегающей шейки при растяжении оказывают влияние как внутренние факторы, связанные с немонотонностью пластических свойств элемента среды, так и такие внешние факторы, как геометрические соотношения параметров образца, наличие или отсутствие концентраторов напряжений. При этом внешние факторы могут оказывать доминирующее влияние на процесс формирования шеек при растяжении.

Были проведены расчеты на растяжение образца, соответствующие следующим типам кривой упрочнения элемента деформационной среды: упрочнение – разупрочнение – коэффициент упрочнения близкий к нулю; упрочнение – коэффициент упрочнения близкий к нулю (см. рис.12 а). Данные сценарии исключали повторное упрочнение.

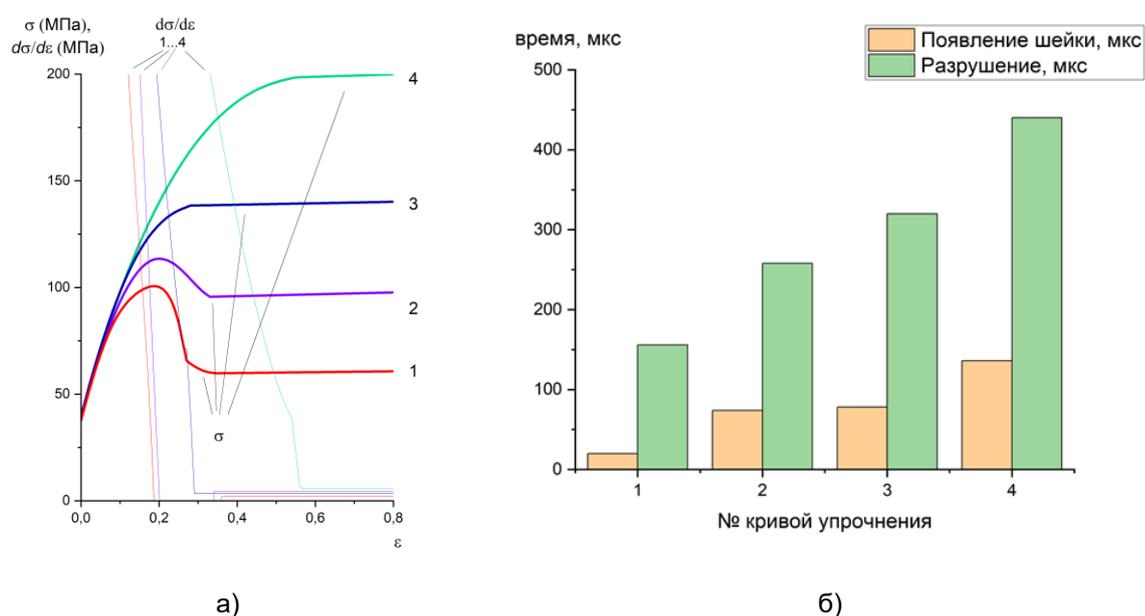


Рисунок 12 – (а) Зависимости σ - ε и $(-d\sigma/d\varepsilon)$ - ε элементарного объема образца; (б) диаграммы, характеризующие динамику изменения макрокартин деформации

Для первой кривой (рис. 13 а) наблюдаются следующие макрокартины деформации: сначала образец деформируется однородно, с 20 мкс появляется локализованная шейка, на 156 мкс появляются первые признаки разрушения образца, деформация при этом достигает 45%. В случае второй кривой на 74 мкс появляется локализованная шейка, образец растягивается. На 258 мкс образец начинает разрушаться. Деформация достигает 60%. Для третьей кривой (рис. 13 б) на 78 мкс появляется шейка, локализована, образец растягивается до 320 мкс. На 320 мкс появляются первые признаки разрушения. Деформация достигает 76%. Четвертая кривая: с 58 мкс появляется локальное утонение, затем образец растягивается однородно. На 280 мкс появляется шейка (в середине образца), на 440 мкс появляются первые признаки разрушения. Деформация достигает 111%.

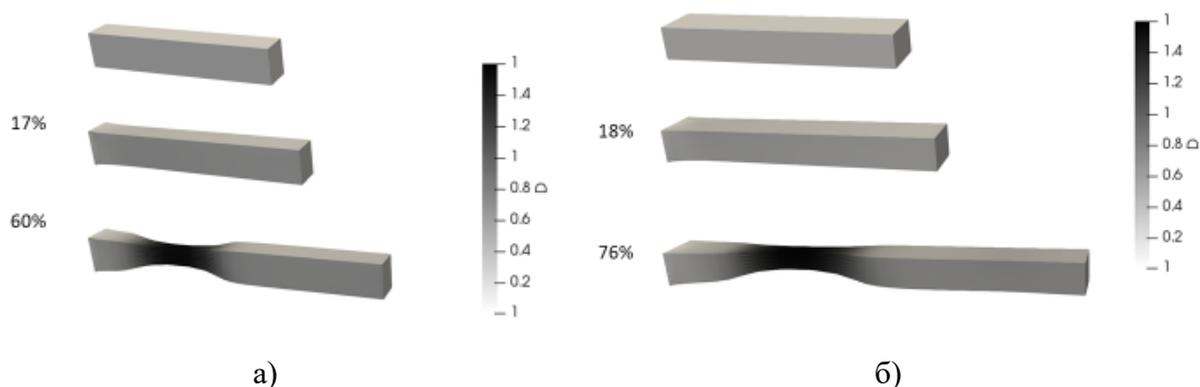


Рисунок 13 – (а) Картины распределения интенсивности пластических деформаций ($\epsilon_{п}$), соответствующие различным степеням деформации 1 кривой; (б) картины распределения интенсивности пластических деформаций ($\epsilon_{п}$), соответствующие различным степеням деформации 3 кривой

Во всех рассмотренных случаях наблюдается единственное пересечение производной $d\sigma/d\varepsilon$ с кривой $\sigma(\varepsilon)$ упрочнения элемента деформационной среды. Поскольку не выполняется дополнительный критерий формирования бегающей шейки, расчеты показывают формирование стабильной шейки разрушения для всех рассмотренных кривых упрочнения элемента деформируемой среды. В случае кривых упрочнения деформационной среды 1 и 2, типа «упрочнение – разупрочнение – коэффициент упрочнения близкий к нулю», уровень деформирующих напряжений элемента деформационной среды влияет на степень деформации образца до разрушения. Аналогично в случае кривых 3 и 4, типа «упрочнение – коэффициент упрочнения близкий к нулю», чем выше значения деформирующих напряжений, тем выше значение степени деформации и времени до разрушения (см. рис 12 б).

Были проведены расчеты для зависимости элементарных объемов стержня σ – ε , имеющей два максимума (рис. 14, а). По результатам моделирования (рис. 14, б) видно, что при 8% деформации формируется локализация ближе к краю стержня, которая не усиливается в этом же месте, а распространяется по объему образца. Одновременно с этим возникает еще одна шейка, которая так же распространяется по остальному объему образца навстречу первой, в результате чего к 38% общей деформации распределение величины интенсивности пластических деформаций по всему объему образца практически однородное, а стержень имеет форму практически подобную первоначальному состоянию. Дальнейшее растяжение приводит к еще одной локализации деформации, в которой происходит разрушение материала.

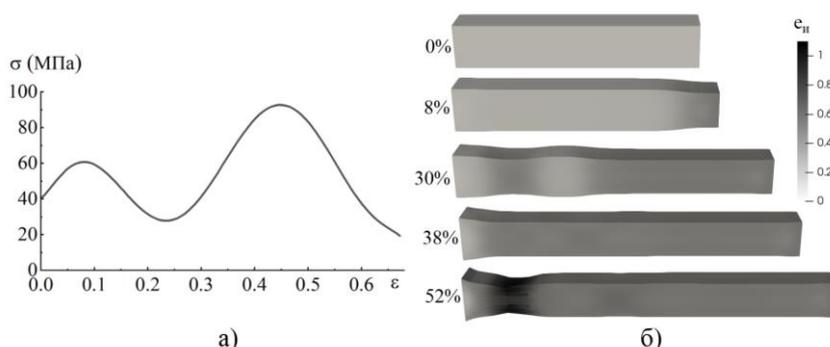


Рисунок 14 – Кривая упрочнения элементарного объема деформационной среды (а), картины распределения интенсивности пластических деформаций ($\epsilon_{п}$), соответствующие различным степеням деформации (б)

Задание упрочнения элементарных объемов материала образца в виде зависимости σ – ε , имеющей осциллирующий характер (рис. 15 а), приводило к

формированию более сложной картины деформации, характеризующейся появлением и развитием множества бегающих шеек (см. рис. 15 б). Распространяясь вдоль поверхности образца, шейки приводили, в конечном счете, к однородной картине деформации стержня, увеличивая более чем на порядок величину степени деформации до разрушения (более 340%).

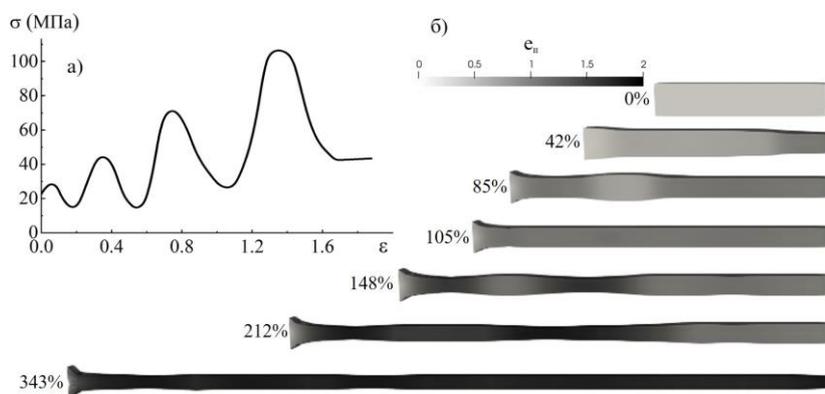


Рисунок 15 – Кривая упрочнения элементарного объема деформационной среды (а), картины распределения интенсивности пластических деформаций (ϵ_p), соответствующие различным степеням деформации (б)

Моделирование макролокализации пластической деформации при сжатии

Тип кривой σ – ϵ , полученной при численной реализации модели дислокационной кинетики и описывающей свойства элементарного объема деформируемого образца имеет большое влияние на картину его макродеформации при одноосном сжатии, как показано в работах [24-26], в которых проведено моделирование формирования полос суперлокализации при сжатии. Наличие на кривой упрочнения элементарного объема среды участка падения напряжений (т.е. участка, соответствующего разупрочнению материала), приводило к формированию одной или нескольких полос интенсивного сдвигообразования [24, 25]. Такие кривые упрочнения имели немонотонный вид с выраженным максимумом напряжений течения. Однако в данных работах не обсуждался вопрос дополнительного упрочнения материала при сжатии, связанного с увеличением площади поперечного сечения образца – геометрического упрочнения.

В действительности, на стадии упрочнения (см. рис. 16), сопротивление деформированию с одной стороны увеличивается на величину $\Delta\sigma_F$ (определяется упрочнением материала), с другой стороны, увеличение площади поперечного сечения деформируемого образца при сжатии приводит к уменьшению эффективного деформирующего напряжения на величину $\Delta\sigma_F$. В локальных местах деформируемого объекта вблизи образующихся микроконцентраторов напряжений происходит процесс релаксации напряжений, вследствие увеличения площади поперечного сечения деформируемого образца.

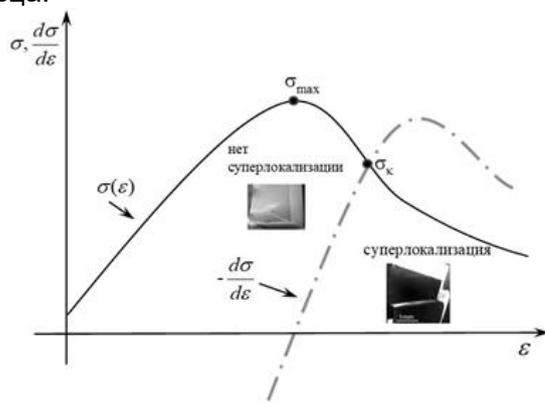


Рисунок 16 – Схема, иллюстрирующая условие потери устойчивости однородной пластической деформации при сжатии

Таким образом, пластическое течение протекает в целом однородно до достижения точки максимума σ_{\max} на кривой упрочнения (рис. 16). После прохождения этой точки начинается процесс разупрочнения материала. Первыми значений σ_{\max} достигают элементарные объемы вблизи концентраторов напряжений. В этих областях дальнейшее увеличение деформации вызовет снижение деформирующих напряжений на величину $\Delta\sigma_F$, то есть материал окажется более размягченным по сравнению с областями, далекими от концентраторов напряжений, таким образом создавая условия формирования полос суперлокализации. Этому процессу будет препятствовать геометрическое упрочнение материала до тех пор, пока будет выполняться условие $\Delta\sigma_G \geq \Delta\sigma_F$. Можно показать, что это условие эквивалентно условию $\sigma \geq -\frac{d\sigma}{d\varepsilon}$. После того, как геометрическое упрочнение перестанет компенсировать физическое разупрочнение, то есть при достижении точки σ_k – точки пересечения кривых $\sigma(\varepsilon)$ и $-\frac{d\sigma}{d\varepsilon}$ (рис. 16), начинается процесс формирования полос суперлокализации пластической деформации. Если же интенсивность физического разупрочнения не является достаточной для того, чтобы преодолеть геометрическое упрочнение материала, то полосы суперлокализации формироваться не будут. Кривая упрочнения материала в этом случае тоже может иметь немонотонный вид, однако если участок деформационной кривой, соответствующий физическому разупрочнению не будет иметь скорости падения напряжений достаточной для того, чтобы зависимость $\sigma(\varepsilon)$ имело пересечение со своей производной $-\frac{d\sigma}{d\varepsilon}$, тогда условие $\sigma \leq -\frac{d\sigma}{d\varepsilon}$ никогда не будет выполнено.

Для подтверждения данных теоретических предположений были проведены численные эксперименты по деформации прямоугольного образца одноосным сжатием. Упрочнение элементарного объема задавалось немонотонными зависимостями $\sigma(\varepsilon)$ двумя способами: для кривых 1-3 (рис. 17) скорость падения напряжений при физическом разупрочнении материала достаточна для формирования полос суперлокализации пластической деформации (т.е. имеется пересечение кривых зависимостей $\sigma(\varepsilon)$ и $-\frac{d\sigma(\varepsilon)}{d\varepsilon}$), для кривых 4-6 (рис. 17) это условие ($\sigma \leq -\frac{d\sigma}{d\varepsilon}$) не выполнялось.

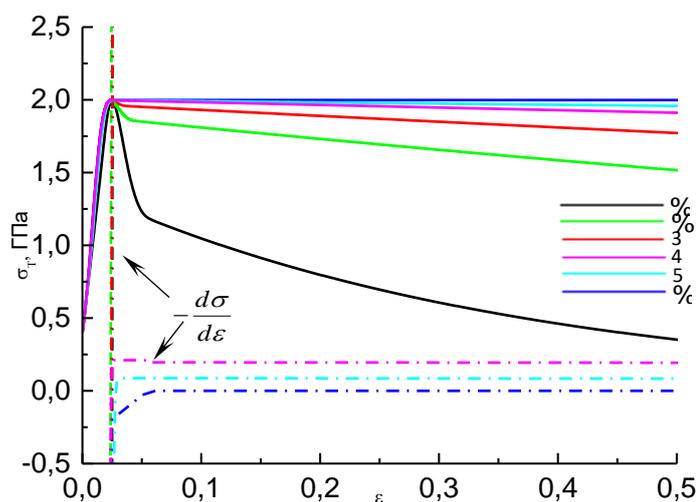


Рисунок 17 – Зависимости $\sigma-\varepsilon$ и $(-d\sigma/d\varepsilon)-\varepsilon$ элементарного объема образца

Результаты моделирования для данных кривых упрочнения представлены на рис. 18. В первых трех случаях отчетливо наблюдается формирование областей локализации пластического течения, которые переходят в полосы сильно локализованного сдвига. Наиболее интенсивно полосы суперлокализации формируются в первом случае, когда скорость падения напряжений течения при разупрочнении материала наибольшая (рис. 17, кривая 1; рис. 18, случай 1), при

достижении общей деформации 7% начинает формироваться крестообразная область избыточных напряжений, в которой локализуется практически вся дальнейшая пластическая деформация. При достижении величины общей деформации равной 24 % образец разделяется по одной из этих полос. В третьем случае (рис. 18, случай 3, рис. 17 кривая 3) происходит заметная локализация пластического течения в верхней части деформируемого образца, однако формирование полос интенсивного сдвигообразования происходит уже при больших деформациях (>24%) и проявляется не так отчетливо, как в первом или во втором случаях.

В случаях 4 и 5 (рис. 18), когда не выполняется условие $\sigma \leq -\frac{d\sigma}{d\varepsilon}$, наблюдается небольшая локализация пластического течения за счет наличия участка с отрицательным коэффициентом упрочнения (рис. 17, кривые 4, 5), однако полос суперлокализации пластической деформации не наблюдается.

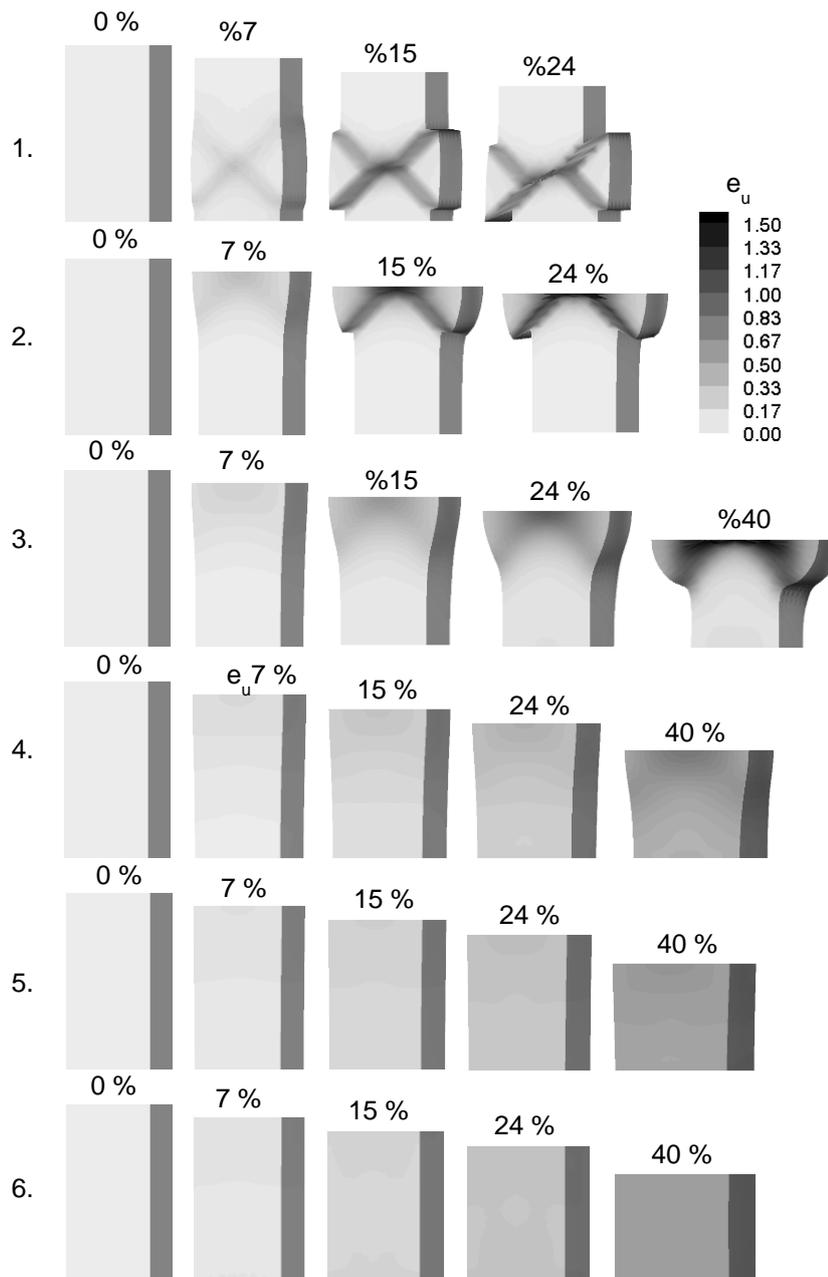


Рисунок 18 – Картины распределения интенсивности пластических деформаций e_u при одноосном сжатии прямоугольного образца различных степеней деформации, соответствующие кривым упрочнения на рис. 17.

В случае 6 (рис. 18), когда кривая упрочнения элементарного объема не имеет участка с отрицательным коэффициентом упрочнения (рис. 17, кривая 6), деформация протекает однородно, образец осаждается с сохранением подобия формы.

Особый интерес вызывает рассмотрение случаев, когда на поверхности образца присутствуют макроконцентраторы напряжений, которые в процессе деформации способны усиливать процесс физического разупрочнения и тем самым влиять на устойчивость однородной деформации. Проведены численные эксперименты с введенными макроконцентраторами напряжений в виде разрезов на поверхности боковых граней образца при условиях выполнения и не выполнения критерия потери устойчивости при сжатии.

Результаты моделирования при упрочнении элементарного объема, которое задавалось зависимостями 1 и 2 (рис. 19, а), для которых выполняется условие потери устойчивости однородной пластической деформации и формирования полос суперлокализации, показали, что наличие и расположение концентраторов будет определять старт полос суперлокализации и их количество (рис. 19, б, в). Скорость падения напряжений на кривой упрочнения не имеет значительного влияния на картину пластического течения.

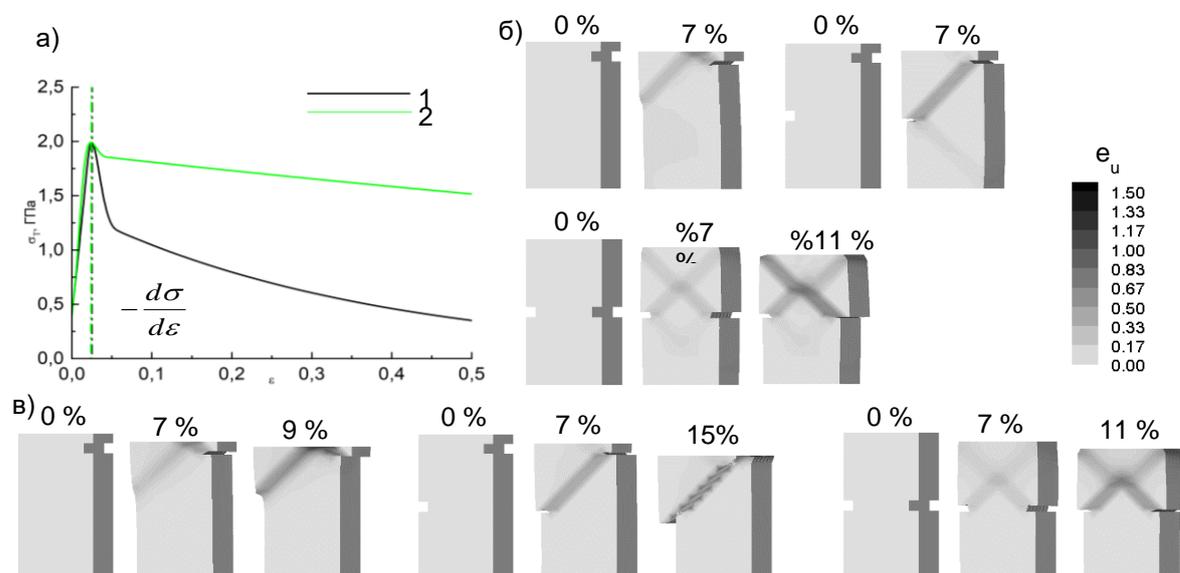


Рисунок 19 – Зависимости σ - ϵ и $(-d\sigma/d\epsilon)$ - элементарного объема образца (а). Картины распределения интенсивности пластических деформаций e_u при одноосном сжатии прямоугольного образца для различных степеней деформации при наличии концентраторов напряжений в условиях, благоприятствующих потери устойчивости однородной пластической деформации, соответствующие кривым упрочнения 1 – (б) и 2 – (в).

В случае, когда критерий потери устойчивости при сжатии не выполняется (рис. 20, а) (взяты кривая упрочнения (1) с наличием участка с отрицательным коэффициентом упрочнения и (2) – без области с отрицательным коэффициентом упрочнения), геометрическое упрочнение подавляет образование полос суперлокализации в областях, близких к концентраторам напряжений (рис. 20, б, в). Исключение представляет случай, когда расположение макроконцентраторов напряжений на поверхности образца неизбежно влечет формирование полосы суперлокализации, так как формирующиеся области избыточных напряжений и деформаций вблизи разрезов в процессе сжатия сливаются в единую область, по которой происходит процесс интенсивного сдвигообразования (рис. 20, б, в 2-й случай). В данном случае геометрическое упрочнение не успевает скомпенсировать физическое разупрочнение, которому благоприятствуют избыточные напряжения в области, соединяющей разрезы.

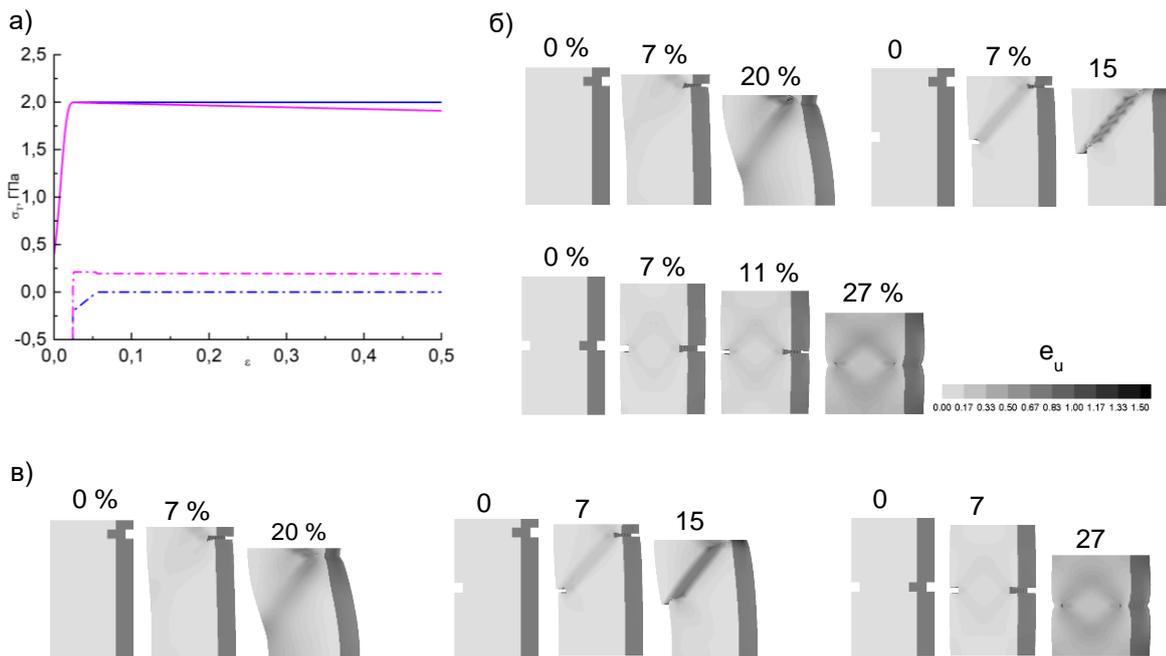


Рисунок 20 – Зависимости $\sigma - \varepsilon$ и $(-d\sigma/d\varepsilon) - \varepsilon$ элементарного объема образца (а). Картины распределения интенсивности пластических деформаций e_u при одноосном сжатии прямоугольного образца для различных степеней деформации при наличии концентраторов напряжений в условиях, благоприятных для устойчивости пластической деформации, соответствующие кривым упрочнения 1 – (б) и 2 – (в)

Рассмотрена деформация образца, когда зависимость $\sigma(\varepsilon)$ задавалась по сценарию «упрочнение – разупрочнение – упрочнение» (рис. 21, а). Расчет сделан как при отсутствии концентраторов напряжений в деформируемом объеме, так и при наличии концентратора на боковой грани образца (рис. 21, б). В этом случае при достижении элементарными объемами деформации, соответствующей критической точке $\sigma_{к1}$ на кривой упрочнения начинают формироваться области избыточных напряжений и деформаций. У образца без концентраторов такая область формируется у приторцевых углов, у образца с разрезом – в области этого разреза. То есть формируются предпосылки к образованию полос суперлокализации пластической деформации до тех пор, пока в элементарных объемах области начавшегося локализованного течения не достигаются деформации, соответствующие точке $\sigma_{к2}$ на кривой упрочнения. С этого момента локализация в этих областях останавливается и переходит на соседние элементы. Таким образом, деформация становится все более однородной, формирование полос суперлокализации пластической деформации подавляется (рис. 21, б).

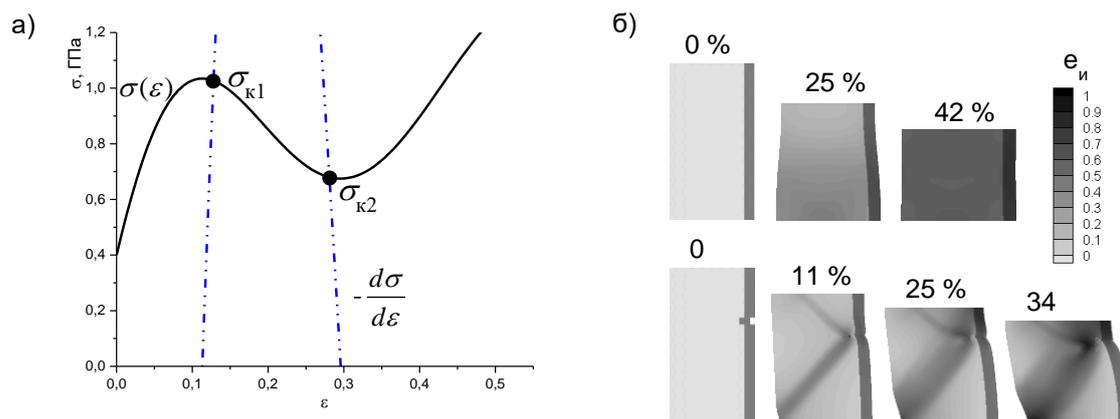


Рисунок 21 – Зависимости σ - ε и $(-d\sigma/d\varepsilon)$ - ε элементарного объема образца (а). Картины распределения интенсивности пластических деформаций ε_u при одноосном сжатии прямоугольного образца для различных степеней деформации в отсутствии и при наличии концентратора напряжений в деформируемом объеме (б)

Заключение и выводы

В настоящей работе представлены условия развития деформации элементарного объема деформируемой среды, которые могут быть обобщены на более широкий класс материалов, необходимые для формирования «бегающих» шеек при растяжении образца. Эти условия заключаются в том, что для появления «бегающих» шеек обязателен сценарий развития деформации элемента деформационной среды по типу «токовой» неустойчивости (упрочнение – разупрочнение – упрочнение). При этом реализуется сценарий «однородная деформация → появление шеек → их распространение → однородная деформация». В тоже время необходимо, чтобы кривая «токовой» неустойчивости упрочнения демонстрировала общий рост напряжения течения. То есть каждая следующая стадия неустойчивости упрочнения должна достигать больших значений напряжения, чем предыдущая стадия. В противном случае формируется стабильная шейка, локализация деформации в которой приводит к разрушению. Это связано с тем, что при возникновении шейки локализация деформации в ней продолжается до достижения точки, в которой выполняется условие $\sigma = d\sigma/d\varepsilon$, на кривой упрочнения. После прохождения этой точки локализация в шейке прекращается и начинает распространяться на соседние области. Если упрочнение, следующее за этой точкой, достигает значений напряжения меньших или равного предыдущего пика максимума и сменяется на разупрочнение, то шейка не становится «бегающей», локализация усиливается в образовавшейся шейке, образуется стабильная шейка. Наличие концентраторов напряжений определяет место формирования «шейки» и усиливает локализацию пластического течения, связанную со структурным разупрочнением.

При сжатии в отсутствии искусственно введенных концентраторов напряжений полосы суперлокализации формируются на поверхности образца в том случае, если интенсивность стадии разупрочнения на немонотонной зависимости кривой напряжение-деформация элементарного объема деформируемого образца оказывается достаточной для того, чтобы преодолеть упрочнение, связанное с увеличением площади поперечного сечения. Введение концентраторов напряжений оказывает влияние на расположение полос суперлокализации и их количество. Показано, что при наличии концентраторов напряжений, полосы суперлокализации образуются также и тогда, когда интенсивность стадии разупрочнения на немонотонной зависимости кривой напряжение-деформация элементарного объема деформируемого образца оказывается меньше упрочнения, связанного с увеличением площади поперечного сечения образца.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема № FEMN-2023-0003).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Старенченко В.А., Соловьева Ю.В., Фахрутдинова Я.Д., Валуйская Л.А. // Изв. ВУЗов. Физика, 2011. Т. 54. № 8. с. 47-57.
2. Старенченко В.А., Валуйская Л.А., Фахрутдинова Я.Д., Соловьева Ю.В., Белов Н.Н. // Изв. Вузов. Физика. 2012. Т. 55. № 2. с. 76-87.
3. Фахрутдинова Я.Д., Соловьева Ю.В., Валуйская Л.А., Белов Н.Н., Старенченко В.А. // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2012. Т. 9. № 4. с. 527-533.
4. Orowan, E. Zur Kristallplastizität. III – Über den Mechanismus des Gleitvorganges / E. Orowan // Zeitschrift für Physik. – 1934. – Vol. 89. – P. 634–659.
5. Большанина М.А. Упрочнение и отдых как основные явления пластической деформации // Изв. АН СССР. Серия физическая.- 1950, т. 14, выпуск 2, с. 223-231.
6. Попов Л.Е., Кобытев В.С., Ковалевская Т.А. Пластическая деформация сплавов. – М: Металлургия, 1984. – 182 с.
7. Старенченко В.А., Белов Н.Н., Соловьева Ю.В., Липатникова Я.Д., Старенченко С.В., Пантюхова О.Д., Черепанов Д.Н., Ковалевская Т.А., Данейко О.И., Колупаева С.В., Слободской М.И., Куриная Р.И. Математическое моделирование от междислокационных взаимодействий до макроскопической деформации [Текст]: монография / под ред. В.А. Старенченко. – Томск: Изд-во ТГАСУ, 2015. – 540 с.
8. Старенченко В.А., Соловьева Ю.В., Старенченко С.В., Ковалевская Т.А. Термическое и деформационное упрочнение монокристаллов сплавов сверхструктурой L_{12} – Томск: Изд-во НТЛ, 2006. – 292 с.
9. Старенченко В.А., Соловьева Ю.В., Фахрутдинова Я.Д., Валуйская Л.А. // Известия вузов. Физика. 2011. Т. 54. № 8. С. 47-57.
10. Белов Н.Н., Югов Н.Т., Копаница Д.Г., Югов А.А. Динамика высокоскоростного удара и сопутствующие физические явления. Нортхэмптон-Томск: Изд-во STT, 2005. - 354 с.
11. Югов Н.Т., Белов Н.Н., Югов А.А. Расчет адиабатических нестационарных течений в трехмерной постановке (РАНЕТ-3). Пакет программ для ЭВМ. Федеральная служба по интеллектуальной собственности, патентам и товарным знакам. Свидетельство о гос. Регистрации программы для ЭВМ №2010611042, 2010 г.
12. Белов Н.Н., Валуйская Л.А., Липатникова Я.Д., Соловьева Ю.В., Старенченко В.А., Югов Н.Т. РАММП-1 "Расчет микро- и макропараметров пластической деформации сплавов со сверхструктурой L_{12} в условиях динамического нагружения" Свидетельство о регистрации программы для ЭВМ 2021662546, 30.07.2021. Заявка № 2021661218 от 14.07.2021.
13. Игумнов В.Н. Физические основы микроэлектроники: учебное пособие - изд. 2-е, исправленное. Йошкар-Ола: Марийский государственный технический университет, 2010. 272 с.
14. Старенченко В.А., Соловьева Ю.В., Фахрутдинова Я.Д., Валуйская Л.А. // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2012. – Т. 55. – № 1. – С. 62-73.
15. Соловьева Ю.В., Липатникова Я.Д., Старенченко С.В., Соловьев А.Н., Старенченко В.А. // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2017. – Т. 60. – № 5. – С. 77-86.
16. Соловьева Ю.В., Старенченко С.В., Анчаров А.И., Старенченко В.А. // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2018. – Т. 61. – № 11. – С. 35-41.
17. Криштал М.М. // Физическая мезомеханика. – 2004. – Т.7. – №5. – С. 5-29.
18. Полетика Т.М., Нариманова Г.Н., Колосов С.В. // Журнал технической физики. – 2006. – Т 76. – № 3 – С. 44-49.
19. Пресняков А.А. Локализация пластической деформации. М.: Машиностроение, 1983. 56 с.
20. Wu Y., Zhang K. // Mechanics of Materials. – 2003. – No. 35. – P. 1127–1138.

21. Kotake S., Ito K. // International Journal of Mechanical Sciences. – 2010. – No. 52. – P. 339–342.
22. Старенченко В.А., Липатникова Я. Д., Соловьева Ю.В., Белов Н.Н., Валуйская Л.А., Вовнова И.Г. // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. – 2022. – Т. 19. №4. – С. 454-462. Doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2022.04.004.
23. Вовнова И.Г., Липатникова Я.Д., Соловьева Ю.В. Условия формирования бегающей шейки при одноосном динамическом растяжении // Материалы во внешних полях: труды XII Международного онлайн симпозиума / под ред. В.Е. Громова, Сибирский государственный индустриальный университет. – Новокузнецк: Издательский центр СибГИУ. – 2023. – С. 38-40.
24. Соловьева Ю.В., Фахрутдинова Я.Д., Старенченко В.А. // Физика металлов и материаловедение. – 2015. – Т. 116. – № 1. – С. 12-20.
25. Старенченко В.А., Соловьева Ю.В., Липатникова Я.Д. // Изв. вузов. Физика. – 2015. – Т. 58. – № 3. – С. 24-30.
26. Старенченко В.А., Липатникова Я.Д., Соловьева Ю.В. // Изв. вузов. Физика. – 2018. – Т. 61. – № 4 (724). – С. 106-112.

Глава 25 ВЛИЯНИЕ МОДИФИЦИРОВАНИЯ ЖЕЛЕЗОУГЛЕРОДИСТЫХ СПЛАВОВ И СИЛУМИНОВ НА ОСОБЕННОСТИ ИХ СТРУКТУРЫ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ПРОЧНОСТИ ЗАГОТОВОК

Марукович Е.И.¹, Стеценко В.Ю.¹, Стеценко А.В.²

¹Ассоциация литейщиков и металлургов Республики Беларусь,
г. Минск, Республика Беларусь, stetsenko.52@bk.ru

²Белорусско-Российский университет, г. Могилев, Республика Беларусь

1. Модифицирование углеродистой стали

Основными раскислителями и модификаторами углеродистой стали (стали) являются *Al, Si, Ca, Mg, Ba, Ce* и сплавы, содержащие эти элементы. Принято считать, что они служат поверхностно-активными элементами (ПАЭ) или образуют центры кристаллизации (ЦК), которыми являются оксиды, сульфиды, нитриды [1–3].

Экспериментально установлено, что *Al, Ca, Mg, Ba, Ce* и модифицирующие сплавы, содержащие эти элементы, повышают поверхностную энергию железоуглеродистого расплава [4]. Поэтому они не могут быть ПАЭ при кристаллизации стали.

Чтобы оксиды, сульфиды и нитриды *Al, Si, Ca, Mg, Ba, Ce* были ЦК микрокристаллов δ -феррита или аустенита, их элементарные кристаллические решетки должны удовлетворять принципу структурного и размерного соответствия Данкова – Конобеевского [5]. Согласно этому принципу, подложка может стать ЦК фазы, если они имеют однотипные элементарные кристаллические решетки, а их периоды отличаются не более чем на 8% [6].

δ -Fe и γ -Fe имеют кубические элементарные кристаллические решетки [7]. Периоды таких же однотипных решеток для основных продуктов раскисления и модифицирования стали представлены в таблице 1. В ней периоды элементарных кристаллических решеток оксидов, сульфидов и нитридов обозначены символом *a*, а период такой решетки γ -Fe – a_γ .

Из таблицы 1 следует, что элементарные кристаллические решетки основных продуктов раскисления и модифицирования стали, δ -Fe и γ -Fe не соответствуют принципу структурного и размерного соответствия Данкова – Конобеевского. Следовательно, оксиды, сульфиды и нитриды *Al, Si, Ca, Mg, Ba, Ce* не могут быть ЦК микрокристаллов δ -феррита и аустенита при затвердевании стали.

Исходя из вышеизложенного, возникает вопрос: какова роль *Al, Si, Ca, Mg, Ba, Ce* при раскислении и модифицировании стали? Чтобы ответить на этот вопрос, необходимо исследовать процессы взаимодействия основных раскислителей и модификаторов стали с расплавом и при его кристаллизации.

Таблица 1 – Параметры элементарных кристаллических решеток основных продуктов раскисления и модифицирования стали [7–10]

Фазы	Тип элементарной кристаллической решетки	<i>a</i> , нм	$\frac{\Delta a}{a_\gamma}$, %
δ -Fe	Кубическая	0,293	-
γ -Fe	Кубическая	0,364	-
γ -Al ₂ O ₃	Кубическая	0,790	117
CaO	Кубическая	0,480	32
MgO	Кубическая	0,421	16

Ce_2O_3	Кубическая	1,117	207
BaO	Кубическая	0,554	52
CaS	Кубическая	0,568	56
MgS	Кубическая	0,519	43
CeS	Кубическая	0,579	59
BaS	Кубическая	0,637	75
Mg_3N_2	Кубическая	0,997	174
Ca_3N_2	Кубическая	1,142	214
CeN	Кубическая	0,502	38

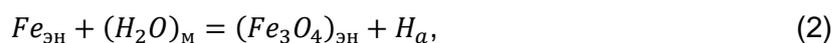
Сталь можно представить как железо, в котором содержится не более 2% примесей, то есть по химическому составу сталь – это железо. Известно, что молярная энтальпия плавления железа составляет 3% от его молярной энтальпии атомизации [11]. Поэтому, в соответствии с наноструктурной теорией металлических расплавов, при плавлении железа происходит реакция [12]:



где $Fe_{\text{МК}}$, $Fe_{\text{ЭН}}$, Fe_a – микрокристаллы, элементарные нанокристаллы, свободные атомы железа.

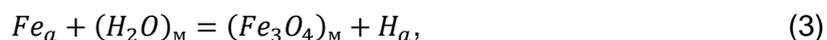
Концентрация последних составляет 3 ат. %. Поэтому свойства стали определяют элементарные нанокристаллы железа, которые составляют основу δ -феррита и аустенита.

Жидкая сталь активно реагирует с атмосферным воздухом, в котором находятся пары (молекулы) воды. Они взаимодействуют с $Fe_{\text{ЭН}}$ по следующей реакции:



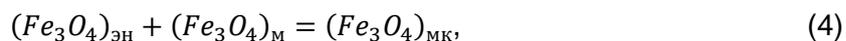
где $(H_2O)_m$ – молекулы воды; $(Fe_3O_4)_{\text{ЭН}}$ – элементарные нанокристаллы оксида железа; H_a – атомы водорода.

Кроме этого, происходит следующая реакция:



где $(Fe_3O_4)_m$ – молекулы оксида железа.

После (2) и (3) происходит следующая реакция:



где $(Fe_3O_4)_{\text{МК}}$ – микрокристаллы оксида железа.

