НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК БЕЛАРУСИ

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ КООРДИНАЦИОННЫЙ СОВЕТ ПО ФИЗИКЕ ПРОЧНОСТИ И ПЛАСТИЧНОСТИ МАТЕРИАЛОВ

ИНСТИТУТ ТЕХНИЧЕСКОЙ АКУСТИКИ НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК БЕЛАРУСИ

# АКТУАЛЬНЫЕ ПРОБЛЕМЫ ПРОЧНОСТИ

Посвящается 75-летию со дня рождения члена-корреспондента НАН Беларуси, доктора технических наук, профессора Рубаника В.В.

> Минск «ИВЦ Минфина» 2024

Авторский коллектив:

Андреев В.А., Асташинский В.М., Бабич В.Е., Багрец Д.А., Баранникова С.А., Барахтин Б.К., Бражкин В.В., Варюхин В.Н., Веремейчик А.И., Говор Г.А., Григорьева Т.Ф., Гусакова О.В., Давыдов Д.И., Демиденко О.Ф., Дородейко В.Г., Ежов И.В., Желудкевич А.Л., Звягина Е.Ю., Иванов А.А., Иванов А.М., Казанцева Н.В., Карелин Р.Д., Кащенко М.П., Кащенко Н.М., Клопотов А.А., Кожевникова Г.В., Комаров В.С., Королёв А.Ю.,Короткевич С.В., Кулак М.М., Лебедева Н.В., Лукьянова Е.А., Малашенко В.В., Малинин В. Г., Малинин В.В., Малинин Г.В., Малинина Н.А., Маркова Ю.М., Мартыненко Н.С., Марукович Е.И., Махмудов Х.Ф., Меньшикова С.Г., Михалев А.В., Нерода М.В., Николайчик Ю.А., Овчинников В.И., Овчинников Е.В., Оковитый В.А., Пантелеенко Ф.И., Пермякова И.Е., Петров П.П., Платов С.И., Платонов А.А., Покровский А.И., Попок Н.Н., Портянко С.А., Рубаник В.В., Рубаник В.В. мл., Рудницкий К.Ф., Рудович А.О., Рыбальченко О.В., Савицкий В.О., Саркисян А.А., Саркисян С.О.,
Симова С.Н., Соловьева Ю.В., Старенченко В.А., Хина Б.Б., Холодарь Б.Г., Хоу Ябо, Чащина В.Г., Ужекина А.Н., Урбан В.И., Хвисевич В.М., Хина Б.Б., Эйсымонт Е.И., Xu Young, Zhang Shi-Hong

Под редакцией члена-корреспондента Национальной академии наук Беларуси В.В.Рубаника

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* 

А43 **Актуальные проблемы прочности** / Андреев В.А. [и др.] ; под ред. В. В. Рубаника. – Минск: ИВЦ Минфина, 2024. – 470 с. : ил.

ISBN 978-985-880-473-2.

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

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

УДК 539.4+620.22 ББК 30.3

#### РУБАНИК ВАСИЛИЙ ВАСИЛЬЕВИЧ (к 75-летию со дня рождения)

9 мая 2024 года исполнилось 75 лет известному ученому в области ультразвуковой обработки материалов, члену-корреспонденту НАН Беларуси, доктору технических наук, профессору Василию Васильевичу Рубанику.



Василий Васильевич родился в 1949 г. в д. Бутово, Витебской области. В 1971 году окончил Минский радиотехнический институт (в настоящее время Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники). После окончания служил на Краснознаменном Тихоокеанском флоте в центре спутниковой связи. Уже в эти годы проявилось его стремление к исследовательской работе. И вот уже более 40 лет он работает в НАН Беларуси, где прошел путь от старшего инженера до директора института. В 1978 году был приглашен на работу в филиал Института физики твердого тела и полупроводников, созданный в конце 1975 г. (с 1994 г. Институт технической акустики НАН Беларуси), в котором работал в качестве руководителя группы, младшего научного сотрудника, старшего научного сотрудника, ведущего научного сотрудника, заведующего лабораторией, заместителя директора по научной работе, директора института.

В 1984 году успешно защитил кандидатскую, в 2005 году – диссертацию на соискание ученой степени доктора технических наук. В 2014 году был избран членом-корреспондентом НАН Беларуси.