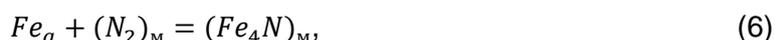
Атомарный водород, диффундируя в жидкую сталь, не образует с Fe_a гидридов, но может адсорбироваться на $Fe_{\text{ЭН}}$, так как выделяемая стандартная теплота адсорбции атомов водорода на железе составляет 143 кДж/моль [13]. Поэтому атомарный водород может находиться в жидкой стали в адсорбированном и свободном (растворенном) состояниях.

При взаимодействии расплава стали с молекулами кислорода атмосферного воздуха они могут диссоциировать на атомы (атомизироваться). Для этого необходимо затратить стандартную теплоту, равную 500 кДж/моль, то есть 250 кДж/моль на атомарный кислород [11]. При его адсорбции на железе выделяется стандартная теплота, равная 570 кДж/моль [13]. Поэтому атомы кислорода более активно адсорбируются на $Fe_{эН}$, чем атомы водорода. При этом элементарные нанокристаллы железа не будут взаимодействовать с адсорбированным кислородом с образованием оксида FeO , так как стандартная теплота его образования меньше стандартной теплоты адсорбции атомов кислорода на железе [8].

Затрачиваемая стандартная теплота диссоциации (атомизации) атмосферных молекул азота равна 947 кДж/моль [11]. А максимальная выделяемая стандартная теплота адсорбции атомов азота на железе составляет 290 кДж/моль [13]. Поэтому азот в атомарном виде не может попасть в жидкую сталь. Но с ее компонентами азот может образовывать нитриды, например $Fe_{эН}$. Между ними и молекулами азота происходит следующая реакция:



где $(N_2)_M$ – молекулы азота; $(Fe_4N)_{эН}$ – элементарные нанокристаллы нитрида железа. Также происходит следующая реакция:



где $(Fe_4N)_M$ – молекулы нитрида железа.

Поэтому азот может растворяться в жидкой стали в виде элементарных нанокристаллов и молекул нитрида железа. Кристаллизация металлического расплава является наноструктурным процессом [14]. При затвердевании жидкой стали, в которой растворены $(Fe_4N)_{эН}$ и $(Fe_4N)_M$, между ними происходит следующая реакция:



где $(Fe_4N)_{МК}$ – микрокристаллы нитрида железа.

Растворенные в жидкой стали раскислители и модификаторы активно образуют нитриды, так как имеют большее сродство к азоту, чем железо [9, 10]. Нанокристаллы и молекулы нитридов могут встраиваться в формирующиеся микрокристаллы δ -феррита и аустенита, образуя так называемые «растворы внедрения».

Максимальная растворимость серы в α -Fe составляет 0,035 ат. % [15]. Следует полагать, что она находится в жидкой стали в адсорбированном состоянии как ПАЭ, подобный кислороду. Но в отличие от серы его растворимость в жидком железе значительно больше: при 1823 К – 0,69 ат. %, при 1923 К – 0,94 ат. %, при 1973 К – 1,1 ат. % [15]. Это означает, что на $Fe_{эН}$ адсорбируются в основном атомы кислорода. Причем их концентрация с уменьшением температуры жидкой стали заметно снижается. Это происходит благодаря десорбции атомарного кислорода с понижением температуры стали.

Свободный атомарный кислород приводит к браку стальных отливок и слитков по газовым раковинам и пористости. Поэтому для борьбы с ними используют раскислители Al , Si , Ca , Mg , Ba , Se и сплавы, содержащие эти элементы. Их задача – связать в оксиды свободные (растворенные) атомы кислорода. При этом происходят следующие раскислительные реакции, имеющие соответствующие энергии Гиббса, в Дж/моль [16]:





Из (8) – (13) следует, что при равных концентрациях раскислителя наибольшую эффективность проявляют кальций и магний. Следует отметить, что предельная растворимость *Mg* в жидком железе составляет 1%, а кальция – 0,04% [16]. Поэтому самым сильным раскислителем стали служит магний.

Кислород в жидкой стали является активным ПАЭ, который существенно снижает поверхностную энергию железоуглеродистого расплава [4, 5]. Известно, что она повышается, если используются *Al*, *Ca*, *Mg*, *Ba*, *Ce* [4]. Поскольку кислород в основном адсорбируется на элементарных нанокристаллах железа, то поверхностная энергия жидкой стали будет определяться концентрацией адсорбированного кислорода. С ним взаимодействуют *Al*, *Ca*, *Mg*, *Ba*, *Ce*. Они снижают концентрацию адсорбированного кислорода, повышая поверхностную энергию жидкой стали.

Адсорбированный кислород, при затвердевании стали, препятствует образованию ЦК микрокристаллов δ -феррита и аустенита, снижая их концентрацию. Это приводит к получению немодифицированной микроструктуры стальных отливок и слитков. *Mg*, *Ca*, *Ba*, *Ce* и *Al*, освобождая $Fe_{эж}$ от адсорбированного кислорода, способствует образованию ЦК микрокристаллов δ -феррита и аустенита при затвердевании стали. Это приводит к повышению их концентрации и получению модифицированной микроструктуры стальных отливок и слитков. Следовательно, *Mg*, *Ca*, *Ba*, *Ce* и *Al* являются раскисляющими и модифицирующими элементами для стали, а *Si* действует только как раскислитель. Это подтверждается экспериментально, так как кремний не повышает поверхностную энергию железоуглеродистого расплава [4].

При взаимодействии модифицирующего элемента (*M*) с адсорбированным кислородом жидкой стали образуется оксид (M_nO_m). При этом происходит следующая реакция:



где $\{O\}_{Fe}$ – кислород, адсорбированный на элементарных нанокристаллах железа. Реакцию (14) можно представить как сумму следующих реакций:



Тогда энергия Гиббса (14) будет равна сумме энергий Гиббса (15) и (16). Поскольку, при заданной температуре, энергия Гиббса (16) является величиной постоянной, то эффективность модификаторов будет определяться энергиями Гиббса раскислительных реакций (8) – (12). Поэтому наиболее сильные раскислители *Ca* и *Mg* служат самыми эффективными модификаторами для стали. Из них самым сильным является магний.

В результате действия модифицирующих элементов происходит удаление с элементарных нанокристаллов железа жидкой стали адсорбированного кислорода. На его место сразу адсорбируются атомы растворенного водорода. Его концентрация в жидком железе при 1811 К составляет 0,13 ат. %, а при 2050 К – 0,15 ат. %, то есть относительно мала [15]. Это означает, что изотерму адсорбции водорода на $Fe_{эп}$ можно выразить законом Генри: концентрация адсорбированного водорода пропорциональна концентрации растворенного (свободного) водорода [17]. Поэтому при связывании и (или) удалении свободных атомов водорода пропорционально уменьшается концентрация адсорбированного водорода. Он, также как и адсорбированный кислород, препятствует образованию ЦК микрокристаллов δ -феррита и аустенита при затвердевании стали. Кроме этого, на формирующихся микрокристаллах (дендритах) происходит образование и удаление пузырьков газообразного водорода, которые препятствуют развитию и разветвлению дендритов δ -феррита и аустенита. Все это приводит к получению немодифицированной микроструктуры стальных отливок и слитков.

Вакуумирование жидкой стали снижает в ней содержание водорода на 60–70%, что приводит не только к модифицирующему эффекту, но и уменьшает время затвердевания отливки, слитка [18]. Это экспериментально доказывает, что растворенный и адсорбированный водород демодифицируют микроструктуру стальных отливок и слитков, а газообразный водород выделяется на микрокристаллах (дендритах) δ -феррита и аустенита, замедляя процесс затвердевания. Al , Mg , Ca , Ba , Se являются активными гидрообразующими элементами, но их гидриды в жидкой стали не образуются [19]. Следует полагать, что оксиды модифицирующих элементов способны адсорбировать растворенный водород, снижая его концентрацию в жидкой стали. Известно, что модифицированный стальной слиток затвердевает быстрее немодифицированного [20]. Это подтверждает дегазирующую способность модификаторов, особенно кальция и магния, которые образуют в жидкой стали пузырьки. В них активно диффундирует растворенный водород. Это еще раз подтверждает, что наиболее эффективными модифицирующими элементами для стали являются Ca и Mg .

2. Модифицирование чугуна

Основными модификаторами эвтектического чугуна являются Al , Ca , Mg , Ba , Se и сплавы, содержащие эти элементы. Принято считать, что они служат поверхностно-активными элементами (ПАЭ) или образуют центры кристаллизации (ЦК), которыми являются оксиды, сульфиды, нитриды [2, 21]. Определяющей фазой при кристаллизации эвтектического чугуна является графит.

Экспериментально установлено, что Al , Ca , Mg , Ba , Se и модифицирующие сплавы, содержащие эти элементы, повышают межфазное натяжение на границе расплав – графит при модифицировании эвтектического чугуна [4, 22]. Поэтому они не могут быть ПАЭ при его кристаллизации. Чтобы оксиды, сульфиды и нитриды Al , Ca , Mg , Ba , Se были ЦК микрокристаллов графита, их элементарные кристаллические решетки должны удовлетворять принципу структурного и размерного соответствия Данкова – Конобеевского [5]. Согласно этому принципу, подложка может стать ЦК фазы, если они имеют однотипные элементарные кристаллические решетки, а их периоды отличаются не более чем на 8% [6].

Графит имеет гексагональную элементарную кристаллическую решетку [7]. Параметры элементарных кристаллических решеток основных продуктов модифицирования чугуна представлены в таблице 2. В ней периоды элементарных кристаллических решеток оксидов, сульфидов и нитридов обозначены символом a , а период элементарной кристаллической решетки графита – a_c .

Из таблицы 2 следует, что элементарные кристаллические решетки графита и основных продуктов модифицирования чугуна не соответствуют принципу структурного и размерного соответствия Данкова – Конобеевского. Следовательно, оксиды, нитриды и сульфиды Al , Ca , Mg , Ba , Se не могут быть ЦК микрокристаллов эвтектического графита при затвердевании чугуна. Это подтверждено экспериментально при модифицировании его силикобарием [23].

Таблица 2 – Параметры элементарных кристаллических решеток графита и основных продуктов модифицирования чугуна [7–10]

Фазы	Тип элементарной кристаллической решетки	a, нм	$\frac{\Delta a}{a_c}$, %
Графит	Гексагональная	0,246	-
$\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$	Гексагональная	0,564	129
SiO_2	Гексагональная	0,346	41
CaO	Кубическая	0,480	95
BaO	Кубическая	0,554	125
MgO	Кубическая	0,421	71
Ce_2O_3	Кубическая	1,117	354
CaS	Кубическая	0,568	131
BaS	Кубическая	0,637	159
MgS	Кубическая	0,519	111
CeS	Кубическая	0,579	135
AlN	Гексагональная	0,311	26
CeN	Кубическая	0,502	104
Mg_3N_2	Кубическая	0,997	305
Ca_3N_2	Кубическая	1,142	364

Исходя из вышеизложенного, возникает вопрос: какова роль *Al*, *Ca*, *Mg*, *Ba*, *Ce* при модифицировании эвтектического графита чугуна? Чтобы ответить на этот вопрос, необходимо исследовать процессы взаимодействия основных модификаторов эвтектического графита чугуна с расплавом и при его кристаллизации.

В эвтектическом чугуне содержится 17 ат. % углерода [24]. В таком, но жидком чугуне находятся 15,3 ат. % элементарных нанокристаллов графита и около 80 ат. % элементарных нанокристаллов железа [15]. В расплаве чугуна индукционной плавки содержатся 0,03–0,05% серы и 0,003–0,005% кислорода [25].

Установлено, что с повышением содержания углерода в расплавах железоуглеродистых сплавов концентрации в них кислорода и серы также увеличиваются [26, 27]. Это свидетельствует о том, что атомарные кислород и сера адсорбируются на элементарных нанокристаллах графита ($C_{\text{эН}}$) жидкого чугуна. При этом стандартная теплота адсорбции атомов кислорода на графите составляет 335 кДж/моль [28]. Эта величина превышает стандартные теплоты образования FeO и CO [8, 29]. Поэтому адсорбированный на элементарных нанокристаллах графита атомарный кислород будет устойчив в жидком чугуне. Это относится и к адсорбированной атомарной сере.

Жидкий чугун активно реагирует с атмосферным воздухом, содержащим пары (молекулы) воды. Они взаимодействуют с элементарными нанокристаллами железа ($Fe_{эН}$) с образованием атомарного водорода по реакциям (2) – (4).

Атомарный водород, диффундируя в жидкий чугун, не образует с Fe_a гидридов, но может адсорбироваться на $Fe_{эН}$, так как выделяемая стандартная теплота адсорбции водорода на железе составляет 143 кДж/моль [13]. Поэтому атомарный водород может находиться в жидком чугуне в адсорбированном и свободном (растворенном) состояниях. Максимальная стандартная теплота адсорбции водорода на графите составляет всего 29 кДж/моль [30]. Это означает, что на нанокристаллах графита в основном будут адсорбироваться атомы кислорода и серы.

Затрачиваемая стандартная теплота диссоциации (атомизации) атмосферных молекул азота равна 947 кДж/моль [11]. А максимальная выделяемая стандартная теплота адсорбции атомов азота на железе составляет 290 кДж/моль [13]. Поэтому азот в атомарном виде из атмосферного воздуха не может попасть в жидкий чугун, но с его компонентами образует нитриды [15, 29]. Их нанокристаллы и молекулы могут встраиваться в формирующиеся микрокристаллы аустенита, образуя так называемые «растворы внедрения».

При затвердевании чугуна адсорбированные кислород и сера препятствуют образованию ЦК микрокристаллов эвтектического графита, снижая их концентрацию. Это приводит к получению в чугунных отливках немодифицированной микроструктуры. Al , Ca , Mg , Ba , Se , освобождая элементарные нанокристаллы графита от адсорбированных атомов кислорода и серы, способствуют образованию ЦК микрокристаллов эвтектического графита при затвердевании чугуна. Это приводит к повышению их концентрации и получению в чугунных отливках модифицированной микроструктуры. Доказательством такого действия Al , Ca , Mg , Ba , Se является повышение межфазного натяжения на границе расплав – графит при модифицирующей обработке жидкого чугуна этими модификаторами [4, 22].

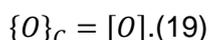
При их взаимодействии с растворенным кислородом расплава происходят реакции (8) – (12).

При взаимодействии Al , Ca , Mg , Ba , Se с адсорбированным на $C_{эН}$ кислородом жидкого чугуна происходит следующая реакция:



где M – модификатор; $\{O\}_C$ – кислород, адсорбированный на элементарных нанокристаллах графита; M_nO_m – оксид модификатора.

Реакцию (17) можно представить как сумму следующих реакций:



Тогда энергия Гиббса реакции (17) будет равна сумме энергий Гиббса реакций (18) и (19). Поскольку энергия Гиббса реакции (19), при заданной температуре жидкого чугуна, является величиной постоянной, то эффективность модификаторов будет определяться энергиями Гиббса реакций (8) – (12). Из них следует, что, при равных концентрациях Al , Ca , Mg , Ba , Se , наиболее сильными модификаторами являются кальций и магний. Следует отметить, что предельная растворимость магния в жидком железе составляет 1%, а кальция – 0,04% [16]. Поэтому наиболее сильным модификатором эвтектического графита чугуна служит магний. Он также является самым эффективным раскислителем чугуна, согласно реакциям (8) – (12).

По указанным выше причинам магний также служит самым активным десульфуратором чугуна, так как стандартные энергии Гиббса образования CaS и MgS соответственно равны -515 кДж/моль и -390 кДж/моль, то есть мало отличаются друг от друга [16]. При этом стандартные энергии Гиббса образования CaO и MgO

соответственно составляют -603 кДж/моль и -570 кДж/моль [16]. Они мало отличаются от соответствующих стандартных энергий Гиббса образования CaS и MgS . Это свидетельствует о том, что раскисляющая и десульфуряющая способности магния примерно одинаковы.

При модифицировании эвтектического чугуна лигатурой $\text{Ni} - \text{Mg}$ получались отливки с шаровидным графитом, содержащие: 0,09% магния, 0,004% серы и $7 \cdot 10^{-4}$ % кислорода [22]. При этом в исходном эвтектическом чугуне с пластинчатым графитом до обработки лигатурой $\text{Ni} - \text{Mg}$ содержалось: 0,02% серы, $35 \cdot 10^{-4}$ % кислорода [22]. Таким образом, модифицирование эвтектического чугуна магнием снизило концентрацию серы и кислорода в 5 раз. Но если жидкий чугун выдерживать на воздухе, то в этом чугуне концентрация серы не изменяется, а концентрация кислорода повышается до $18 \cdot 10^{-4}$ %, что приводит к получению отливок с пластинчатым графитом [22]. Все это свидетельствует о том, что форма эвтектического графита существенно зависит от концентраций в жидком чугуне серы и кислорода, адсорбированных на элементарных нанокристаллах графита. Это подтверждается тем, что межфазное натяжение на границе расплав – графит для чугуна с шаровидным графитом существенно выше, чем у чугуна с пластинчатым графитом [4. 22].

Экспериментально установлено, что графит при затвердевании чугуна формируется в виде дендритов с разными разветвленностями ветвей, которые, в основном, имеют вид лепестков (пластин) [31, 32]. На степень разветвленности и компактности дендритов большое влияние оказывают пузырьки водорода, формирующиеся на их ветвях, ПАЭ и интенсивность теплоотвода [33]. Дегазируя расплав, связывая такие активные ПАЭ, как сера и кислород, модификаторы увеличивают степень разветвленности и компактности дендритов графита при эвтектической кристаллизации чугуна. Повышенная интенсивность теплоотвода увеличивает скорость затвердевания отливок. Она уменьшает демодифицирующие действия водорода, серы и кислорода, повышая концентрацию ЦК дендритов графита, делая их более разветвленными и компактными вплоть до получения шаровидных образований. Они получаются при использовании магния.

3. Модифицирование силуминов

Основными модификаторами силуминов являются Ti , Zr , B , Na , Sr , P и сплавы, содержащие эти элементы. Принято считать, что они служат поверхностно-активными элементами (ПАЭ) или образуют центры кристаллизации (ЦК), которыми являются интерметаллиды [34, 35].

Экспериментально установлено, что B , Sr , P существенно повышают поверхностную энергию жидких силуминов, Zr и Ti практически на нее не влияют [36, 37]. Поэтому эти элементы не могут быть ПАЭ при кристаллизации силуминов. Чтобы интерметаллиды, содержащие Ti , Zr , B , Na , Sr , P были ЦК микрокристаллов α -фазы (Al) и β_{Sr} -фазы (Si), их элементарные кристаллические решетки должны удовлетворять принципу структурного и размерного соответствия Данкова – Конобеевского [5]. Согласно этому принципу, подложка может стать ЦК фазы, если они имеют однотипные элементарные кристаллические решетки, а их периоды отличаются не более чем на 8% [6].

Алюминий и кремний имеют кубические элементарные кристаллические решетки [38]. Параметры элементарных кристаллических решеток основных интерметаллидов модифицирования силуминов представлены в таблице 3. В ней периоды элементарных кристаллических решеток интерметаллидов обозначены символом a , а периоды элементарных кристаллических решеток алюминия и кремния – соответственно $a_{\text{А}}$ и $a_{\text{К}}$.

Таблица 3 – Параметры элементарных кристаллических решеток алюминия, кремния и основных интерметаллидов модифицирования силуминов [9, 38]

Фазы	Тип элементарной кристаллической решетки	a, нм	$\frac{\Delta a}{a_A}$, %	$\frac{\Delta a}{a_K}$, %
<i>Al</i>	Кубическая	0,405	-	-
<i>Si</i>	Кубическая	0,543	-	-
<i>TiAl₃</i>	Тетрагональная	0,384	5	29
<i>ZrAl₃</i>	Тетрагональная	0,401	1	26
<i>AlB₂</i>	Гексагональная	0,300	26	45
<i>TiB₂</i>	Гексагональная	0,302	25	44
<i>ZrB₂</i>	Гексагональная	0,315	21	42
<i>TiSi₂</i>	Ромбическая	0,825	104	52
<i>ZrSi₂</i>	Ромбическая	0,372	8	32
<i>NaSi₂</i>	Тетрагональная	0,498	23	8
<i>NaAlSi₄</i>	Кубическая	0,738	82	34
<i>SrSi₂</i>	Кубическая	0,654	62	20
<i>SrAl₄</i>	Тетрагональная	0,446	10	18
<i>B₃Si</i>	Тетрагональная	0,446	10	18
<i>AlP</i>	Кубическая	0,542	34	0,2

Из таблицы 3 следует, что только элементарные кристаллические решетки *AlP* и *Si* соответствуют принципу структурного и размерного соответствия Данкова – Конобеевского. Но известно, что при модифицировании заэвтектического силумина лигатурой *Al – Cu – P*, при оптимальной концентрации фосфора 0,01–0,04%, в расплаве интерметаллид *AlP* не образуется [39]. Следовательно, основные интерметаллиды модифицирования силуминов не могут быть ЦК микрокристаллов α -фазы и β_{Sr} -фазы при затвердевании силуминов.

Исходя из вышеизложенного, возникает вопрос: какова роль *Ti, Zr, B, Na, Sr* и *P* при модифицировании силуминов? Чтобы ответить на этот вопрос, необходимо исследовать процессы взаимодействия основных модификаторов силуминов с расплавом и при его кристаллизации.

В эвтектическом силумине содержится 12 ат. % кремния [39]. В таком, но жидком силумине находятся 86 ат. % элементарных нанокристаллов алюминия ($Al_{эн}$) и 11 ат. % элементарных нанокристаллов кремния [40]. Поэтому расплав силумина, в основном, состоит из $Al_{эн}$ и $Si_{эн}$.

Установлено, что при 973 К увеличение в алюминии концентрации кремния с 1% до 11% приводит к возрастанию в сплаве содержания Al_2O_3 с 0,0012% до 0,023% и повышению в расплаве концентрации водорода с 1,2 см³/100 г до 1,48 см³/100 г [41]. Это означает, что кремний в жидком алюминии, в основном, увеличивает содержание

кислорода, который поступает в расплав из атмосферного воздуха. Это происходит благодаря диссоциации молекул кислорода и адсорбции его атомов на элементарных нанокристаллах кремния. Для диссоциации (атомизации) молекул кислорода необходима стандартная теплота, равная 500 кДж/моль, то есть 250 кДж/моль на атомарный кислород [11]. Но стандартная теплота его адсорбции на $Si_{эн}$ составляет 880 кДж/моль, что также превышает стандартную теплоту адсорбции атомов кислорода на $Al_{эн}$, которая равна 838 кДж/моль [13]. Поэтому атомы кислорода преимущественно будут адсорбироваться на элементарных нанокристаллах кремния, понижая поверхностную энергию расплавов силуминов. Она значительно ниже, чем у жидкого алюминия [36].

Алюминий может взаимодействовать с адсорбированными атомами кислорода по следующей реакции:



где $\{O\}_к$ – атомы кислорода, адсорбированные на элементарных нанокристаллах кремния.

Стандартная энтальпия этой реакции (ΔH_1), будет определяться уравнением Гесса [14]:

$$\Delta H_1 = \Delta H(Al_2O_3) - 2\Delta H(Al) - 3\Delta H(\{O\}_к), \quad (21)$$

где $\Delta H(Al_2O_3)$, $\Delta H(Al)$ – стандартные энтальпии образования Al_2O_3 и Al ; $\Delta H(\{O\}_к)$ – стандартная энтальпия адсорбции атомов кислорода на $Si_{эн}$.

$\Delta H(Al_2O_3) = -1676$ кДж/моль [16]. $\Delta H(Al) = 0$ [14]. $\Delta H(\{O\}_к) = -880$ кДж/моль [16]. Подставляя численные значения стандартных энтальпий в уравнение (2), получим: $\Delta H_1 = 964$ кДж/моль. $\Delta H_1 > 0$, поэтому элементарные нанокристаллы алюминия не будут взаимодействовать с адсорбированными атомами кислорода.

Кремний может реагировать с адсорбированными атомами кислорода по следующей реакции:



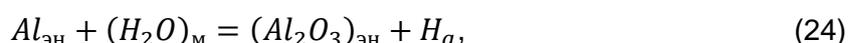
Стандартная энтальпия этой реакции (ΔH_2) будет определяться уравнением Гесса [14]:

$$\Delta H_2 = \Delta H(SiO_2) - \Delta H(Si) - 2\Delta H(\{O\}_к), \quad (23)$$

где $\Delta H(SiO_2)$ и $\Delta H(Si)$ – стандартные энтальпии образования SiO_2 и Si .

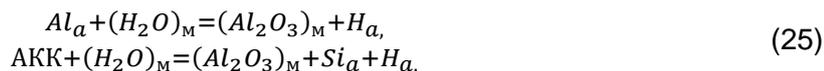
$\Delta H(SiO_2) = -880$ кДж/моль [16]. $\Delta H(Si) = 0$ [14]. $\Delta H(\{O\}_к) = -880$ кДж/моль [13]. Подставляя численные значения стандартных энтальпий в уравнение (4), получим: $\Delta H_2 = 880$ кДж/моль. $\Delta H_2 > 0$, поэтому элементарные нанокристаллы кремния не будут взаимодействовать с адсорбированными на них атомами кислорода. Следовательно, они будут термодинамически устойчивы в расплаве силуминов.

Жидкий силумин активно реагирует с атмосферным воздухом, содержащим пары (молекулы) воды. Они взаимодействуют с $Al_{эн}$ с образованием атомарного водорода по следующей реакции:



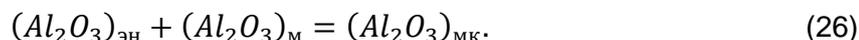
где $(H_2O)_м$ – молекулы воды; $(Al_2O_3)_{эн}$ – элементарные нанокристаллы оксида алюминия; H_a – атомы водорода.

Кроме $Al_{эн}$ и $Si_{эн}$, в жидком силумине существуют свободные атомы алюминия (Al_a) и алюминиево-кремниевые комплексы (АКК), на основе Al_2Si [40]. Они также реагируют с молекулами воды по следующим реакциям:



где $(Al_2O_3)_M$ – молекулы оксида алюминия; Si_a – свободные атомы кремния.

После (24) и (25) происходит реакция с образованием микрокристаллов оксида алюминия:



Атомарный водород, диффундируя в жидкий силумин, не образует гидридов, но будет адсорбироваться на $Al_{ЭН}$ и находиться в свободном (растворенном) состоянии. Водород как ПАЭ снижает поверхностную энергию расплава.

Стандартная теплота диссоциации (атомизации) молекул атмосферного азота относительно велика, составляет 947 кДж/моль [13]. Поэтому маловероятно, что будет происходить атомизация азота и он в атомарном виде сможет попасть в жидкий силумин. Но с его компонентами азот образует нитриды в виде нанокристаллов и молекул. Они могут встраиваться в формирующиеся микрокристаллы α -фазы, образуя так называемые «растворы внедрения».

При охлаждении жидкого доэвтектического силумина концентрация растворенного водорода снижается вследствие протекания реакции:

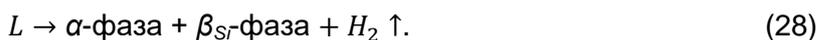


Соответственно будет уменьшаться концентрация адсорбированного водорода, который препятствует объединению нанокристаллов в ЦК первичных микрокристаллов α -фазы. В результате увеличивается их концентрация и структура отливок доэвтектического силумина становится мелкокристаллической. При этом реакции дегазации и десорбции водорода протекают достаточно медленно. Наибольший эффект достигается при длительном выстаивании силумина вблизи температуры ликвидуса.

В реальных условиях литья охлаждение жидкого силумина происходит достаточно быстро. Поэтому существенно уменьшить концентрации растворенного и адсорбированного водорода до начала затвердевания не удастся. В результате в процессе первичной кристаллизации участвует небольшое количество ЦК α -фазы. Это приводит к укрупнению первичных микрокристаллов (зерен) α -фазы доэвтектического силумина. Поэтому, для модифицирования его первичной структуры, в перегретый до определенной температуры расплав добавляют лигатуры $Al - Ti$, $Al - Zr$, $Al - Ti - B$. В них содержатся интерметаллиды: $TiAl_3$, $ZrAl_3$, TiB_2 . Их модифицирующее действие объясняется большой способностью поглощать и адсорбировать водород [42]. Именно он является основным демодифицирующим элементом для первичных микрокристаллов (зерен) α -фазы. Это подтверждается тем, что при пропускании через жидкий доэвтектический силумин АК9 постоянного электрического тока концентрация водорода в расплаве уменьшалась с 1,5 см³/100 г до 0,2 см³/100 г, что приводило к модифицированию (измельчению) зеренной структуры сплава [43].

Газопоглощающая эффективность модифицирующих интерметаллидов, содержащих Ti , Zr и B будет пропорциональна их дисперсности. Интерметаллиды TiB_2 более дисперсны, чем $TiAl_3$, поэтому модифицирующая лигатура $Al - Ti - B$ более эффективна, чем $Al - Ti$, что подтверждается экспериментально и на практике модифицирования доэвтектического силумина [34, 44]. Таким образом, модифицирующее действие интерметаллидов $TiAl_3$, $ZrAl_3$, TiB_2 сводится к снижению концентрации адсорбированного водорода, который препятствует образованию ЦК первичных микрокристаллов α -фазы при кристаллизации доэвтектического силумина.

При кристаллизации эвтектического силумина происходит газозвтектическая реакция, связанная со значительным выделением молекулярного водорода:



Это приводит к тому, что при кристаллизации эвтектики на ее межфазных границах непрерывно зарождаются, растут и удаляются пузырьки молекулярного водорода. Этот процесс тормозит образование, рост и разветвление дендритных микрокристаллов эвтектики. В результате она становится немодифицированной.

Основными модификаторами силуминовой эвтектики являются натрийсодержащие и стронцийсодержащие флюсы. При их взаимодействии с расплавом силумина происходит восстановление металлических *Na* и *Sr*. Они атомарно не растворяются в жидком силумине, но диспергируются в нем, имея относительно низкую межфазную поверхностную энергию. При этом натрий образует эмульсию, а стронций – коллоид. Это подтверждается тем, что после растворения натрийсодержащего флюса в жидком эвтектическом силумине его вязкость возрастает примерно в 15 раз [45]. Если силуминовый расплав с натриевой эмульсией подвергнуть фильтрации, то исчезает модифицирующий эффект при кристаллизации эвтектики [46].

Чтобы значительно уменьшить выделение молекулярного водорода при газоевтектической реакции на микрокристаллах α -фазы и β_{Sr} -фазы, необходимо создать для этого дополнительные подложки. Ими являются натриевая эмульсия и стронциевый коллоид. На их жидких и твердых микрочастицах не только адсорбируются атомы водорода, но и происходит образование и удаление пузырьков молекулярного водорода при газоевтектической реакции. Это подтверждается тем, что *Na* и *Sr* увеличивают количество пор в отливках силумина [20]. Таким образом, натрий и стронций способствуют дегазации расплава силумина при газоевтектической реакции, существенно ускоряя процесс формирования и разветвления дендритных микрокристаллов α -фазы и β_{Sr} -фазы при эвтектической кристаллизации силумина. Это приводит к модифицированию эвтектики отливок.

Фосфор является самым эффективным модифицирующим элементом для первичных микрокристаллов заэвтектического силумина. Поверхностная энергия его расплава существенно повышается, если в него добавить фосфоросодержащую лигатуру [37]. Это происходит потому, что фосфор в жидком заэвтектическом силумине вступает в реакцию с адсорбированным кислородом, связывая его в газообразный оксид. Высокая реакционная способность фосфора объясняется его большим сродством к кислороду и атомарным состоянием в расплаве.

При модифицирующей обработке жидкого заэвтектического силумина фосфоросодержащей лигатурой атомы фосфора рафинируют нанокристаллы кремния от адсорбированного кислорода. Это интенсифицирует процесс кристаллизации первичных микрокристаллов β_{Sr} -фазы, повышается концентрация их ЦК. Известно, что эти микрокристаллы формируются в виде пластинчатых дендритов [5, 47]. На степень их компактности большое влияние будут оказывать ПАЭ и интенсивность теплоотвода. Связывая такой активный ПАЭ, как адсорбированный кислород, фосфор увеличивает компактность дендритов β_{Sr} -фазы при первичной кристаллизации заэвтектического силумина. Рафинирующее действие атомарного фосфора экспериментально подтверждается тем, что в модифицированных первичных кристаллах β_{Sr} -фазы содержание кислорода значительно ниже, чем в немодифицированных [47].

Повышенная интенсивность теплоотвода увеличивает скорость затвердевания отливок. Она уменьшает демодифицирующее действие адсорбированного кислорода, повышает концентрацию ЦК первичных микрокристаллов β_{Sr} -фазы, делая их более мелкими и компактными. Они получают при использовании фосфора, который является самым сильным модифицирующим элементом при первичной кристаллизации заэвтектического силумина.

Заключение

Модифицирование углеродистой стали является наноструктурным процессом, в котором модифицирующие элементы рафинируют элементарные нанокристаллы железа от адсорбированных атомов кислорода и водорода. Модифицирующие элементы снижают концентрацию растворенного водорода, что способствует

модифицирующему эффекту и повышению прочности заготовок из углеродистой стали.

Модифицирование эвтектического графита чугуна является наноструктурным процессом, в котором модифицирующие элементы рафинируют элементарные нанокристаллы графита от адсорбированных атомов кислорода и серы. Это способствует повышению степени разветвленности и компактности графита, что повышает прочность заготовок из чугуна.

Модифицирование силуминов является наноструктурным процессом, в котором модифицирующие элементы рафинируют нанокристаллы алюминия и кремния от адсорбированных атомов водорода и кислорода, защищают эвтектические микрокристаллы от демодифицирующего молекулярного водорода. Это увеличивает дисперсность и разветвленность структуры, повышает прочность заготовок из силуминов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Солнцев, Ю.П. Литейные хладостойкие стали / Ю.П. Солнцев, А.К. Андреев, Р.И. Гречин. – М.: Металлургия, 1991. – 175 с.
2. Активность, дезактивация и реактивация неметаллических включений как центров кристаллизации / Г.Ю. Шульте [и др.] // Литейное производство. – 1992. – № 11. С. – 3–6.
3. Гольдштейн, Я.Е. Инокулирование железуглеродистых сплавов / Я.Е. Гольдштейн, В.Г. Мизин. – М.: Металлургия, 1993. – 416 с.
4. Кульбовский, И.К. Факторы, влияющие на структуру графита в отливках из чугуна / И.К. Кульбовский, Р.А. Богданов // Металлургия машиностроения. – 2006. – № 5. – С. 19–21.
5. Марукович, Е.И. Модифицирование сплавов / Е.И. Марукович, В.Ю. Стеценко. – Минск: Беларуская навука, 2009. – 192 с.
6. Стеценко, В.Ю. Теоретические и технологические основы получения заготовок повышенной износостойкости из силуминов с высокодисперсной инвертированной структурой: автореф. дис. докт. техн. наук: 05.16.04 / В.Ю. Стеценко. – Белорусский национальный технический университет. – Минск, 2021. – 60 с.
7. Свойства элементов: справочник / Под ред. М.Е. Дрица. – М.: Металлургия, 1985. – 672 с.
8. Физико-химические свойства окислов: справочник / Под ред. Г.В. Самсонова. – М.: Металлургия, 1978. – 472 с.
9. Самсонов, Г.В. Тугоплавкие соединения (справочник) / Г.В. Самсонов, И.М. Винницкий. – М.: Металлургия, 1976. – 560 с.
10. Свойства, получение и применение тугоплавких соединений: справочник / Под ред. Т.Я. Косолаповой. – М.: Металлургия, 1985. – 928 с.
11. Свойства элементов. Ч. 1. Физические свойства: справочник / Под ред. Г.В. Самсонова. – М.: Металлургия, 1976. – 660 с.
12. Марукович, Е.И. Наноструктурная теория металлических расплавов / Е.И. Марукович, В.Ю. Стеценко // Литье и металлургия. – 2020. – № 3. – С. 7–9.
13. Константы взаимодействия металлов с газами: справочник / Под ред. Б.А. Колачева и Ю.В. Левинского. – М.: Металлургия, 1987. – 368 с.
14. Марукович, Е.И. К теории кристаллизации металлических расплавов / Е.И. Марукович, В.Ю. Стеценко, А.В. Стеценко // Металлургия машиностроения. – 2022. – № 1. – С. 31–33.
15. Диаграммы состояния двойных и многокомпонентных систем на основе железа: справочник / Под ред. О.А. Банных и М.Е. Дрица. – М.: Металлургия, 1986. – 440 с.
16. Голубцов, В.А. Модифицирование стали для отливок и слитков / В.А. Голубцов, В.В. Лунев. – Челябинск – Запорожье: ЗНТУ, 2009. – 356 с.
17. Жуховицкий, А.А. Физическая химия / А.А. Жуховицкий, Л.А. Шварцман. – М.: Металлургия, 2001. – 688 с.

18. Линчевский, Б.В. Вакуумная металлургия стали и сплавов / Б.В. Линчевский. – М.: Металлургия, 1970. – 258 с.
19. Антонова, М.М. Свойства гидридов металлов: справочник / М.М. Антонова. – Киев: Наукова думка, 1975. – 128 с.
20. Неймарк, В.Е. Модифицированный стальной слиток / В.Е. Неймарк. – М.: Металлургия, 1977. – 200 с.
21. Литейное производство. Учебник / В.Д. Белов [и др.]. – М.: Издательский дом МИСиС, 2015. – 487 с.
22. Межфазное натяжение и форма графита, кристаллизующегося в жидком чугуна / Б.С. Мильман [и др.] // Литейное производство. – 1976. – № 5. – С. 3–6.
23. Андреев, В.В. Роль активных элементов в повышении эффективности графитизирующих модификаторов / В.В. Андреев, Л.С. Капустина // Литейное производство. – 2006. – № 4. – С. 18–20.
24. Марукович, Е.И. Наноструктурная кристаллизация чугунов / Е.И. Марукович, В.Ю. Стеценко, А.В. Стеценко // Литье и металлургия. – 2022. – № 1. – С. 37–39.
25. Шумихин, В.С. Физико-химические процессы электроплавки чугуна / В.С. Шумихин, А.К. Билецкий. – Киев: Наукова думка, 1989. – 168 с.
26. Физико-химические основы металлургических процессов / А.А. Жуховицкий [и др.]. – М.: Металлургия, 1973. – 393 с.
27. Жуков, А.А. О влиянии кислорода на растворимость углерода в жидком чугуна / А.А. Жуков // Литейное производство. – 1966. – № 1. – С. 24–28.
28. Вейлас, С. Химическая кинетика и расчеты промышленных реакторов / С. Вейлас. – М.: Химия, 1964. – 432 с.
29. Кубашевский, О. Металлургическая термехимия / О. Кубашевский, С.Б. Олкокк. – М.: Металлургия, 1982. – 290 с.
30. Адсорбция водорода в микропористых углеродных адсорбентах различного генезиса / А.А. Фомкин [и др.] // Физикохимия поверхности и защиты материалов. – 2019. – Т. 55. – № 3. – С. 227–233.
31. Отливки из чугуна с шаровидным и вермикулярным графитом / Э.В. Захарченко [и др.]. – Киев: Наукова думка, 1986. – 248 с.
32. Михайлов, А.М. О механизме и движущих силах сфероидизации графита / А.М. Михайлов, А.П. Воробьев // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. – 1988. – № 11. – С. 104–111.
33. Марукович, Е.И. Кристаллизация металлов – наноструктурный процесс / Е.И. Марукович, В.Ю. Стеценко, А.В. Стеценко // Металлургия машиностроения. – 2021. – № 4. – С. 28–30.
34. Никитин, В.И. Наследственность в литых сплавах / В.И. Никитин, К.В. Никитин. – М.: Машиностроение-1, 2005. – 476 с.
35. Исходные расплавы как основа формирования структуры и свойств алюминиевых сплавов / И.Г. Бродова [и др.]. – Екатеринбург: УРО РАН, 2005. – 370 с.
36. О модифицирующем влиянии некоторых добавок на кристаллизацию силумина / В.П. Ефименко [и др.] // Известия высших учебных заведений. Цветная металлургия. – 1982. – № 6. – С. 86–89.
37. Исследование процессов модифицирования Al-Si сплавов / Г.М. Кимстач [и др.] // Металловедение и термическая обработка металлов. – 1984. – № 8. – С. 57–59.
38. Справочник химика. Т. 1. – Л.: Химия, 1971. – 1072 с.
39. Строганов, Г.Б. Сплавы алюминия с кремнием / Г.Б. Строганов, В.А. Ротенберг, Г.Б. Гершман. – М.: Металлургия, 1977. – 272 с.
40. Марукович, Е.И. Наноструктурная кристаллизация силуминов / Е.И. Марукович, В.Ю. Стеценко, А.В. Стеценко // Литье и металлургия. – 2022. – № 1. – С. 40–42.
41. Макаров, Г.С. Рафинирование алюминиевых сплавов газами / Г.С. Макаров. – М.: Металлургия, 1983. – 120 с.
42. Газы и окислы в алюминиевых формируемых сплавах / В.И. Добаткин [и др.]. – М.: Металлургия, 1976. – 264 с.

43. Килин, А.Б. Влияние электрического тока на дегазацию и модифицирование алюминиевых сплавов / А.Б. Килин // Литейное производство. – 2002. – № 8. – С. 21–22.

44. Напалков, В.И. Модифицирование алюминиевых сплавов: монография / В.И. Напалков, С.В. Махов, А.В. Поздняков. – М.: Издательский дом МИСиС, 2017. – 348 с.

45. Боом, Е.А. Природа модифицирования сплава типа силумин / Е.А. Боом. – М.: Металлургия, 1972. – 72 с.

46. О рафинировании и модифицировании алюминиевых сплавов / С.П. Задруцкий [и др.] // Литейное производство. – 2004. – № 3. – С. 17–22.

47. Бараненко, О.А. Влияние кислорода на форму роста кристаллов твердого раствора на основе кремния / О.А. Бараненко, А.А. Кузнецов // Вестник Донбасской государственной машиностроительной академии. – 2007. – № 2Е (10). – С. 201–204.

Глава 26 ОСОБЕННОСТИ КОРРОЗИОННОГО ПОВЕДЕНИЯ АМОРФНЫХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗА В ЩЕЛОЧНЫХ И КИСЛЫХ РАСТВОРАХ С ДОБАВКАМИ РОДАНИДА КАЛИЯ

Федоров В.А., Балыбин Д.В., Плужникова Т.Н.

ФГБОУ ВО «Тамбовский государственный университет имени Г.Р. Державина,
г. Тамбов, Россия, fedorov-tsu.tmb@inbox.ru

Введение

Расширение областей применения аморфных металлических сплавов (АМС) или металлических стекол стимулирует практический интерес к их коррозионной стойкости. АМС на основе железа более устойчивы к коррозии по сравнению с их кристаллическими аналогами [1], что обусловлено отсутствием в аморфной структуре характерных для кристаллических фаз дефектов [2].

Коррозионная стойкость может быть повышена в результате структурной релаксации, что связано со снижением остаточных напряжений, и предполагаемым увеличением энергии активации, перераспределением химических элементов на поверхности [3] и, следовательно, уменьшением количества активных областей коррозии [4].

Изучение поведения ленточных образцов АМС на основе железа в растворе Рингера показало, что коррозионная стойкость значительно увеличивается с ростом содержания ниобия [5-7], хрома [8]. В сплаве, содержащем молибден, частичная замена его на ниобий также повышает коррозионную стойкость [9]. Кроме того, в содержащие молибден аморфные сплавы на основе железа вводят такие легирующие элементы как вольфрам, иттрий, марганец, азот [10, 11], что приводит к повышению коррозионной стойкости за счет образования дополнительных оксидных, нитридных фаз в пассивирующем слое. Эффект влияния молибдена на коррозионные характеристики аморфных сплавов на основе железа также зависит от уровня кислотности коррозионной среды [12-14].