ученым в области Рубаник В.В. является известным физического материаловедения, ультразвуковой обработки материалов. Им создана научная школа по термоупругим фазовым превращениям при внешних высокоэнергетических воздействиях. Исследования термомеханического поведения сплавов с эффектом памяти формы при ультразвуковом воздействии позволили обнаружить «аномальный» эффект Блага-Лангенекера и впервые осуществить инициирование эффектов памяти формы с помощью ультразвуковых колебаний. Под его руководством исследованы и разработаны новые способы генерации реактивных механических напряжений и задания памяти формы с помощью ультразвуковых колебаний. Фундаментальные исследования легли в основу для разработки передовых технологий обработки сплавов никелида титана, позволяющих получать полуфабрикаты для изготовления изделий технического и медицинского назначения. Созданы научные основы и методы использования мощного ультразвука в различных технологических процессах: пластического деформирования, термической обработки, прессования порошковых материалов, сварки различных материалов и др.

За время научной деятельности Рубаником В.В. опубликовано более 800 научных работ, в том числе 20 монографий, 9 учебных пособий, 80 авторских свидетельств и патентов. Под его научным руководством защищены 1 докторская, 5 кандидатских и 15 магистерских диссертаций. Является членом Общего собрания НАН Беларуси, членом научного совета БРФФИ, членом экспертного совета ВАК, членом редакционной коллегии ряда материаловедческих журналов Беларуси и России.

Рубаник В.В. является заместителем председателя и руководителем по Беларуси Межгосударственного координационного Совета (МКС) по физике прочности и пластичности материалов, под эгидой которого ежегодно выступает председателем организационного комитета проводимых на базе ИТА НАН Беларуси научнотехнических мероприятий: Международной конференции «Актуальные проблемы прочности»; Международного симпозиума «Перспективные материалы и технологии»; Международной конференции «Сплавы с эффектом памяти формы»; Международной конференции «Техническая акустика: разработки, проблемы, перспективы».

Рубаник В.В. является руководителем ряда научных тем, выполняемых в рамках государственных программ научных исследований, БРФФИ и хозяйственных договоров. Их выполнение обеспечивает создание новых производств на действующих предприятиях, способствует технологическому обновлению предприятий, активизации их инновационной деятельности, а также расширению участия академической, вузовской и отраслевой науки.

В 2014 году за многолетний плодотворный труд, достижение высоких творческих показателей, значительный личный вклад в развитие научной деятельности В.В. Рубаник был награжден медалью Франциска Скорины. В 2019 году награжден Нагрудным знаком отличия имени В.М. Игнатовского Национальной академии наук Беларуси. Является лауреатом премии НАН Беларуси (2008 и 2017 годы), международной премии РАН и НАН Беларуси (2021 год), награждался Почетной грамотой Совета Министров Республики Беларусь, памятным знаком «В честь основания Национальной академии наук Беларуси, Почетными грамотами различных министерств и ведомств, Дипломом Международного Алфёровского фонда поддержки образования и науки. В 2018 году стал первым белорусом, награжденным Почетной медалью им. академика Г.В. Курдюмова.

Рубаника В.В. отличают высокий профессионализм, эрудиция, трудолюбие, энергичность, целеустремленность, отзывчивость и доброжелательное отношение к людям!

### Глава 1. АНАЛИЗ ОСОБЕННОСТЕЙ ЧУГУНОЛИТЕЙНОГО ПРОИЗВОДСТВА БЕЛАРУСИИ С ЦЕЛЬЮ ПЕРЕХОДА НА ВЫСОКОПРОЧНЫЕ МАРКИ ЧУГУНОВ

### Покровский А.И.

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

**Введение.** Чугуны (высокоуглеродистые сплавы железа) известны и широко распространены еще с первого тысячелетия до нашей эры.

Происхождение термина «чугун» большинство исследователей связывает с двумя китайскими терминами: «чжу» (буквально: «лить; отливать (металл)») и «гун» (буквально: «дело», «производство»). Считается, что впервые технология выплавки чугуна была освоена в Китае в V-III веках до н. э. Металлургическая шихта состояла из кричного железа и древесного угля, плавка производилась в течение нескольких суток при температуре выше 1200 °С. Позднее китайскими металлургами была изобретена специальная печь для выплавки чугуна из высокофосфористой железной руды или кричного железа, так называемая «китайская вагранка». Печь представляла собой горн высотой около 1 м, оборудованный дутьевым ящиком, обеспечивавшим приток воздуха.