На коррозионную стойкость влияют и аморфизирующие добавки. Так, например, фосфор более эффективен для повышения коррозионной стойкости, чем бор. Наличие углерода в составе объемных металлических сплавов ускоряет активное растворение сплавов [15], тогда как кремний повышает коррозионную стойкость [16-21].

Из вышеизложенного следует, что коррозионная стойкость АМС на основе железа остается актуальным направлением исследований.

Цель работы: установить влияние щелочных и кислых сред и концентрации в них роданида калия на электрохимические, и адсорбционные процессы, протекающие в аморфных сплавах на основе железа, а также на изменение их механических свойств.

Методы испытаний

Объектом исследования выбран аморфный сплав АМАГ – 200 (Fe – 80,22%; Si – 8,25%; Nb – 10,09%; Cu – 1,44%), полученный методом спиннингования. Размеры образцов 50 x 3,35 x 0,020 мм.

Для оценки скоростей парциальных электрохимических реакций использовали поляризационные измерения. Измерения проведены на неподвижном электроде в потенциостатическом режиме на комплексе, состоящем из анализатора частотного отклика и потенциостата Solartron 1287. Для оценки коррозионной стойкости и электрохимического поведения аморфных сплавов на основе железа использовали щелочную среду состава 0,5М KOH + умМ KSCN, где $y = 0,5; 1,0; 5,0; 10,0$; кислые среды состава x М HCl + умМ KSCN, где $x = 0,05; 0,1; 0,5$; $y = 0,5; 1,0; 5,0; 10,0$. Время выдержки 30 минут. Роданид калия вводили с целью изучения адсорбции поверхностно-активного роданид – иона на поверхности аморфного сплава. Электрод для электрохимических измерений с рабочей поверхностью 0,5 см², армированный в оправку из эпоксидной смолы ЭД-5 с полиэтиленполиамин отвердителем, перед экспериментом обезжиривался ацетоном. В исследованиях была использована трёхэлектродная электрохимическая ячейка из стекла “Пирекс” с разделёнными

катодным и анодным пространствами. Электрод сравнения – насыщенный хлоридсеребряный, вспомогательный – Pt. Потенциалы пересчитаны по стандартной водородной шкале. Поляризацию проводили из катодной области в анодную посредством потенциодинамической поляризации со скоростью развертки 0,66 мВ/с.

Импедансные измерения также осуществляли в трехэлектродной электрохимической ячейке из стекла «Пирекс» на плоском электроде, изготовленном из аморфного сплава марки АМАГ-200. Частоту варьировали от 0,05 Гц до 10000 Гц, амплитуда напряжения 10 мВ. Электрод выдерживали в растворе 900 секунд для установления стационарного потенциала.

Полученные годографы обрабатывали с помощью программы ZView 3.0a, которая позволяет работать с эквивалентными схемами, содержащими до 20 различных элементов с помощью поиска коэффициентов сложной функции симплекс-методом. Значения элементов эквивалентной схемы, полученные в нескольких опытах, усредняли. Учитывали только те измерения, ошибка которых согласно программе для расчёта не превышала 5%.

Величину степени заполнения поверхности (Θ) рассчитывали по уравнению [22]:

$$\Theta = (C_0 - C_j) / (C_0 - C_\infty),$$

где C_0 , C_j - соответственно емкость электрода в чистом растворителе и в присутствии в системе добавки. C_∞ - емкость электрода, которая остается постоянной с последующим повышением концентрации в растворителе.

Механические испытания обработанных образцов проводили на электромеханической машине для статических испытаний Instron-5565. Морфологию поверхности разрушения образцов исследовали на растровом электронном микроскопе Jeol. Рельеф поверхности исследовали на сканирующем зондовом микроскопе ФемтоСкан. Микротвёрдость измеряли на микротвёрдомере ПМТ-3М.

Результаты экспериментов и их обсуждение

1. Результаты электрохимических измерений на АМАГ-200 в щелочных растворах, содержащих добавки KSCN

Поляризационные кривые, снятые на образцах АМАГ-200, имеют характерный вид для материалов из железа и его сплавов. Введение минимальных количеств добавки KSCN (0,5 и 1,0 мМ) в щелочные растворы качественно не изменяет характер катодной и анодной ветвей поляризационной кривой, на которой в катодной области можно выделить участок с диффузионным контролем, а в анодной области участки пассивации и активного растворения (рис. 1).

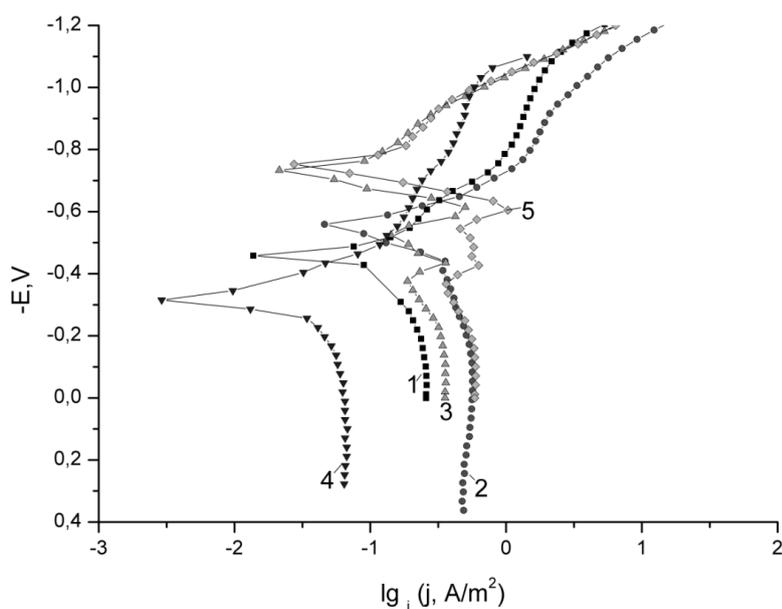
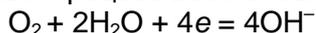
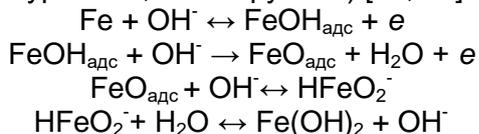


Рисунок 1 – Электрохимическое поведение сплава АМАГ-200 в растворе 0,5 М KOH при различных концентрациях KSCN. 1 – фоновый раствор, 2 – 0,5 мМ KSCN, 3 – 1 мМ KSCN, 4 – 5 мМ KSCN, 5 – 10 мМ KSCN.

В щелочной среде катодный процесс восстановления кислорода имеет вид:



Процесс анодного растворения железа протекает через несколько стадий (Б.Н. Кабанов, Д.И. Лейкис, Р.Х. Бурштэйн, А.М. Фрумкин) [23, 24].



Очевидно, что в рассмотренной последовательности реакций замедленной является стадия переноса второго электрона с образованием адсорбционного оксида железа, а стадия последней химической реакции является квазиравновесной (быстрой).

Однако, содержание 0,5 и 1,0 мМ добавки KSCN приводит к существенным изменениям в количественных характеристиках. Так, при введении 0,5 мМ KSCN происходит смещение потенциала коррозии в катодную область (из-за адсорбции роданид-ионов на поверхности АМС), скорость катодной реакции при этом изменяется незначительно, а анодной – существенно возрастает. Этот факт можно объяснить тем, что принципиально механизм катодного и анодного процессов не меняется, но увеличивается скорость парциальных электродных реакций за счёт увеличения скоростей квазиравновесных стадий из-за влияния адсорбции поверхностно-активных роданид-ионов. Следует отметить, что характер лимитирующей стадии при этом не изменяется, в противном случае изменялись бы и тафелевские [25] углы наклонов соответствующих участков поляризационной кривой.

При содержании 5 мМ KSCN наблюдается смещение потенциала в анодную область и значительное замедление как катодного, так и анодного процесса по сравнению с фоновым раствором и растворами, содержащими 0,5 и 1,0 мМ добавки KSCN. При этом качественно ход кривой практически не меняется, следовательно, в условиях эксперимента 5 мМ может являться пороговой концентрацией, при которой происходит изменение роли добавки со стимулирующей на ингибирующую.

При введении 10 мМ добавки KSCN вновь наблюдается стимулирование анодного процесса и, практически, не изменяется скорость катодного по сравнению с фоновым раствором. Это подтверждает, что 5 мМ KSCN может являться пороговой концентрацией, при которой происходит изменение характера влияния роданид-ионов на электрохимическое поведение сплава АМАГ – 200. Это можно объяснить влиянием четырёх факторов.

1. Известно [26], что компонент системы меняет своё влияние со стимулирующего на ингибирующее в зависимости от концентрации в растворе. В этом случае принципиальное значение приобретает механизм электрохимического процесса, который подробно рассмотрен в [27]. Подобное явление описывается при определённых значениях порядков реакции по частицам добавки, выполняющим роль стимулятора/ингибитора по формуле [28]:

$$\frac{b_k n_k^{\text{инг}} + b_a n_a^{\text{инг}}}{b_k + b_a} < 0,$$

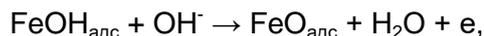
где b_k и b_a – тафелевские наклоны катодной и анодной поляризационной кривой, соответственно. $n_k^{\text{инг}}$ и $n_a^{\text{инг}}$ – это порядки реакции катодного и анодного процесса, соответственно, по исследуемому ингибитору.

Следует отметить, что увеличение скорости коррозии может наблюдаться и при торможении одного из частных процессов. Так, например, если $n_k^{\text{инг}}=1$, $n_a^{\text{инг}} = -1$, то добавка всё-таки будет стимулятором, поскольку, как правило, $b_k > b_a$. Именно поэтому ускорение под влиянием поверхностно-активных веществ катодного процесса чаще всего приводит к увеличению скорости коррозии, несмотря на значительное замедление анодного процесса.

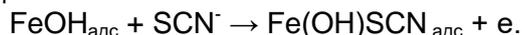
2. Существенный вклад вносит процесс адсорбции поверхностно-активного иона SCN^- на аморфной металлической поверхности. По мере увеличения концентрации ионов SCN^- в растворе происходит частичное пассивирование поверхности электрода, и анодная реакция протекает лишь на части поверхности. Значительная часть

электрода выводится из сферы анодной реакции [26]. В этом случае возникает вопрос о концентрации 5 мМ KSCN добавки, поскольку торможение анодного процесса здесь наибольшее. Вероятно, при данном соотношении концентраций ионов SCN^- и OH^- происходит максимальное заполнение ионами активных центров, что способствует их блокировке за счёт образования трудно растворимых соединений железа, в результате чего происходит сильное торможение анодного процесса и уменьшение тока пассивации.

3. Роданид-ионы, являясь поверхностно-активными, способны не только адсорбироваться на активных центрах поверхности, но и принимать участие в электрохимических процессах, в частности, в стадиях анодного растворения железа наравне с ионами OH^- . К примеру, при пороговой концентрации KSCN, наряду с лимитирующей стадией



может протекать стадия



В этом случае две приведённые реакции могут являться лимитирующими и протекать с соизмеримыми скоростями, при этом, если при некотором значении анодной поляризации одна из реакций становится квазиравновесной, то вторая продолжает лимитировать процесс и обуславливать пассивное состояние электрода. Естественно, характер влияния каждой из стадий будет в значительной мере определяться стабильностью образующегося адсорбционного комплекса. В первом приближении, можно считать, что устойчивость $\text{Fe}(\text{OH})\text{SCN}$ выше, чем $\text{FeO}_{\text{адс}}$, так как, по сравнению с фоновым раствором, происходит значительное уменьшение скорости анодного процесса.

4. Существенное изменение скорости анодного процесса, может определяться аморфным строением материала электрода. Важной характеристикой аморфных структур является свободный объём. Его можно определить, например, через величину относительного свободного объёма $f(T) = (V(T) - V(0))/V(0)$ [29], где $V(T)$ и $V(0)$ – объём материала соответственно при температуре T и при 0 К. Свободный объём может быть распределён равномерно или сосредоточен в виде микропор. В случае пороговой концентрации добавки 5 мМ KSCN может происходить максимальное заполнение в поверхностном и приповерхностном слоях свободного объёма аморфной структуры. В результате уменьшается как скорость анодного растворения электрода, так и ток пассивации. Дальнейшая активация анодного процесса при увеличении концентрации добавки KSCN до 10 мМ может быть объяснена тем, что из-за избыточной концентрации ионов SCN^- в анодной реакции начинает протекать процесс их окисления с частичным освобождением свободного объёма аморфного сплава в поверхностном и приповерхностном слоях. В этом случае анодный процесс будет аналогичен растворению электрода, протекающему в фоновом растворе.

Таким образом, следует учитывать каждый из перечисленных факторов при рассмотрении смены роли добавки роданида калия со стимулятора на ингибитор при пороговой концентрации 5 мМ KSCN. Лимитирующий фактор выделить не представляется возможным в условиях настоящего эксперимента. Очевидно, наблюдается комплексное их влияние, как на интегральную скорость электрохимических процессов, так и скорость парциальных электродных реакций в рассматриваемых условиях.

2. Результаты исследования механических свойств АМАГ-200 после выдержки в щелочных растворах, содержащих добавки KSCN

В результате воздействия растворов 0,5М KOH + умМ KSCN, где $y = 0,5; 1,0; 5,0, 10,0$ поверхность материала существенно меняется. Наблюдается образование более выраженного поверхностного рельефа (рис. 2). На необработанных образцах величины шероховатости составляют 3,5 – 4 нм. При воздействии указанных растворов величина шероховатости меняется от 6 до 40 нм.

Аморфные сплавы после выдержки в растворах подвергали одноосной деформации в электромеханической машине Instron-5565 со скоростью движения траверсы 0,1 мм/мин. Разрушение аморфного сплава на основе железа без воздействия указанных сред происходит хрупко, ветвлений трещин и складчатых структур не наблюдается (рис. 3).

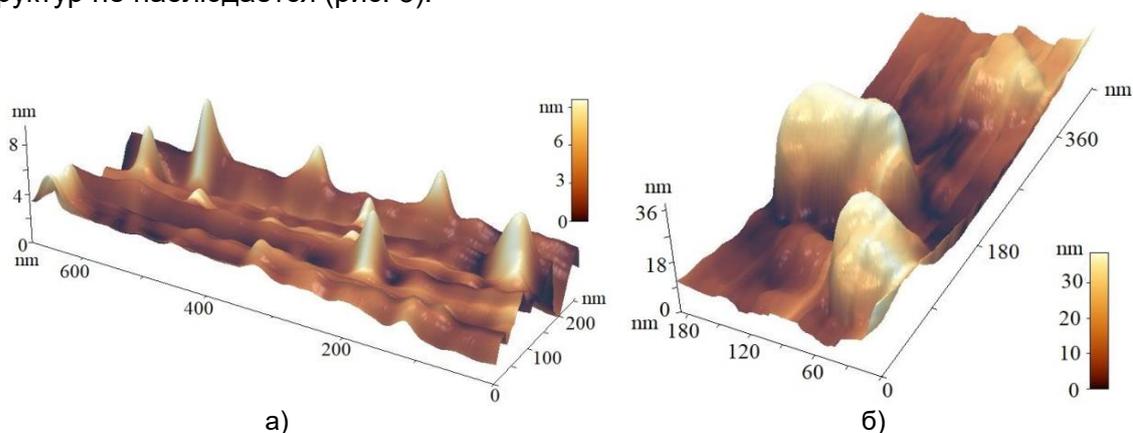


Рисунок 2 – АСМ поверхности сплава АМАГ-200 а) в исходном состоянии; б) после выдержки в растворе 0,5М KOH + 10 мМ KSCN.

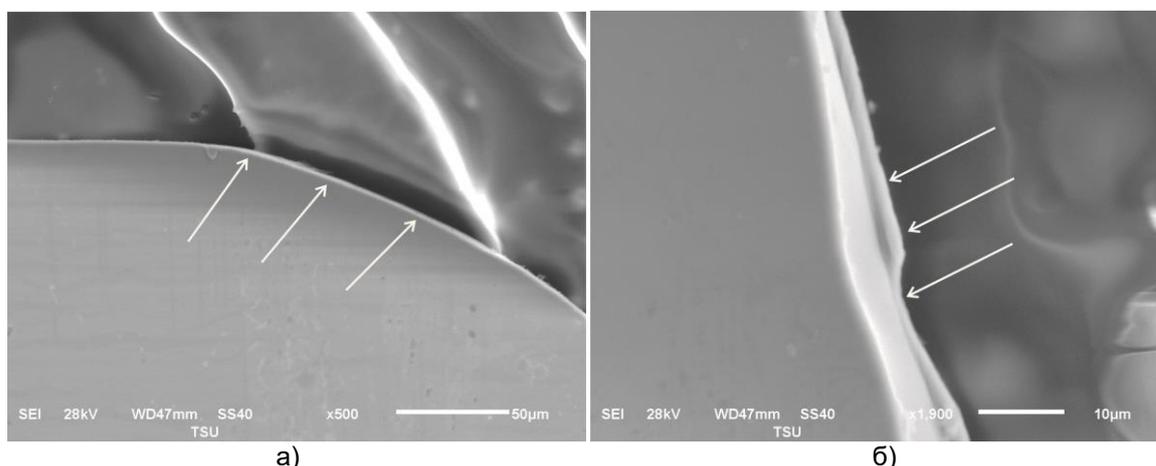


Рисунок 3 – Разрушение аморфного сплава АМАГ-200 после деформации в исходном состоянии без воздействия растворов: а) траектория трещины на поверхности наблюдения; б) поверхность разрушения (отмечено стрелками).

После выдержки сплавов в указанных растворах картина деформации существенно меняется. При действии раствора 0,5М KOH + 5мМ KSCN наблюдается расслоение материала по поверхности излома (рис. 4а), образование полос сдвига и ступенчатых структур (рис. 4б) на поверхности наблюдения. После воздействия раствора 0,5М KOH + 10мМ KSCN образуются трещины, ответвляющиеся от траектории магистральной (рис. 5а), а на поверхности излома формируются чешуйчатые структуры (рис. 5б).

Предел прочности аморфного сплава АМАГ-200 в исходном состоянии составляет 2200 МПа. После воздействия щелочной среды состава 0,5М KOH + умМ KSCN, где $y = 0,5; 1,0; 10,0$ он не меняется (рис. 6). Исключение составляет только значение предела прочности, который падет в два раза при концентрации раствора 0,5М KOH + 5мМ KSCN, и составляет около 1100 МПа (рис. 6).

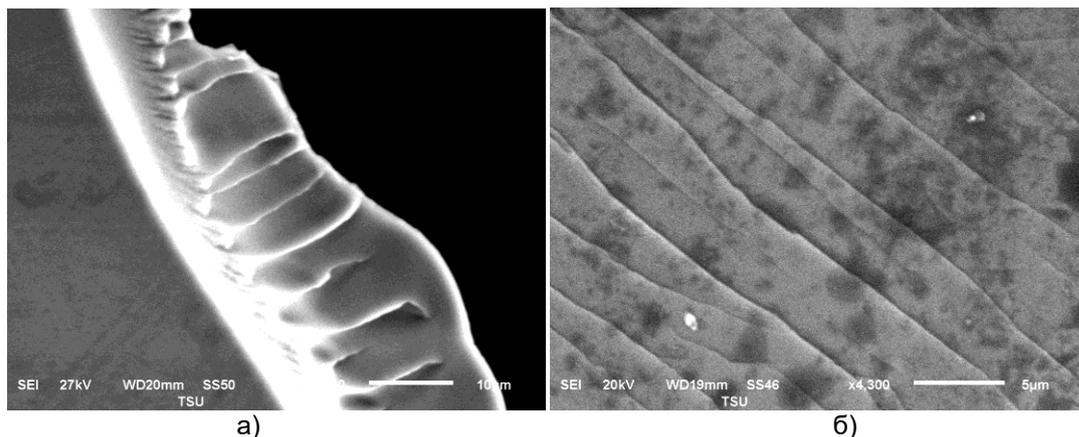


Рисунок 4 – Разрушение аморфного сплава АМАГ-200 после деформации и выдержки в растворе 0,5М КОН + 5мМ КССН: а) утяжки материала на поверхности излома; б) образование складчатых структур.

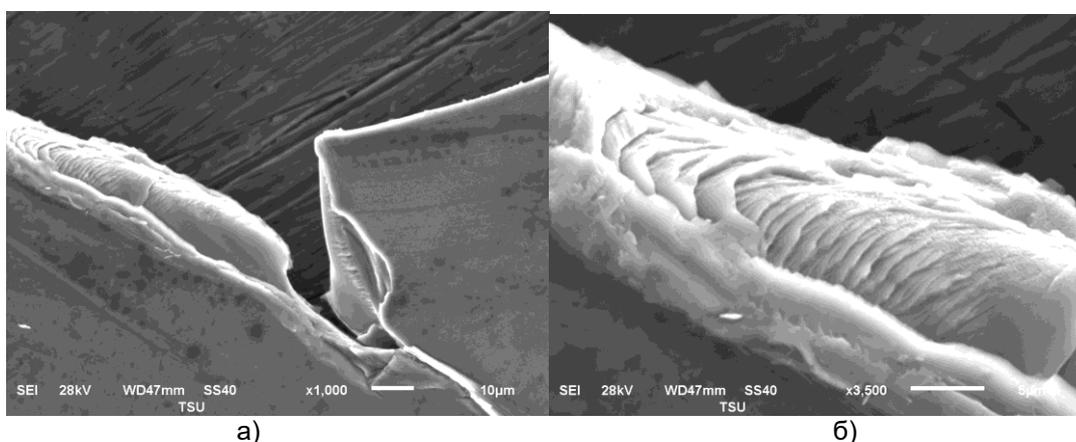


Рисунок 5 – Разрушение аморфного сплава АМАГ-200 после деформации и выдержки в растворе 0,5М КОН + 10мМ КССН: а) образование ответвляющихся трещин; б) чешуйчатые структуры на поверхности излома.

Модуль Юнга аморфного сплава АМАГ-200 для всех указанных растворов составляет около 109 ГПа, кроме раствора 0,5М КОН + 5мМ КССН, после воздействия которого, модуль Юнга падает до 55 ГПа.

Роданид-ионы являются поверхностно-активными ионами и в рассматриваемых системах адсорбируются на активных центрах поверхности вместе с ионами OH^- и молекулами растворителя. Так как качественный состав рассматриваемых систем не меняется, то эффект наблюдаемый при использовании раствора 5мМ КССН можно объяснить только соотношением концентраций компонентов системы. При содержании 5мМ КССН в растворе соотношение частиц SCN^- и OH^- в растворе приводит к изменению соотношения занимаемых ими активных центров поверхности. В щелочных средах образование адсорбированного атомарного водорода на поверхности рабочего электрода происходит в результате электрохимического процесса $\text{H}_2\text{O} + e \rightarrow \text{H}_{\text{адс}} + \text{OH}^-$. Затем ад-атомы водорода могут образовывать молекулы в зависимости от того, по какому маршруту реализуется процесс и какая форма $\text{H}_{\text{адс}}$ на поверхности электрода преобладает. Согласно теории форм-водорода [30-32] на металлической поверхности реализуется равновесие: $\text{H}^{\text{s}} \leftrightarrow \text{H}^{\text{f}}$, где H^{s} (подповерхностный) – форма атомарного водорода, ответственная за его твердофазную диффузию, а H^{f} (надповерхностный) – форма, ответственная за молизацию водорода.

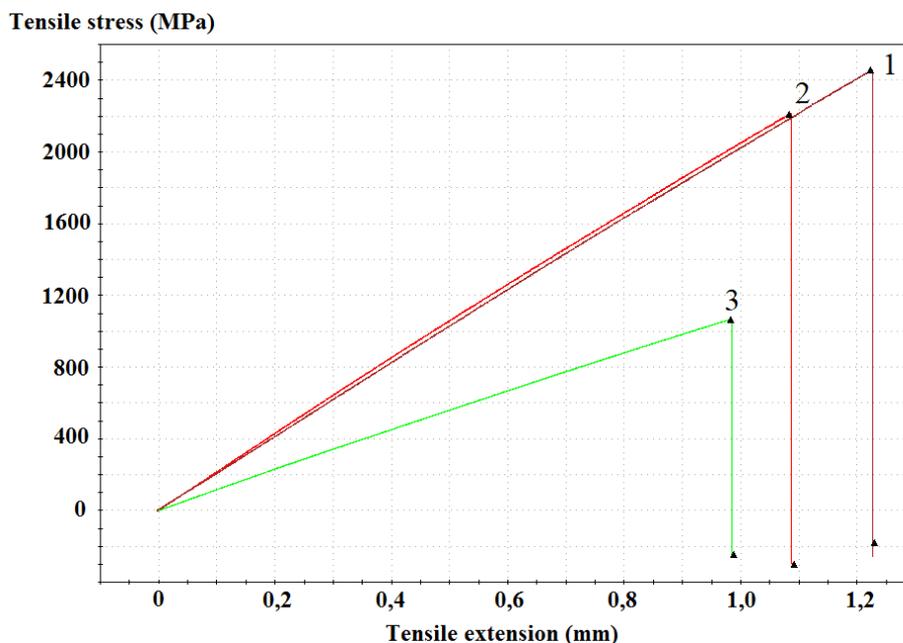


Рисунок 6 – Диаграмма нагружения для сплава АМАГ-200: 1 – без воздействия растворов; 2 – после выдержки в растворе 0,5М KOH + 10мМ KSCN; 3 – после выдержки в растворе 0,5М KOH + 5мМ KSCN.

Таким образом, при 5мМ KSCN наблюдается изменение числа активных центров поверхности ответственных за адсорбцию и дальнейшую твердофазную диффузию адсорбированного атомарного водорода (H^s). Введение в фоновые растворы роданида калия концентрацией 5мМ приводит не только к изменению энергии активных центров, но и, по-видимому, к смещению равновесия форм адсорбированного атомарного водорода в сторону подповерхностного водорода H^s , за счёт определённого соотношения поверхностно активных частиц в системе. Такое влияние приводит к увеличению скорости процесса наводороживания аморфного сплава, в следствие чего, заполняется свободный объём аморфного сплава, в котором водород молизуется и вызывает охрупчивание материала, что подтверждается экспериментальными результатами.

Исследование микротвёрдости (рис. 7) показало, что при выдержке в указанных растворах значение твёрдости существенно возрастает.

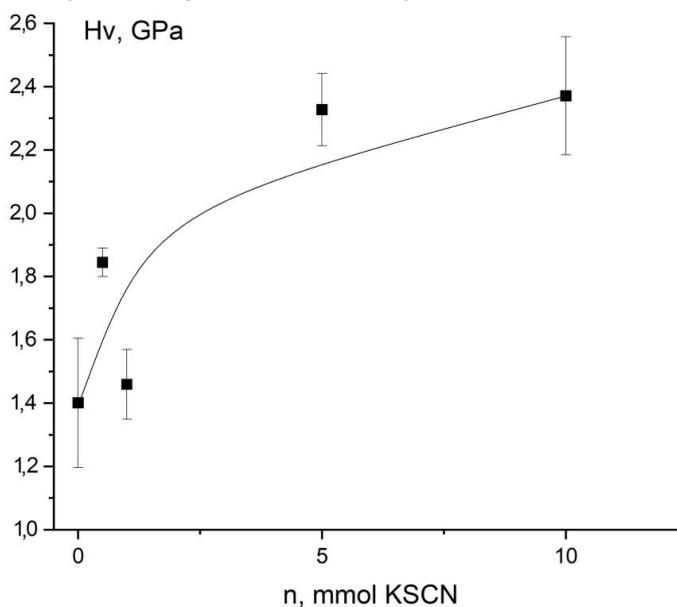


Рисунок 7 – Зависимость микротвёрдости от концентрации роданида калия в растворе 0,5М KOH + умМ KSCN для сплава АМАГ-200.

Это объясняется тем, что при увеличении концентрации добавки KSCN, наблюдается более заметное его влияние на поверхностный слой материала. При увеличении добавки до 5 и 10 мМ роданида калия происходит образование соединений железа на поверхности материала, которые увеличивают значение микротвёрдости по сравнению с исходной структурой.

3. Результаты импедансных измерений на АМАГ-200 в кислых водных растворах, содержащих добавки KSCN

Годографы импеданса при потенциале коррозии в водных растворах как в отсутствие, так и в присутствии KSCN, имеют вид полуокружностей, искаженных в низкочастотной области. Эквивалентная электрическая схема [33] для описания результатов электрохимического импеданса на аморфном сплаве АМАГ-200 в исследуемых средах при потенциале коррозии в исследуемых средах включала в себя следующие элементы: R_s – сопротивление раствора электролита, R_1 – сопротивление переноса заряда в анодном процессе, C_a , R_a – емкость и сопротивление адсорбции промежуточных соединений анодной реакции. Катодному процессу восстановления доноров протонов и растворенного кислорода, отвечает последовательное соединение сопротивления переноса заряда в катодном процессе R_2 и диффузионного импеданса Z_D . Как следует из зависимостей рассчитанных теоретически и полученных экспериментально, эквивалентная схема удовлетворительно отражает процессы, протекающие на границе раздела фаз электрод/раствор (рис. 8).

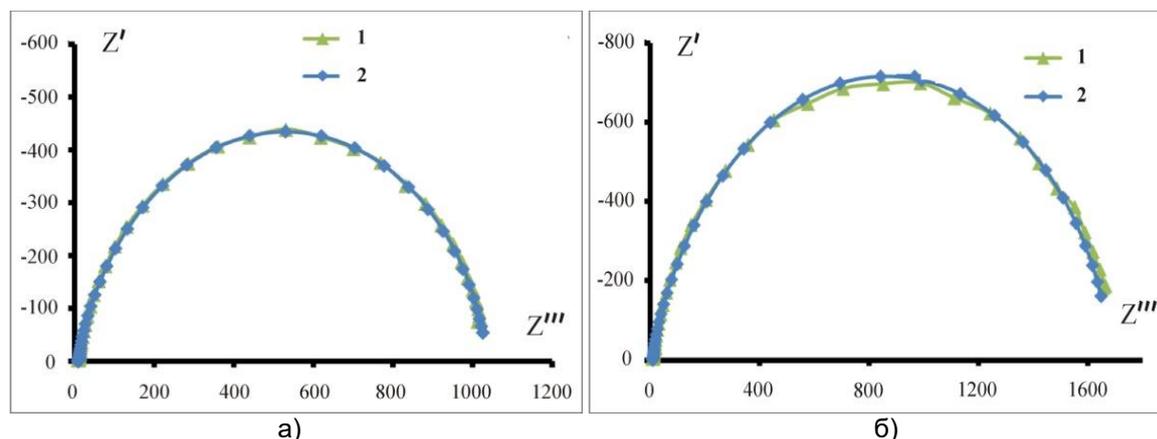


Рисунок 8 – Диаграмма Найквиста для АМАГ-200 в растворах 0,05М HCl (фон) (а) и фоновый раствор, содержащий 0,5 мМ KSCN (б). Z' и Z'' даны в Ом*см² 1 – эксперимент, 2 – теоретический расчет.

С ростом концентрации KSCN увеличивается соответствующий устойчивости радиус полуокружности. Аналогичные зависимости получены в растворах HCl, содержащих 1,0; 5,0 и 10,0 мМ KCNS, в которых тенденция увеличения радиуса полуокружности с увеличением концентрации добавки роданида калия сохраняется.

Согласно значениям параметров эквивалентной схемы, сопротивление переноса заряда в катодном процессе R_2 увеличивается с ростом концентрации роданида калия, в эту тенденцию не укладывается раствор, содержащий 5 мМ KSCN.

Такую зависимость можно объяснить тем, что поверхностно-активные ионы SCN^- , а так же ионы Cl^- и H_3O^+ принимают участие в конкурентной адсорбции на активных центрах поверхности. Кроме того, следует учитывать и адсорбцию молекул воды и кислоты HSCN, которая в определённой степени образуется в солянокислой среде. Подобное влияние наблюдалось ранее [34, 35].

Отклонение от общей тенденции для раствора 0,05М HCl с содержанием 5 мМ KSCN можно объяснить следующими эффектами. С одной стороны, в результате конкурентной адсорбции ионов на металлической поверхности скорость процесса может меняться нелинейно в зависимости от действия как индивидуального иона, так и при соадсорбции с другими ионами (Cl^- и H_3O^+) и молекулами (H_2O и HSCN), с другой стороны, возможно заполнение активных центров частицами SCN^- , таким образом, что образование второго монослоя происходит при незавершенном первом [34, 35].

Таблица 1 – Параметров эквивалентной схемы для АМАГ-200 в растворах 0,05M HCl, содержащих различное количество KCNS

Раствор	0,05M HCl (фон)	0,05M HCl + 0,5 ммоль/л KCNS	0,05M HCl + 1 ммоль/л KCNS	0,05M HCl + 5 ммоль/л KCNS	0,05M HCl + 10 ммоль/л KCNS
Параметр					
$R_s, \text{ Ом}\times\text{см}^2$	10	10,65	15,5	10,6	9,7
$R_2, \text{ Ом}\times\text{см}^2$	$2,8952 \times 10^{-5}$	$7,8159 \times 10^{-8}$	12,37	83,5	21,04
$Z_d(R), \text{ Ом}\times\text{см}^2$	1033	1705	42146	102730	91815
$Z_d(T), \text{ с}$	0,18804	0,40875	19,99	40,99	27,17
$Z_d(P)$	0,40438	0,41997	0,71315	0,785	0,722
$R_1, \text{ Ом}\times\text{см}^2$	426290	112780	2434	8390	3755
$C_a \times 10^{-5}, \text{ Ф/см}^2$	3,6605	5,2542	2,4835	1,9671	2,7802
$R_a, \text{ Ом}\times\text{см}^2$	9,714	5,575	840,9	12,17	1305
$C_{dl} \times 10^{-5}, \text{ /см}^2$	3,2151	2,9774	1,3313	1,5052	0,78702

Таблица 2 – Зависимость степени заполнения (Θ) и емкости двойного электрического слоя (C_{dl}) от концентрации KCNS для 0,05M HCl

$C_{\text{KCNS}}, \text{ мМ}$	фон	0,5	1	5	10
$C_{dl}, \text{ мкФ}$	32,15 1	29,77 4	13,31 3	15,05 2	7,870 2
Θ	-	0,097	0,764	0,693	0,985

Как следует из табл. 2, с ростом концентрации роданида калия происходит монотонное снижение величины емкости двойного электрического слоя на границе металл/раствор. Такая зависимость указывает на адсорбцию частиц добавки на аморфной поверхности. Согласно расчётам степени заполнения по методу Б.Б. Дамаскина и Б.И. Подловченко [22], при увеличении содержания роданид-ионов в растворе происходит увеличение степени заполнения ими активных центров поверхности аморфного сплава. Отметим, что рассматриваемая поверхность имеет существенные различия с типичной металлической поверхностью, прежде всего, это заключается в характере порядка структурных единиц, из которых построен каркас материала. Таким образом, на поверхности аморфного сплава также есть активные центры, которые ответственны за протекание электродных процессов, соответственно при рассмотрении степени заполнения Θ и её зависимости от концентрации поверхностно активного иона SCN^- следует учитывать заполнение не всей поверхности, а только активных её центров.

Согласно таблице 2 при адсорбции частиц поверхностно активного аниона уже при 0,5 мМ KCNS наблюдается степень заполнения порядка 0,1, дальнейший рост концентрации добавки до 1 и 5 мМ KCNS приводит к небольшому излому на зависимости $\Theta - C_{\text{KCNS}}$, что может быть объяснено вторичными факторами (например, соадсорбцией хлорид-ионов). Отметим, что раствор 0,05M HCl, содержащий 5 мМ KCNS не укладывается в тенденцию в отношении параметра R_2 (таблица 1), в этой же точке наблюдается излом на зависимости изотермы адсорбции (рис. 9). В целом при максимальной концентрации добавки происходит заполнение практически всех активных центров поверхности аморфного материала, как следует из значения $\Theta = 0,985$ при $C_{\text{KCNS}} = 10 \text{ мМ}$.

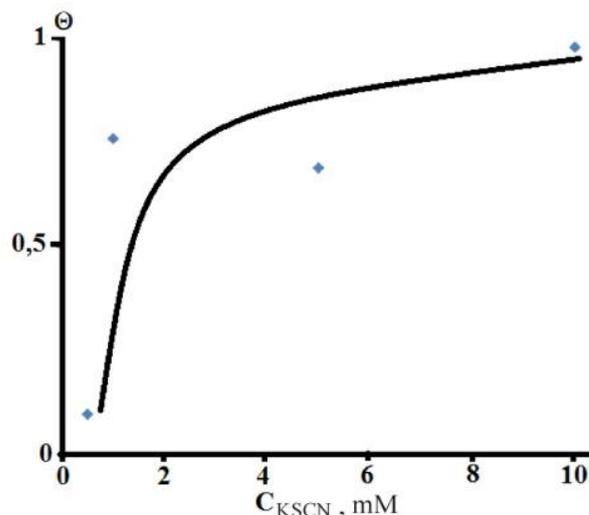
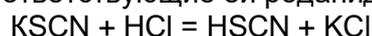


Рисунок 9 – Изотерма адсорбции ионов SCN^- из растворов 0,05M HCl с различным содержанием роданида калия на аморфном сплаве АМАГ-200

В растворах с кислотностью 0,1 и 0,5M HCl общие тенденции изменения радиусов полуокружностей диаграмм Найквиста и степеней заполнения поверхности аморфного сплава с ростом концентрации добавки роданида калия сохраняются.

Исходя из значений величины степени заполнения можно сделать вывод, что качественно вид изотермы адсорбции ионов SCN^- на поверхности аморфного материала при кислотности 0,05, 0,1 и 0,5 M HCl существенно не различаются. Параметры изотерм приведены в таблице 3.

Качественно ход изотермы адсорбции не меняется, однако, значение степени заполнения при максимальной концентрации роданида калия составляет от 0,9 до 0,99. Одной из причин снижения Θ_{max} может являться то, что рост кислотности среды усиливает гидролиз соли KSCN, в результате часть роданид ионов переходит в HSCN, которая может обладать меньшей адсорбционной активностью на поверхности аморфного материала, чем соответствующие ей роданид-ионы.



В этом случае можно рассчитать отношение частиц молекулярной формы HSCN и роданид-ионов SCN^- в зависимости от кислотности среды (табл. 4)

Таблица 3 – Зависимость степени заполнения (Θ) и емкости двойного электрического слоя (C_{dl}) от концентрации KSCN для 0,1 и 0,5M HCl

0,1M HCl					
C_{KSCN} , мМ	фон	0,5	1	5	10
C_{dl} мкФ	47,309	41,587	18,555	18,024	5,987
Θ	-	0,135	0,681	0,692	0,985
0,5M HCl					
C_{KSCN} , мМ	фон	0,5	1	5	10
C_{dl} мкФ	35,976	28,869	44,816	8,1645	7,7336
Θ	-	0,229	0,284	0,871	0,908

Таблица 4 – Зависимость отношения частиц молекулярной формы HSCN и роданид-ионов SCN^- от кислотности среды

$[\text{HSCN}]/[\text{SCN}^-]$	0,36	0,71	3,57
$[\text{H}^+]$	0,05	0,1	0,5

Таким образом, адсорбция молекулярной формы HSCN может протекать с меньшей теплотой адсорбции, чем адсорбция роданид-ионов SCN^- , что в свою очередь приводит к уменьшению предельной степени заполнения при максимально изученных

концентрациях роданида калия. Кроме того, частицы HSCN и SCN^- могут по-разному влиять не только на электродные процессы, но и на твердофазную диффузию водорода в аморфный сплав.

Исходя из результатов, полученных методом импедансной спектроскопии можно сделать вывод, что введение в изученные системы роданид-ионов меняют скорости катодных и анодных процессов, однако изменения эти не всегда линейны и однозначны. Во всех изученных растворах емкость двойного электрического слоя снижается с ростом концентрации KSCN , что говорит об адсорбции добавки на поверхности аморфного сплава. Изотермы адсорбции, построенные по соответствующим значениям, качественно имеют один и тот же вид. Однако, для растворов с концентрациями HCl 0,05 и 0,1 М значения практически совпадают при соответствующих концентрациях роданида калия, а при кислотности 0,5М HCl максимальное значение степени заполнения при наибольшей концентрации KSCN составляет 0,91, что примерно на 10 % ниже, чем в растворах с концентрациями HCl 0,05 и 0,1 М.

4. Результаты электрохимических измерений на АМАГ-200 в кислых водных растворах, содержащих добавки KSCN

Поляризационные кривые, снятые на образце АМАГ-200, имеют характерный вид для материалов из железа и его сплавов. В катодной области поляризационной кривой отсутствует участок, отвечающий диффузионному контролю, а в анодной не наблюдается области пассивации. Катодные поляризационные кривые в фоновых 0,1 М HCl растворах характеризуются линейными участками со значением b_k (тафельский угол наклона на катодной поляризационной кривой), равным 0,12 В, анодные кривые имеют характерный вид с наклоном линейного участка b_a (тафельский угол наклона на анодной поляризационной кривой), близким к 0,06 В (рис. 10). Введение минимального количества добавки существенно не изменяет ход кривой, смещая потенциал коррозии в анодную область.

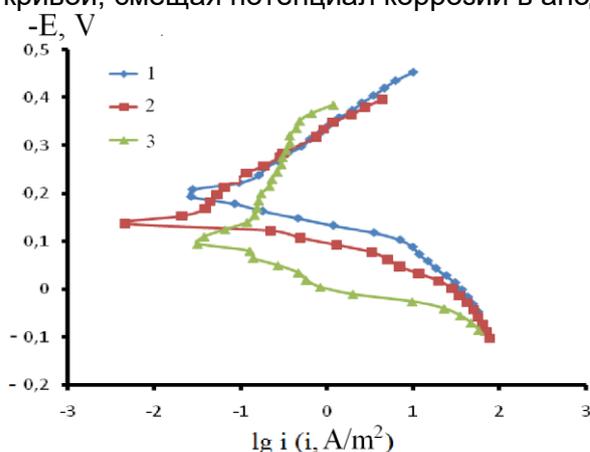


Рисунок 10 – Поляризационные кривые аморфного сплава АМАГ-200 в растворе 0,1М HCl (1); с добавлением 0,5 мМ KSCN (2); с добавлением 1 мМ KSCN (3).

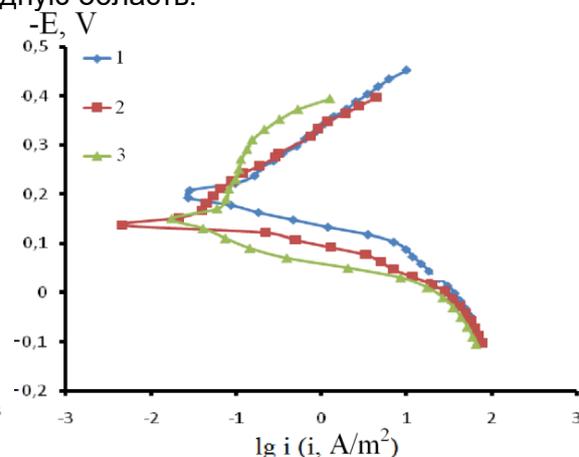


Рисунок 11 – Поляризационные кривые аморфного сплава АМАГ-200 в растворе 0,1М HCl (1); с добавлением 5 мМ KSCN (2); с добавлением 10 мМ KSCN (3).