В Китае было освоено производство достаточно сложных отливок из чугуна. Показательным примером такого сложного литья служит фигура льва (рис. 1), предположительно отлитая в 954 году, установленная в районе Цзянчжо́у городского округа Чунцзо Гуанси-Чжуанского автономного района. Параметры отливки, изготовленной более тысячи лет назад и сегодня впечатляют металлургов; не всякий современный завод возьмется ее повторить (вес 44 т, длина 5,4 м, ширина 3 м, высота 5,4 м, толщина стенок от 4 до 20 сантиметров. Скульптура была отлита по глиняной модели, выполненной в натуральную величину. Специалисты утверждают, что это цельнолитая отливка: по-видимому, металл одновременно плавился в нескольких вагранках и стекал по жерлам в единую форму.



Рисунок 1 – Цельнолитая чугунная отливка льва весом 44 т, изготовленная в 954 году в Китае

В Европе чугуном занялись гораздо позже, его появление относят к XIV веку. Наиболее активно первые домницы строили во 2-й половине XV века в Италии, Нидерландах и Бельгии. На рис. 2 показан первый чугунный мост, построенный 1779 году в Англии через реку <u>Северн</u>.



Рисунок 2 – Первый чугунный мост, построенный 1779 году в Англии через реку Северн

В России первый чугун был выплавлен лишь в XVI веке, но технологии быстро развивались и сейчас широко известно российское художественное чугунное литье (рис. 3).



Рисунок 3 – Примеры художественного литья

В 21-ом веке чугуны остаются основными и самыми востребованными конструкционными материалами в технике [1]. На рисунке 4 приведены лишь несколько примеров типовых машиностроительных деталей из чугуна: от малоразмерных поршневых колец (рис 4, а) до огромного корпуса современной ветряной электростанции (рис 4, е).



а) поршневые кольца, б) распределительные валы, в) коленчатый вал,
 г) тормозные диски, д) корпус блока цилиндров, е) корпуса современной ветряной электростанции

Рисунок 4 – Примеры типовых машиностроительных деталей из чугуна

#### Краткий обзор текущего состояния по литью в мире

Наиболее качественный мониторинг литья в мире ведет World Foundry Organization – WFO (Всемирная литейная организация - ВЛО) [2], а итоговые обзорные статьи публикует журнал: «Modern Casting» («Современное литье»). Однако здесь следует учитывать, что статистические отчеты формируются с определенным запаздыванием и самые последние опубликованные данные могут отставать от текущей даты на один, а иногда на два – три года.

Максимум выпуска всего литья в мире пришелся на доковидный 2018 год, когда общий объем производства превысил гигантскую величину 112,7 миллионов тонн [3]. В настоящее время по сравнению с прошлыми годами отмечается некоторое падение производства на 4-6 % (в 2019 году выпущено – 109,1 млн. т; в 2020г. – 105,5 млн. т. Последние данные об общемировом выпуске литья всех марок металлических материалов показывают, что он держится на уровне, превышающем 100 млн. тонн [4].

На рисунке 5 приведена диаграмма распределения выпуска литья всех видов материалов по десяти наиболее передовым странам мира за 2020 год [3]. Заметно, что бесспорным лидером, обеспечивающим большую половину тоннажа отливок в мире, является Китай, за ним в тройку лидеров входят Индия и США, далее располагаются Россия, Германия, Япония, Мексика, Бразилия, Италия.

Однако территориальное распределение литья, как отражение экономической мощи стран, обманчиво. Нужно отметить устойчивую современную тенденцию переноса литейного производства (как экологически неблагоприятного) из наиболее передовых и богатых стран в менее развитые. В этом смысле показателен пример Японии, которая в 70-е годы прошлого века занимала третье место по производству литья, но в последние годы массово переносит производство в Индию, Китай и Тайвань.



Рисунок 5 – Распределение выпуска литья всех материалов по десяти наиболее передовым странам мира (данные за 2020 год) [3]

#### Обзор текущего состояния по чугунному литью в мире

В первую очередь важно отметить, что в материальной структуре всего литья, чугунное с большим отрывом (70%) опережает все остальные литейные материалы, в частности, отливки из алюминия, занимающие по объему выпуска второе место и стальные отливки (третье место) (рисунок 6).



Рисунок 6 – Структура мирового производства отливок по видам материалов за 2020 год (по данным журнала «Modern Casting» [5])

Рост доли высококачественных и высокопрочных марок чугунов по сравнению с серыми

Переориентация выпуска с серого чугуна (СЧ) на высокопрочный чугун (ВЧ) произошла на рубеже 70-х и 80-х годов 20-го века. Катализатором этому процессу послужило открытие Keith Dwight Millis, которое 7 мая 1948г. было представлено мировому сообществу на съезде литейщиков США. К. Millis установил, что при введении небольших добавок магния в ковш на стадии разливки чугуна в структуре формируются включения графита шаровидной формы, что обеспечивает существенный (до 2 раз) рост прочностных показателей. Патент К. Millis [6] положил начало эры высокопрочных чугунов.