Однако, при увеличении концентрации KSCN до 1 мМ меняется как величина $b_k = 0,15 \text{ В}$, так и искажается ход самой кривой в анодной области, хотя угол наклона изменяется не сильно по сравнению с фоновым раствором и содержащим 0,5 мМ добавки. Отметим, что при 1 мМ KSCN замедляются скорости как катодного, так и анодного процесса.

Увеличение концентрации добавки до 5 и 10 мМ KSCN так же существенно не изменяет ход кривых и тафельских углов наклона, несколько облагораживая потенциал и в целом тормозя процесс коррозии. Поляризационные кривые на стали марки Ст3, согласно результатам [36], имеют подобный вид.

Измерение микротвердости после воздействия кислых водных растворов показало ее увеличение (рис. 12).

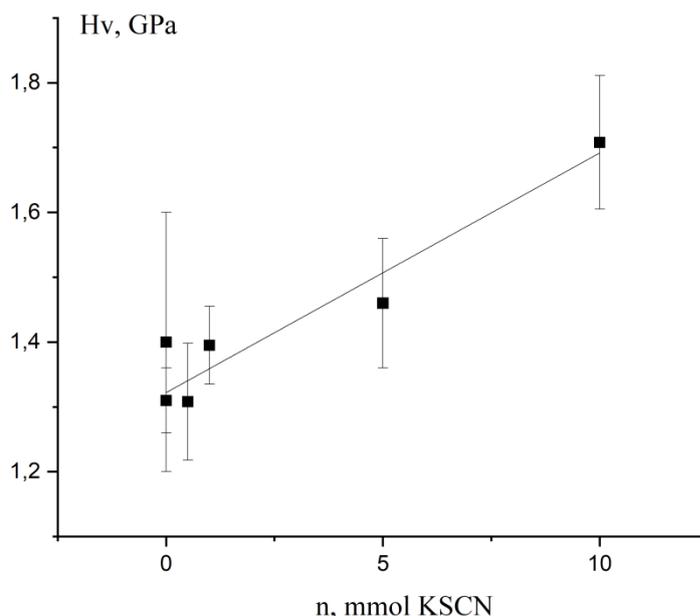


Рисунок 12 – Зависимость микротвердости от концентрации роданида калия в растворе 0,5M HCl+ умМ KSCN для сплава АМАГ-200.

Рассматриваемая добавка является стимулятором коррозии для железа и его сплавов, однако, в ряде случаев отмечается, что стимулятор в малых концентрациях может играть роль ингибитора, что наблюдается при снятии поляризационных кривых. Объяснить корреляцию результатов электрохимических измерений с импедансными можно посредством роста степени заполнения поверхности с увеличением концентрации KSCN. Очевидно, что электрохимические исследования аморфных сплавов в настоящее время являются одним из перспективных направлений в свете многообразия областей их применения и уникальности их свойств.

Заключение

1. Введение роданида калия (0,5; 1,0 и 10,0 мМ) в фоновый раствор приводит к существенному увеличению скоростей электродных процессов, следовательно, в указанных концентрациях добавка оказывает стимулирующее действие на процесс коррозии сплава АМАГ – 200 в щелочной среде.

2. 5 мМ роданида калия в фоновом растворе является пороговой концентрацией, т.к. приводит к уменьшению скоростей электродных процессов и уменьшению тока пассивации, что может быть объяснено как с точки зрения смены механизма процесса анодного растворения, так и с точки зрения особенностей аморфного строения материала электрода.

3. После воздействия щелочной среды состава 0,5M KOH + умМ KSCN, где $y = 0,5; 1,0; 5,0, 10,0$ на поверхность аморфного сплава АМАГ-200 наблюдается изменение шероховатости поверхности с 4 нм в исходном состоянии до 40 нм после воздействия раствора. Наблюдается смена механизма разрушения от хрупкого скола без воздействия сред до ветвления трещин и образования складчатых структур после воздействия растворов.

4. Предел прочности и модуль Юнга при воздействии раствора 0,5M KOH + 5мМ KSCN понижается практически в два раза, что может быть связано с процессами твердофазной диффузии водорода в материал. При увеличении концентрации KSCN значения микротвёрдости увеличиваются за счёт образования на поверхности АМС плёнки из труднорастворимых соединений (оксиды, гидроксиды железа).

5. Радонид калия практически не изменяет скорости парциальных электродных реакций на аморфном сплаве АМАГ-200. Аналогичные зависимости наблюдали ранее на железе (ст. 3).

6. Во всех изученных средах достигается степень заполнения поверхности Θ аморфного сплава частицами SCN^- более 90 %, согласно результатам импедансных измерений.

7. Адсорбция ионов SCN^- может осложняться за счет конкурентных процессов в соадсорбции частицами H_3O^+ , Cl^- , HSCN , что может влиять на кинетику электродных реакций.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 22-22-00226, результаты частично получены с использованием оснащения Центра коллективного пользования научным оборудованием ТГУ имени Г.Р. Державина.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Souza, C. Corrosion resistance of Fe-Cr-based amorphous alloys: An overview / C. Souza, D.V. Ribeiro, C.S. Kiminami // J. of Non-Crystalline Solids. 2016. V. 442. P. 56 -66.
2. Belkhaoudaa, M. Effect of the heat treatment on the corrosion behaviour of amorphous Fe-Cr-P-C-Si alloy in 0.5 M H_2SO_4 / M. Belkhaoudaa, L. Bazzia, A. Benlhachemib, R. Salghic, B. Hammoutid, S. Kertite // J. Appl. Surf. Sci. 2006. V. 252. P. 7921-7925.
3. Chatteraj, I. Electrochemical response of $\text{Fe}_{65.5}\text{Cr}_4\text{Mo}_4\text{Ga}_4\text{P}_{12}\text{C}_5\text{B}_{5.5}$ bulk amorphous alloy in different aqueous media / I. Chatteraj, S. Baunack, M. Stoica, A. Gebert // Mater. Corros. 2004. V. 55. P. 36-42.
4. Вьюгов, П.Н. Металлические стекла / П.Н. Вьюгов, О.Е. Дмитренко // Вопросы атомной науки и техники. 2004. №6. С. 185-191.
5. Zohdi, H. Effect of Nb addition on corrosion behavior of Fe-based metallic glasses in Ringer's solution for biomedical applications / H. Zohdi, H.R. Shahverdi, S.M.M. Hadavi // Electrochem. Commun. 2011. V. 13. P. 840-843.
6. Souza, C.A.C. Influence of the corrosion on the saturation magnetic density of amorphous and nanocrystalline $\text{Fe}_{73}\text{Nb}_3\text{Si}_{15.5}\text{B}_{7.5}\text{Cu}_1$ and $\text{Fe}_{80}\text{Zr}_{3.5}\text{Nb}_{3.5}\text{B}_{12}\text{Cu}_1$ alloys / C.A.C. Souza, J.E. May, M.F. Oliveira, S.E. Kuri, C.S. Kiminami, I.A. Carlos // J. Non-Cryst. Solids. 2002. V. 304. P. 210-216.
7. Zhai, F. Role of Nb in glass formation of Fe–Cr–Mo–C–B–Nb BMGs / F. Zhai, E. Pineda, M.J. Duarte, D. Crespo // J. Alloys Compd. 2014. V. 604. P. 157-163.
8. Botta, W.J. Corrosion resistance of Fe-based amorphous alloys / W.J. Botta, J.E. Berger, C.S. Kiminami, V. Roche, R.P. Nogueir, C. Bolfarini // Journal of Alloys and Compounds. 2014. V. 586. P. S105-S110.
9. 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, A.L. Greer // Journal of Materials Research. 2003. V. 18. P. 1487–1492.
10. Gostin, P.F. Effect of surface finishing of a Zr-based bulk metallic glass on its corrosion behaviour / P.F. Gostin, A. Gebert, L. Schultz // Corros. Sci. 2010. V. 52. P. 273-281.
11. Kuznetsov, V.V. Corrosion resistance of Co–Cr–W coatings obtained by electrodeposition / V.V. Kuznetsov, E.A. Filatova, A.V. Telezhkina, S.S. Kruglikov // J. of Solid State Electrochemistry. 2018. V. 22. P. 2267-2276.
12. Liqun, M. On glass-forming ability of Fe-based amorphous alloys / M. Liqun, A. Inoue // Mater. Lett. 1999. V. 38. P. 58-61.
13. Inoue, A. Mixing enthalpy of liquid phase calculated by miedema's scheme and approximated with sub-regular solution model for assessing forming ability of amorphous and glassy alloys / A. Inoue, A. Takeuchi // Intermetallics. 2010. V. 18. P. 1779-1789.
14. Lu, Z.P. Role of yttrium in glass formation of Fe based bulk metallic glasses / Z.P. Lu, C.T. Liu, W.D. Porter // Appl. Phys. Lett. 2003. V. 83. P. 2581-2583.
15. Gostin, P.F. Acid corrosion process of Fe-based bulk metallic glass / P.F. Gostin, S. Oswald, L. Schultz, A. Geber // Corros. Sci. 2012. V. 62. P. 112-121.
16. Guo, R.Q. Corrosion and wear resistance of a Fe based amorphous coating in underground environment / R.Q. Guo, C. Zhang, Y. Yang, Y. Peng, L. Liu // Intermetallic. 2012. V. 30. P. 94-99.

17. Lopez, M.F. The corrosion resistance can be improved by an addition of Si element in the Fe-Cr-Ni alloy / M.F. Lopez, M.L. Escudero, E. Vida // *Electrochim. Acta*. 1997. V. 42. P. 659-665.
18. Movahedi, B. Structural and thermal behavior of Fe-Cr-Mo-PBC-Si amorphous and nanocrystalline HVOF coatings / B. Movahedi, M. Enayati, C. Wong // *J. Therm. Spray Technol.* 2010. V. 19. P. 1093-1099.
19. Souza, C.A.C. Corrosion resistance and glass forming ability of $Fe_{47}Co_7Cr_{15}M_9Si_5B_{15}Y_2$ (M=Mo, Nb) amorphous alloys / C.A.C. Souza, C. Bolfarini, F.W.J. Botta, L.R.P. Andrade Lma, M.F. Oliveira, C.S. Kiminami // *Mater. Res.* 2013. V. 16. P. 1-5.
20. Wang, S.L. Effects of Cr contents in Fe-based bulk metallic glasses on the glass forming ability and the corrosion resistance / S.L. Wang, H.X. Li, X.F. Zhang, S. Yi // *Mater. Chem. Phys.* 2009. V. 113. P. 878-883.
21. Zhang, Z.C. Preparation and properties of Fe-Co-B-Si-Nb-Cr soft-magnetic bulk amorphous alloys / Z.C. Zhang, Z.L. CLong, J. Peng, H.Q. Wei, P. Tang, X.G. Li // *Rare Metal Mater. Eng.* 2010. V. 39. P. 162-168.
22. Дамаскин, Б.Б. Адсорбция органических соединений на электродах / Б.Б. Дамаскин, О.А. Петрий, В.В. Батраков. – М.: Наука, 1968. – 235 с.
23. Кабанов, Б.Н. Растворение и пассивация железа в растворах щелочи / Б.Н.Кабанов, Д.И. Лейкис // *Доклады АН СССР*. 1947. Т. 58. № 8. С. 1685-1688.
24. Кабанов, Б.Н. Kinetics of electrode process on the iron electrode / Б.Н. Кабанов, Р.Х. Бурштейн, А.К. Фрумкин // *Dis. Faraday Soc.* 1947. V. I. P. 259-269.
25. Дамаскин, Б.Б. Электрохимия / Б.Б. Дамаскин, О.А. Петрий, Г.А. Цирлина – М.: Химия, КолосС, 2006. – 496 с.
26. Розенфельд, И.Л. Ингибиторы коррозии. – М.: Химия, 1977. – 252 с.
27. Вигдорович, В.И. Кинетика и механизм электродных реакций в процессах коррозии металлов / В.И. Вигдорович, Л.Е. Цыганкова Л.Е. – Тамбов: Издательство Першина Р.В., 2010. – 50 с.
28. Цыганкова, Л.Е. Ингибиторы коррозии металлов / Л.Е. Цыганкова, В.И. Вигдорович – Тамбов: Издательство Першина Р.В., 2010. – 136 с.
29. Рябов, А.В. Новые металлические материалы и способы их производства / А.В. Рябов, К.Ю. Окишев – Издательство ЮУрГУ, Челябинск, 2007. – 64 с.
30. Гохштейн, А.Я. О поверхностном натяжении платинового электрода // *Электрохимия*. 1970. Т. 6. № 7. С. 979-985.
31. Хориути, Д. Хемособция водорода. Поверхностные свойства твердых тел / Д. Хориути, Т.Тоя, под. ред. М. Грина – М.: Мир, 1972. С. 11-101.
32. Тоя, Т. Две формы водорода на поверхности металла / Т. Тоя, Т. Ито, Ш. Иши // *Электрохимия*. 1978. Т. 14. № 5. С. 703-714.
33. Кичигин, В.И. Применение метода электрохимического импеданса к исследованию коррозии пористой порошковой стали 316L / В.И. Кичигин, М.В. Полякова, Г.А. Сюр, Н.В. Безматерных, О.П. Кощеев, А.И. Рабинович // *Защита металлов*. 2002. Т.38. №6. С.632-639.
34. Балыбин, Д.В. Влияние гуанидина и фенилбигуанидина на кинетику реакции выделения водорода на железе и его диффузию через стальную мембрану в этиленгликолевых растворах HCl / Автореф. дисс...канд. хим. наук Тамбов. 2011. – 20 с.
35. Балыбин, Д.В. Влияние пиридина на кинетику реакции выделения водорода на железе в кислых хлоридных растворах / Д.В. Балыбин, В.И. Вигдорович, Л.Е. Цыганкова, О.Ю. Кузина // *Вестник Тамбовского университета. Серия: Естественные и технические науки*, 2013. Т. 18. № 5. С. 2178-2184.
36. Протасов, А.С. Влияние ряда добавок на кинетику реакции выделения водорода и его диффузию через стальную мембрану в кислых хлоридных средах / Автореф. дисс... канд. химич. наук. – Тамбов. 2009. 23 с.

Глава 27 МЕХАНИЧЕСКИ АКТИВИРУЕМЫЙ САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩИЙСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ КОМПОЗИЦИОННЫХ СТРУКТУР Cu/ZrO₂ И Cu/TiO₂

Григорьева Т.Ф.¹, Лецко А.И.², Талако Т.Л.³, Восмериков С.В.¹

¹Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,
Новосибирск, Россия, grig@solid.nsc.ru

²Институт порошковой металлургии НАН Беларуси,
Минск, Республика Беларусь, letsco@tut.by

³Отделение физико-технических наук НАН Беларуси,
Минск, Республика Беларусь, talako@presidium.bas-net.by

Введение

Медные сплавы обладают высокой электро- и теплопроводностью и широко используются в различных отраслях электротехнической промышленности, однако такие сплавы имеют низкую механическую прочность, которая еще больше уменьшается при температурах выше 600 °С. Чтобы увеличить стойкость материала к высокотемпературной ползучести, используются керамические частицы в качестве упрочнителя. Этой проблеме уделяется много внимания, и в качестве модифицирующих добавок в основном используют термодинамически устойчивые оксиды, например, алюминия, кремния, а также скандия, иттрия, лантана и других редкоземельных металлов [1–3]. Оксиды циркония и титана имеют высокие энтальпии образования: –1100 кДж/моль и –944 кДж/моль соответственно [4] и также могут быть использованы в качестве упрочняющих добавок. Второй проблемой при дисперсном упрочнении является обеспечение равномерности распределения высокодисперсных керамических частиц в металлической матрице. Решение этих двух проблем возможно, если осуществлять формирование высокодисперсного оксида непосредственно в металлической матрице.

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) является эффективным энерго- и ресурсосберегающим методом получения композиционных материалов [5]. Благодаря особенностям процесса: высокой температуре; кратковременности химических и физических процессов; высокой скорости внутреннего саморазогрева, протеканию реакций в условиях резкого градиента температур и др. метод позволяет синтезировать композиции, получение которых другими известными способами требует больших затрат и/или сложного дорогостоящего оборудования, либо вообще невозможно [6]. Важным технологическим преимуществом использования СВС для получения композиционных материалов является также возможность получения продуктов в одну стадию даже в многокомпонентных системах, значительно отличающихся по свойствам (например, температурам плавления).

Примером композиции, представляющей большой интерес в качестве материала электротехнического назначения, является Cu/ZrO₂ [7]. Реакции восстановления оксида меди металлическими цирконием и титаном, $2\text{CuO} + \text{Zr} = 2\text{Cu} + \text{ZrO}_2$ и $2\text{CuO} + \text{Ti} = 2\text{Cu} + \text{TiO}_2$, являются весьма экзотермичными ($\Delta H \approx -188$ ккал/моль и ≈ -151 ккал/моль соответственно), что открывает возможности получения композиций Cu/ZrO₂ и Cu/TiO₂. Ранее было показано [8], что использование в качестве прекурсоров СВС механокомпозитов, сформированных на этапе механической активации (МА) реакционных смесей в системах с алюминотермическими реакциями, позволяет получать композиции типа металл/оксид алюминия и интерметаллид/оксид алюминия с ультрамелкозернистой и даже наноконпозиционной структурой.

Целью этой работы было изучение возможности получения композитов медь/оксид циркония и медь/оксид титана, в которых содержание оксидов можно было бы варьировать в широком интервале концентраций, методом механически активируемого самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (МА СВС).

Материалы и методы исследований

В работе использовали оксид меди CuO (чда), цирконий М-41 и титан марки ПТОМ. Механическую активацию (МА) проводили в высокоэнергетической планетарной шаровой мельнице АГО-2 с водяным охлаждением (объем барабана 150 см³, диаметр шаров 5 мм, масса шаров 200 г, навеска обрабатываемого образца 10 г, скорость вращения барабанов вокруг общей оси ~1000 об/мин) [9]. Активированные смеси прессовали при давлении 4–6 т в образцы цилиндрической формы с Ø17 мм и высотой ~25 мм (до прочности, достаточной, чтобы перенести образец в реактор). СВС осуществляли в атмосфере аргона, образец поджигали вольфрамовой спиралью, нагреваемой электрическим током. Температуру и скорость горения оценивали микротермопарным методом.

Рентгендифракционные исследования проводили с помощью дифрактометров X`TRA (Термо ARL, Швейцария) с использованием CoK_α излучения ($\lambda = 1.789 \text{ \AA}$) и URD-63 с использованием CuK_α излучения ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$). Расчёт эффективных размеров областей когерентного рассеяния (о.к.р.) производили по формуле Шерера с использованием наиболее сильных пиков анализируемых фаз.

Для исследования структуры полученных образцов использовали сканирующей электронной микроскоп (СЭМ) высокого разрешения MIRA\TESCAN с приставкой для микрорентгеновского спектрального анализа (МРСА). Диаметр электронного зонда составлял 5.2 нм, область возбуждения – 100 нм. Получены изображения в прямых и обратно рассеянных электронах, что позволило исследовать распределение химических элементов по поверхности. Распределение яркостей на изображении зависит от среднего атомного номера элемента на каждом микроучастке.

ИК спектры поглощения регистрировали на спектрометре IFS-66. Образцы к съёмке готовили по стандартной методике.

Результаты экспериментов и их обсуждение

Cu-ZrO₂

Первоначально проводились исследования механохимической реакции восстановления оксида меди металлическим цирконием $2\text{CuO} + \text{Zr} = 2\text{Cu} + \text{ZrO}_2$, которая, благодаря достаточно высокому экзотермическому эффекту ($\Delta H \approx -188$ ккал/моль), может реализовываться в условиях механической активации. ИК-спектроскопические исследования показали, что после 20 с МА смеси CuO с Zr стехиометрического состава полоса ν Cu–O исходного оксида меди при 505 см^{-1} заметно уширяется, что свидетельствует об определённых нарушениях его структуры (рис. 1, спектр 2). После 30 с активации в ИК-спектре продукта имеются полосы 505 см^{-1} (исходный оксид CuO), 615 см^{-1} (низший оксид меди Cu_2O) [10] и $415, 585, 735 \text{ см}^{-1}$ (оксид циркония) (рис. 1, спектр 3) [11, 12].

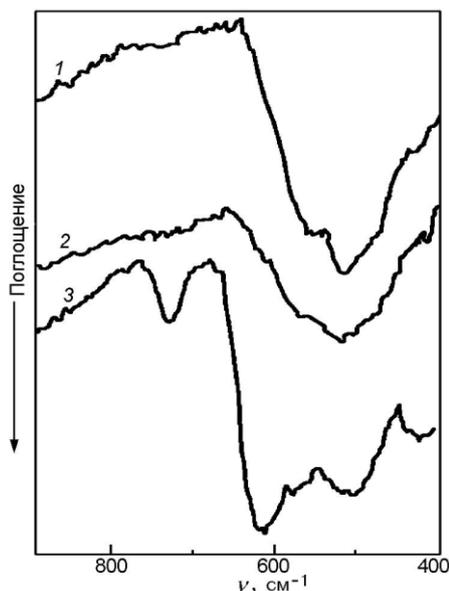


Рисунок 1 – ИК-спектры смеси $2\text{CuO} + \text{Zr}$ до (1) и после МА в течение 20 (2) и 30 с (3)

Рентгенофазовым анализом обнаружено присутствие некоторого количества Cu_2O уже после 20 с активации, а на дифрактограмме продукта 30-секундной активации, наряду с рефлексами двух оксидов меди, видны чёткие рефлексы меди (о.к.р. ≈ 80 нм) и оксида циркония (о.к.р. ≈ 100 нм), то есть имеет место механохимическое восстановление оксида меди и формирование механокомпозита. Такая скорость прохождения реакции говорит о том, что она идёт, по-видимому, в режиме теплового взрыва, когда необходима чрезвычайно высокая скорость отвода тепла, что трудно осуществить даже в наиболее эффективно охлаждаемых высокоэнергетических планетарных шаровых мельницах типа АГО. Так как масштабирование такого процесса в условиях механохимии представляется абсолютно невозможным, то была предпринята попытка провести получение механокомпозита Cu/ZrO_2 методом СВС.

Первоначально в качестве прекурсора СВС использовался механокомпозит CuO/Zr , полученный при 20 с МА смеси стехиометрического состава, в котором, кроме исходных оксида меди и циркония, содержится незначительное количество низшего оксида меди Cu_2O . СВС процесс в этой системе протекает также в режиме теплового взрыва, зафиксировать параметры горения в данном случае не удалось из-за инерционности применяемого оборудования.

Для того, чтобы снизить скорость и температуру реакции, в качестве восстанавливающего оксид агента можно использовать не чистый металл, а твёрдые растворы, интерметаллиды или нанокомпозиты, в которых металл-восстановитель (в данном случае цирконий) распределён в инертной для реакции матрице. При сохранении нужного соотношения реагентов их концентрация в исходной смеси будет существенно ниже, а значит, снизится и тепловыделение.

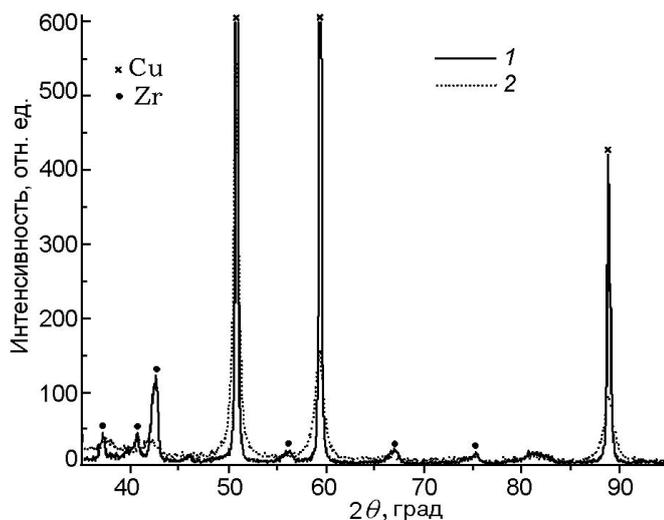


Рисунок 2 – Дифрактограммы смеси $\text{Cu} + 20\% \text{Zr}$ до (1) и после 20 мин МА (2)

В этой работе для восстановления оксида меди был использован механокомпозит, полученный путём механической активации смеси $\text{Cu} + 20\% \text{ мас.} \% \text{Zr}$ в течение 20 мин, причем цирконий предварительно диспергировался в планетарной шаровой мельнице в атмосфере аргона в течение 4 мин. Размер о.к.р. циркония при этом уменьшился до ~ 20 нм. На дифрактограмме этого композита видны уширенные интенсивные дифракционные отражения меди (о.к.р. ≈ 20 нм) и сильно размытые отражения циркония, размер о.к.р. которого не поддаётся расчёту (рис. 2). Поскольку дифракционные отражения меди не изменили своего положения, можно считать, что цирконий не растворился в решетке меди, т.е. получен механокомпозит Cu/Zr , а не твёрдый раствор.

Это подтверждается результатами СЭМ (рис. 3). Более детально распределение циркония показывают микрофотографии, полученные в

характеристическом излучении, из которых видно наличие отдельных более крупных областей циркония с размытыми границами.

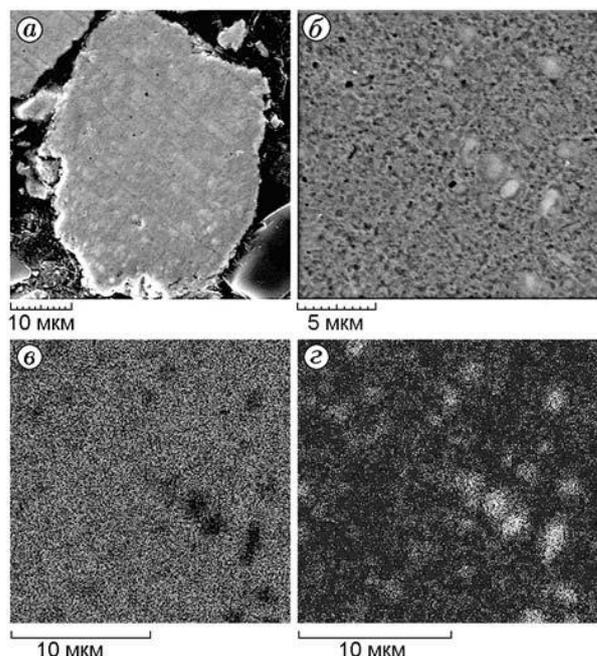


Рисунок 3 – СЭМ-изображения образца Cu + 20 % Zr после МА в течение 20 мин: общий вид (а); изображение в обратно рассеянных электронах (б); изображения в характеристических излучениях меди (в) и циркония (г)

Рентгенографические исследования продукта совместной активации смеси CuO+механокомпозит Cu/20 % Zr (состав смеси взят в расчёте на стехиометрическое соотношение оксида меди и циркония) в течение 2 и 4 мин показывают, что дифракционные отражения оксида меди сохраняются, хотя и значительно уширяются (рис. 4). Отражения оксида циркония не наблюдаются, т.е. механохимическое восстановление оксида меди за указанный промежуток времени не происходит. Механокомпозит CuO/Cu/Zr, полученный путем совместной активации смеси CuO с механокомпозитом Cu/20 % Zr в течение 4 мин, был использован в качестве прекурсора для СВС.

Использование в качестве прекурсора механокомпозита CuO/Cu/Zr меняет механизм СВС от взрывного взаимодействия между реагентами к фронтальному горению со скоростью ≈ 2 мм/с, при этом скорость подъема температуры была порядка 730 °/с. Температура горения составляла 1044 °С. На термограмме (рис. 5) присутствуют две изотермические площадки. Первая фиксируется при достижении температурного максимума, и, наиболее вероятно, свидетельствует о протекании процессов плавления и формирования композиционных частиц. Вторая, при температуре 580–590 °С, отвечает за пост-процессы в зоне догорания.

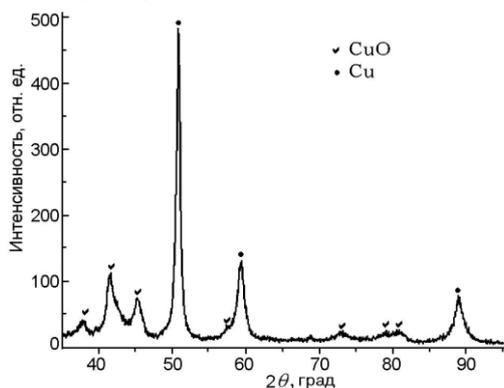


Рисунок 4 – Дифрактограмма образца CuO + Cu/Zr после 4 мин МА

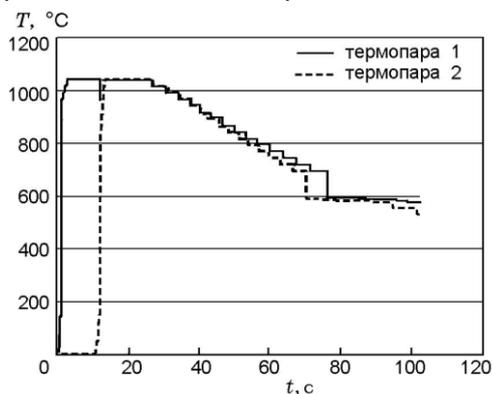


Рисунок 5 – Термограмма процесса СВС из механокомпозита CuO/Cu/Zr

Рентгенофазовый анализ показал, что продукт СВС состоит из меди и оксида циркония с примесью Cu_2O (рис. 6). Сохранение композиционной структуры подтверждает электронная микроскопия и данные микрорентгеноспектрального анализа (рис. 7).

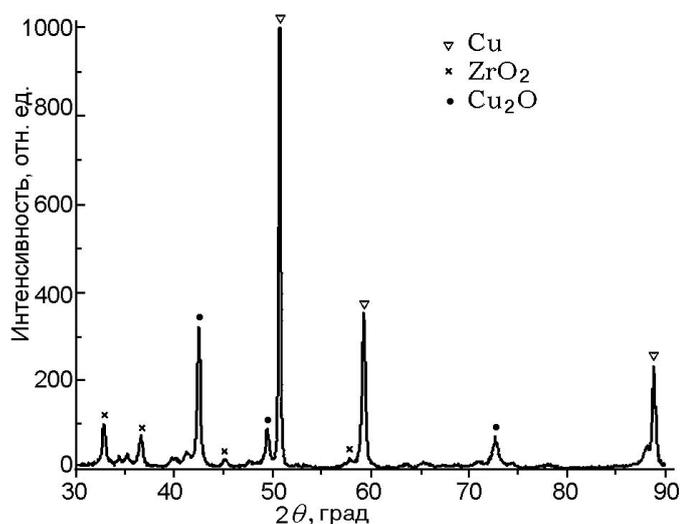
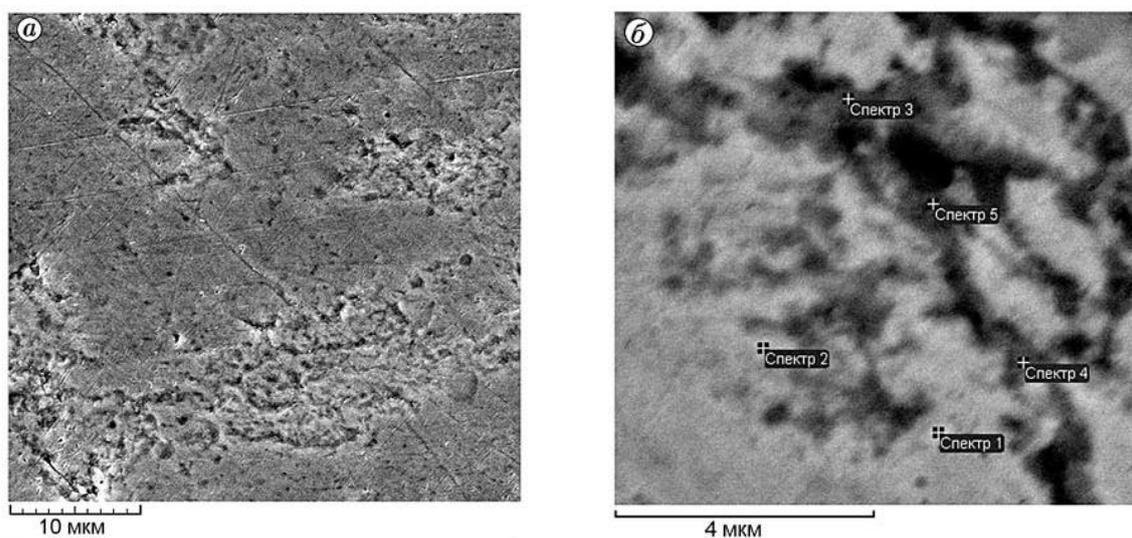


Рисунок 6 – Дифрактограмма продукта СВС из механокомпозиата CuO/Cu/Zr

Таким образом, проведённые исследования показали, что механохимически можно восстановить оксид меди цирконием с образованием оксида циркония и меди, однако реакция идёт в режиме СВС с большой скоростью и с выделением большого количества тепла. Для получения композиата Cu/ZrO_2 более перспективным является использование механокомпозиата Cu/Zr (20 мин МА) в качестве восстановителя и в качестве прекурсора процесса МА СВС композиата $\text{CuO/Cu}_2\text{O/Cu/Zr}$.



Спектр	O	Cu	Zr
Спектр 1	3.82	87.44	8.74
Спектр 2	7.14	81.52	11.34
Спектр 3	28.03	27.47	44.50
Спектр 4	16.53	46.40	37.06
Спектр 5	23.14	29.14	47.72

Рисунок 7 – СЭМ-изображение продукта СВС из механокомпозиата CuO/Cu/Zr (а) и результаты МРСА (мас.%) (б и таблица)

Cu-TiO₂

Первоначально проводили исследования механохимической реакции восстановления оксида меди металлическим титаном, которая является высокоэкзотермичной (–151 ккал/моль), то есть может реализоваться в условиях механической активации. Однако МА эквимолярной смеси оксида меди с титаном в течение 4 мин не привела к образованию оксида титана. Более длительная активация нецелесообразна, так как загрязняет реакционную смесь материалом шаров и барабанов. Поэтому композиты, образующиеся при кратковременной МА, было решено испытать в качестве прекурсоров СВС композитной структуры Cu/TiO₂.

При МА смеси 2CuO+Ti в течение 30 с не наблюдается восстановление оксида меди, согласно рентгенографическим данным (рис. 8), в продукте МА присутствует примесь низшего оксида меди, восстановленного из оксида.

Процесс СВС из таких механокомпозитов протекает с очень большой скоростью, с высокой температурой в волне горения и с разбросом вещества.

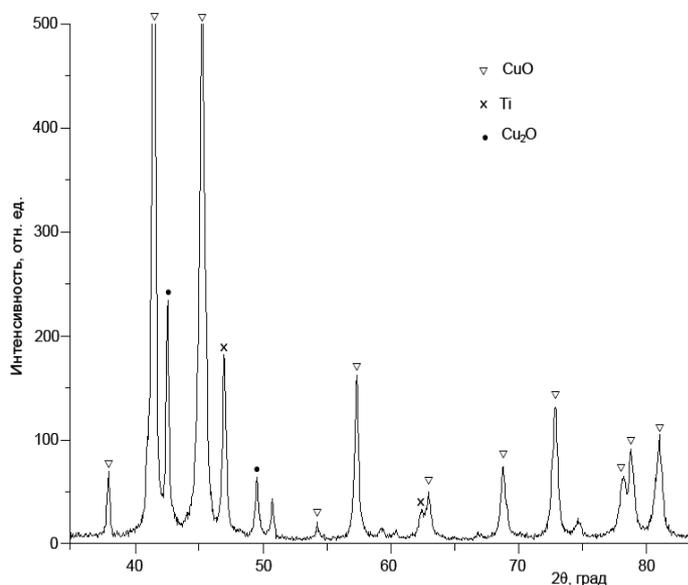


Рисунок 8 – Дифрактограмма смеси 2CuO+Ti после МА в течение 30 с

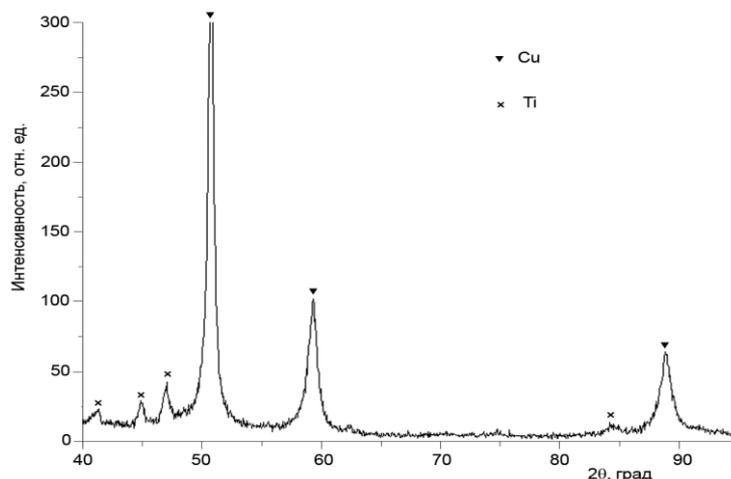


Рисунок 9 – Дифрактограмма смеси CuO с 20 мас.% Ti после 10 мин МА

Для того чтобы снизить температуру и скорость горения в качестве восстанавливающего агента был использован механокомпозит Cu/Ti, содержащий 20 мас.% титана. На рис. 9 приведена дифрактограмма механокомпозита, полученного

после 10 мин МА этой смеси. Наблюдается резкое снижение интенсивности дифракционных отражений титана и их уширение, в то же время положение дифракционных отражений меди сохраняется неизменным, что позволяет говорить о формировании механокомпозита.

Увеличение времени механоактивации этой смеси до 30 мин также не приводит к образованию твердого раствора, а только к еще более равномерному распределению титана, что подтверждают данные микрорентгеноспектрального анализа (рис. 10). Следует принять во внимание, что увеличение времени МА приводит к появлению железа в активируемой смеси вследствие намола с шаров и стенок барабана. Как показал анализ рентгенографических данных, размер о.к.р. титана в этом композите составляет ~10 нм.

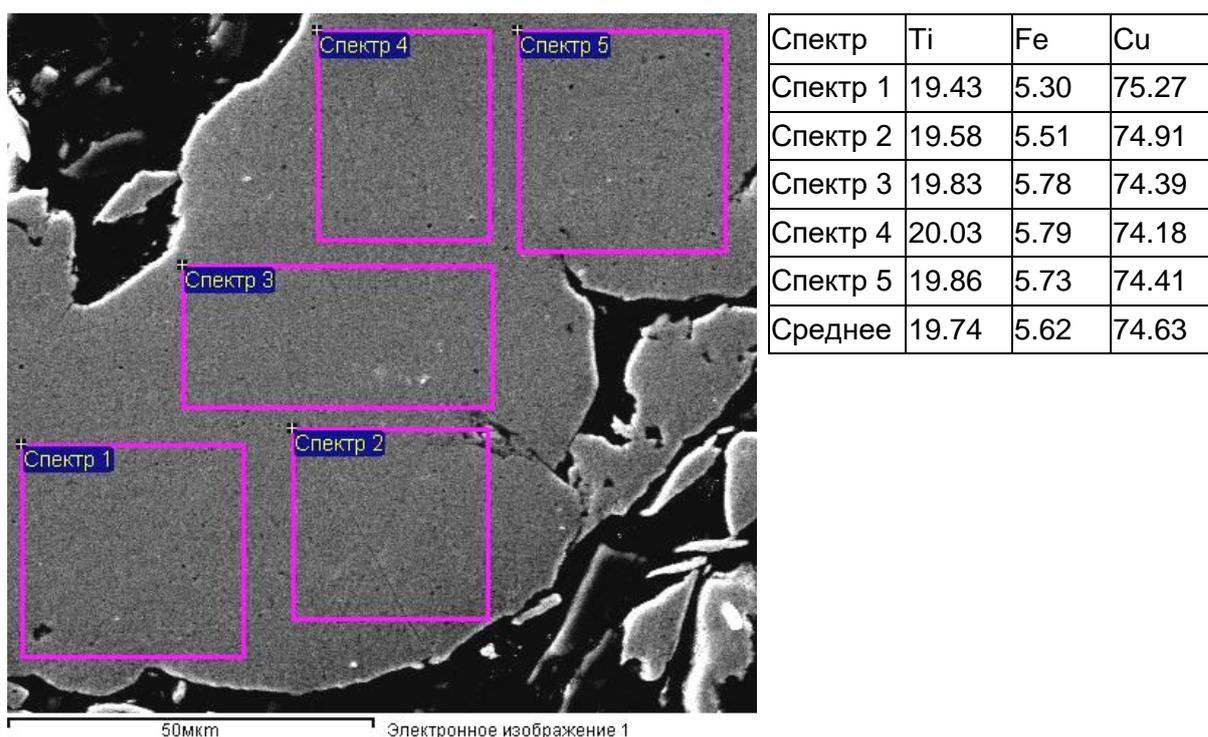


Рисунок 10 – СЭМ-изображение поверхности шлифа и результаты МРСА (мас.%) образца Cu+20 мас.% Ti после МА в течение 30 мин

Смесь оксида меди и механокомпозита Cu/Ti (состав рассчитан на стехиометрическое соотношение титана и оксида меди для его полного восстановления) подвергали активации в течение 4 мин. В ИК-спектре активированной смеси, как и исходной, имеется лишь полоса валентных колебаний ν связи Cu–O оксида меди (рис. 11а, кривая 1), но интенсивность её несколько уменьшается. Отражения оксида титана на дифрактограмме продукта активации в течение 4 мин отсутствуют (рис. 11б). Это может быть связано с его тонким диспергированием в медной матрице.

Процесс СВС из механокомпозита CuO/Cu/Ti идёт в режиме стационарного горения со скоростью свыше 20 мм/с. Температура горения составила ~2000 °С.

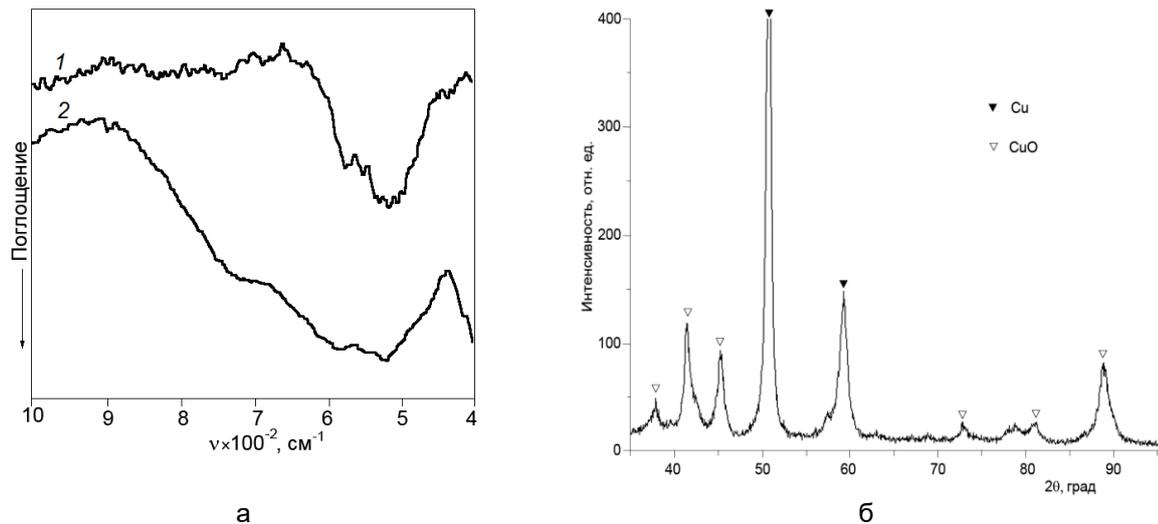


Рисунок 11 – (а) ИК-спектры образца $\text{CuO}+\text{Cu}/\text{Ti}$ после 4 мин МА (1) и после СВС (2) и (б) дифрактограмма образца $\text{CuO}+\text{Cu}/\text{Ti}$ после 4 мин МА

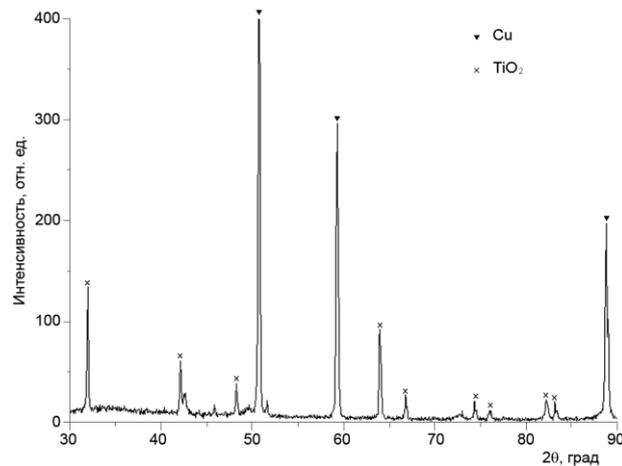


Рисунок 12 – Дифрактограмма продукта СВС из механокомпозита $\text{CuO}/\text{Cu}/\text{Ti}$ (МА в течение 4 мин)

На ИК-спектре продукта СВС из механокомпозита $\text{CuO}/\text{Cu}/\text{Ti}$ появляется полоса $\sim 730 \text{ cm}^{-1}$, соответствующая валентным колебаниям $\nu \text{ Ti-O}$ рутила (рис. 11а, кривая 2) [12]. Дифракционные отражения соответствуют фазам рутила и меди (рис. 12).

Электронно-микроскопическая съёмка в обратно рассеянных электронах свидетельствует о наличии TiO_2 и Cu. Из рис. 13 видно, что частицы оксида титана микронных размеров окружены медью.

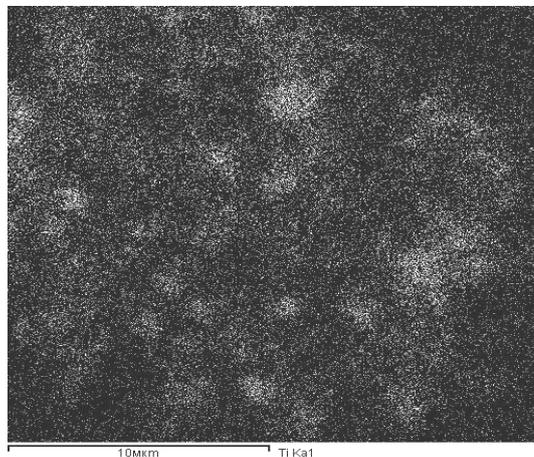


Рисунок 13 – Микрофотография в характеристическом излучении титана продукта СВС из механокомпозита $\text{CuO}/\text{Cu}/\text{Ti}$

Заключение

Таким образом, проведённые исследования показали, что механохимически можно восстановить оксид меди цирконием с образованием оксида циркония и меди, однако реакция идёт в режиме СВС с большой скоростью и с выделением большого количества тепла. Для получения композита Cu/ZrO₂ более перспективным является использование механокомпозита Cu/Zr (20 мин МА) в качестве восстановителя и в качестве прекурсора процесса МА СВС композита CuO/Cu₂O/Cu/Zr.

Процесс СВС композита Cu/TiO₂ из механокомпозита CuO/Ti (30 с МА) протекает с очень большой скоростью, с высокой температурой в волне горения и с разбросом вещества. Поэтому в качестве восстановителя предложен механокомпозит Cu/Ti (10 мин МА). В качестве прекурсора процесса МА СВС был использован композит CuO/Cu/Ti.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Stoloff, N. Emerging applications of intermetallics / N. Stoloff, C. Liu, S. Deevi // *Intermetallics*. – 2000. – V. 8. – P. 1313–1320.
2. Morsi, K. Review: reaction synthesis processing of Ni–Al intermetallic materials / K. Morsi // *Materials Science and Engineering: A*. – 2001. – V.299. – P. 1–15.
3. Deevi, S. Nickel and iron aluminides: an overview on properties, processing, and applications / S. Deevi, V. Sikka // *Intermetallics*. – 1996. – V. 4. – P. 357–375.
4. Термические константы веществ / под ред. В.П. Глушко. М.: ВИНТИ, 1965–1981. – Вып. I–X.
5. Мержанов, А.Г. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез / А.Г. Мержанов // *Физическая химия: современные проблемы* / под ред. Я.М. Колотыркина. – М.: Химия, 1983. – С.6-45.
6. Левашов, А.Е. Физико-химические и технологические основы самораспространяющегося высокотемпературного синтеза / А.Е. Левашов, А.С. Рогачев, В.И. Юхвид, И.П. Боровинская М.: Издательство БИНОМ, 1999. – 176 с.
7. Iepure, Gh. Effect of ZrO₂ particles upon Cu-ZrO₂ material used for the spot welding electrodes / Gh. Iepure, I. Vida-Simiti, N. Jumate, M. Ciurdas, V. Hotea, I. Juhasz // *Metalurgia International*. – 2009. – V. XIV, No.6. P. 2125.
8. Ляхов, Н.З. Влияние механоактивации на процессы фазо- и структурообразования при самораспространяющемся высокотемпературном синтезе / Н.З. Ляхов, Т.Л. Талако, Т.Ф. Григорьева – Новосибирск: Параллель, 2008. – 168 с.
9. Аввакумов, Е.Г. Авт. свидетельство СССР 975068. Планетарная мельница / Е.Г. Аввакумов, А.Р. Поткин, О.И. Самарин – БИ, 1982. – № 43.
10. Бацанов, С.С. О взаимодействии CuO с медью / С.С. Бацанов, В.П. Бокарёв, Е.В. Лазарева // *Ж. неорганической химии*. – 1977. – Т. 22, вып. 4. – С. 888–892.
11. Болдырев, А.И. Инфракрасные спектры минералов / А.И. Болдырев – М.: Недра, 1976. – 198 с.
12. Каминский, Б.Т. Инфракрасные спектры окислов титана, циркония и гафния / Б.Т. Каминский, А.С. Плыгунов, Г.Н. Прокофьева // *Укр. хим. журн.* – 1973. – Т. 35, № 9. – С. 946–977.

Глава 28 КЛАСТЕРНАЯ СТРУКТУРА АМОРФНОГО СПЛАВА ТИПА 2НСР В ПРЕДКРИСТАЛЛИЗАЦИОННОМ СОСТОЯНИИ

Корниенков Б.А., Ковалев А.И., Филиппова В.П.

ГНЦ РФ «Центральный научно-исследовательский институт черной металлургии им.И.П. Бардина», Москва, Россия,
boris-kornienkov@yandex.ru

Введение

Аморфные сплавы на основе системы Fe-Ni-Si-B при определенных режимах термо-магнитной обработки в поле упругих напряжений (ТУО) характеризуются устойчивой тенденцией к росту намагниченности насыщения. Так, в работе [1] на примере сплава типа 2НСР, легированного Nb, при проведении ТУО образцов в поперечном магнитном поле, с одновременным приложением упругой нагрузки вдоль направления магнитного поля, был зафиксирован рост намагниченности насыщения более чем на 20% (измерения при температуре жидкого азота).

В работе [2] на сплаве 2НСР с небольшими (<1%) добавками Nb и Cu в результате измерения при комнатной температуре было обнаружено увеличение намагниченности насыщения, достигаемое вследствие увеличения величины упругой нагрузки при охлаждении. Наблюдаемая при этом зависимость намагниченности насыщения от времени выдержки имеет вид кривой с двумя максимумами: при первом максимуме намагниченность насыщения увеличивается на 20%, а при втором – на 25%. Подобное изменение фундаментальных магнитных характеристик может быть связано, в первую очередь, с ростом эффективного магнитного поля на ядрах железа.

Исследование методом мессбауэровской спектроскопии [3] образцов сплава в исходном состоянии, т.е. после закалки из жидкой фазы, показало, что имеет место распределение областей с различной величиной эффективного магнитного поля, причем наибольшее количество областей характеризуется вероятностью распределения $P(H)$ в диапазоне полей 170÷230 кЭ. После ТУО, нагреве в течение 5 минут вблизи температуры кристаллизации, увеличивается количество областей с ближним порядком, находящихся в диапазоне полей 240÷270 кЭ, 280÷330 кЭ. Одновременно с этим происходит возрастание величины сверхтонкого поля на ядре атомов Fe: от 239,5 кЭ (после закалки) до 246,7 кЭ после ТУО. Можно утверждать, что данная термообработка при температурах близких к температуре кристаллизации приводит к увеличению количества областей ближнего порядка с более высоким уровнем обменного взаимодействия. Однако, это не объясняет экстремального характера зависимости намагниченности насыщения от времени ТУО, поскольку рост сверхтонкого поля на 2,5÷3,0 кЭ не соизмерим с ростом намагниченности на 20÷25%. Таким образом, нельзя объяснить увеличение намагниченности увеличением магнитного момента на ядре атома Fe при изменении его окружения. Можно предположить, что аномальный рост намагниченности насыщения [4] связан с состоянием аморфной структуры в стадии предкристаллизации, с появлением мелкодисперсных выделений кристаллической фазы в результате распада аморфной матрицы.

Рентгенографическим методом было установлено, что закаленный сплав находится в аморфном состоянии с обеих сторон ленты. Исследование структурных превращений в рассматриваемом сплаве при нагреве показали, что при температуре выдержки ниже на 30÷40 градусов температуры кристаллизации выделяется кристаллическая фаза ОЦК α -Fe [5]. При нагреве до температур кристаллизации и выше – происходит выделение кристаллических фаз Fe₃B или Fe₂B. Однако, при быстром нагреве данного сплава образуются фазы с тетраэдрической плотноупакованной структурой (ТПУ) с большими параметрами ячейки, так называемая “Н-фаза” [5]. Было сделано предположение, что частицы Н-фазы присутствуют в закаленном сплаве, однако из-за уширения вследствие малого размера частиц происходит суперпозиция дифракционных пиков, расположенных близко друг к другу. Были рассчитаны дифракционные спектры для модели ансамбля малых

некогерентных частиц размером $1,5 \div 4,0$ нм со структурой Н-фазы. Расчеты показали, что наилучшее соответствие эксперименту дает размер частиц для закаленного сплава типа 2НСР порядка $2,0 \div 2,5$ нм [6]. Таким образом, рентгеновский метод не позволяет различить аморфное состояние и гетерогенную структуру с выделившимися частицами Н-фазы на начальных стадиях кристаллизации. Такая структура может приводить к изменению свойств (в частности, магнитных), хотя картина диффузного рассеяния при этом остается неизменной. Однако, измерение макроскопических магнитных характеристик, таких как намагниченность насыщения, которые связаны с энергией обменного взаимодействия и структурой ближнего порядка, не позволяют однозначно связать их с размером кластеров, строением и химическим составом последних.

Целью настоящей работы является исследование изменения ближнего порядка и его влияния на электронную структуру валентной зоны в образцах сплава типа 2НСР, показывающих аномальный рост намагниченности насыщения после ТУО.

Материал и методика эксперимента

Исследовались образцы аморфного сплава (состава: Fe–1,3Ni–13,8B–9,2Si–0,4Nb–0,2Cu, % ат.), полученные в форме ленты методом спиннингования. Термическая обработка аморфной ленты проводилась при температуре 520°C , лежащей между температурами кристаллизации (540°C) и магнитного перехода (420°C), с выдержкой 300 с в магнитном поле. Термомагнитная обработка в сочетании с ТУО проводилась в открытой муфельной печи с последующим охлаждением до комнатной температуры на воздухе по режимам [1].

Все исследования электронной структуры и координации распределения атомов в поверхности сплава в настоящей работе проводили в вакуумной камере спектрометра ESCALAB MK2 (фирма VG), снабженного анализатором энергий электронов полусферического типа.

Поверхность образцов до и после термообработки, помещенных в вакуумную камеру спектрометра, очищали двумя способами:

1) травлением ионами Ag^+ при давлении 10^{-5} Па, ускоряющем напряжении 8 кВ, токе 20 мкА; 2) нагревом в вакууме 10^{-8} Па до $100\text{--}120^\circ\text{C}$. Качество очистки поверхности оценивали тут же (методом Оже-спектроскопии).

Внутренние уровни и валентная зона изучались методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) с использованием монохроматического источника облучения Al K_α ($h\nu = 1486,6$ эВ), с размером пятна 1×8 мм. Разрешение по линии Au 4f составляло 0,6 эВ, шаг по энергии – 0,05 эВ. Зарядка анализируемых образцов при облучении компенсировалась потоком медленных электронов.

Межзонные и внутризонные переходы изучали спектроскопией потерь энергии медленных электронов высокого разрешения (HREELS) с возбуждением монохроматическим источником EMU-50 (полуширина упругой линии – 17 мэВ, $E_0 = 9,5\text{--}13,5$ эВ). Анализатор работал в режиме высокого разрешения с шагом по энергии 0,025 эВ. Тонкую структуру спектров анализировали с помощью программы UNIFIT 2007 [7].

Координация атомов в поверхности аморфной ленты исследовалась методом EELFS, описанным в [8], при облучении исследуемых образцов потоком электронов из электронной пушки LEG-200 с кинетической энергией $E_0 = 1500$ эВ.

Результаты и их обсуждение

На Рис.1 представлены результаты исследования электронной структуры аморфного сплава в форме спектров РФЭС до и после термообработки. На Рис. 1 (а) выделены составляющие компоненты линии Fe2p в исходном состоянии аморфного сплава. Здесь помимо основного дублета линий Fe2p, отвечающих межатомным взаимодействиям Fe-Fe с энергиями связи электронов 706,3 эВ ($\text{Fe } 2p^{3/2}$) и 719,3 эВ ($\text{Fe } 2p^{1/2}$), присутствуют линии, характеризующие взаимодействие 8,8 % атомов железа с другими элементами сплава. При энергиях 710,0 эВ ($\text{Fe } 2p^{3/2}$) и 723,0 эВ ($\text{Fe } 2p^{1/2}$) на спектре присутствует дублет, отвечающий связям Fe-B в количестве 5,3% от общего числа связей атомов железа в сплаве.

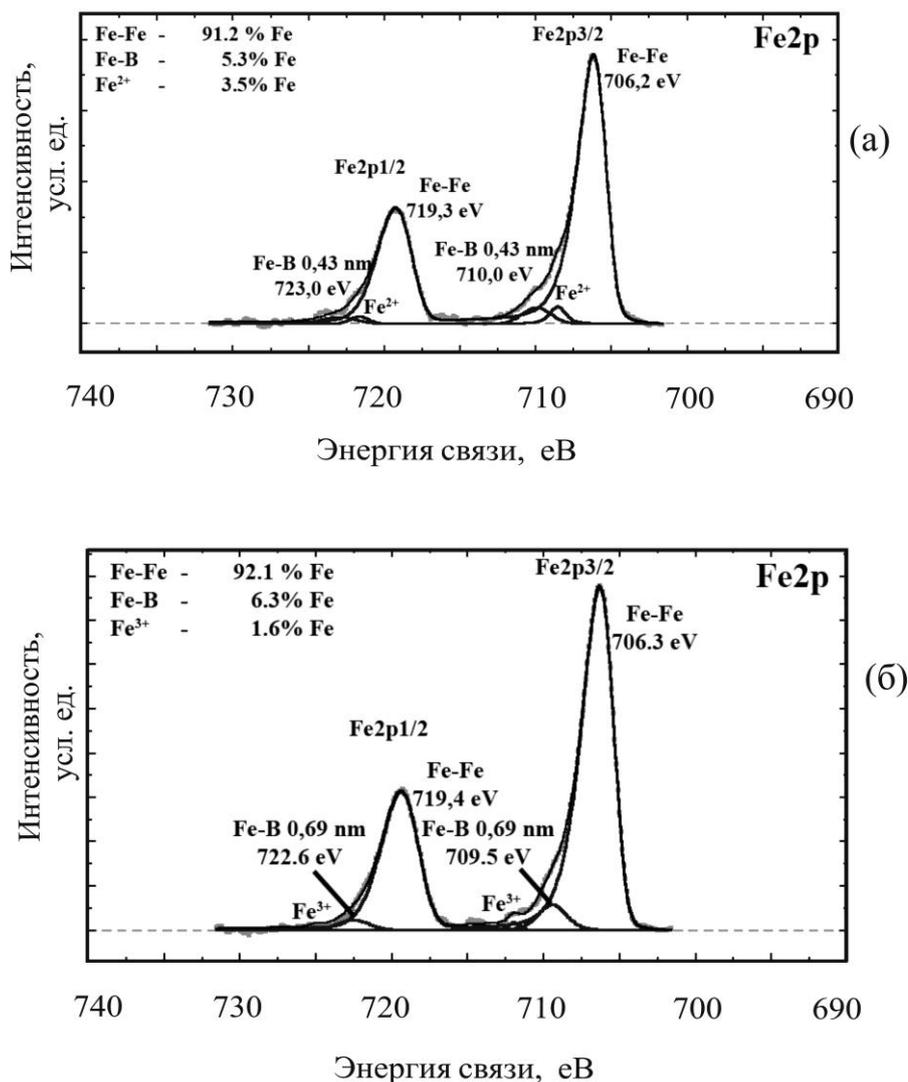


Рисунок 1 – РФЭС спектры линии Fe 2p для образцов аморфного сплава: (а) – в исходном состоянии, (б) – после проведения термообработки.

В соответствии с данными [9], данный дублет для соединения FeB должен располагаться при энергиях 707,2 эВ (Fe 2p_{3/2}) и 720,3 эВ (Fe 2p_{1/2}), то есть быть сдвинут относительно положения дублета Fe⁰ на +0,9 эВ. В нашем случае сдвиг данной компоненты по шкале энергии связи в сторону увеличения отвечает проявлению размерного сдвига при формировании атомных связей Fe-B в исходном состоянии. Величина размерного сдвига для компоненты, отвечающей связям Fe-B в случае исходного сплава составила $\Delta E = +2,8$ эВ от положения линий, измеренных в [10].

Для соединения Fe-B D₀ приводится, например, в [11], и для nano-размерных частиц FeB он составляет 10,6 нм). В случае аморфного сплава в исходном состоянии размер nano-размерных областей, где атомы железа преимущественно связаны с атомами бора, составил 0,43 нм.

Аналогичный сдвиг был зафиксирован и для РФЭС линии B 1s, представленной на рисунке 2а. Здесь компонента, отвечающая связям Fe-B, также смещается в сторону больших энергий связи на величину +2,8 эВ от стандартного положения линии для соединения Fe₃B с энергией связи 187,7 эВ, что согласуется с данными РФЭС для линии Fe 2p.

После проведения направленной обработки аморфного сплава (Рис. 1, б) на спектре линии Fe 2p дублет, отвечающий связям Fe-B, располагается при меньших энергиях связи: 709,5 эВ (Fe 2p_{3/2}) и 722,6 эВ (Fe 2p_{1/2}) нежели для сплава в исходном

состоянии. Размерный сдвиг РФЭС линий от эталонного положения 707,2 эВ / 720,3 эВ при этом составляет +2,5 эВ. Это говорит об увеличении доли атомов железа, находящихся в ближайшей связи с атомами бора, которая для образца после обработки составляет 6,3% от общего числа связей атомов железа в сплаве.

Наряду с вышеперечисленными компонентами спектра, отвечающими различным связям Fe в сплаве, 3,5 % Fe в исходном аморфном состоянии, соединены с кислородом в оксид железа II – FeO, что отчетливо видно по наличию дублета на спектре Рис.1 (а) при энергиях 708,6 эВ ($Fe\ 2p^{3/2}$) и 721,7 эВ ($Fe\ 2p^{1/2}$).

После направленной обработки сплава происходит распад оксида железа: $FeO \rightarrow Fe + Fe_2O_3$ (смотри дублет 722,6 — 709,5 эВ на Рис.1, б) с уменьшением количества атомов железа, связанных с кислородом (1,6% от всех Fe2p электронов против 3,5% в исходном состоянии (сравни Рис. 1, а и Рис.1, б). Количество оксидов железа (II) и (III) в обоих случаях весьма незначительно.

Из аналогичного анализа для линий B1s от образцов аморфного сплава в исходном состоянии и после термообработки (Рис. 2) видно, что наряду с компонентой спектра при энергии 185,7 эВ, отвечающей связям бора с кремнием при степени окисления B^{3-} , на спектрах от аморфного сплава в исходном и обработанном состоянии присутствует компоненты, связанные с наличием связей B-B и B-Fe. При этом в случае исходного сплава эти компоненты располагаются при энергиях 188,1 эВ и 190,5 эВ соответственно, а после обработки их энергия связи уменьшается на 0,2 эВ и 0,5 эВ. Последний сдвиг отвечает увеличению количества атомных связей Fe-B от 17,7% в исходном состоянии до 20,8% после термообработки.

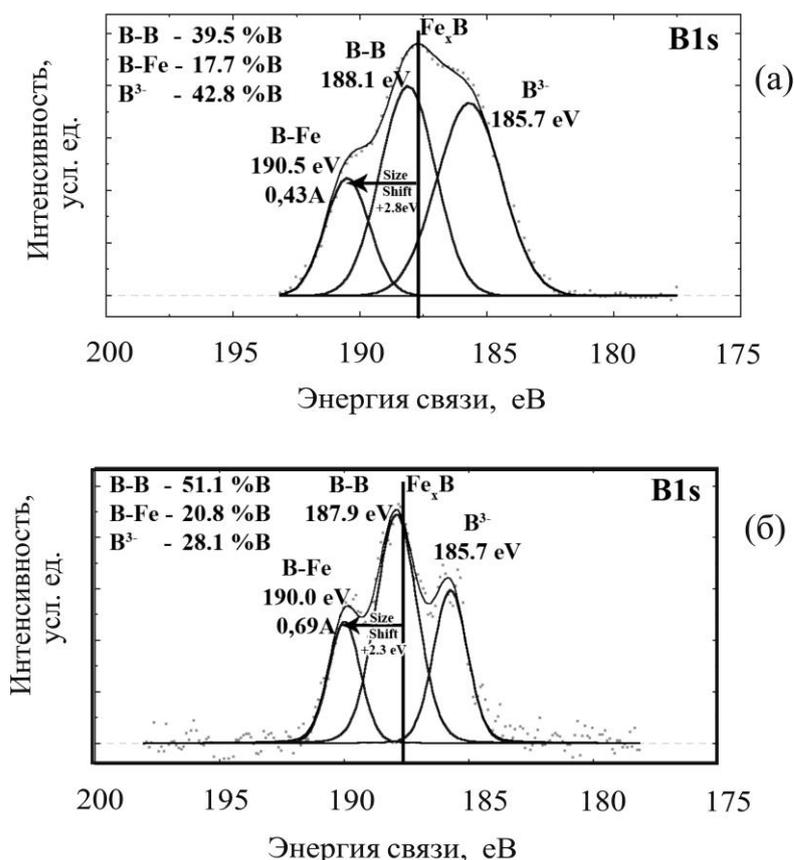


Рисунок 2 – РФЭС спектры линии B1s для образцов аморфного сплава: (а) – в исходном состоянии, (б) – после термообработки.

Доля свободных атомов В либо связанных между собой атомов В-В возрастает с 39,5% до 51,1% от общего числа атомов данного элемента в сплаве. Это подтверждает гипотезу о распаде пересыщенного твердого раствора в ходе термообработки. Таким образом, в ходе направленной обработки возникает

перераспределение атомов В между аморфной матрицей и соединениями типа Fe-B и Si-B.

На основании данных анализа РФЭС спектров Fe2р и В1s можно рассчитать стехиометрическое соотношение элементов в наноклстерах Fe-B, учитывая объемную концентрацию Fe и В в сплаве и долю атомов каждого элемента, приходящуюся на наноклстеры. В нашем случае получается, что в исходном состоянии кластеры имели стехиометрию $Fe_{1.5}B$, а после термообработки она соответствует $Fe_{1.8}B$.

Представленные выше результаты согласуются с данными EELFS по исследованию координации атомов в аморфном сплаве до и после термообработки (Рис. 3), которые показывают, что атомы Fe во второй координационной сфере преимущественно окружены атомами В на расстоянии порядка 0,43 нм.

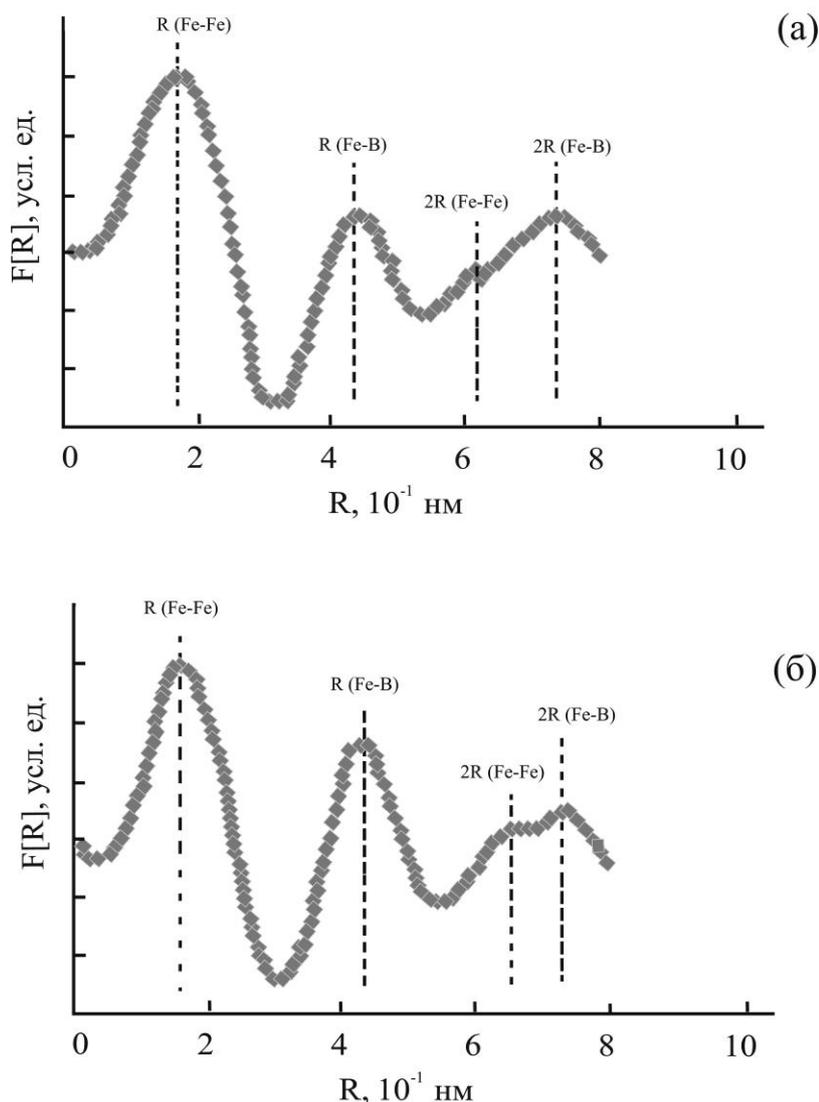


Рисунок 3 – Фурье трансформанты спектра EELFS упруго рассеянных электронов ($E_0 = 1450.0$ эВ) для образца аморфного сплава в исходном состоянии (а) и после направленного внешнего воздействия и отжига в течение 300 с (б).

Представленные на Рис. 3 кривые представляют собой Фурье-трансформанты полученные в результате математической обработки протяженной тонкой структуры спектров потерь энергии электронов (EELFS). Графики представляют собой подобие обобщенных функций радиального распределения. Каждый пик характеризуется интенсивностью и положением по шкале межатомных расстояний R , выраженных в

ангстремах. Интенсивность качественно соответствует обнаружимой плотности атомов в ближайшем атомном окружении, а положение пика характеризует радиус координационной сферы. Такие функции интерпретируют, опираясь на кристаллоструктурные данные для искоемых фаз, а в отсутствии таковых, комбинируя сочетания ионных или атомных радиусов отдельных химических элементов (компонентов).

Сравнивая результаты, представленные на Рис.3 (а) и Рис. 3(б), можно отметить несколько особенностей тонкой кристаллической структуры исследованного аморфного сплава в исходном состоянии и после термообработки. Первый пик на Фурье-трансформанте, соответствующий ближайшим атомным расстояниям между соседними атомами сплава, становится острее после обработки.

Отжиг приводит к релаксации атомных позиций в объеме, что несколько снижает «рыхлость» исходного аморфного состояния. Интенсивность пика парных взаимодействий атомов Fe и В на расстояниях порядка 4.31 Å существенно возрастает, что свидетельствует об увеличении количества связей типа Fe-В с межатомными расстояниями 4.31 Å. Для быстро закаленных сплавов Fe-В по данным [12] это есть в точности параметр решетки β-фазы с ромбической структурой. Формирование подобных связей с ближайшим межатомным расстоянием 2,12 Å наблюдали ранее [13]. Наши данные хорошо коррелируют с этими, однако найденные нами расстояния соответствуют второй координационной сфере 2R-Fe-В. Обнаружение координаций типа Fe-В на расстояниях более 4,31 Å свидетельствует о присутствии ближнего порядка в таком атомном размещении и в исходном аморфном сплаве. Повышение интенсивности пика при $R=4,31$ Å, соответствующего 2-ой координационной сфере для связей Fe-В, означает увеличение числа нано-областей с упорядоченным размещением атомов Fe и В. Такое состояние можно интерпретировать как начальную стадию распада твердого раствора, пересыщенного атомами В.

На Рис. 4 показана предполагаемая схема расположения атомов в структуре с локальным упорядочением, основанная на схеме предложенной в работе [14]. Кругами обозначены области возникновения кластеров Fe-В. Наряду с этим, можно заметить, как увеличение интенсивности пика 2R(Fe-Fe) при 6.10 Å в исходном состоянии (смотри Рис. 3, а), так и его смещение на более дальние межатомные расстояния порядка 6,51 Å.

Отметим, что в [15] упоминается существование фазы с ромбоэдрической структурой, где параметр элементарной ячейки $a = 0,6726$. Увеличение интенсивности пиков на Фурье-трансформанте при больших межатомных расстояниях соответствует увеличению степени дальнего порядка в аморфном сплаве после обработки и отжига в течение 300 с. Увеличение интенсивности пика 2R(Fe-Fe) и его смещение на большие расстояния наблюдается параллельно с увеличением числа областей ближнего порядка Fe-В. Этот эффект может быть связан с формированием областей с кластерами Fe-В, упорядоченных в пространстве. Это означает, что вторая координационная сфера для связей Fe-Fe в аморфном состоянии при $R=6,10$ Å (Рис. 3, а) увеличивается после обработки благодаря формированию локальной кластерной структуры из атомов Fe-В и становится равной 6.51 Å. Возможно, что эти нанокластеры размещаются упорядоченно в пространстве с периодом идентичности, равным 6,51 Å, на котором возникает заметный порядок в размещении атомов элемента основы сплава.

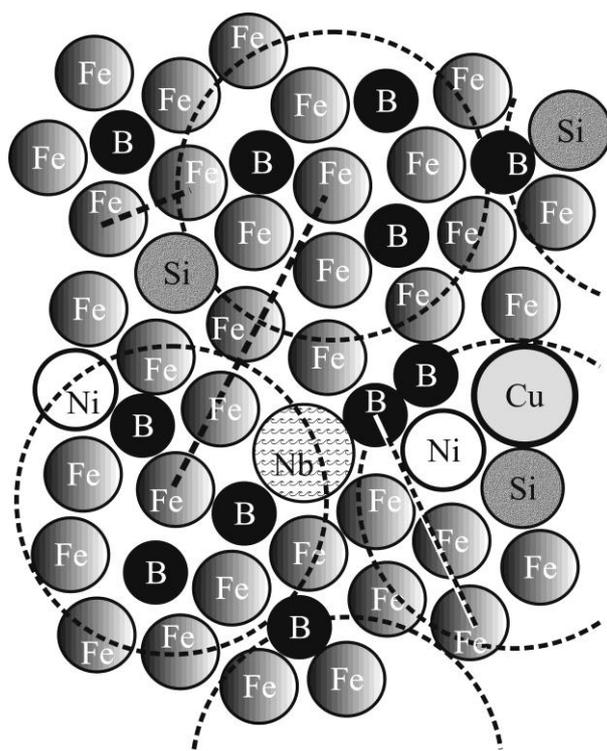


Рисунок 4 – Схема возможных пространственных размещений атомов железа и бора в наноклстерах типа Fe_3B по данным [14].

Влияние атомного окружения на электронную структуру валентной зоны аморфного сплава в ходе направленной обработки наблюдается при анализе тонкой структуры валентной зоны (ВЗ) аморфного сплава до и после термообработки, проведенном методом РФЭС высокого разрешения, который показывает существенные трансформации электронной плотности как в глубине ВЗ, так и вблизи уровня Ферми, Рис.5.

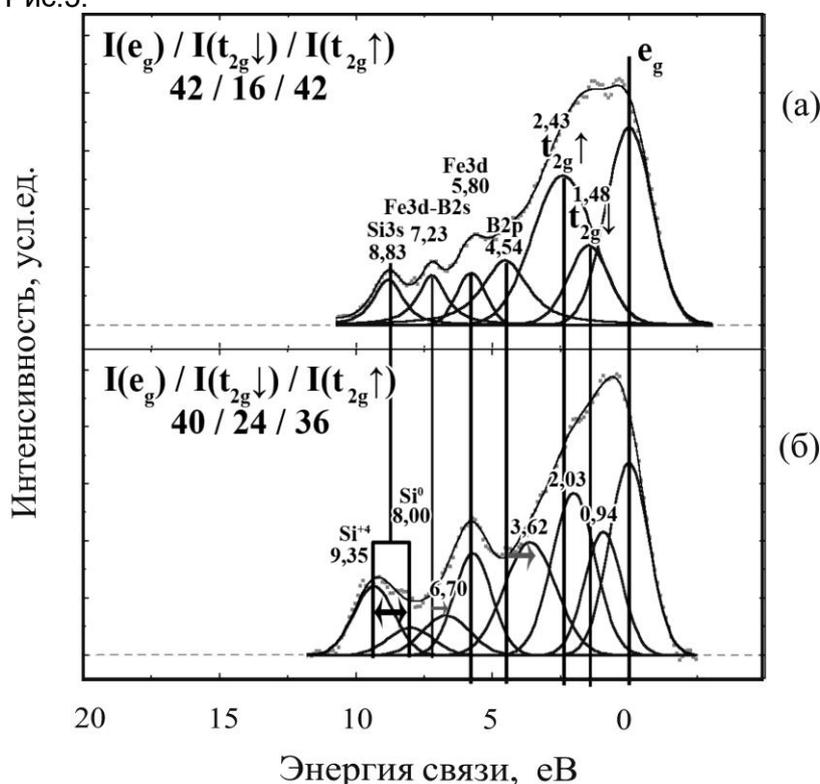


Рисунок 5 – Валентная зона аморфного сплава в исходном состоянии (а) и после термообработки (б).

В качестве ноля энергетической шкалы был взят не изменяющий своего положения пик связующих электронов e_g . Линия кремния $Si3s$ при $E_{CB} = 8,83$ эВ после обработки расщепляется на две компоненты, соответствующие степеням окисления Si^{4+} ($E_{CB} = 9,35$ эВ) и Si^0 ($E_{CB} = 8,00$ эВ), что говорит о высвобождении части атомов кремния из соединений типа Si-B. Уровни $Fe3d-B2s$, и $B2p$, отвечающие электронам нанокластеров Fe_xB , сдвигаются в сторону меньших энергий связи: с 7,23 эВ до 6,7 эВ и с 4,54 эВ до 3,62 эВ, соответственно, свидетельствуя об увеличении характерных размеров областей упорядоченности электронной структуры. Линия $Fe3d$ при этом практически не смещается. Результаты определения специфических энергетических уровней валентной зоны находятся в хорошем соответствии с теоретическими и экспериментальными данными [16, 17].

Наибольший интерес с точки зрения изменений магнитных и электрических свойств изучаемого сплава после термообработки представляет поведение низкоэнергетической (по шкале энергий связи) части ВЗ вблизи уровня Ферми. После термообработки пики зонных уровней спинового большинства $t_{2g}\uparrow$ и спинового меньшинства $t_{2g}\downarrow$ сдвигаются в сторону меньших энергий связи, аналогично более глубоким компонентам валентной зоны, в то время как положение пика связующих электронов e_g остаётся неизменным в шкале кинетических энергий. Полуширины пиков t_{2g} после обработки уменьшаются, что свидетельствует о росте упорядоченности электронной подсистемы. Следует также отметить и уменьшение соотношения долей $t_{2g}\uparrow / t_{2g}\downarrow$ электронов от 42/16 в исходном состоянии до 36/24 после обработки. Эти изменения в ВЗ приводят к облегчению намагничивания сплава ввиду уменьшения количества энергии, необходимой для формирования упорядоченной электронной структуры. Оба этих фактора и приводят к росту намагниченности насыщения.

Заключение

В результате проведенного исследования методами электронной спектроскопии получены следующие основные результаты.

Рост степени упорядочения атомной и электронной систем изучаемых сплавов после комбинированной термической обработки в магнитном поле (ТМО) и в поле упругих напряжений (ТУО) по сравнению с исходным быстро закаленным состоянием отражается в проявлении пиков от дальних координационных сфер на Фурье-трансформантах EELFS и сужении характеристических пиков особых точек $t_{2g}\uparrow$, $t_{2g}\downarrow$, e_g валентной зоны.

Увеличение на 40% относительного числа электронных состояний $t_{2g}\downarrow$ по сравнению с $t_{2g}\uparrow$ и их смещение в сторону меньших энергий связи приводит к росту намагниченности насыщения аморфного сплава после термообработки по указанным выше режимам.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, в рамках гранта РФФ № 21-79-10044.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Корниенков Б.А., Артамонов Е.В. Улучшение магнитных свойств аморфного сплава. // Сталь. 2009. №6. С. 69-71.
2. Корниенков Б.А., Либман М.А., Молотиллов Б.В. Кадышев Д.И. Аномальное изменение магнитных параметров системы Fe-Ni-Si-B // Сталь, 2015, №3, с.90-91
3. Вавилова В.В, Корнеев В.П., Корниенков Б.А., Либман М.А., Молотиллов Б.В., Кадышев Д.И. Магнитные свойства и тонкая структура сплавов системы Fe-Ni-Si-B в аморфном состоянии // Сталь, №8,2016, с.72-74
4. Корниенков Б.А., Либман М.А., Молотиллов Б.В., Язвницкий М.Ю. Магнитные свойства аморфных металлических сплавов при низких температурах // Сталь, № 3, 2012, с.64-65
5. Дьяконова Н.Б., Корниенков Б.А., Дьяконов Д.Л., Бобкова И.Г. Структурные превращения на начальных стадиях девитрификации бастрозакаленного магнитомягкого сплава Fe(Ni, Nb, Cu)-Si-B // Известия РАН. Серия физическая. 2017, том.81, с.1551-1557.

6. Дьяконова Н.Б., Дьяконов Д.Л., Корниенков Б.А., Филиппова В.П. Моделирование структуры аморфной фазы и нанокристаллических фаз при девитрификации сплавов на основе железа // *Сталь*, 2019, №5, с.60-63
7. <http://www.uni-leipzig.de/~unifit>
8. Wainstein D.L., Kovalev A.I. Fine determination of interatomic distances on surface using extended energy-loss fine structure (EELFS) data: peculiarities of the technique. // *Surface and Interface Analysis* 34 (2002) 230-233
9. Joyner D. J., Johnson O., Hercules D. M. A study of the iron borides. 1. Electron spectroscopy // *J. Am. Chem. Soc.* 1980. V.102. I.6. P.1910–1917
10. Wainstein D.L., Kovalev A.I. Regularities of electronic structure transformations in nanomaterials with decreasing their characteristic size. // *J. Phys.: Conf. Ser.* 857 012055 (2017)
11. Galiana B., Oprea B., Huttel Y., Ballesteros, C. Synthesis and characterization of Fe-B nanoparticles for potential magnetic applications // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2014. V.25. I.2. P. 659-663
12. Лякишев Н.П., Банных О.А., Рохлин Л.Л. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Д44 Справочник: В 3т.: Т.1 /Под общ. Ред. Н.П. Лякишева. – М.: Машиностроение, 1996. -992 с.: ил. стр. 443
13. Matsubara E., Sato S., Imafuku M., Nakamura T., Koshiba H., Inoue A., Waseda Y. Structural study of Amorphous Fe₇₀M₁₀B₂₀ (M=Zr, Nb and Cr) alloys by X-ray diffraction // *Materials Science and Engineering*. 2001. A312. P.136–144
14. Weiming Y., Haishun L, Yucheng Zh., et. al. Mechanical properties and structural features of novel Fe-based bulk metallic glasses with unprecedented plasticity. // *Sci. Rep.* 2014. Article number 06233
15. Joyner D. J., Johnson O., Hercules D. M. A study of the iron borides. 1. Electron spectroscopy // *J. Am. Chem. Soc.* 1980. V.102. I.6. P.1910–1917
16. Hrcovni K., Krempasky J. On the Electronic Structure of Iron-Boron Alloys // *Phys. Stat. Sol. (b)*. 1984. V. 124, K147-K150
17. Xu Y. B., Greig D., Mitchell A. L., Seddon E. A., Matthew J. A. D. The spin-dependent electronic structure of amorphous magnetic alloys // *J. Appl. Phys.* 1997. V. 81. I.8. P. 4419-4421

Глава 29 ТЕПЛОВЫЕ ЭФФЕКТЫ ПРИ МАРТЕНСИТНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЯХ В СПЛАВЕ TiNi С ПАМЯТЬЮ ФОРМЫ

Нечаев Ю.С.¹, Денисов Е.А.², Филиппова В.П.¹

¹Центральный научно-исследовательский институт черной металлургии им. И.П. Бардина, г. Москва, Россия yuri1939@inbox.ru, varia.filipprova@yandex.ru

²Санкт-Петербургский государственный университет, г. Санкт-Петербург, Россия, denisov70@bk.ru

В работе [1] проведен углубленный анализ калориметрических и объемометрических данных [2] для прямых, обратных и деформационных мартенситных превращений в наноструктурированном сплаве $Ti_{49,3}Ni_{50,7}$ с памятью формы, полученном холодной прокаткой с одновременным действием импульсного тока большой плотности. Впервые детально изучены [1] (посредством применения новой методики обработки калориметрических спектров) стадийность и «кинетика» изменения теплосодержания, а также тепловые эффекты (энтальпии отдельных стадий (см. ниже дополненную Табл. 1)) при прямых и обратных мартенситных превращениях при охлаждении или нагреве образцов с постоянной скоростью (3 К/мин) в интервале 170-370 К. Показано [1] (посредством обработки объемометрических данных [2], использования теоретических значений плотности дислокаций и элементов классической теории дислокаций), что в сплаве $Ti_{49,3}Ni_{50,7}$ может протекать деформационное мартенситное превращение, приводящее к положительному объемному эффекту ($(\Delta V/V) \approx 3 \cdot 10^{-3}$), который в значительной мере обусловлен решеточными дислокациями. Показано [1], что возможные вклады решеточных дислокаций в энтальпии прямых и обратных мартенситных превращений в сплаве $Ti_{49,3}Ni_{50,7}$ могут и должны быть значительно ниже по абсолютной величине, но противоположными по знаку к полученным энтальпиям (Табл. 1) прямого и обратного мартенситного превращения в данном сплаве. Отмечено [1], что физика рассматриваемых процессов в определенной мере содержится в научных открытиях № 239 «Явление термоупругого равновесия при фазовых превращениях мартенситного типа – эффект Курдюмова» (1980) и № 339 «Явление образования в поликристаллах неравновесных границ зерен при поглощении ими решеточных дислокаций» (1987).