На рис. 7 представлены диаграммы, иллюстрирующие насколько кардинально изменилась разница в материальной структуре мирового производства отливок за 50 лет с 1996г. до 2016г. Из сравнения диаграмм на рисунке 7 наглядно видно, что объемы производства стальных отливок несколько уменьшились, зато выросло (причем в несколько раз) производство отливок из ВЧ. В настоящее время более четверти всех отливок в мире составляют отливки из высокопрочного чугуна (рис. 7, б). При этом рост производства высокопрочного чугуна произошел именно за счет наиболее высоких его марок.



Рисунок 7 – Сравнение материальной структуры мирового производства отливок с интервалом в 50 лет [7]: в 1996г. (а) и в 2016г. (б)

График, представленный на рисунке 8, доказывает, что, несмотря на кризисные явления в мире, рост производства ВЧ в последние десятилетия имеет достаточно устойчивую динамику [7]. Этот график чрезвычайно показателен для металлурговпрактиков, так как позволяет прогнозировать рост спроса на ВЧ в ближайшие годы; не менее важен он и для ученых – специалистов по чугуну, так как обосновывает актуальность углубленных исследований по тематике ВЧ.



Рисунок 8 – Динамика мирового производства высокопрочного чугуна в натуральном (миллионы тонн) и процентном выражении (доля от всех других литых материалов) за последние годы [5]

На рисунке 9 показано соотношение производства СЧ и ВЧ по десяти наиболее передовым странам мира. Заметно, что во многих странах выпуск ВЧ составляет половину и более от выпуска СЧ. Интересно, что в некоторых развитых странах производство ВЧ существенно превышает СЧ. Например, в 2019 году в Австрии производилось 104700 тонн ВЧ и всего 42300 тонн СЧ, в Испании – 663000 тонн ВЧ и 362600 тонн СЧ.



Рисунок 9 – Соотношение производства серого чугуна (левый столбец) и высокопрочного чугунов (правый столбец) по десяти наиболее передовым странам мира. Данные Modern Casting за 2019 год [5]. Примечание: Россия предоставила лишь суммарные данные, не разделяя СЧ и ВЧ

Таким образом, сейчас происходит своего рода «второе рождение» чугунов в смысле переориентации областей их применения на весьма нагруженные детали машин в самых ответственных областях техники: автомобилестроении, железнодорожном, трубопроводном транспорте, станкостроении, судостроении.

Помимо уже давно и хорошо известных изделий типа блоков цилиндров, поршневых колец, коленчатых и распределительных валов, можно привести новые примеры деталей, для которых инженеры еще недавно даже и не могли предположить использование высокопрочного чугуна. За рубежом ВЧ массово применяется для изготовления шестерен главной передачи трансмиссии тяжелых грузовиков фирм «Форд» и «Крайслер», деталей подвески железнодорожных вагонов (фирма «Zanardi»), почвообрабатывающего инструмента и др. Складывается интересная ситуация – литой материал за счет своей лучшей технологичности и высоких прочностных характеристик в некоторых случаях вытесняет легированный стальной прокат, прошедший несколько металлургических переделов, причем это происходит в самых передовых областях машиностроения.

#### Ситуация с чугунным литьем в Беларуси

В период Советского Союза Беларусь выполняла роль своего рода «сборочного цеха» промышленности страны с высокоразвитым заготовительным, в том числе и литейным производством. В 80-е годы прошлого века в Беларуси производилось более 1 миллиона тонн разнообразного литья в год (из них около 700 тысяч тонн чугунного литья. Показатель количества производства отливок на душу населения в 1985 году составлял 100 кг, что соответствовало третьему месту в мировом рейтинге того времени.

В настоящее время производство литья в Беларуси снизилось в 4 раза, весь объем выпуска отливок в 2018 году находился на уровне 250 тыс. тонн.

Характерными особенностями современного литейного производства чугуна в Беларуси являются следующие:

- технологии и оборудование, применяемые в литейных цехах Беларуси, значительно уступают зарубежным по производительности и удельным затратам ресурсов на единицу изделия;

- более половины чугунных отливок производится на механизированных литейных конвейерах, оснащенных устаревшими формовочными машинами;

- высокий физический и моральный износ основных фондов; показатели обновления основных фондов невелики (2-3 %); парк плавильных печей устаревший;

- высокая энергоемкость литейного производства;

- приток прямых инвестиций и технологий находится на низком уровне;

- недозагрузка цехов; суммарные мощности всех литейных производств составляют 557,5 тыс. тонн литья, а фактический выпуск всего литья составляет 250 тыс. тонн.