Таблица 1 – Результаты аппроксимации гауссианами калориметрических спектров (из Рис.4 и Рис 5 в [2], уточненная скорость изменения температуры 3 К/мин); А – аустенит; М – мартенсит; R – «промежуточный» мартенсит; T_{max} – температура наибольшего теплового потока для данного гауссиана; γ – доля спектра, отвечающая данному гауссиану; q – тепловой эффект процесса ($q > 0$ при выделении тепла); ΔH – энтальпия процесса; E_a – энергия активации для процесса 1 порядка.

Гауссиан #, (рис. # из [1]), процесс [2]	T_{max} , К	γ , доля спектра	$q = -\Delta H$, Дж/г	$q = -\Delta H$, [2], Дж/г	E_a для процесса 1 порядка, кДж/моль
1, (1a), А→М [2]	249	~1.0	17.5	17.9	68
1, (1б)	245	0.32	5.8		45
2, (1б)	249	0.68	12.3		80
1, (1в), М→А [2]	292	~1.0	-18.6	-21.0	100
1, (1г)	287	0.53	-10.6		68
2, (1г)	294	0.47	-9.3		151
1, (2a), R→М [2]	248	0.65	7.8	7.9	95
2, (2a), А→R [2]	288	0.35	4.2	4.7	152
1, (2б), R→М [2]	248	0.63	7.8	7.9	95
2, (2б)	288	0.20	2.5		208
3, (2б)	290	0.17	2.1		89
1, (2в), А→М [2]	309	~1.0	-17.5	-18.4	173
1, (2г)	309	0.72	-13.2		124

2, (2г)	310	0.28	-5.2		298
1, (2д)	306	0.19	-3.7		72
2, (2д)	309	0.65	-12.2		156
3, (2д)	310	0.16	-3.0		337

В настоящей работе проведен анализ калориметрических данных [3] и сопоставление с результатами анализа данных [2] для прямых, обратных и деформационных мартенситных превращений в сплаве TiNi с памятью формы, подвергнутом холодной прокатке с одновременным действием импульсного тока большой плотности. Полученные результаты представлены в Табл. 1, Табл. 2 и на Рис. 1-14.

Таблица 2 – Результаты аппроксимации гауссианами калориметрических спектров (из Рис.1 и Рис 2 в [3], уточненная размерность по оси ординат W/g, уточненная скорость изменения температуры 3 K/min).

№ гауссиана, (рис. # и № кривой из [3]), процесс из [3, 2]	T_{\max} , К	γ , доля спектра	$q = -\Delta H$, Дж/г	E_a для процесса 1 порядка, кДж/моль
1, (1a_1), M→A (heating)	342	~1.0	-7.9	151
1, (1b_1), M→A (heating)	347	~1.0	-7.5	147
1, (1b_2), M→A (heating)	330	~1.0	-5.1	190
1, (1b_2), A→R (cooling)	308	0.3	1.6	210
2, (1b_2), R→M (cooling)	283	0.7	3.7	99
1, (1a_1), A→M (cooling)	307	~1.0	8.5	129
1, (1b_1), A→M (cooling)	307	~1.0	8.3	147
1, (2_1), A→R (cooling)	306	0.43	1.1	47
2, (2_1), R→M (cooling)	256	0.57	1.5	19
1, (2_1), M→A (heating)	314	~1.0	-3.0	43
1, (2_2), A→R (cooling)	308	0.21	1.0	82
2, (2_2), R→M (cooling)	276	0.79	3.6	27
1, (2_2), M→A (heating)	323	~1.0	-4.9	81
1/3, (1a_1), M→A (heating)	338	0.55	-4.5	131
2/3, (1a_1), M→A (heating)	343	0.33	-2.7	256
3/3, (1a_1), M→A (heating)	346	0.12	-1.0	541
1/3, (1b_1), M→A (heating)	343	0.59	-4.5	129
2/3, (1b_1), M→A (heating)	348	0.25	-1.9	247
3/3, (1b_1), M→A (heating)	351	0.16	-1.2	491
1/3, (1b_2), M→A (heating)	324	0.18	-0.9	86
2/3, (1b_2), M→A (heating)	329	0.56	-3.0	232
3/3, (1b_2), M→A (heating)	332	0.26	-1.4	389
1/3, (2_2), M→A (heating)	317	0.41	-2.5	24
2/3, (2_2), M→A (heating)	318	0.31	-1.9	91
3/3, (2_2), M→A (heating)	326	0.28	-1.7	178

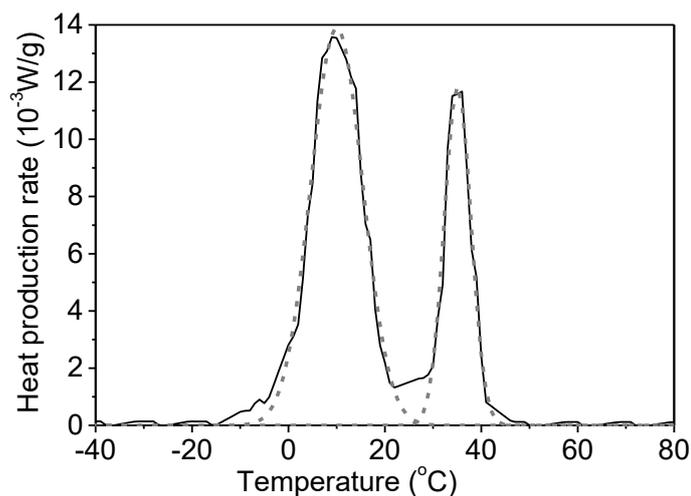


Рисунок 1 – Аппроксимация двумя гауссианами (методология [4, 5]) calorиметрических спектров из Рис. 1b_2 (cooling) в работе [3].

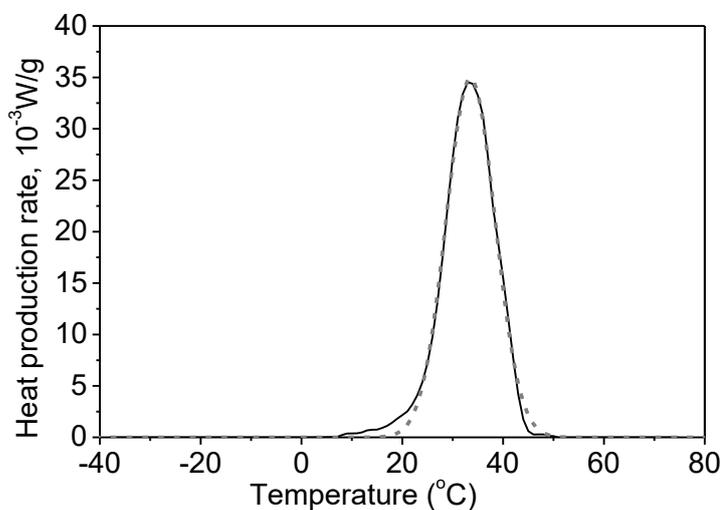


Рисунок 2 – Аппроксимация одним гауссианом (методология [4, 5]) calorиметрических спектров из Рис. 1a_1 (cooling) в работе [3].

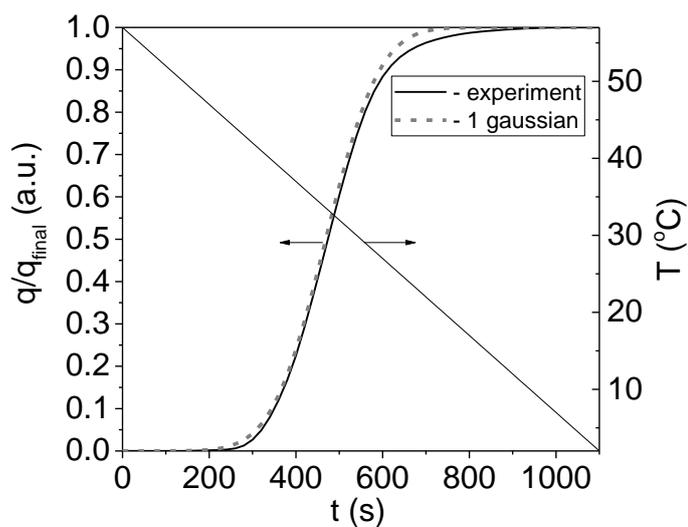


Рисунок 3 – Определение (из данных на Рис. 2) кинетических кривых (методология [4, 5]) изменения теплосодержания в сплаве TiNi с памятью формы при мартенситном превращении при охлаждении со скоростью 3 К/мин в интервале 170-370 К.

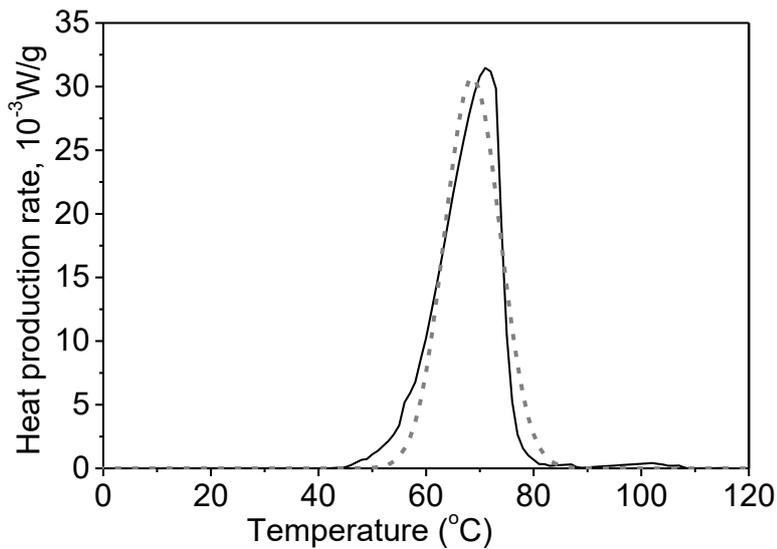


Рисунок 4 – Аппроксимация одним гауссианом (методология [4, 5]) calorиметрических спектров из Рис. 1a_1 (heating) в работе [3].

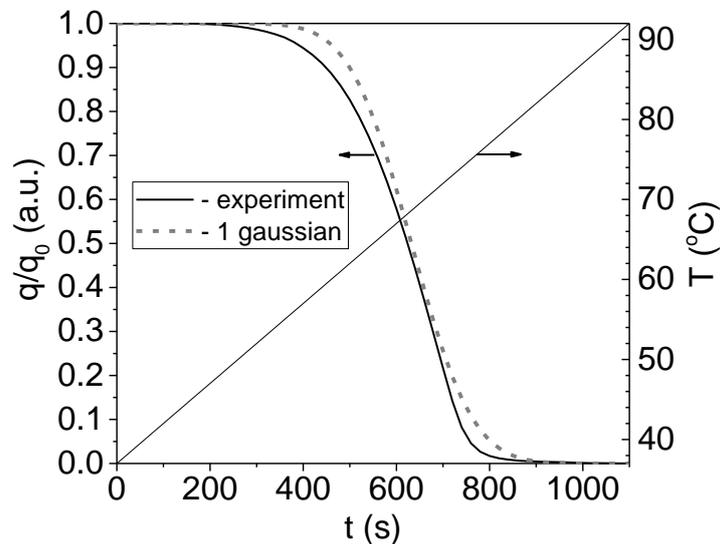


Рисунок 5 – Определение (из данных на Рис. 4) кинетических кривых (методология [4, 5]) изменения теплосодержания в сплаве TiNi с памятью формы при обратном мартенситном превращении при нагреве со скоростью 3 К/мин в интервале 170-370 К.

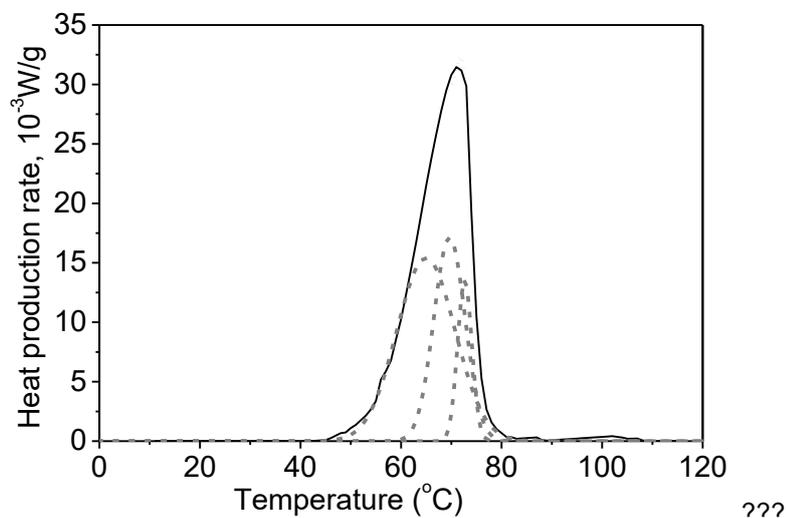


Рисунок 6 – Аппроксимация тремя гауссианами (методология [4, 5]) calorиметрических спектров из Рис. 1a_1 (heating) в работе [3].

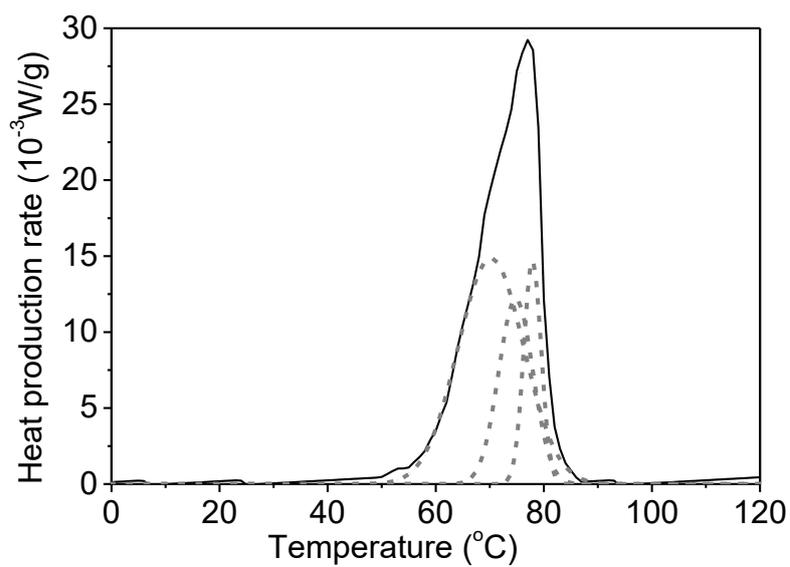


Рисунок 7 – Аппроксимация тремя гауссианами (методология [4, 5]) калориметрических спектров из Рис. 1b_1 (heating) в работе [3].

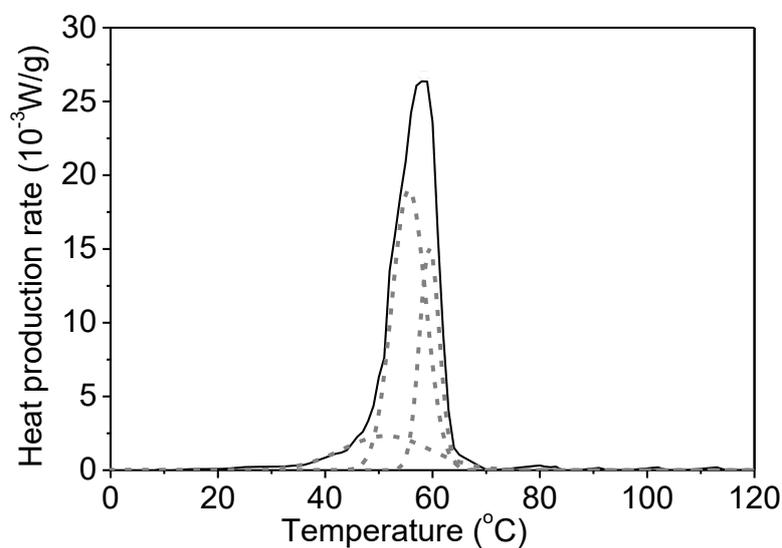


Рисунок 8 – Аппроксимация тремя гауссианами (методология [4, 5]) калориметрических спектров из Рис. 1b_2 (heating) в работе [3].

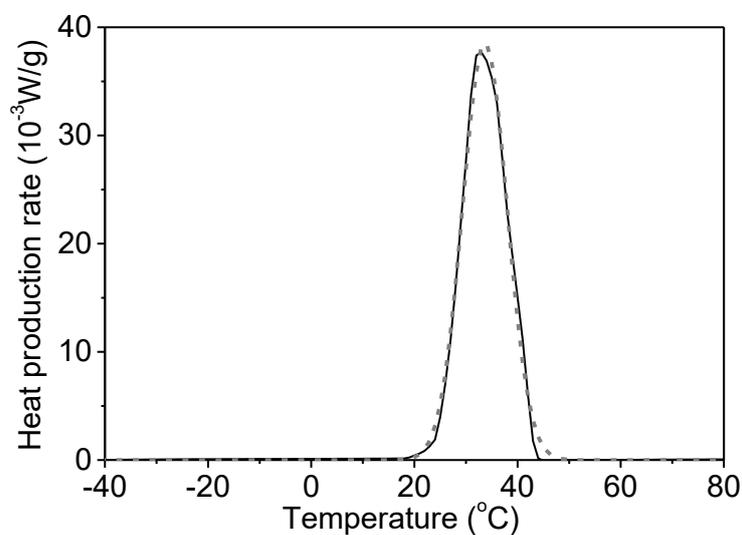


Рисунок 9 – Аппроксимация одним гауссианом (методология [4, 5]) калориметрических спектров из Рис. 1b_1 (cooling) в работе [3].

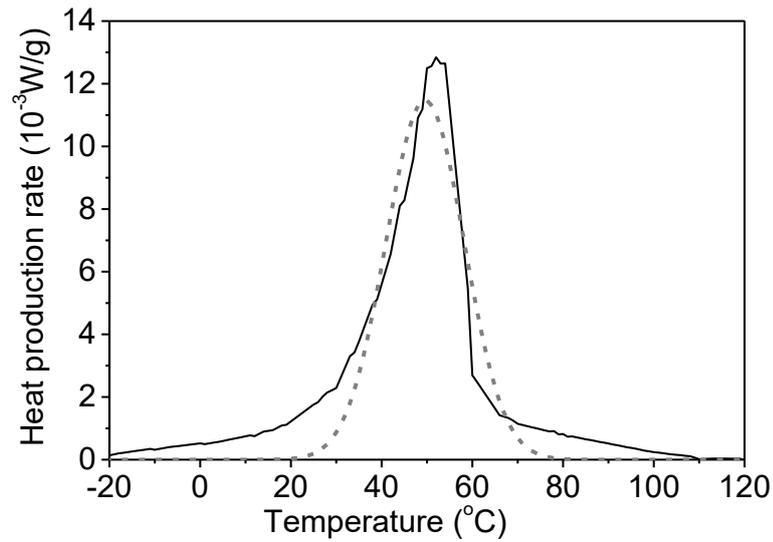


Рисунок 10 – Аппроксимация одним гауссианом (методология [4, 5]) calorиметрических спектров из Рис. 2_2 (heating) в работе [3].

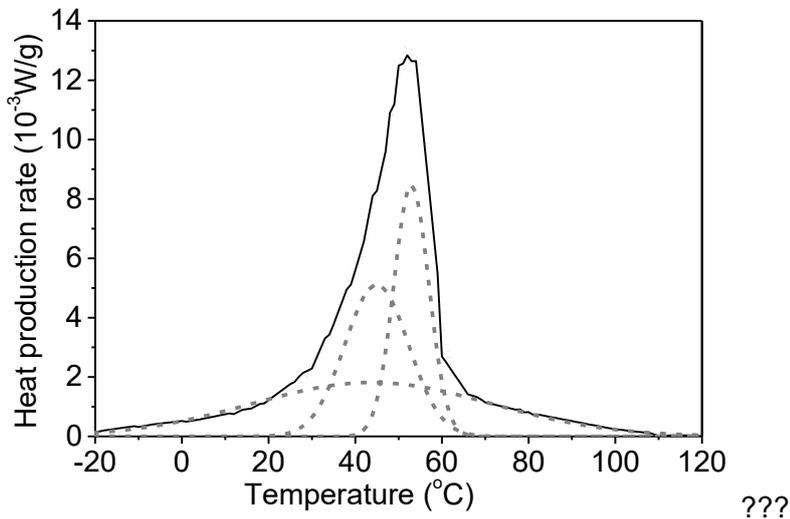


Рисунок 11 – Аппроксимация тремя гауссианами (методология [4, 5]) calorиметрических спектров из Рис. 2_2 (heating) в работе [3].

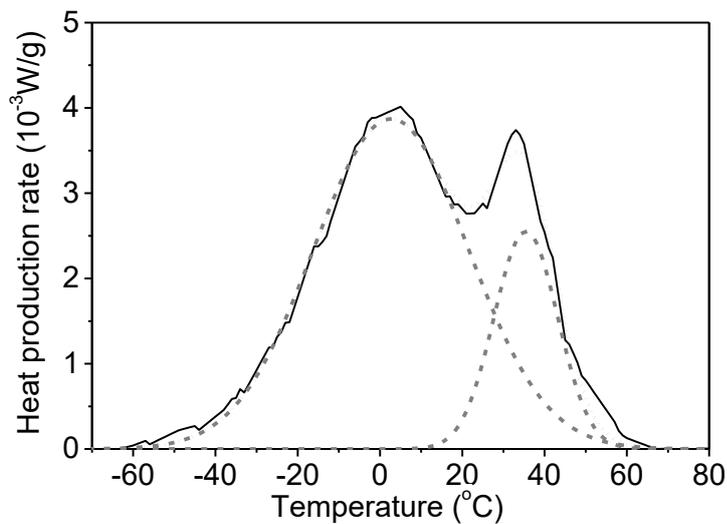


Рисунок 12 – Аппроксимация двумя гауссианами (методология [4, 5]) calorиметрических спектров из Рис. 2_2 (cooling) в работе [3].

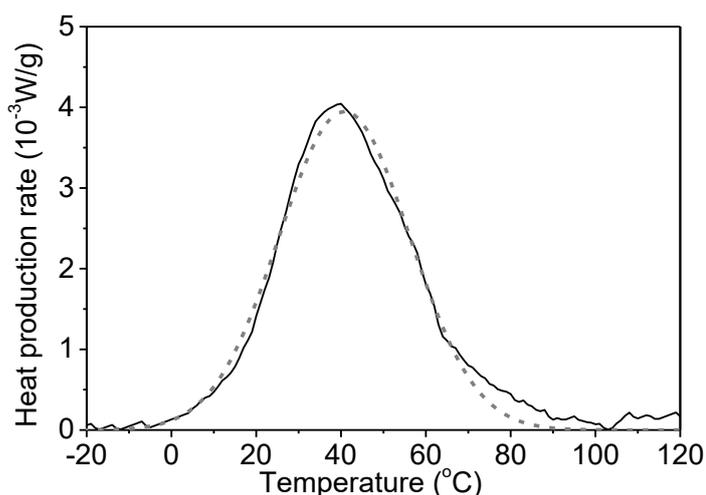


Рисунок 13 – Аппроксимация одним гауссианом (методология [4, 5]) calorиметрических спектров из Рис. 2_1 (heating) в работе [3].

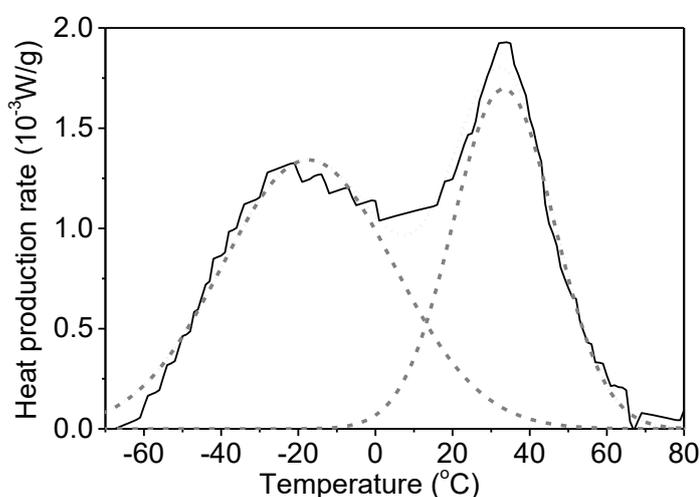


Рисунок 14 – Аппроксимация двумя гауссианами (методология [4, 5]) calorиметрических спектров из Рис. 2_1 (cooling) в работе [3].

Анализ данных из работ [2, 3, 6], в т.ч. данных [3] о резком (более чем в 6 раз) увеличении деформируемости сплава TiNi, подвергнутого холодной прокатке с одновременным действием импульсного тока большой плотности (по сравнению с сплавом, подвергнутым холодной прокатке без тока), показывает возможность проявления сверхпластичности в сплаве TiNi с памятью формы, что можно описать в рамках физической модели неравновесных состояний границ зерен [7].

Наблюдаемое (см. Рис. 1 в работе [3]) значительное уменьшение тепловых эффектов при увеличении истинной степени деформации сплава (от $\epsilon = 0$, 0.8 до $\epsilon = 1.4$, 3.6), по-видимому, связано с высокими напряжениями [8] и/или решеточными дислокациями (см. [1]).

Приведенные в Табл. 1 и Табл. 2 значения энергий активации для процессов первого порядка получены в приближении модели Киссинджера [4, 5, 9].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Нечаев Ю.С., Денисов Е.А., Шурыгина Н.А., Синёва С.И., Мисоченко А.А., Столярков В.В. Calorиметрические и объемометрические исследования дислокаций при мартенситных превращениях в сплаве TiNi с памятью формы. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2023 (в печати).

2. Misochenko A.A., Kumar J.V.T., Jayaprakasam S., Padmanabhan K.A., Stolyarov V.V. Microstructure evolution and mechanical behavior in shape memory nanostructured TiNi alloy. // Defect and Diffusion Forum. 2018. V. 385. P. 169-174.

3. Misochenko A.A., Stolyarov V.V. Deformability and shape memory properties in $Ti_{50}Ni_{50}$ rolled with electric current. // *Materials Science Forum*. 2013. V. 738-739. P. 383-387.
4. Nechaev Yu.S., Alexandrova N.M., Cheretaeva A.O., Kuznetsov V.L., Öchsner A., Kostikova E.K., Zaika Yu.V. // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2020. V. 45. № 46. P. 25030-25042.
5. Нечаев Ю.С., Александрова Н.М., Шурыгина Н.А., Черетаева А.О., Денисов Е.А., Костикова Е.К. // *Известия РАН. Серия Физическая*. 2021. Т. 85. № 7. С. 918-925.
6. Zhang Q., Song W.P., Li X.H., Stolyarov V.V., Zhang X.Y. // *Materials Science and Technology*. 2016. V. 32 (12). P. 1200-1205.
7. Nechaev Yu.S. On mechanisms of grain boundary sliding, in light of the Kaibyshev-Valiev data on two limit “non-equilibrium” GB states in deformed metallic materials. // *Defect and Diffusion Forum*. 2018. V. 385. P. 120-125.
8. Егоров С.А., Волков А.Е. О зависимости энтальпии прямого мартенситного превращения в никелиде титана от напряжения. // *Журнал Технической Физики*. 2017. Т. 87. № 2. С. 204–210.
9. Спивак Л.В., Щепина Н.Е. Калориметрические эффекты при структурно-фазовых превращениях в металлах и сплавах. // *Физика Металлов и Металловедение*. 2020. Т. 121. № 10. С. 1059-1087.

Глава 30 МЕХАНИЧЕСКОЕ СПЛАВЛЕНИЕ ЖЕЛЕЗА С ТУГОПЛАВКИМИ МЕТАЛЛАМИ ТИТАНОМ И ЦИРКОНИЕМ

Григорьева Т.Ф.¹, Ковалева С.А.², Киселева Т.Ю.³, Девяткина Е.Т.¹, Ляхов Н.З.¹

¹Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,
г. Новосибирск, Россия, grig@solid.nsc.ru

²Объединенный институт машиностроения НАН Беларуси,
г. Минск, Республика Беларусь, svetakov2021@gmail.com

³Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Физический факультет, г. Москва, Россия, kiseleva.tyu@gmail.com

Введение

До недавнего времени тугоплавкие металлы титан и цирконий применяли, в основном, для легирования и изготовления специальных сталей и сплавов или для раскислений в сталелитейной промышленности. Однако в связи ростом потребностей авиации и техники в материалах с более высокой жаропрочностью, механическими, антикоррозионными, антифрикционными и другими функциональными свойствами перспективными являются разработки композиционных материалов, покрытий и технологий их получения [1, 2]. Нанокристаллические порошки на основе железа с реакционными тугоплавкими металлами являются перспективными прекурсорами для получения дисперсноупрочненных (или с металломатричной структурой) материалов. Так, при нагревании до 1000 °С на воздухе активные металлы реагируют с кислородом с образованием порошков оксидов TiO_2 , ZrO_2 ; с азотом и водородом реакция протекает медленнее с образованием нитридов (MeN) и гидридов (MeH_x ; $x=1..4$), с углеродом протекает с образованием карбидов. На скорость реакции большое влияние оказывает энтальпия образования продукта и площадь реагируемой поверхности металла. Так, образование керамических соединений титана и циркония на порошках дисперсностью менее 10 мкм протекает на уровне взрыва.

Композиты Fe/Ti и Fe/Zr представляют интерес для применения в катализе, для медицинских и биотехнологических целей, в системах преобразования энергии, включая химические циклические окислительно-восстановительные реакции и фотокатализ [3].

В последние годы наиболее перспективным методом получения ультрадисперсных порошков является механохимический метод [2]. Особый интерес при получении нанокомпозитов Fe–Ti и Fe–Zr методом механического сплавления заключается в возможности получения порошков со структурой псевдосплава каркасного типа или «ядро-оболочка». Ранее было показано, что механохимическим способом могут быть получены нанокомпозиты псевдосплавов для невзаимодействующих пар с легкоплавким металлом Fe–Bi (энтальпия смешения +7 кДж/моль), Cu–Bi (энтальпия смешения +0.6 кДж/моль), Fe–In (энтальпия смешения +4 кДж/моль) [4, 5]. В условиях высокоэнергетической обработки легкоплавкие металлы расплавляются, что приводит к ускорению диспергирования твердого металла до наноуровня и растеканию жидкого металла по поверхности твердого. Формируется нанокомпозит, в котором наноразмерный более тугоплавкий металл (железо) находится внутри оболочки, обогащенной легкоплавким металлом. Варьируя соотношение тугоплавкого и легкоплавкого компонентов, можно сформировать оболочку толщиной в несколько атомных слоев [6–12]. Представляет интерес исследование механохимического формирования порошков со структурой типа псевдосплава в системах железа с активными и более тугоплавкими металлами цирконием ($T_{пл\ Zr}=1857\text{ °C}$) и титаном ($T_{пл\ Ti}=1668\text{ °C}$), которые, согласно равновесным диаграммам состояния, имеют ограниченную растворимость при сплавлении с образованием ряда промежуточных интерметаллидов [13, 14].

Особенностью механохимического синтеза материалов в условиях деформационного нагружения являются взаимодействия, протекающие на контактных поверхностях частиц, границах зерен. Для их изучения особую значимость приобретают методы, позволяющие получать информацию о топологическом и

композиционном ближнем порядке, которые во многом определяют свойства получаемых композитных систем, и позволяют установить связи между их структурой и реакционной способностью. Для изучения изменений в локальной структуре частиц при механоактивации металлических систем информативным методом является мёссбауэровская спектроскопия на ядрах ^{57}Fe [15, 16] с разрешающей способностью $\sim 10^{-8}$ эВ для получения как качественной, так и количественной информации о локальном фазовом составе, размерных эффектах, сверхтонких магнитных и межчастичных взаимодействиях, химической активности атомов.

Целью работы являлось изучение локальных структур и структурно-фазовых превращений в ходе механохимического получения композитов Fe/Zr и Fe/Ti.

Материалы и методы исследований

В работе использовали порошки железа марки ПЖРВ 3.200 (размер частиц 20–50 мкм), циркония М-41 (0.5–1 мм) и титана марки ПТОМ.

Механическая активация (МА) проводилась в высокоэнергетических планетарных шаровых мельницах с водяным охлаждением в атмосфере аргона (объем стального (ШХ15) барабана 150 см^3 , диаметр стальных шаров 5 мм, соотношение массы шаров к массе обрабатываемого материала 20:1, скорость вращения барабанов вокруг общей оси ~ 1000 об/мин) [17]. Продолжительность механоактивации варьировали от 4 до 30 мин.

Локальную структуру композитов исследовали методом мёссбауэровской спектроскопии на спектрометре MS1104 Em при температурах 300 и 80 К с использованием низкотемпературного криостата в геометрии «прохождения». Источником гамма-излучения служил $^{57}\text{Co}(\text{Rh})$. Аналитическую обработку спектров осуществляли с использованием программы Univem MS.

Изучение структурно-фазовых состояний порошковых композитов проводили методами рентгеновской дифракции на порошковых дифрактометрах Empyrean (Panalytical) и D8 Advance (BRUKER) в геометрии Брэгга–Брентано с использованием характеристического излучения медного анода рентгеновской трубки $\text{CuK}\alpha_1$ ($\lambda=1.5406$ Å). Аналитическую обработку дифракционных данных осуществляли с использованием программ TOPAS и HighScorePlus с базой данных стандартов ICDD PDF-4. Уточнение и расчет микроструктурных параметров (параметров решеток, размера кристаллитов, микронапряжений ϵ) проводили с использованием метода полнопрофильного разложения дифрактограммы по методу Pawley и аналитической аппроксимацией профиля рентгеновских линий.

Морфологию и размеры частиц на разных этапах синтеза исследовали методами просвечивающей электронной микроскопии на микроскопе LEO 912 с проведением электронографии. Состав локальных областей нанокompозитов исследовали на сканирующем электронном микроскопе высокого разрешения MIRA\TESCAN с приставкой для микрорентгеноспектрального анализа (MPCA).

Распределение частиц порошков по размерам получали путем анализа электронных микрофотографий с использованием автоматизированного процесса. Кумулятивное распределение (Q_3) использовали для определения границ размера частиц для интервала 10 – 90% перцентилей.

Результаты экспериментов и их обсуждение

Fe-Zr

Согласно равновесной диаграмме состояния Fe–Zr [13], железо имеет максимальную растворимость 6.5 ат.% в оцк твердом растворе $\beta\text{-Zr}$ при 928 °С, а максимальная растворимость циркония составляет 4.5 ат.% в оцк твердом растворе $\delta\text{-Fe}$ при 1357 °С. В системе образуются четыре промежуточные фазы Zr_3Fe , Zr_2Fe , ZrFe_2 и ZrFe_3 . В составах с содержанием железа от 20 до 93 ат.% могут формироваться аморфные сплавы Zr–Fe [18].

Механическая активация смеси порошков Fe–20 мас.% Zr в планетарной шаровой мельнице в течение 4 мин, по данным рентгенодифракционных исследований, приводит к измельчению 1) порошков с образованием рыхлых агрегатов из частиц 0.5–3.0 мкм и 2) структуры компонент до размеров кристаллитов железа и

циркония 35–40 нм, но не изменяет фазовый состав (рис. 1, кривая а). В смеси все еще регистрируются фазы α -Fe (около 90%) и Zr (около 10%). Дальнейшее увеличение времени активации до 20 и 30 мин приводит к исчезновению дифракционных рефлексов от фазы циркония. Интенсивность рефлексов железа при этом практически не изменяется, их сдвиг незначителен. С увеличением продолжительности механоактивации средний размер кристаллитов железа уменьшается с 40 до 13 нм при незначительном увеличении параметра его решетки (от 0.28654 до 0.28660 нм). Рентгенографически явного химического взаимодействия железа с цирконием с образованием новых фаз не наблюдается (рис. 1, кривые б и в). Можно предположить, что по мере увеличения времени МА цирконий распределяется по границам зерен железа, в результате чего рефлексы Zr становятся малоинтенсивными и более широкими, а затем практически исчезают.

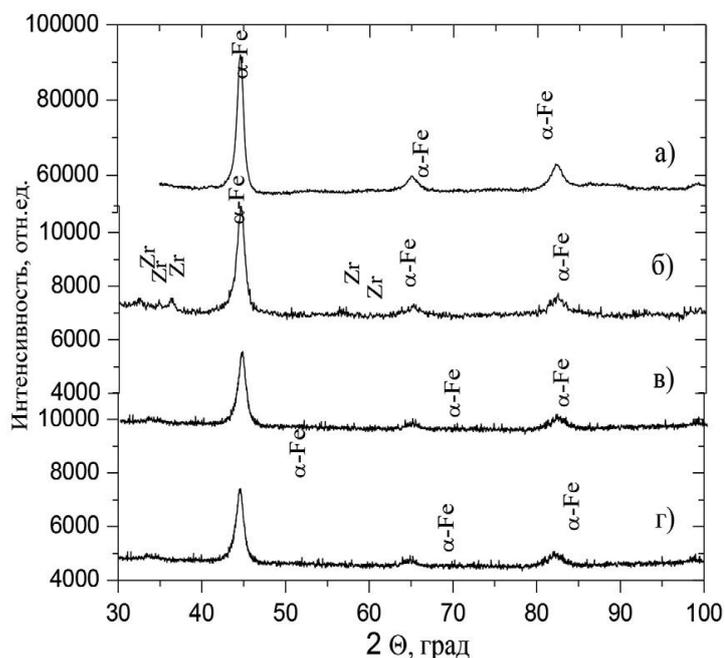


Рисунок 1 – Дифрактограммы карбонильного железа, использованного при МА смеси (а), и механокомпозитов Fe/Zr, полученных после 4 (б), 20 (в) и 30 мин МА (г)

После 20 мин МА рентгенографически уже трудно определить наличие циркония. Однако по данным сканирующей электронной микроскопии при этом все еще регистрируется наноразмерный цирконий (20–50 нм) на поверхности частиц сформированного композита с размерами 1.0–3.5 мкм (рис. 2, б). Порошки образуют рыхлые, пористые агломераты в диапазоне размеров 250–750 мкм.

Строение механокомпозита подтверждается просвечивающей электронной микроскопией. Формируются частицы размером ~300 нм с наноразмерными (6–14 нм) включениями гцк Zr (светлые пятна на темнопольном изображении) в металлической матрице оцк Fe (рис. 3).

Фазовый состав механокомпозитов Fe/Zr, формируемых при 4, 20 и 30 мин МА, определенный по данным мёссбауэровской спектроскопии, представлен на рис. 4.

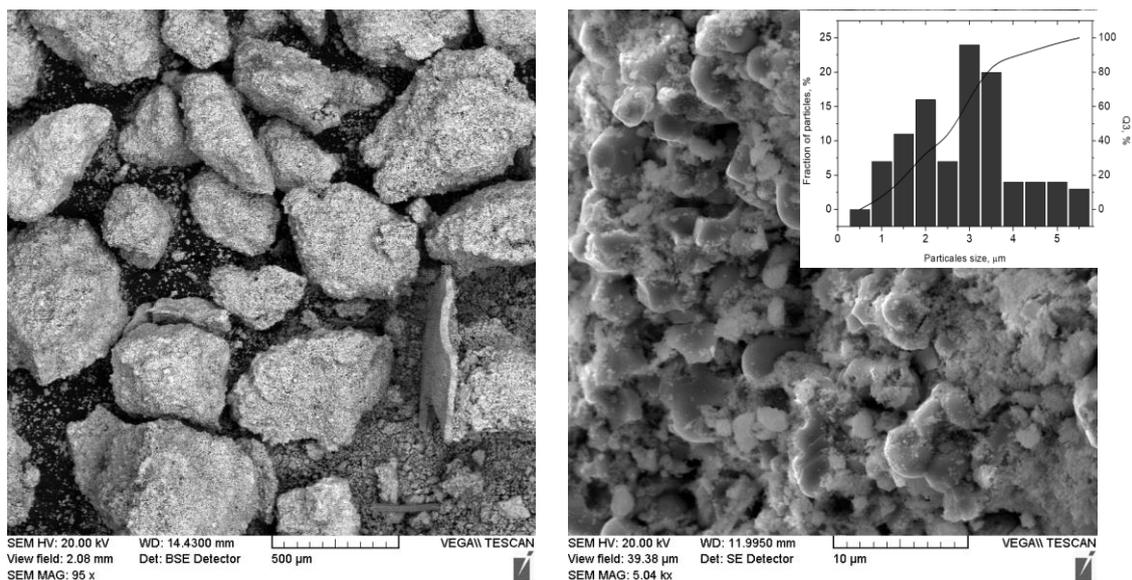


Рисунок 2 – СЭМ изображения порошка Fe–20 мас.% Zr после 20 мин МА:
а – агломераты, б – их строение

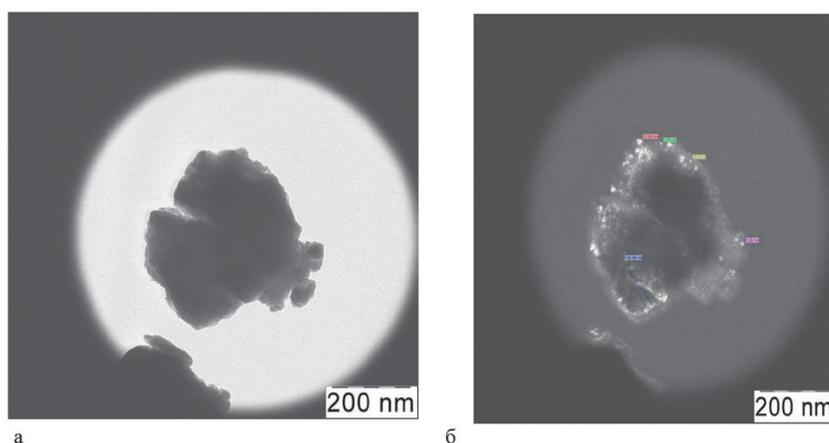


Рисунок 3 – ПЭМ-изображения композитной частицы Fe–20% Zr после 4 мин МА
(светлопольное изображение (а); темнопольное изображение (б))

Основная компонента спектров – секстет с параметрами $H_{эфф} = 330$ кЭ – соответствует частицам со структурой оцк α -Fe. Количество этой компоненты при увеличении времени активации остается практически неизменным ($82 \pm 2\%$). Спектры также содержат компоненты – секстеты с меньшими, чем для оцк α -Fe, значениями магнитного сверхтонкого поля: 303, 298, 278, 240 (± 3 кЭ). Эти компоненты могут быть интерпретированы в рамках модели [19], согласно которой спектр нанокристаллического железа описывается компонентой, соответствующей зерну кристаллической фазы железа, и компонентами, обусловленными неупорядоченным состоянием с присутствием атомов циркония в зернограничной области. При уменьшении размера зерна механоактивированных частиц доля подспектров, обусловленных зернограничной областью согласно модели, должна возрастать [20, 21]. Неэквивалентные положения железа будут проявляться компонентами спектра с уменьшенными значениями $H_{эфф}$ и в случае, если частицы железа содержат мелкие частицы циркония, как наблюдается на рис. 2. Это обусловлено измененным окружением атомов железа в локальных областях.

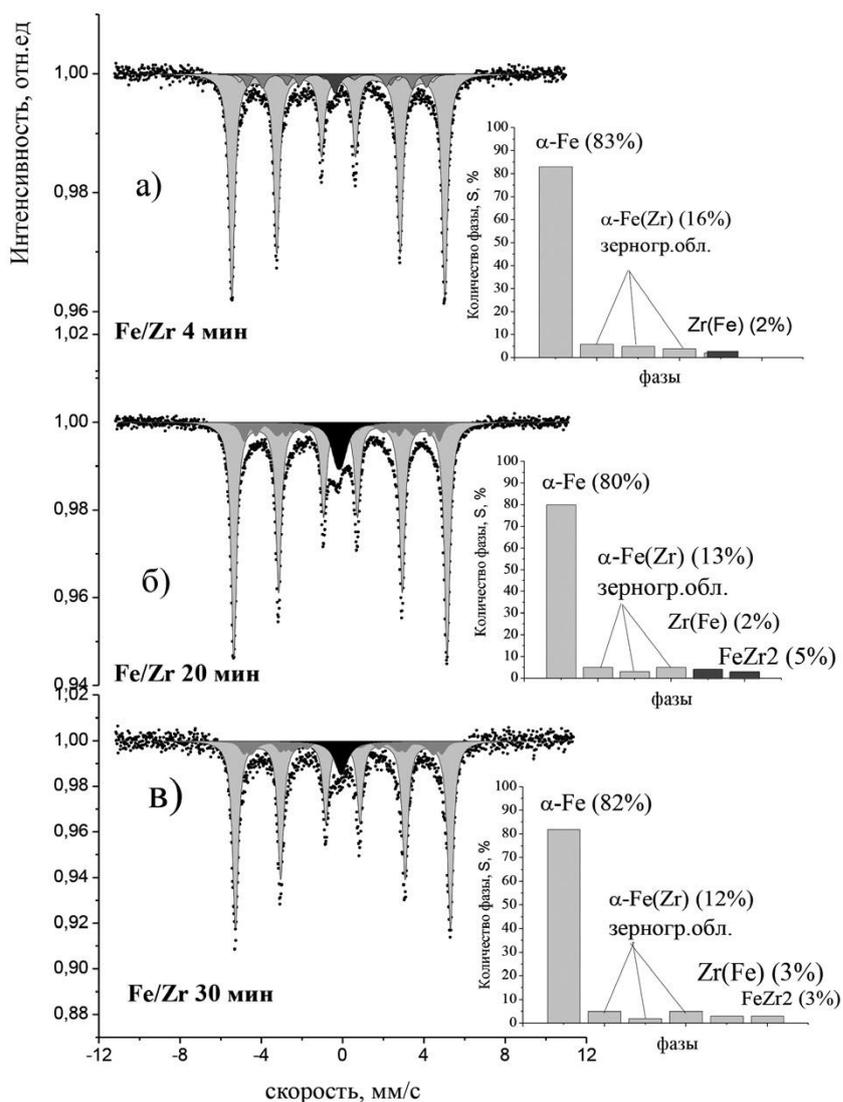


Рисунок 4 – Мёссбауэровские спектры смесей Fe–Zr, механоактивированных в течение 4, 20 и 30 мин (а–в, слева) и рассчитанные из них диаграммы фазового состава (справа)

При увеличении времени активации возрастает интенсивность компонент, связанных со взаимодействием частиц железа с частицами циркония. Синглетная компонента спектра с параметрами $\delta = -0.08$ мм/с, характерная для фазы Zr(Fe) (твёрдого раствора железа в цирконии), слабо возрастает, при этом появляется дополнительная компонента – дублет с параметрами $\delta = -0.15$ мм/с и $\Delta = 0.24$ мм/с, соответствующими параметрам фазы FeZr₂ [21, 22]. Такое структурное состояние не определяется рентгенографически, так как, по данным мёссбауэровской спектроскопии, его не более 3 %.

Таким образом, в ходе механоактивации порошковой смеси состава Fe–20 мас.% Zr после 30 мин механической обработки основной идентифицируемой фазой является α -Fe; цирконий диспергируется до наноразмеров, располагаясь преимущественно в виде самостоятельных включений по поверхности и по границам зерен, образуя композит. При МА железо и цирконий взаимодействуют на границах раздела с образованием до 16 мас.% зернограничных твёрдых растворов циркония в железе, количество которого при увеличении длительности МА снижается до 12 мас.% за счет более равномерного распределения циркония по границам и образования упорядоченных кластеров по типу интерметаллического соединения FeZr₂.

Fe–Ti

Согласно равновесной диаграмме состояния [14], в системе Fe–Ti образуются два интерметаллических соединения $TiFe_2$ и $TiFe$. Предельная растворимость титана в α -Fe не превышает 9.8 ат.% ($a = 0.2892$ нм), однако возможно формирование метастабильной фазы пересыщенного твердого раствора $Fe(20\% Ti)$ с параметром $a_{Fe} = 0.2975$ нм [23]. Максимальная растворимость железа достигает 22 ат.% в β -Ti и 0.44 ат.% в α -Ti при эвтектоидной температуре. Фаза β -Ti(Fe) является нестабильной, и при температуре ниже 590 °С проходит эвтектоидная реакция β -Ti \leftrightarrow TiFe+ α -Ti.

Рентгенодифракционные исследования механоактивированных смесей порошков Fe-20 мас.% Ti (рис. 5, а) показали, что после 4 мин МА основными фазами являются α -Fe и Ti. Параметры решетки титана незначительно увеличиваются: a от 0.29505 до 0.29521 нм, c от 0.46826 до 0.46943 нм, размер кристаллитов снижается до 16 нм. Асимметричный «хвост» и гало в угловом 2θ диапазоне 37–45° после 20 мин МА (рис. 5, а) может быть обусловлен аморфизацией титана с возможным формированием интерметаллидов Fe_2Ti [23, 24] и $FeTi$. Кристаллиты железа измельчаются с 120 нм до 53 нм при 4 мин МА и до 14 нм при 20 мин МА. Параметр решетки a железа при МА незначительно увеличивается от 0.2866 нм до 0.2870 нм. Такое увеличение параметра может быть вызвано как образованием твердого раствора с содержанием титана в железе не более 2.3 ат.%, так и высоким уровнем микронапряжений ($e = 1.5$ после 4 мин МА и 0.4 после 20 мин МА), что может быть связано с формированием дефектного состояния на поверхности частиц железа. Снижение интенсивности дифракционных пиков фазы α -Ti при МА, как и в смеси с цирконием, может быть связано с его распределением по границам зерен железа. При температурной обработке (500 °С, 1 час) взаимодействия железа и титана также не наблюдается. Параметр решетки железа сохраняется, регистрируется фаза $FeTi$, но при этом следов фазы титана не наблюдается даже у порошков после 4 мин МА (рис. 5, б). Происходит рекристаллизация фазы железа с увеличением размеров кристаллитов до 40 нм и снижением уровня микронапряжений до $e = 0.03$. Полученные данные свидетельствуют об образовании отдельной зернограничной фазы, обогащенной титаном.

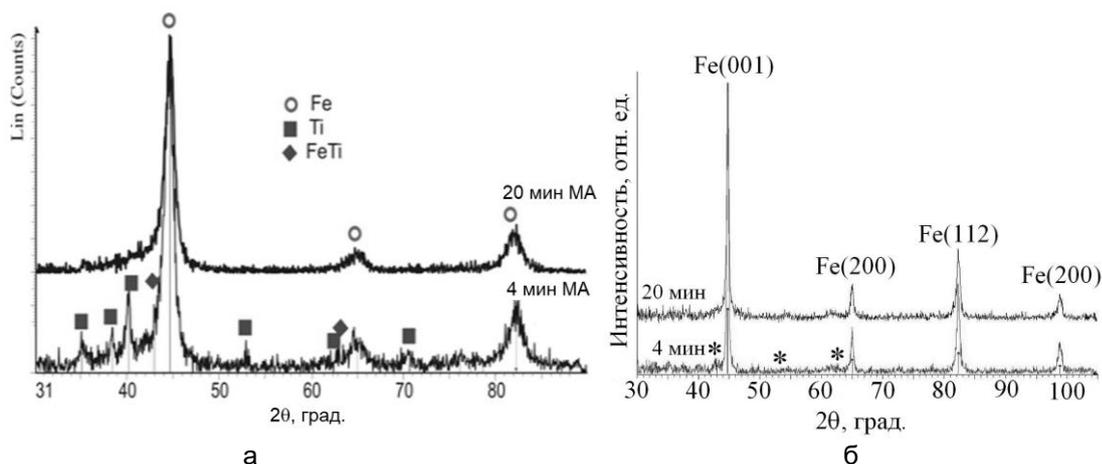


Рисунок 5 – Дифрактограммы порошков состава Fe–20 мас.% Ti: а - после МА в течение 4 мин и 20 мин; б - после МА и отжига при 500 °С; * – фаза $FeTi$

После 20 мин МА в полученном механокомпозите отсутствует фаза титана, а частицы имеют бимодальный характер распределения по размерам с двумя максимумами 4 мкм (для $Q_3 = 88\%$) и 13.5 мкм (для $Q_3 = 97\%$). В отличие от порошков Fe/Zr, композиты Fe/Ti не образуют крупных агломератов.

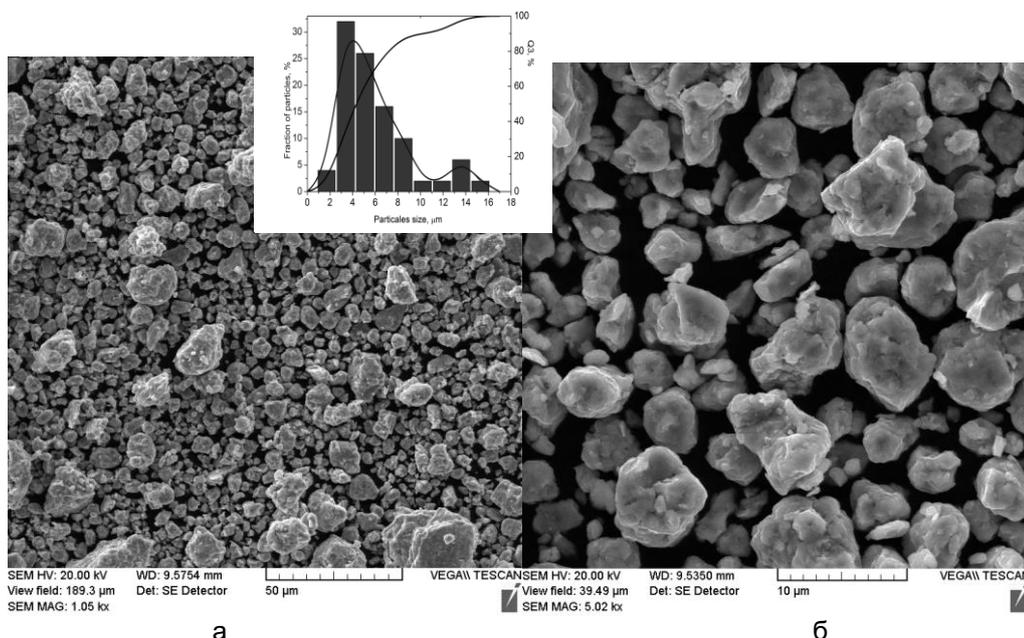


Рисунок 6 – СЭМ изображения частиц механокомпозитов Fe–20 мас. % Ti после 20 мин МА: а – агломераты, б – их строение

По данным мёссбауэровской спектроскопии основной компонентой спектров для МА смеси Fe–20 мас.% Ti является секстет с параметрами \square -Fe ($H_{\text{эфф}}=330$ кЭ) (рис. 7). В спектре также наблюдается распределение сверхтонких полей, характерное для неупорядоченных границ зерен и интерфейсных состояний атомов железа. Однако соответствующих изомерных сдвигов $H_{\text{эфф}}$ в отрицательную область, характерных для образования объемного твердого раствора по типу \square -Fe(Ti), не обнаружено [26]. Выявленное отклонение в спектре $P(H)$ можно объяснить дефектностью поверхности железа или межзеренных границ.

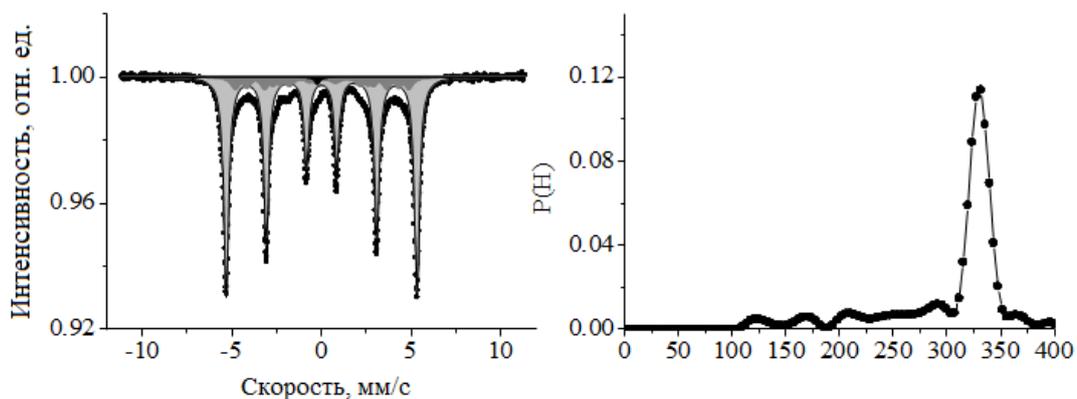


Рисунок 7 – Мёссбауэровский спектр (а) и соответствующая функция $P(H)$ (б) смеси Fe–20 мас.% Ti после 20 мин МА

Таблица 1 – Параметры мёссбауэровских спектров смеси Fe–20 мас.% Ti после 20 мин МА

Образец	$H_{\text{эфф}}$, кОе* ± 2	\square , мм/с ± 0.003	\square , мм/с ± 0.003	G, мм/с ± 0.003	S, % ± 1	Фаза
Fe–20 мас.% Ti	330	0.004	0.001	0.33	74	\square -Fe
	300	0.061	-0.0563	0.50	15	$\square\square$ Fe(Ti)
	284	0.037	-0.043	0.60		Зерногран.
	248	0.062	-0.094	0.60		области
		-0.312	0.38	0.50		TiFe
	-0.108		0.6		11	TiFe

* $H_{\text{эфф}}$ – сверхтонкое поле на ядре, δ - изомерный сдвиг, Δ - квадрупольное расщепление, G – ширина линии, S – относительная площадь подспектра

Согласно представленным в таблице данным, можно предположить, что объемный твердый раствор не образуется, но формируется поверхностный или зернограничный слой по типу разупорядоченного твердого раствора Fe(Ti), который может содержать локально упорядоченные области (ассоциаты) по типу интерметаллида FeTi, содержание которых определяется концентрацией титана и снижается при ее увеличении (табл. 1). Это может быть связано с наличием кристаллического титана. также наблюдается немагнитная компонента, соответствующая фазе TiFe (табл. 1). [27].

Таким образом, после 20 мин механоактивации порошковой смеси состава Fe–20 мас.% Ti основной идентифицируемой фазой является α -Fe. Растворимость титана до 20 мас. % возможна только в зернограничной области при измельчении структуры до наноразмера кристаллитов 8–14 нм и образовании композиционного строения по типу псевдосплава. Структура композиционной частицы Fe/20 мас.% Ti может быть представлена как наноразмерная фаза железа и зернограничная фаза в количестве до 26 % твердого раствора титана в железе с локально упорядоченными кластерами со структурой FeTi.

Заключение

При интенсивной механической активации в высокоэнергетической планетарной мельнице смесей порошков железа с тугоплавкими металлами, имеющими ограниченную растворимость, образуются наноконпозиты со структурой псевдосплава. Строение частиц представлено наноразмерной фазой α -Fe и зернограничной фазой, строение которой определяется длительностью МА. Методом мессбауэровской спектроскопии установлено, что в системе Fe-20 мас.% Zr после 30 мин МА зернограничная фаза в количестве 16 % имеет строение твердых растворов циркония в железе (до 12 %) и упорядоченных кластеров по типу интерметаллического соединения FeZr₂.

В системе Fe–20 мас.% Ti после 20 мин МА количество зернограничной фазы достигает 26 %, в которой доля твердого раствора титана в железе составляет 15 % с содержанием локально упорядоченных кластеров со структурой FeTi.

Механосинтезированные композиты Fe/20 мас.% Zr имеют более дисперсные частицы 1.0–3.5 мкм, которые образуют пористые агломераты размером 250–750 мкм. Размеры частиц композитов Fe/20 мас.% Ti имеют более широкий диапазон 4–13 мкм.

Работа выполнена при финансовой поддержке БРФФИ (грант № №Т23КИТГ-001) и Минобрнауки России (Рег. № 121032500062-4).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ломаева, С.Ф. Структурно-фазовые превращения, термическая стабильность, магнитные и коррозионные свойства нанокристаллических систем на основе железа, полученных механоактивацией в органических средах / С.Ф. Ломаева // Физика металлов и металловедение. – 2007. – Т. 104, № 4. – С. 403.
2. Механокомпозиты – прекурсоры для создания материалов с новыми свойствами / Под ред. Ломовского О.И. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2010. – 424 с.
3. Qin, Lang. Nanostructure formation mechanism and ion diffusion in iron–titanium composite materials with chemical looping redox reactions / Lang Qin, Zhuo Cheng, Jonathan A. Fan, David Kopechek, Dikai Xu, Niranjani Deshpandea and Liang-Shih Fan // Mater. Chem. A. – 2015. – V. 3. P. – 11302–11312.
4. Miedema, A.R. On the heat of formation of solid alloys / A.R. Miedema, R. Boom, F.R. Boer // J. Less-Common Met. – 1975. – V. 41, No. 2. – P. 283–298.
5. Miedema, A.R. On the heat of formation of solid alloys (II) / A.R. Miedema // J. Less-Common Met. – 1976. – V. 46, No 1. – P. 67–83.
6. Grigorieva, T.F. Some features of the mechanical alloying in the systems Cu-Bi and Fe-Bi // T.F. Grigorieva, A.P. Barinova, N.Z. Lyakhov // J. Metast. Nanocryst. Mater. – 2003. – V. 15–16. – P. 475–478.
7. Grigorieva, T.F. Mechanosynthesis of nanocomposites / T.F. Grigorieva, A.P. Barinova, N.Z. Lyakhov // J. Nanoparticle Res. – 2003. – V. 5, N 5–6. – P. 439–453.

8. Lyakhov, N. Nanosized mechanocomposites in immiscible metal systems / N. Lyakhov, T. Grigorieva, A. Barinova, S. Lomaeva, E. Yelsukov, A. Ulyanov // *J. Mater. Sci.* – 2004. – V. 39, N 16–17. – P. 5421–5423.
9. Grigorieva, T.F. Some feature of the mechanical alloying in the systems Cu-Bi and Fe-Bi / T.F. Grigorieva, A.P. Barinova, N.Z. Lyakhov // *Proc. Int. Conf. "Science for Materials in the Frontier of Centures: Advantages and Challenges"*. – Kyiv, 2002. – P. 588.
10. Kiseleva, T.Yu. Some features of mechanical alloying of Fe and In / T.Yu. Kiseleva, A.A. Novakova, T.F. Grigorieva, A.P. Barinova, N.Z. Lyakhov // *INCOME 2003, Braunschweig, 2003. – Abstracts, P. 99.*
11. Киселева, Т.Ю. Особенности механического сплавления в системе Fe-In / Т.Ю. Киселева, А.А. Новакова, Т.Ф. Григорьева, Р.С. Гвоздовер, А.П. Баринаова // *Поверхность. Рентгеновские и синхротронные исследования.* – 2004. – № 3. – С. 105–109.
12. Kiseleva, T.Yu. Iron and indium interactions during mechanical attrition / T.Yu. Kiseleva, A.A. Novakova, T.F. Grigorieva, A.P. Barinova // *J. Alloys Compounds.* – 2004. – V. 383. – P. 94–97.
13. Диаграммы состояния двойных металлических систем. Справочник в 3 т. / Под ред. Лякишева Н.П. – М.: Машиностроение, 1997. – Т. 2. – С. 586–591.
14. Диаграммы состояния двойных металлических систем. Справочник в 3 т. / Под ред. Лякишева Н.П. – М.: Машиностроение, 1997. – Т. 2. – С. 569–571.
15. Киселева, Т.Ю. Получение нанокомпозита $Fe_{0.70-x}Cr_xAl_{0.3}/Al_2O_3$ методом СВС из механоактивированных смесей $Cr_2O_3+Fe+Al$ / Т.Ю. Киселева, А.А. Новакова, А.Н. Фалкова, Т.Л. Талако, Т.Ф. Григорьева // *Неорганические материалы.* – 2009. – Т. 45, № 7. – С. 827–831.
16. Киселева, Т.Ю. Структурное исследование Fe-Al-наноматериала, полученного в результате механоактивации и самораспространяющегося высокотемпературного синтеза / Т.Ю. Киселева, Т.Ф. Григорьева, Д.В. Гостев, В.Б. Потапкин, А.Н. Фалкова, А.А. Новакова // *Вестник Московского университета. Серия 3. Физика, астрономия.* – 2008. – № 1. – С. 56–61.
17. А. с. 975068 (СССР). Планетарная мельница / Е.Г. Аввакумов, А.Р. Поткин, О.И. Самарин. – 1982.
18. Masumoto, T. Magnetic properties of metal-metal amorphous alloys / T. Masumoto, S. Ohnuma, K. Shirakawa, M. Nose, and K. Kobayashi // *Journal de Physique Colloques.* – 1980. – V. 41 (C8). – P. C8-686– C8-689.
19. Del Bianco, L. Grain-boundary structure and magnetic behavior in nanocrystalline ball-milled iron / L. Del Bianco, A. Hernando, E. Bonetti // *Phys. Review B.* – 1997. – V. 56, № 14. – P. 8894–8901.
20. Novakova, A.A. The grain boundary structure influence n the magnetic properties of nanocrystalline iron / A.A. Novakova, O.V. Agladze, T.Yu. Kiseleva, B.P. Tarasov, N.S. Perov // *Izv. Acad. Nauk. Ser. Fiz.* – 2001. – V. 65, № 7. – P. 1016–1021.
21. Filippov, V.P. Potentialities of Mossbauer spectroscopy for studying zirconium alloys and their oxide films / V.P. Filippov // *Metal Science and Heat Treatment.* – 2003. – V. 45, № 11–12. – P. 452–460.
22. Filippov, V.P. Mossbauer spectroscopy of zirconium alloys / V.P. Filippov, A.B. Bateev, Yu.A. Lauer, N.I. Kargin // *Hyperfine Interactions.* – 2013. – V. 217. – P. 45–55.
23. Sumiyama, K. X-ray Diffraction and Magnetization of Metastable bcc and Amorphous Phases in $Fe_{1-x}Ti_x$ Sputtered Alloys / K. Sumiyama, Y. Hashimoto, Y. Nakamura // *Transactions of the Japan Institute of Metals.* – 1983. – V. 24. – P. 61–65.
24. Enzo, S. A study of the solid state reaction in Fe-Ti alloys // *The 2-nd Int. Conf. on MA for Structural Applications / S. Enzo, P. Macri, P. Rose, N. Cowlam // Proceedings.Vancouver.* – 1993. – P. 101.
25. Saito, T. Magnetic properties of the Ti-Fe alloy powders prepared by mechanical grinding / T. Saito // *J. Alloys Compounds.* – 2004. – V. 364, No. 1–2. – P. 113–116.
26. Novakova, A.A. Supersaturated solid solutions and metastable phases formationthrough different stages of mechanical alloying of FeTi / A.A. Novakova, O.V Agladze., S.V. Sveshnikov, B.P. Tarasov // *Nanostructured Materials.* – 1998. – V. 10, No. 3. – P. 365–374.
27. Chien, C.L. Crystalline and amorphous FeTi and Fe_2Ti / C.L. Chien, S.H. Liou // *Phys. Rev. B.* – 1985. – V. 31. – P. 8238.

Глава 31 МЕХАНОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ МОНОКАРБИДОВ НИОБИЯ, ТАНТАЛА, ГАФНИЯ И ТИТАНА

Удалова Т.А.^{1,2}, Ковалева С.А.³, Восмериков С.В.¹, Девяткина Е.Т.¹

¹Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск, Россия

²Новосибирский Государственный Технический Университет, Новосибирск, Россия,
udalova@solid.nsc.ru

³Объединенный институт машиностроения НАН Беларуси, Минск,
Республика Беларусь, *svetakov2021@gmail.com*

Введение

Ниобий, тантал, гафний и титан с углеродом образуют стабильные карбиды MeC с широкими областями гомогенности в системах Nb–C [1–4], Ta–C [1, 5–7], Hf–C [1, 5, 7], Ti–C [1, 5, 6, 9].

В публикациях [10–18] отражена информация по электронному строению, кристаллической структуре, сложности характера химической связи между металлическим элементом и углеродом, а также термические, физико-механические, электромагнитные, оптические и химические свойства монокарбидов переходных металлов 4 и 5 групп (Ti, Hf и Nb, Ta).

Высокие значения тугоплавокости, микротвердости, электропроводности, износостойкости и химической инертности монокарбидов находят применение в производстве огнеупорных покрытий в нагревательных элементах, испарительных установках, в ядерных реакторах, в аэрокосмических изделиях, ракетных соплах и гиперзвуковых прямоточных воздушно-реактивных двигателях с рабочими температурами выше 3000 °С, турбинах для защиты от коррозии при высоких температурах, электрических контактов, гильз цилиндров, при создании поверхностей режущих и шлифовальных инструментов, добавки в другие металлы и сплавы для улучшения свойств материалов, тонкопленочных покрытий в микроэлектронике, керамика на их основе находит применение в металлургической промышленности и машиностроении [1, 10–19].

В производстве современных высокотемпературных материалов широкое применение находят методы порошковой металлургии – прессование и спекание порошков карбидов. Промышленные порошки карбидов переходных металлов синтезируют либо восстановлением оксидов металлов углеродом и карбидизацией (900–1500 °С), либо методом прямого взаимодействия между порошками металлов и углерода (1200–1600 °С) [18]. Образцы, как правило, характеризуются относительно крупными размерами частиц. Продукты, изготовленные одним из этих способов, приходится измельчать до размеров частиц от 1 до 50 мкм. Другими недостатками этих методов являются: нестехиометрический состав карбидов, высокие температуры, многостадийность, длительность, загрязнение окружающей среды.

Среди широкого спектра методов синтеза порошков тугоплавких карбидов следует отметить метод электрического взрыва металлических проволок [20], а также различные варианты метода самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) [21–25], где для создания высокой контактной поверхности применяется механическая активация исходных реагентов (МА СВС) [26, 27]. Известно применение в синтезе карбидов переходных металлов метода механической активации (МА) [22, 28, 29], реализуются такие реакции когда частицы реагирующих компонентов приобретают необходимую степень измельчения [30].

В сравнении с другими методами механохимический синтез из порошков металла и углерода (ламповой сажи) имеет ряд преимуществ: получение соединений с высокой однородностью фазового состава, простота, одностадийность, короткие времена синтеза практически при комнатной температуре, отсутствие растворителей, высокая производительность и экологическая безопасность.

Цель наших исследований – изучение влияния условий механической активации на наиболее простой прямой механохимический синтез монокарбидов ниобия, тантала, гафния и титана из порошков металлов и углерода.

Методы испытаний

В работе были использованы порошки ниобия (ПНБ-1), тантала (ТаПа), гафния (ГФМ-1), титана (ПТОМ-1) и углерода (ламповая сажа ПМ-15).

Смеси металлов с углеродом обрабатывали в высокоэнергетической шаровой планетарной мельнице АГО-2 с водяным охлаждением (объем барабана 150 см³, диаметр шаров 5 мм, загрузка шаров 200 г, навеска образца 10 г, скорость вращения барабанов вокруг общей оси 600 и 1000 об/мин, атмосфера аргона). МА смесей порошков металл–углерод проводили в строго стехиометрических соотношениях 1:1.

Фазовый состав продуктов МА определяли по данным рентгеновской дифракции с использованием базы данных Международного центра дифракционных данных (ICDD) PDF2 [31].

Исследования методом рентгенофазового анализа (РФА) выполнены на дифрактометрах D8 Advance (Bruker, Германия) и ДРОН-3 (Россия) с характеристическим излучением $\text{CuK}\alpha$. Исследования структуры полученных образцов проводили с использованием «жесткого» (энергия квантов 33.7 кэВ) синхротронного излучения (СИ) на станции 4-го канала СИ накопителя ВЭПП-3 Сибирского центра синхротронного и терагерцового излучения [32].

Исследования морфологии полученных образцов выполнены с использованием сканирующих электронных микроскопов (СЭМ) OXFORD INSTRUMENT (Англия) и Hitachi TM 1000 (Япония).

Результаты экспериментов и их обсуждение

Высокие тепловые эффекты реакций образования монокарбидов NbC, TaC, HfC, TiC [17] позволяют применять для получения таких соединений механически стимулированные реакции [27-30].

Рентгенофазовый анализ и электронные микрофотографии образцов, синтезированных в результате механической активации смесей ниобий (тантал, гафний, титан): сажа = 1:1 при скорости вращения барабанов вокруг общей оси 600 об/мин не фиксируют образования карбидов. На дифрактограммах образцов регистрируются только рефлексы фаз соответствующих металлов, на микрофотографиях незначительно возрастает доля частиц металла с более шероховатой поверхностью и меньшими размерами частиц. Изменений в форме и размерах частиц сажи не наблюдается. Дальнейшие исследования выполнены при скорости вращения барабанов вокруг общей оси 1000 об/мин.

Система Nb–C

Особый интерес карбид ниобия представляет в покрытиях электрических контактов, режущих инструментах, в качестве добавки в другие металлы и сплавы для предотвращения чрезмерного роста зерна в сталях [33].

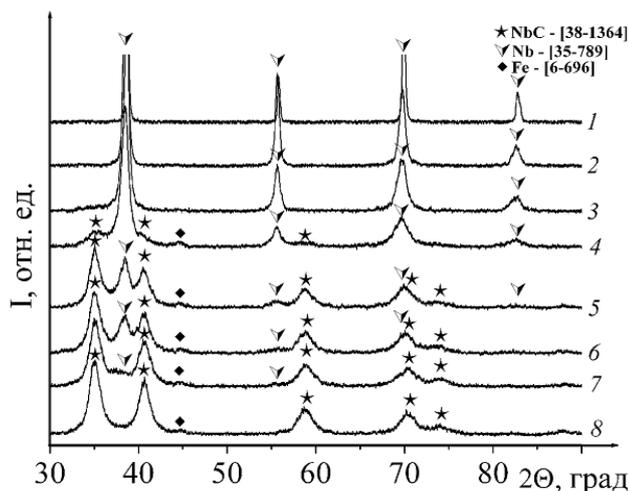


Рисунок 1 – Дифрактограммы Nb_{исх.} (1) и промежуточных продуктов МА смеси Nb+C, $t_{МА}$: 40 с (2); 2 мин (3); 4 мин (4); 8 мин (5); 12 мин (6); 16 мин (7); 20 мин (8).

Для исследования условий формирования карбида ниобия были проведены РФА порошка ниобия (рис. 1, кривая 1) и электронная микроскопия порошков ламповой сажи и ниобия (рис. 2, фото 1 и 2). На микрофотографии порошка ламповой сажи (рис. 2, фото 1) форма и размеры агрегированных частиц сажи не однородны, в основном состоят из сферических частиц с размерами менее 0.2 мкм. На микрофотографии исходного порошка ниобия наблюдаются частицы осколочной формы (рис. 2, фото 2) с относительно шероховатой поверхностью и разбросом размеров частиц от 2 до 30 мкм.

При нагрузке 1000 об/мин и времени механической активации ($\tau_{МА}$) 40 с на дифрактограмме образца интенсивность рефлексов ниобия начинает снижаться, с одновременным их уширением (рис. 1, кривая 2), рефлексы карбида ниобия ещё не фиксируются.

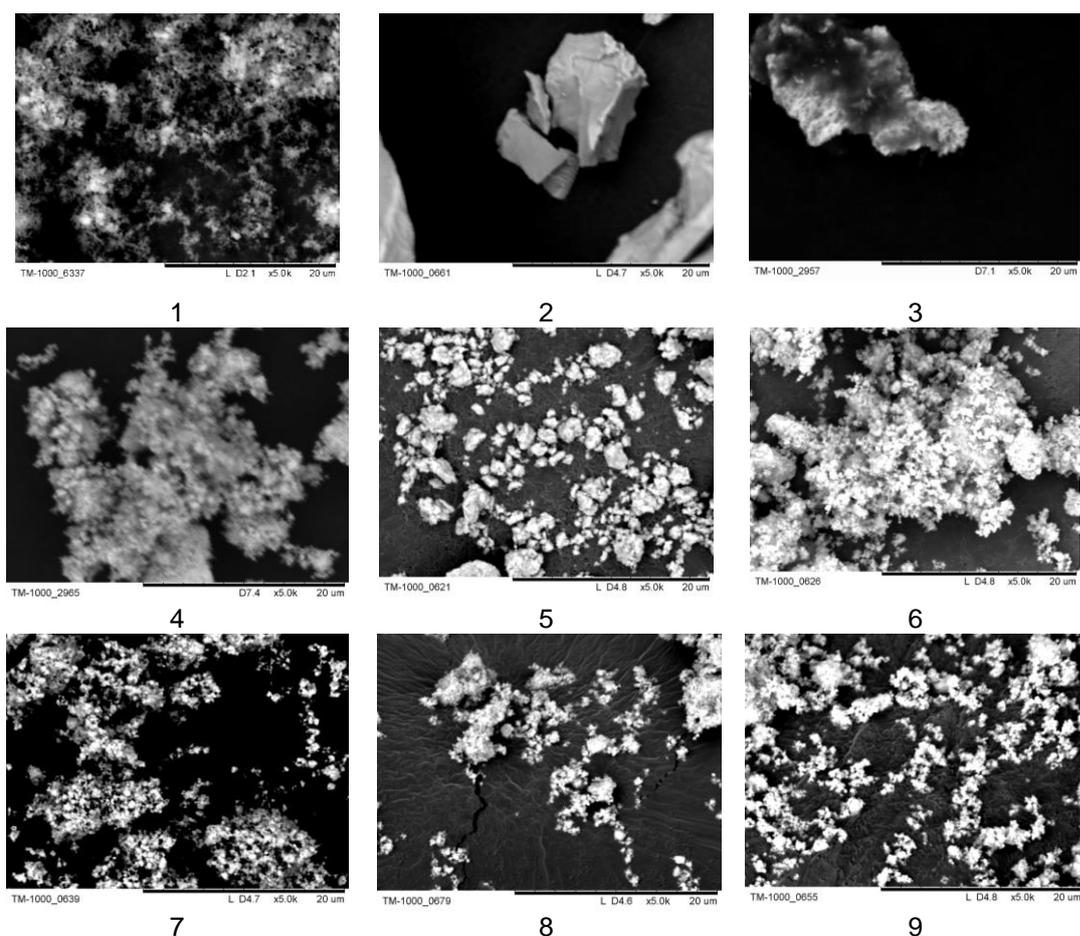


Рисунок 2 – Электронные микрофотографии: ламповой сажи (1); исходного Nb (2); смеси Nb:C = 1:1, $\tau_{МА}$ (фото): 40 с (3); 2 (4); 4 (5); 8 (6); 12 (7); 16 (8); 20 мин (9). Увеличение $\times 5000$.

На электронной микрофотографии образца (рис. 2, фото 3) наблюдается значительное число частиц расплющенной формы с «изъеденной» поверхностью и широким разбросом по размерам от ≤ 0.2 мкм до 2–10 мкм. На поверхности расплющенных частиц наблюдаются агрегированные вторичные частицы, с размерами 2–3 мкм, состоящие из первичных частиц с размерами < 1 мкм.

Электронно-микроскопическое исследование образца, сформированного за $\tau_{МА}=2$ мин (рис. 2, фото 4), свидетельствуют об измельчении частиц порошка ниобия от 5–50 мкм до ~ 100 нм. Это хорошо согласуется с результатами РФА образца (рис. 1, кривая 3), на дифрактограмме регистрируется снижение интенсивности и уширение рефлексов фазы ниобия.

После 4 мин МА смеси порошка ниобия и ламповой сажи стехиометрического состава на дифрактограмме (рис. 2, кривая 4) регистрируются рефлексы фазы карбида ниобия низкой интенсивности, интенсивность рефлексов фазы ниобия снижается, происходит их дальнейшее уширение. Форма и размеры частиц образцов изменяются (рис. 2, фото 5). Частицы карбида ниобия, по-видимому, сорбируются на поверхности частиц еще не прореагировавшего ниобия, приобретают облик, схожий с частицами исходного ниобия, но размеры агрегированных частиц на порядок меньше.

РФА образцов с большей длительностью МА, 8, 12, 16 мин (рис. 2, кривые 5–7, соответственно), свидетельствует о дальнейшем снижении интенсивности рефлексов фазы ниобия. Одновременно регистрируются рефлексы фазы NbC, с ростом $\tau_{МА}$ их интенсивность возрастает. Согласно результатам СЭМ, увеличение времени МА до 8, 12 и 16 мин (рис. 2, фото 6, 7 и 8) приводит к дальнейшему снижению размеров агрегированных частиц продуктов активации от 0.5 до 2–3 мкм, состоящих из первичных частиц с размерами ~100–200 нм.

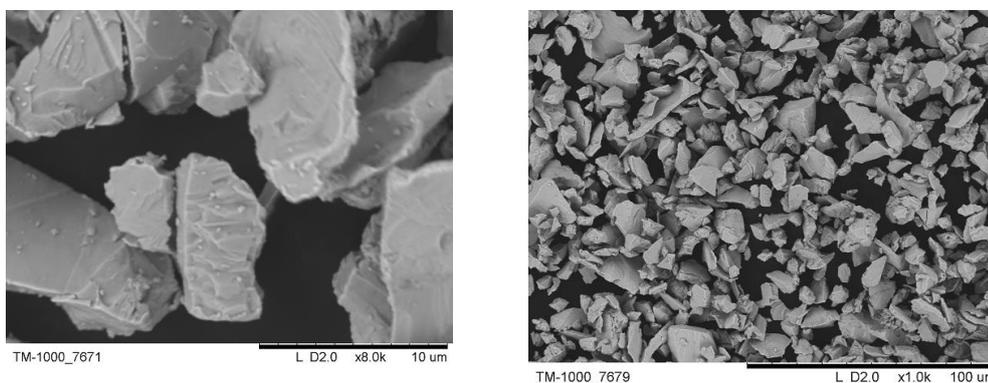
МА смеси Nb+C в течение 20 мин (рис. 2, кривая 8) приводит к формированию монофазного высокодисперсного карбида ниобия. На дифрактограмме образца присутствуют только уширенные рефлексы фазы монокарбида ниобия. Рефлексы фазы ниобия отсутствуют. На соответствующей микрофотографии (рис. 2, фото 9) заметно снижение размеров не только частиц карбида ниобия до ~100 нм, но и их агломератов до ~2–3 мкм.

Незначительные количества железа (~1%), накапливающиеся в образцах в процессе активации вследствие намола с поверхности шаров и стенок барабанов, легко удалить обработкой порошков разбавленными растворами кислот, например, 1M H₂SO₄.

Метод прямого механохимического синтеза перспективен для получения высокодисперсных порошков монофазного карбида ниобия NbC из стехиометрической смеси порошков ниобия и ламповой сажи. За 20 минут механической активации в среде аргона при скорости вращения барабанов вокруг общей оси 1000 об/мин формируется порошок карбида ниобия с размерами первичных частиц 100–200 нм, которые агрегированы во вторичные частицы с размерами от 2 до 5 мкм. Выход продукта близок к 100%.

Система Ta-C

Для исследования условий МА системы Ta-C методом СЭМ определены размеры и форма частиц исходного порошка тантала (рис. 3, фото 1 и 2). На микрофотографиях наблюдаются частицы осколочной формы с шероховатой поверхностью и разбросом размеров от 0.2 до 30 мкм.



1

2

Рисунок 3 – Электронные микрофотографии исходного порошка тантала. Увеличение $\times 10000$ (1) и $\times 1000$ (2).

Механическая активация смеси Ta+C в течение 2 мин приводит, согласно результатам РФА, к появлению на дифрактограмме образца (рис. 4, кривая 2) рефлексов фазы монокарбида тантала очень низкой интенсивности.

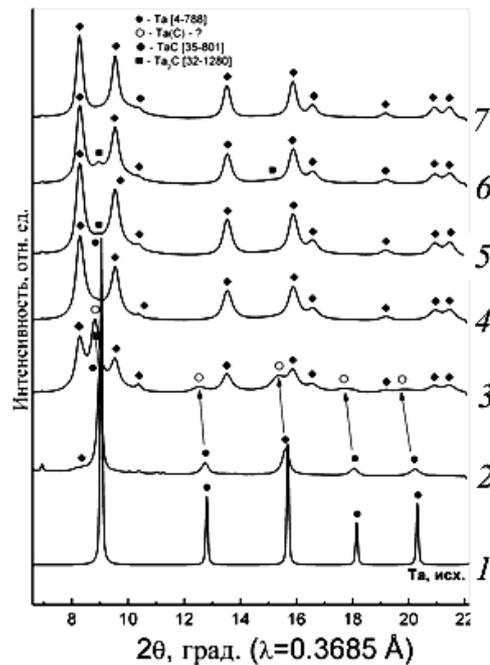


Рисунок 4 – Дифрактограммы Ta_{исх.} (1) и продуктов МА смеси Ta+C, при t_{МА}, мин: 2 (2); 3(3); 4 (4); 8 (5); 20 (6); 30 (7).

На микрофотографии образца (рис. 5, фото 1) наблюдаются частицы раздавленного вида, с размерами более 20 мкм и поверхностью, обильно изрезанной трещинами и ямками.

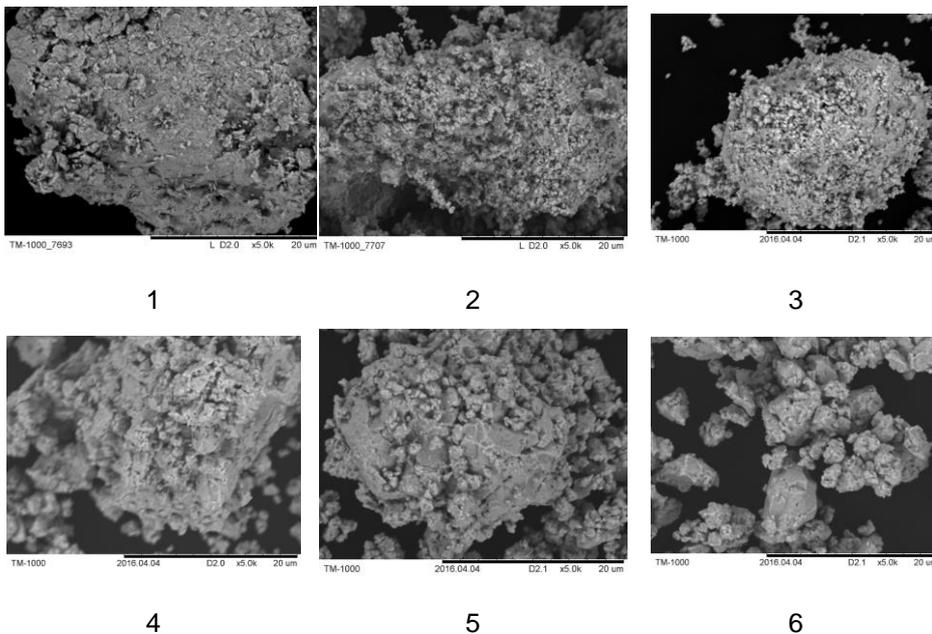


Рисунок 5 – СЭМ изображения частиц продуктов МА смеси Ta+C, t_{МА}, мин: 2 (1); 4 (2); 8 (3). 12 (4); 20 (5); 30 (6). Увеличение ×5000.