- мощности литейных производств Беларуси по серому чугуну составляют 345,7 тыс. тонн литья в год, по высокопрочному чугуну – 73,1 тыс. тонн.

- Основной выпуск литья СЧ и ВЧ в Беларуси сосредоточен на следующих заводах:

- ОАО «Минский тракторный завод»,

- ОАО «Минский автомобильный завод – управляющая компания холдинга «БЕЛАВТОМАЗ»,

- ОАО «Гомельский литейный завод «Центролит»,

- ОАО «Гомельский завод литья и нормалей»,

- ОАО «Могилевлифтмаш» - управляющая компания холдинга»,

- ОАО «Управляющая компания холдинга «Минский моторный завод», г. Столбцы.

На всех остальных предприятиях сосредоточено не более 25% общего объема литья чугуна.

На диаграмме распределения литья по методу плавки (рис. 10) можно видеть, что половина парка литейных печей Беларуси представлена вагранками, на которых в принципе невозможно получать чугуны высоких марок, и которые характеризуются существенными выбросами в атмосферу пыли и газов. Остальная половина печей – индукционные, приблизительно поровну делящиеся на три подгруппы (промышленной частоты, средней частоты и канальные печи).



Рисунок 10 – Распределение литья в Беларуси по методу плавки

Вместе с тем на отдельных предприятиях Беларуси уже применяются современные плавильные агрегаты (индукционные печи средней частоты): филиал ЗАО «Атлант» – Барановичский станкостроительный завод, ОАО «Минский тракторный

завод», ОАО «Минский автомобильный завод» – управляющая компания холдинга «БЕЛАВТОМАЗ», ОАО «Гомельский завод литья и нормалей», ОАО «ГЛЗ «ЦЕНТРОЛИТ», ОАО «БЕЛАЗ» – управляющая компания «БЕЛАЗ-ХОЛДИНГ», ОАО «Лидский литейно-механический завод» и ОАО «Управляющая компания холдинга «МИНСКИЙ МОТОРНЫЙ ЗАВОД».

Анализируя распределение литья по методам формообразования (рис. 11) можно отметить, что подавляющее большинство форм изготавливается из песчаноглинистых смесей (78%), что является наиболее широко распространенным и общедоступным методом за счет дешевизны исходных материалов. Однако их известными недостатками являются высокие энергозатратность и себестоимость 1 тонны литых заготовок, недостаточная точность поверхности отливок. Около 12% занимает литье в формы из холодно-твердеющих смесей (ХТС). Метод обеспечивает гораздо большую чистоту поверхности и точность геометрических размеров отливки. Таким образом, в смесеприготовлении преимущественно применяются технологии и оборудование, не отвечающие современным требованиям получения формовочных и стержневых смесей.



Рисунок 11 – Распределение литья в Беларуси по методам формообразования

При этом в настоящее время эксплуатируется уже около 10 смесителей вихревого типа (ОАО «Минский автомобильный завод» – управляющая компания холдинга «БЕЛАВТОМАЗ», ОАО «Гомельский литейный завод «ЦЕНТРОЛИТ» и другие), позволяющих снизить потребление электроэнергии в 1,5 раза на 1 тонну смеси с сокращением расхода связующих компонентов на 15–20%.

В литейном деле Беларуси применяются также другие новинки:

- автоматические формовочные линии: ОАО «Минский тракторный завод», ОАО «Гомельский завод литья и нормалей», филиал ЗАО «Атлант» – Барановичский станкостроительный завод, ОАО «Гомельский литейный завод «ЦЕНТРОЛИТ» и другие;

- стержневые машины («Колд-бокс-амин-процесс»): ОАО «Минский тракторный завод» – более 30 стержневых автоматов, ОАО «Минский автомобильный завод» – управляющая компания холдинга «БЕЛАВТОМАЗ» – 4 стержневые автомата (разработка ОАО «БЕЛНИИЛИТ»).

В материальной структуре литья в настоящее время в Беларуси пока доминирует серый чугун (рис. 12).

Для совершенствования литейного производства и решения указанных выше проблем в 2017 году была разработана Программа развития литейных производств Республики Беларусь на 2017–2030 годы. Основными задачами программы являются:

- оптимизация действующих литейных производств, повышение качества выпускаемой продукции, снижение производственных затрат, обеспечение максимальной загрузки литейных мощностей;

- обеспечение роста финансово-экономических показателей организаций;

- производство конкурентоспособной продукции, удовлетворяющей требованиям потребителей;

- улучшение условий труда, предотвращение загрязнения окружающей среды в процессе производственной деятельности, планомерное улучшение экологических показателей и рациональное использование ресурсов.