Согласно РФА, на дифрактограмме образца, сформированного за 3 мин МА, (рис. 4, кривая 3) одновременно регистрируются рефлексы фаз карбида тантала и тантала, уширенные и с пониженной интенсивностью.

Дальнейшее увеличение времени МА до 4 мин (рис. 4, кривая 4) приводит к практически полному исчезновению на дифрактограмме образца рефлексов фазы тантала, одновременно регистрируются уширенные рефлексы фазы монокарбида тантала. На микрофотографиях образца (рис. 5, фото 2) наблюдаются агрегированные частицы с размерами более 30 мкм, сформированные из более мелких первичных частиц. Форма первичных частиц либо осколочная, с размерами порядка 2–5 мкм, либо почти сферическая, с размерами порядка 0.2 мкм.

Процесс формирования монокарбида тантала завершается к 8 мин МА (рис. 4, кривая 5), на дифрактограмме регистрируются только его рефлексы. Рефлексы фазы тантала отсутствуют. На микрофотографии этого образца (рис. 5, фото 3) наблюдаются вторичные агрегированные частицы, с размерами до 20 мкм, состоящие из первичных частиц осколочно-чешуйчатой формы с размерами 100–200 нм (рис. 6, фото 1 и 2).

При увеличении времени МА до 20 и 30 мин на дифрактограммах (рис. 4, кривые 6 и 7) образцов регистрируются четкие уширенные рефлексы карбида тантала. Из сравнения электронно-микроскопических снимков следует, что при времени активации 12 и 20 мин наблюдается укрупнение размеров агрегированных частиц монокарбида тантала до 30 мкм. При увеличении МА до 30 мин происходит измельчение размеров агрегированных частиц TaC до 5 мкм.

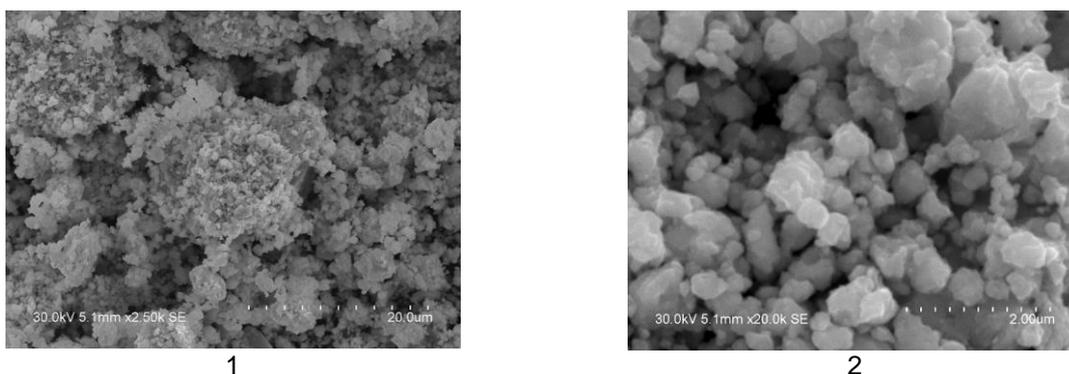


Рисунок 6 – СЭМ изображения частиц продукта МА смеси Ta+C, $t_{\text{МА}} = 8$ мин. Увеличение $\times 10000$ (1) и 100000 (2).

Исследования условий механической активации в системе Ta–C демонстрируют перспективность применения метода прямого механохимического синтеза из стехиометрической смеси порошков тантала и ламповой сажи для формирования монофазного высокодисперсного порошка монокарбида тантала за 8 мин активации. Первичные частицы порошка TaC чешуйчато-осколочной формы с размерами от 100 до 200 нм агрегированы во вторичные частицы, имеющие размеры от 2 до 5 мкм. Выход продукта близок к 100 %.

Система Hf-C

Для исследования условий МА в системе Hf–C методом СЭМ определены размеры и форма исходного порошка гафния (рис. 7, фото 1).

Частицы порошка гафния разнообразных форм и размеров от 10 до 50 мкм, выглядят как оплавленные и одновременно испещренные ямками.

Изучение методом СЭМ продуктов МА смеси порошка гафния и сажи в течение 10 с демонстрирует уменьшение размеров агрегированных частиц гафния до 2–10 мкм, агрегаты состоят из расплюснутых частичек металла (рис. 7, фото 2). На дифрактограмме образца (рис. 8, кривая 2) наблюдается изменение интенсивностей рефлексов гафния.

Только при МА смеси порошка гафния и сажи в течение 3 мин на дифрактограмме образца наблюдается снижение интенсивности и уширение

рефлексов гафния, и одновременно регистрируются уширенные рефлекссы карбида гафния (рис. 8. кривая 4).

С увеличением времени МА до 4 мин на дифрактограмме образца регистрируется рост интенсивности рефлексов карбида гафния и снижение интенсивности рефлексов гафния (рис. 8, кривая 5). СЭМ изображение образца (рис. 7, фото 4) демонстрирует снижение размеров агрегированных частиц различных форм до 3–4 мкм, состоящих из первичных частиц с размерами менее 1 мкм.

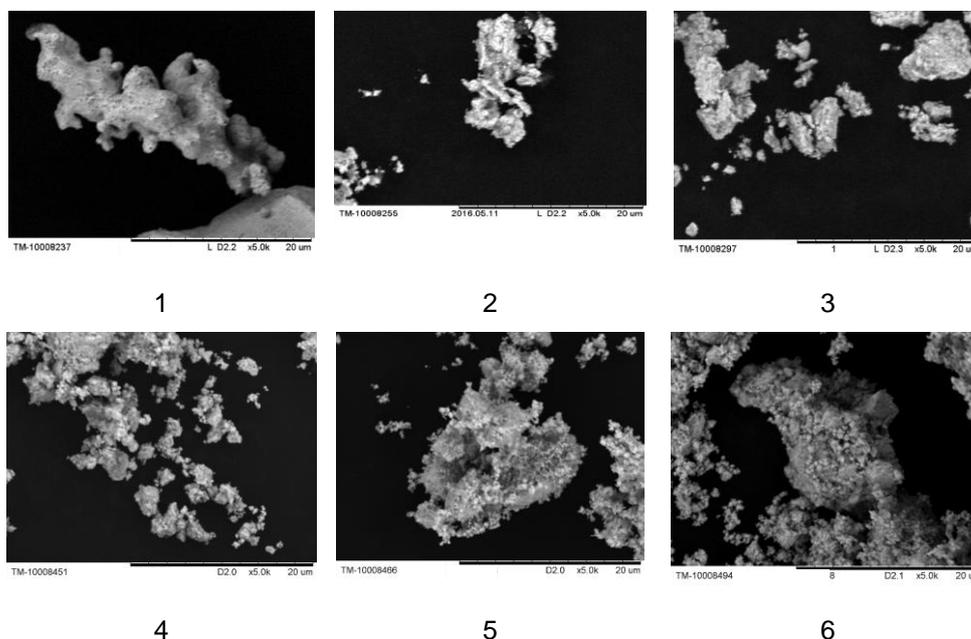


Рисунок 7 –СЭМ изображения частиц $\text{Hf}_{\text{исх}}$. (1) и продуктов МА в смеси $\text{Hf}+\text{C}$, $\tau_{\text{МА}}$, мин: 10 с (2); 2 мин (3); 4 мин (4); 8 мин (5); 20 мин (6). Увеличение $\times 5000$.

При МА смеси в течение 6 мин на дифрактограмме образца регистрируются четкие уширенные рефлекссы фазы HfC средней интенсивности.

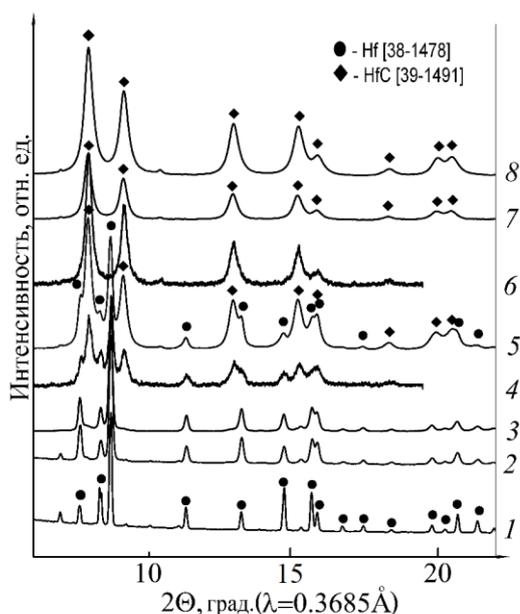


Рисунок 8 – Дифрактограммы $\text{Hf}_{\text{исх}}$. (1) и продуктов МА смеси $\text{Hf}+\text{C}$, $\tau_{\text{МА}}$, мин: 10 с (2); 2 (3); 3 (4); 4 (5); 6 (6); 8 (7); 20 (8).

Увеличение τ_{MA} до 8 мин приводит к уменьшению размеров первичных частиц карбида гафния до 100 нм (сравн. рис. 7, фото 5 и рис. 9, фото 2).

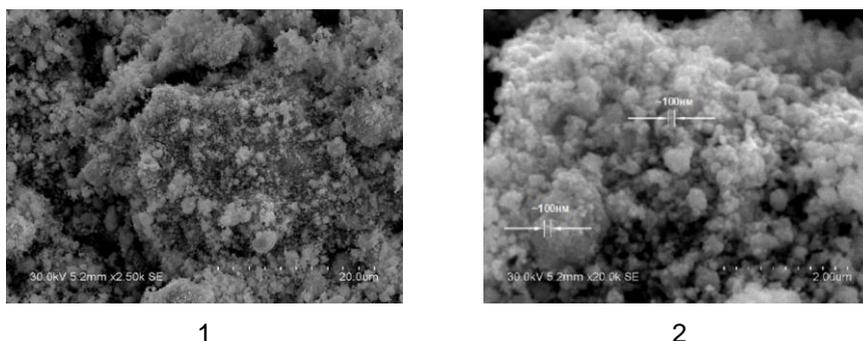


Рисунок 9 – СЭМ изображения частиц продуктов МА смеси Hf+C, $\tau_{MA} = 8$ мин. Увеличение $\times 5000$ (1) и 50000 (2).

Это согласуется с результатами РФА образца. На дифрактограмме регистрируются только рефлексы монокарбида гафния (рис. 8, кривая 7), их интенсивность уменьшается. На микрофотографиях частиц карбида гафния, синтезированного методом механической активации в течение 8 мин смеси порошков гафния и ламповой сажи (рис. 9, фото 1 и 2) наблюдаются частицы преимущественно округлой формы с размерами порядка 100 нм.

С увеличением времени активации до 20 минут на дифрактограмме образца (рис. 8, кривая 8) регистрируется увеличение интенсивности уширенных рефлексов карбида гафния. Из сравнения электронно-микроскопических снимков образцов, сформированных за 8 и 20 мин МА (рис. 7, фото 5 и 6), следует, что при времени активации 20 мин наблюдается увеличение размеров до 2 мкм для отдельных первичных частиц карбида гафния, входящих во вторичные (агрегированные) более плотные частицы, с размерами порядка 20–30 мкм.

Система Ti–C

Для изучения условий формирования карбида титана был проведен РФА исходного порошка Ti (рис. 10, кривая 1) и получена его микрофотография (рис. 11, фото 1). На микрофотографии наблюдаются частицы как ограненного, так и оплавленного вида с относительно гладкой поверхностью и размерами от долей микрона до 20 мкм.

Сравнение данных РФА исходного порошка титана и образца, сформированного при активации в течение 10 с смеси Ti с ламповой сажой (рис. 10, кривые 1 и 2), показывает заметное снижение интенсивности рефлексов титана с одновременным их уширением для активированного образца. Рефлексы карбида титана отсутствуют.

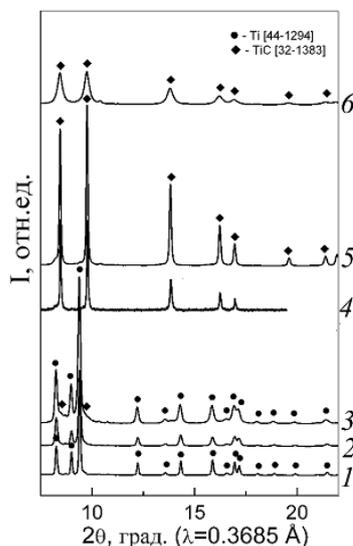


Рисунок 10 – Дифрактограммы $Ti_{исх.}$ (1) и смеси Ti - C после τ_{MA} , мин: 10 с (2); 2 (3); 3 (4); 4 (5); 20 (6).

По данным СЭМ частицы образца, сформированного при $\tau_{MA} = 10$ с (рис. 11, фото 2), приобретают вид расплюснутых до больших размеров, их поверхность становится шероховатой и «изъеденной».

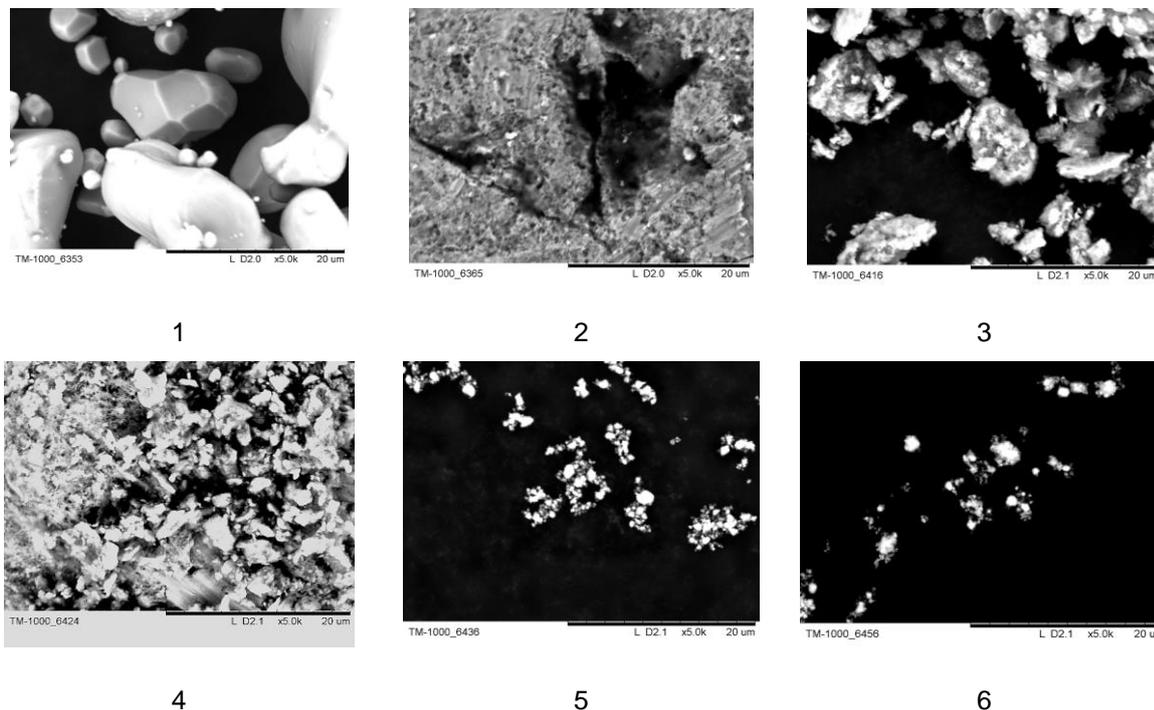


Рисунок 11 – СЭМ изображения частиц $Ti_{исх.}$ (1) и смеси $Ti+C$ после МА: 10 с (2), 2 (3), 3 (4), 4 (5) и 20 мин (6). Увеличение $\times 5000$.

При увеличении времени механической активации до 2 мин на электронной микрофотографии образца наблюдаются частицы с неровными краями, агрегированные в частицы расплюснутого вида с размерами от 1 до 10 мкм (рис. 8, фото 3). На соответствующей дифрактограмме (рис. 10, кривая 3) регистрируются уширенные рефлексы титана, а в области 2θ от 7 до 10° – рефлексы карбида титана очень слабой интенсивности.

Увеличение τ_{MA} до 3 мин приводит к появлению на дифрактограмме образца четких рефлексов фазы карбида титана, рефлексы фазы титана практически не регистрируются (рис. 10, кривая 4). На СЭМ изображении образца наблюдаются частицы осколочной формы с размерами 2–3 мкм, на фоне увеличенной доли частиц карбида титана с размерами ≤ 0.1 мкм (рис. 11, фото 4).

Дальнейшее увеличение времени активации до 4 мин (рис. 10, кривая 5) приводит к резкому росту интенсивности рефлексов фазы карбида титана, рефлексы фазы титана не наблюдаются. Форма частиц карбида титана становится более округлой (рис. 11, фото 5), первичные частицы с размерами от 0.2 до 0.5 мкм агрегированы во вторичные частицы с размерами от 0.2 до 5 мкм.

После механической активации смеси Ti с сажей в течение 20 мин на дифрактограмме образца наблюдается снижение интенсивности рефлексов карбида титана и существенное увеличение их полуширины (рис. 10, кривая 6). Это хорошо согласуется с уменьшением размеров частиц карбида титана до ≤ 0.1 мкм (рис. 11, фото 6), наблюдаемым на микрофотографии образца (рис. 11, фото 6, а также рис. 12, фото 1 и 2).

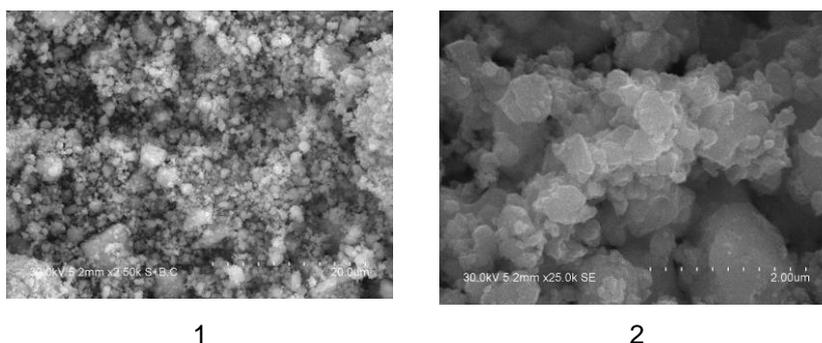


Рисунок 12 – СЭМ изображения МА смеси Ti+C, $\tau_{MA} = 20$ мин.
Увеличение $\times 5000$ (1) и 50000 (2).

Закключение

Проведенные исследования демонстрируют эффективность применения механической активации в синтезе монофазных высокодисперсных тугоплавких монокарбидов ниобия, тантала, гафния и титана. Электронные микрофотографии монокарбидов, синтезированных методом прямой механической активации индивидуальных смесей ламповой сажи с порошками ниобия, тантала, гафния и титана свидетельствуют о том, что первичные частицы порошков карбидов ниобия, тантала, гафния и титана имеют чешуйчато-осколочную форму и размеры от 50 до 200 нм (рис. 13, фото 1, 2, 3, 4). Время механохимического формирования NbC составляет 20 мин, TaC – 8, HfC – 8 и TiC – 20 мин, при скорости вращения барабанов вокруг оси 1000 об/мин. Выход продуктов близок к 100 %.

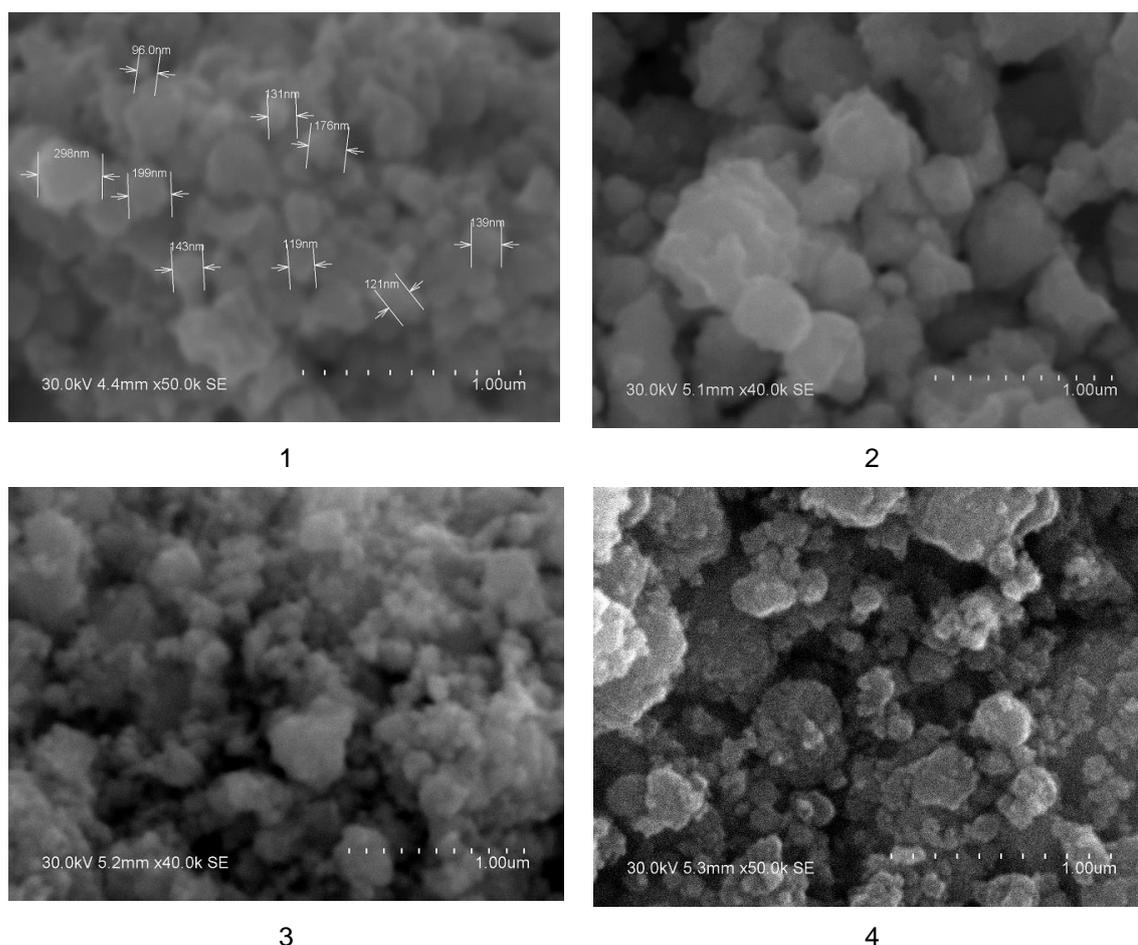


Рисунок 13 – СЭМ изображения частиц монокарбидов NbC (1); TaC (2); HfC (3); TiC (4), сформированных методом механической активации за τ_{MA} , мин: 20 (1); 8 (2); 8 (3); 20 (4).
Увеличение $\square 100000$.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХТТМ СО РАН (Регистр. № 121032500062-4) и БРФФИ (грант № №Т23КИТГ-001).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Холлек, Х. Двойные и тройные карбидные и нитридные системы переходных металлов: Справ. изд. / Пер. с нем. под ред. Левинского Ю. В. / Х. Холлек – М.: Metallurgia, 1988. – 319 с.
2. Huang, W. Thermodynamic Assessment of the Nb–W–C System / W. Huang, M. Selleby // *Z. Metallkunde*. – 1997. – V. 88. – P. 55-62.
3. Smith, J.F. The Niobium-Carbon system / J.F. Smith, O.N. Carlson, R.R. de Avillez // *J. Nuclear Mat.* – 1987. – V. 148. – P. 1–16.
4. Hugosson, H.W. Phase Stability Diagrams of Transition Metal Carbides, a Theoretical Study / H.W. Hugosson, U. Jansson, B. Johansson, O. Eriksson // *Chem. Phys. Let.* – 2001. – V. 333. – P. 444-450.
5. Rudy, E. A Pirani furnace for the precision determination of the melting temperatures of refractory metallic substances / E. Rudy, J. Progulski // *Planseeber. Pulvermet.* – 1967. – Bd. 15. 5. – S. 13-45.
6. Storms, E. Refractory Carbides / E. Storms – New York: Academic Press, 1967. – 285p.
7. Frisk, K. Gibbs energy coupling of the phase diagram and thermochemistry in the tantalum-carbon system / K. Frisk, A. Fernandez Guillermet // *J. Alloy Compd.* – 1996. – V. 238. – Iss. 1–2. – P. 167-179.
8. Bitterman, H. Critical assessment and thermodynamic calculation of the binary system hafnium-carbon (Hf-C) / H. Bitterman, P. Rogl // *J. Phase Equilibria*. – 1997. – V. 18. – P. 344-356.
9. Okamoto, H. Comment on C–Ti (Carbon-Titanium) / H. Okamoto // *J. Phase Equilibria*. – 1995. – V. 16. – P. 532–533.
10. Свойства, получение и применение тугоплавких соединений: Справочник / Под ред. Т. Я. Косолаповой – М.: Metallurgia, 1986. – 928 с.
11. Pierson, H.O. Handbook of refractory carbides and nitrides properties, characteristics. Processing and applications / H.O. Pierson – Noyes publ. Westwood: New Jersey, USA, – 1996. – 339 p.
12. Shabalin, I.L. Ultra-High Temperature Materials II. Refractory Carbides I (Ta, Hf, Nb and Zr Carbides) / I.L. Shabalin – Springer Nature B.V., 2019. – 755 p.
13. Williams, W.S. The thermal conductivity of metallic ceramics / W.S. Williams // *JOM*. – 1998. – V. 50. – P. 62–66.
14. Cuppari, M.G.D.V. Physical Properties of the NbC Carbide / M.G.D.V. Cuppari, S.F. Santos // *Metals*. – 2016. – V. 6. – P. 250.
15. Wuchina, E. UHTCs: Ultra-High Temperature Ceramic Materials for Extreme Environment Applications / E. Wuchina, E. Opila, M. Opeka, W. Fahrenholtz, I. Talmy // *The Electrochemical Society Interface*. – Winter 2007. – P. 30-36.
16. Gusev, A.I. Disorder and order in strongly nonstoichiometric compounds: transition metal carbides, nitrides, and oxides / A.I. Gusev, A.A. Rempel, A.J. Magerl – Springer: Berlin, New York, 2001. – 607 p.
17. Физические величины / под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова – М.: Энергоатомиздат, 1991. – 1232 с
18. Тот, Л. Карбиды и нитриды переходных металлов / Л. Тот – М.: Мир, 1974. – 294 с.
19. Vats, S. Properties, Applications and Synthesis (Microwave Assisted) of Binary Carbides: A Mini-Review / S. Vats, R. Sharma, N. Prasad // *J. Chem. and Pharmaceutical Research*. – 2018. – V.10. – No. 3. – P. 190-198.
20. Ильин, А.П. Синтез карбидов металлов электрическим взрывом проводников / А.П. Ильин, О.Б. Назаренко, Д.В. Тихонов // *Вестник науки Сибири*. – 2012. – № 3 (4). – С. 80-88.
21. Tsuchida, T. MA-SHS of NbC and NbB₂ in air from the Nb/B/C powder mixtures / T. Tsuchida, T. Kakuta // *J. European Ceramic Society*. – 2007. – V. 27. – P. 527–530.

22. Tsuchida, T. Synthesis of niobium carbide and nitride in air from mechanically activated Nb-C powder mixtures / T. Tsuchida, Y. Azuma // *J. Mater. Chemistry*. – 1997. – V. 7. – P. 2265–2268.
23. Tsuchida, T. Synthesis of NbC and NbB₂ by MA-SHS in airprocess / T. Tsuchida, T. Kakuta // *J. Alloy Compd.* – 2005. – V. 398. – P. 67–73.
24. Tsuchida, T. Mechanical activation assisted selfpropagating high-temperature synthesis of ZrC and ZrB₂ in air from Zr/B/C powder mixtures // T. Tsuchida, S. Yamamoto // *J. Eur. Ceram. Soc.* – 2004. – V. 24. – P. 45–51.
25. Адамян, Ц.А. Особенности высокотемпературной карбидизации ниобия в неизотермических условиях / Ц.А. Адамян, А.Г. Киракосян, А.С. Хачаратян, А.А. Чатилиян, С.Л. Харатян // *Химический журнал Армении*. – 2009. – Т. 62. – №1-2. – С. 30-40.
26. Авакумов, Е.Г. Механические методы активации химических процессов. 2-е издание. Отв. ред. А.С. Колосов / Е.Г. Авакумов – Новосибирск: Изд-во «Наука» Сибирское отделение, 1986. – 304 с.
27. Григорьева, Т.Ф. Механохимический синтез в металлических системах / Т.Ф. Григорьева, А.П. Барина, Н.З. Ляхов – Новосибирск: Параллель, 2008. – 310 с.
28. Попович, А.А. Взрывной механохимический синтез тугоплавких соединений / А.А. Попович, В.Н. Рева., В.Н. Василенко // *Физика Горения и взрыва*. – 1989. – № 6. – С. 58-60.
29. Zuhailawati, H. Effects of milling time on hardness and electrical conductivity of in situ Cu–NbC composite produced by mechanical alloying / H. Zuhailawati, Y. Mahani // *J. Alloy Compd.* – 2009. – V. 476. – P. 142–146.
30. Deidda, C. In situ characterisation of mechanically induced self-propagating reactions / C. Deidda, F. Delogu, G. Cocco // *J. Materials Science*. – 2004. – V. 39. – P. 5315-5318.
31. Powder Diffraction File PDF2 ICDD Release 2014.
32. Ancharov, A.I. New station at 4th beamline of the VEPP-3 storage ring / A.I. Ancharov, A.Yu. Manakov, N.A. Mezentsev, M.A. Sheromov, B.P. Tolochko, V.M. Tsukanov // *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.* – 2001. – V. A470. – P. 80–83.
33. Woydt M. Friction and wear of binder-less niobium carbide / M. Woydt, H. Mohrbacher // *Wear*. – 2013. – V. 306. – P. 126–130.

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

Антанович А.А.	282	Малинин В.Г.	3
Аплеснин С.С.	139	Малинин Г.В.	3
Арипова М.Х.	236	Малинина Н.А.	3
Балыбин Д.В.	338	Марукович Е.И.	323
Белоцерковский М.А.	155	Митюк В.И.	45
Блинников А.А.	180	Мозжаров С.Е.	132
Блинова Е.Н.	291	Мудрый А.В.	59
Бувич Т.В.	15	Насиров Т.З.	132
Варюхин В.Н.	199	Нечаев Ю.С.	370
Веремейчик А.И.	217	Овчинников В.И.	206
Вовнова И.Г.	304	Овчинников П.Н.	116
Восмериков С.В.	352, 387	Окулов А.В.	30
Глушаков А.Н.	101	Пайзуллаханов М.С.	236, 266
Григорьева Т.Ф.	352, 378	Панкратов Н.Ю.	45
Девяткина Е.Т.	378, 387	Плужникова Т.Н.	338
Денисов Е.А.	370	Покровский А.И.	101
Дмитриевский А.А.	116	Пушин В.Г.	86
Егоров М.Ю.	180	Ражаматов О.Т.	266
Ефремова Н.Ю.	116	Римский Г.С.	255
Живулько А.М.	139	Романова О.Б.	139
Живулько В.Д.	59	Сакевич В.Н.	15
Кийко В.М.	166	Свирид А.Э.	86
Киселева Т.Ю.	378	Соловьева Ю.В.	304
Ковалев А.И.	361	Сосновский И.А.	155
Ковалева С.А.	378, 387	Старенченко В.А.	304
Коваленко И.И.	180	Стеценко А.В.	323
Константинов В.М.	188	Стеценко В.Ю.	323
Коржов В.П.	166	Талако Т.Л.	352
Корниенков Б.А.	361	Терлецкий С.В.	101
Костюкевич П.А.	75	Толкачева О.А.	101
Кузей А.М.	75	Удалова Т.А.	387
Кузнецова Т.В.	30	Федоров В.А.	338
Куранова Н.Н.	86	Филиппова В.П.	291, 361, 370
Курилёнок А.А.	155	Хвисевич В.М.	217
Лебедев В.Я.	75	Хина Б.Б.	101
Лецко А.И.	352	Холодарь Б.Г.	217
Липатникова Я.Д.	304	Шерматов Ж.З.	236, 266
Ляхов Н.З.	378	Шурыгина Н.А.	291
Макоед И.И.	255	Юсупова О.С.	30
Максимович Е.С.	15	Яблонский Г.П.	59
Малашенко В.В.	199	Янушкевич К.И.	45, 236, 255, 266

СОДЕРЖАНИЕ

Глава 1 СТРУКТУРНО-АНАЛИТИЧЕСКАЯ МЕЗОМЕХАНИКА СРЕД С МАРТЕНСИТНЫМ МЕХАНИЗМОМ МАССОПЕРЕНОСА Малинин В.Г., Малинина Н.А., Малинин Г.В.	3
Глава 2 ЭМУЛЬСИОННЫЕ СМАЗКИ ДЛЯ ФОРМИРОВАНИЯ ТРИБОТЕХНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СИНТЕТИЧЕСКИХ И ПРИРОДНЫХ ВОЛОКОН ПРИ ИХ ТЕКСТИЛЬНОЙ ПЕРЕРАБОТКЕ Буевич Т.В., Максимович Е.С., Сакевич В.Н.	15
Глава 3 ДЕАЛЛОИНГ В ЖИДКОМ МЕТАЛЛЕ КАК ПЕРСПЕКТИВНАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ДЛЯ СИНТЕЗА ПРОЧНЫХ НИЗКОМОДУЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ БИОМЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ Окулов А.В., Юсупова О.С., Кузнецова Т.В.	30
Глава 4 ОСОБЕННОСТИ МАГНИТНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ И МАГНИТОКАЛОРИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ В ТВЁРДЫХ РАСТВОРАХ $Mn_{2-x}Zn_xSb$ ($0.6 \leq x \leq 1.0$) Митюк В.И., Панкратов Н.Ю., Янушкевич К.И.	45
Глава 5 ОПТИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СОЛНЕЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ НА ОСНОВЕ ТОНКИХ ПЛЕНОК СО СТРУКТУРОЙ ХАЛЬКОПИРИТА $Cu(In,Ga)Se_2$ И КЕСТЕРИТА $Cu_2ZnSnSe_4$ Живулько В.Д., Мудрый А.В., Яблонский Г.П.	59
Глава 6 АЛМАЗНО-АБРАЗИВНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ С ГИБРИДНОЙ СТРУКТУРОЙ ДЛЯ ОБРАБОТКИ СВЕРХТВЁРДЫХ МАТЕРИАЛОВ Костюкевич П.А., Кузей А.М., Лебедев В.Я.	75
Глава 7 ИССЛЕДОВАНИЕ РОЛИ ЛЕГИРОВАНИЯ, ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ И МЕГАПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ НА СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕДНЫХ СПЛАВОВ С ЭФФЕКТОМ ПАМЯТИ ФОРМЫ Свирид А.Э., Пушин В.Г., Куранова Н.Н.	86
Глава 8 ГАРМОНИЗАЦИЯ МЕЖДУНАРОДНЫХ СТАНДАРТОВ НА КОНСТРУКЦИОННЫЕ СТАЛИИ СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА КРУГЛОГО ПРОКАТА В ОАО «БМЗ – УПРАВЛЯЮЩАЯ КОМПАНИЯ ХОЛДИНГА «БМК» Покровский А.И., Хина Б.Б., Терлецкий С.В., Толкачева О.А., Глушаков А.Н.	101
Глава 9 ПРОЧНОСТЬ И «ПЛАСТИЧНОСТЬ» КОМПОЗИЦИОННОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ Дмитриевский А.А., Ефремова Н.Ю., Овчинников П.Н.	116
Глава 10 ЕМКОСТНОЙ ДАТЧИК ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ ВЛАЖНОСТИ ЗЕРНА В ПОТОКЕ Мозжаров С.Е., Насиров Т.З.	132
Глава 11 СИНТЕЗ И ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В СЕЛЕНИДЕ МАРГАНЦА ЗАМЕЩЕННОГО 4f-ЭЛЕМЕНТАМИ Романова О.Б., Аплеснин С.С., Живулько А.М.	140
Глава 12 НАПРЯЖЕННОЕ СОСТОЯНИЕ В АЛЮМИНИЕВЫХ ПОКРЫТИЯХ, ПОЛУЧАЕМЫХ МЕТОДОМ ЦЕНТРОБЕЖНОЙ ИНДУКЦИОННОЙ НАПЛАВКИ Белоцерковский М.А., Сосновский И.А., Курилёнок А.А.	156

Глава 13 СЛОИСТЫЕ И СЛОИСТО-ВОЛОКНИСТЫЕ КОМПОЗИТЫ С МАТРИЦЕЙ НА ОСНОВЕ ТИТАНА Кийко В.М., Коржов В.П.	167
Глава 14 ПЕРСПЕКТИВНЫЕ РАЗРАБОТКИ ПО УТИЛИЗАЦИИ ОРУЖЕЙНОГО ПЛУТОНИЯ В СОСТАВЕ МОКС-ТОПЛИВА В ТЕПЛОВЫХ РЕАКТОРАХ ВВЭР-1000 Егоров М.Ю., Блинников А.А., Коваленко И.И.	181
Глава 15 УСКОРЕНИЕ ПРОЦЕССОВ ХИМИКО-ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ ПРИ БОРИРОВАНИИ И ЦИНКОВАНИИ УГЛЕРОДИСТЫХ СТАЛЕЙ Константинов В.М.	189
Глава 16 АНАЛИЗ НЕУПРУГИХ ПРОЦЕССОВ В ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МЕТАЛЛАХ И СПЛАВАХ В УСЛОВИЯХ ВЫСОКОСКОРОСТНОЙ ДЕФОРМАЦИИ Варюхин В.Н., Малашенко В.В.	200
Глава 17 СТРУКТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ И ЭФФЕКТЫ ЛОКАЛЬНОЙ ДЕФОРМАЦИИ В ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛАХ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ВЫСОКОСКОРОСТНОГО ПОТОКА ПОРОШКОВЫХ МИКРОЧАСТИЦ Овчинников В.И.	207
Глава 18 НЕКОТОРЫЕ АСПЕКТЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕМПЕРАТУРНЫХ ПОЛЕЙ при ТЕРМОупрочнении МЕТАЛЛОИЗДЕЛИЙ Веремейчик А.И., Хвисевич В.М., Холодарь Б.Г.	218
Глава 19 ФУНКЦИОНАЛЬНАЯ И ТЕХНИЧЕСКАЯ КЕРАМИКА, СИНТЕЗИРОВАННАЯ ИЗ РАСПЛАВА НА БОЛЬШОЙ СОЛНЕЧНОЙ ПЕЧИ Шерматов Ж.З., Пайзуллаханов М.С., Арипова М.Х., Янушкевич К.И.	237
Глава 20 ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ЭЛЕКТРОННЫХ СОСТОЯНИЙ В КАТИОНЗАМЕЩЕННОМ ФЕРРИТЕ ВИСМУТА Макоед И.И., Римский Г.С., Янушкевич К.И.	256
Глава 21 СИНТЕЗ ИЗНОСОСТОЙКОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ СЫРЬЕВЫХ МАТЕРИАЛОВ РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН Шерматов Ж.З., Пайзуллаханов М.С., Ражаматов О.Т., Янушкевич К.И.	267
Глава 22 ПРОПИТКА ГРАФИТА ЖИДКИМИ МЕТАЛЛАМИ ПОД ВЫСОКИМ ДАВЛЕНИЕМ Антанович А.А.	283
Глава 23 ОСОБЕННОСТИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПАРАМЕТРОВ НАНО-РАЗМЕРНЫХ УГЛЕРОДНЫХ СТРУКТУР ПО ДИФРАКЦИОННЫМ СПЕКТРАМ ПОТЕРЬ ЭНЕРГИИ ОЖЕ-ЭЛЕКТРОНОВ Филиппова В.П., Блинова Е.Н., Шурыгина Н.А.	292
Глава 24 НЕОДНОРОДНОСТИ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ В МОДЕЛИ СИНТЕЗА ДИСЛОКАЦИОННОЙ КИНЕТИКИ И МЕХАНИКИ ДЕФОРМИРУЕМОГО ТВЕРДОГО ТЕЛА Соловьева Ю.В., Липатникова Я.Д., Вовнова И.Г., Старенченко В.А.	305
Глава 25 ВЛИЯНИЕ МОДИФИЦИРОВАНИЯ ЖЕЛЕЗОУГЛЕРОДИСТЫХ СПЛАВОВ И СИЛУМИНОВ НА ОСОБЕННОСТИ ИХ СТРУКТУРЫ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ПРОЧНОСТИ ЗАГОТОВОК Марукович Е.И., Стеценко В.Ю., Стеценко А.В.	324

Глава 26 ОСОБЕННОСТИ КОРРОЗИОННОГО ПОВЕДЕНИЯ АМОΡФНЫХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗА В ЩЕЛОЧНЫХ И КИСЛЫХ РАСТВОРАХ С ДОБАВКАМИ РОДАНИДА КАЛИЯ Федоров В.А., Балыбин Д.В., Плужникова Т.Н.	339
Глава 27 МЕХАНИЧЕСКИ АКТИВИРУЕМЫЙ САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩИЙСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ КОМПОЗИЦИОННЫХ СТРУКТУР Cu/ZrO ₂ И Cu/TiO ₂ Григорьева Т.Ф., Лецко А.И., Талако Т.Л., Восмериков С.В.	353
Глава 28 КЛАСТЕРНАЯ СТРУКТУРА АМОΡФНОГО СПЛАВА ТИПА 2HCP В ПРЕДКРИСТАЛЛИЗАЦИОННОМ СОСТОЯНИИ Корниенков Б.А., Ковалев А.И., Филиппова В.П.	362
Глава 29 ТЕПЛОВЫЕ ЭФФЕКТЫ ПРИ МАРТЕНСИТНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЯХ В СПЛАВЕ TiNi С ПАМЯТЬЮ ФОРМЫ Нечаев Ю.С., Денисов Е.А., Филиппова В.П.	371
Глава 30 МЕХАНИЧЕСКОЕ СПЛАВЛЕНИЕ ЖЕЛЕЗА С ТУГОПЛАВКИМИ МЕТАЛЛАМИ ТИТАНОМ И ЦИРКОНИЕМ Григорьева Т.Ф., Ковалева С.А., Киселева Т.Ю., Девяткина Е.Т., Ляхов Н.З.	379
Глава 31 МЕХАНОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ МОНОКАРБИДОВ НИОБИЯ, ТАНТАЛА, ГАФНИЯ И ТИТАНА Удалова Т.А., Ковалева С.А., Восмериков С.В., Девяткина Е.Т.	388
АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ	400

Научное издание

**Антанович Александр Александрович,
Аплеснин Сергей Степанович,
Арипова Мастура Хикматовна и др.**

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ТЕХНОЛОГИИ

Все работы публикуются в авторской редакции

Компьютерная верстка *А. Н. Ужекиной*

Подписано в печать 04.08.2023. Формат 60*84/8.
Бумага офсетная. Печать цифровая. Усл. печ.л. 46,97.
Науч.изд. л. 44,18. Тираж 30 экз. Заказ № 281.

Республиканское унитарное предприятие
«Информационно-вычислительный центр
Министерства финансов Республики Беларусь».
Свидетельства о государственной регистрации издателя,
изготовителя, распространителя печатных изданий
№1/161 от 27.01.2014, №2/41 от 29.01.2014.
Ул. Кальварийская,17,220004, г.Минск