Бронза Латунь



Одним из первых мероприятий программы была ревизия действующих производств по техническому уровню. Литейные производства, соответствующие либо близкие по технологическому уровню конкурентоспособного литья, дальнейшее техническое переоснащение которых потребует наименьших затрат, в соответствии с приказом Министерства промышленности от 9 декабря 2016 г. № 449 «Об оптимизации литейных производств» отнесены к базовым литейным производствам. Развитие базовых литейных производств обеспечит эффективную деятельность литейной отрасли республики, выполнение международных заказов, получение валютной выручки и формирование устойчивого имиджа производителей продукции стабильного качества и приемлемой цены.

# Создание новых, реконструкция и модернизация базовых литейных производств в Беларуси

В соответствии с приказом Министерства промышленности от 9 декабря 2016 г. № 449 проведена актуализация планов модернизации литейных производств до 2030 года, а также составлен перечень литейных производств, которые необходимо сохранить либо переместить в базовые организации путем передачи производимой номенклатуры отливок, а также плавильного, формовочного, смесеприготовительного и другого оборудования литейных цехов.

В таблице 1 представлена характеристика и загрузка литейного производства базовых предприятий по СЧ и ВЧ состоянию на 1 октября 2022 г.

Марка сплава	Наименование предприятия	Установлен- ная мощность т/год	Фактическ ий объем производст ва, т за три кварт. 2022 г.	Загрузка произв. мощностей, % с начала года
1	2	3	4	5
Литье из серого чугуна (СЧ 10-30)	ОАО «Минский тракторный завод»	110 000,00	44 812,72	54,32%
	ОАО «Минский автомобильный завод» - управляющая компания холдинга «БЕЛАВТОМАЗ»	12 336,41	5 059,40	54,68%
	ОАО «Гомельский литейный завод «ЦЕНТРОЛИТ»	21 200,00	7 833,85	49,27%
	ОАО «Могилевлифтмаш» - управляющая компания холдинга»	10 600,00	6465,55	81,33%
	ОАО «Гомельский завод литья и нормалей»	8 716,50	5 065,05	77,48%
	ОАО «Лидский литейно- механический завод»	8 620,00	6 315,03	97,68%
	ОАО «Могилевский металлургический завод»	17 679,00	6 138,00	46,29%
	ОАО «Завод «Легмаш»	400,00	94,82	31,61%
	ОАО «Могилевский завод «Строммашина»	0,00	0,00	0,00
	ОАО «Управляющая компания холдинга «Минский моторный завод», г. Столбцы	10 000,00	466,41	6,22%
	ИТОГО:	199 551,91	82 25033	54,96%
Литье из	ОАО «Минский тракторный завод»	10 000,00	6 24038	83,20%
высокопро чного чугуна (ВЧ	ОАО «Минский автомобильный завод» - управляющая компания холдинга «БЕЛАВТОМАЗ»	11 920,00	3 852,50	43,09%
50)	ОАО «Гомельский завод литья и нормалей»	8 716,50	4 930,05	75,41%
	ОАО «Управляющая компания холдинга «Минский моторный завод», г. Столбцы	8 000,00	1 568,04	26,13%
	ИТОГО:	38 636,50	16 590,37	57,25%

Таблица 1 – Характеристика и загрузка литейного производства базовых предприятий по СЧ и ВЧ состоянию на 1 октября 2022 г.

Динамика фактической и планируемой загрузки производственных мощностей базовых литейных организаций Беларуси по всем типам отливок представлена на рисунке 13.

Глава 1



Рисунок 13 – Динамика (факт и прогноз на 2023-2030гг.) изменения загрузки литейных мощностей базовых литейных предприятиях Беларуси

В Программу развития литейных производств Республики Беларусь на 2017-2030 годы включены инвестиционные проекты и мероприятия по новому строительству и модернизации литейных производств базовых организаций.

Планируется поэтапная передача номенклатуры производимой ранее продукции на базовые организации с закрытием литейных производств в ОАО «Минский завод автоматических линий имени П.М. Машерова», ОАО «Гомельский радиозавод»; ОАО «МПОВТ» и других. В ОАО «Бобруйский машиностроительный завод» и ОАО «Управляющая компания холдинга «Лидсельмаш», ввиду экономической нецелесообразности, осуществляется закрытие литейного производства отливок из серого чугуна.

#### Кадровая политика в области литейного производства Беларуси

Подготовку кадров с высшим образованием в области литейного производства в Республике Беларусь осуществляют:

1) Механико-технологический факультет Белорусского национального технического университета по специальностям: 1-36 02 01 «Машины и технология литейного производства», 1-42 01 01 «Металлургическое производство и материалообработка», специализации: 1-42 01 01-01 01 «Литейное производство черных и цветных металлов»;

2) Механико-технологический факультет Гомельского государственного технического университета им. П.О. Сухого по специальностям: 1-36 02 01 «<u>Машины и</u> <u>технология литейного производства</u>», специализации: 1-36 02 01 01 «Техническая эксплуатация литейного оборудования» и 1-36 02 01 04 «Организация и управление литейным производством», 1-42 01 01 «<u>Металлургическое производство и</u> <u>материалообработка</u>», специализации: 1-42 01 01-01 02 «Электрометаллургия черных и цветных металлов».

3) Гомельский государственный машиностроительный колледж осуществляет подготовку кадров со средним специальным образованием по специальности 1-42 01 01 «Металлургическое производство и материалообработка», специализации: 1-42 01 01-01 01 «Литейное производство черных и цветных металлов».

Повышение квалификации и переподготовку руководителей и специалистов инженерных и технических служб осуществляет государственное учреждение образования «Институт повышения квалификации и переподготовки руководителей и специалистов промышленности «Кадры индустрии», который является отраслевым учреждением образования Министерства промышленности Республики Беларусь.

### Примеры модернизации литейных производств в Беларуси

В качестве примеров модернизации базовых литейных производств приведем следующие (по состоянию на 01.01.2023г):

<u>По ОАО «Минский тракторный завод»</u>. В рамках модернизации формовочного и плавильного отделений литейного цеха № 1 и плавильного отделения цеха № 2 заключен контракт и поставлены две индукционные печи с оборудованием для подготовки шихты. Завершаются строительно-монтажные и пуско-наладочные работы.

<u>По ОАО «Минский автомобильный завод</u>». В 2021 г. начата реконструкция блока чугунолитейных цехов (участок серого чугуна), окончание работ 2026 год. В 2023 году начата реконструкция блока чугунолитейных цехов (участок ковкого чугуна), окончание работ 2026 год.

<u>ОАО «Гомельский литейный завод «ЦЕНТРОЛИТ»</u>. Модернизация участка крупного литья посредством установки смесителя непрерывного действия производительностью 30 т/ч. (сроки выполнения 2018-2023 годы). Модернизация цеха мелкого литья для изготовления конкурентно способного габаритного литья путем приобретения формовочной линии (сроки выполнения 2025-2030 годы). Модернизация цеха плавки путем замены плавильных печей ИЧТ-10 (3 шт.) на комплекс индукционных среднечастотных печей производительностью 8 т/ч (2 шт.)

ОАО «Могилевский завод лифтового машиностроения». Замена плавильной печи промышленной частоты (ИЧТ-10) на среднечастотную. (сроки выполнения 4 кв. 2022 г. - 4 кв. 2023 г.). Модернизация стержневого участка. (сроки выполнения 1 кв. 2024 г. - 1 кв. 2025 г.).

ОАО «Могилевский металлургический завод». Реконструкция литейного цеха с организацией производства отливок из серого и высокопрочного чугуна. (сроки выполнения 1 кв. 2026 г. – 4 кв. 2030 г.).

ОАО «Гомельский завод литья и нормалей». Модернизация плавильного отделения цеха высокопрочного чугуна за счет закупки и внедрения среднечастотной плавильной электропечи емкостью 20 - 25 тонн (взамен устаревшей индукционной печи промышленной частоты мод. ИЧТ-31/7,1-И1) (сроки выполнения 2024 – 2027 гг.).

<u>ОАО «Управляющая компания холдинга «Минский моторный завод»,</u> <u>г. Столбцы</u>. Осуществлялась реализация инвестиционного проекта «Производство высокоточного, высокопрочного чугунного литья». Сроки выполнения 2012–2025 гг. Объект введен в эксплуатацию, пуско-наладочные работы выполнены на 100%. Производится освоение номенклатуры отливок, изготавливаемых на участке литья мелких серий по ХТС-процессу.

#### Перспективы использования в Беларуси аусферритного чугуна

В мире сейчас происходит своего рода бум получения изделий из бейнитного (аусферритного) чугуна, называемого в англоязычной литературе ADI - (Austempered Ductile Iron). Это разновидность высокопрочного чугуна, в котором специальной термообработкой получают структуру аусферритной металлической матрицы, и он успешно конкурирует с высококачественным прокатом легированных марок сталей, демонстрируя прочность до 1400 МПа. В настоящее время в промышленных масштабах выпускаются (в частности, фирмами «<u>General Motors»</u> и «Ford») сотни типоразмеров деталей, причем за рубежом наиболее массовыми изделиями являются зубчатые колеса.

В Беларуси Дудецкой Л.Р. и Покровским А.И. была сделана попытка применить бейнитный чугун к условиям литейного производства Минского автомобильного завода для конкретных деталей типа средних и крупных зубчатых колес. Технологию отрабатывали на шестернях дифференциала заднего моста автомобиля МАЗ 5336: шестерни полуоси (№ 5336-2402050) и сателлита (№ 5336-2402055) [8-12]. На основании полученных результатов была установлена возможность использования бейнитного чугуна в качестве заменителя традиционного материала для зубчатых колес – стали 20ХНЗА. Многие составы бейнитных и аусферритных чугунов запатентованы [13-17]. Выполненная ФТИ НАН Беларуси в ноябре 2016 г. пробная поисковая работа под эгидой Министерства промышленности Республики Беларусь (централизованная рассылка запроса в адрес более 70-ти подведомственных организации) и обработка ответов выявила потребность в бейнитном чугуне величиной около 10 тысяч тонн в год.

#### Заключение

1. Технологии и оборудование, применяемые в литейных цехах Беларуси, значительно уступают зарубежным по производительности и удельным затратам ресурсов на единицу изделия. Специфика чугунолитейного производства Беларуси заключается во все еще широком использовании вагранок, форм из песчано-глинистых смесей, массовой выплавке серого чугуна и небольших объемах получения высокопрочного чугуна.

2. Особенностью белорусского литейного производства является наличие незагруженных литейных мощностей. Суммарные мощности всех литейных производств составляют 557,5 тыс. тонн литья в год, но фактически отливается только около 250 тыс. тонн в год. Необходимо использовать существующую в мире тенденцию загрузки литейных производств заказами из передовых стран; так размещают литейное производство на своей территории сейчас Индия и Китай. Следует активнее привлекать заказчиков продукции или инвесторов, готовых вкладывать средства в развитие новых технологий на имеющихся в Беларуси литейных площадях.

3. Разработка и введение в действие Программы развития литейных производств Республики Беларусь на 2017–2030 годы позволили актуализировать все литейные производства, отнести к базовым наиболее конкурентоспособные и загруженные, составить план их модернизации, обеспечить более эффективную деятельность литейной отрасли республики, увеличение международных заказов и получение валютной выручки.

4. Одним из важных направлений модернизации литейного производства Беларуси является вынос литейных цехов из г. Минска (в первую очередь с Минского тракторного и Минского автомобильного заводов) со строительством «с чистого листа» современного высокотехнологичного производства по последним мировым стандартам. Так строился в свое время Белорусский металлургический завод в г. Жлобине.

5. В Беларуси достаточно хорошо налажена подготовка кадров по металлургии и литью; ее осуществляют механико-технологические факультеты Белорусского национального технического университета, Гомельского государственного технического университета им. П.О. Сухого, а также Гомельский государственный машиностроительный колледж и Жлобинский государственный металлургический колледж. Количественный набор студентов регулируется Программой развития литейных производств Республики Беларусь на 2017–2030 годы. Повышение квалификации и переподготовку руководителей и специалистов заводских служб осуществляет «Институт повышения квалификации и переподготовки руководителей и специалистов промышленности «Кадры индустрии».

6. Вероятнее всего в Беларуси в ближайшее время произойдет повторение мировой тенденции – переход на изготовление ответственных отливок из высокопрочного чугуна взамен серого и дальнейший переход на аусферритный (бейнитный) чугун взамен стального проката. К этому процессу надо готовить инфраструктуру и специалистов.

# Работа выполнена в ФТИ НАН Беларуси (г. Минск) в рамках ГПНИ «Металлургия», задание № 2.01.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Выбор и применение материалов: учеб. пособие. В 5 т. Т. 5. Выбор и применение чугунов / Н.А. Свидунович, П.А. Витязь, И.В. Войтов, Д.В. Куис, М.Н. Мюрек; под ред. Н.А. Свидуновича. Минск – Беларуская навука, 2020. – 425с.: ил.

2. <u>https://www.thewfo.com/ Сайт</u> World Foundry Organization - WFO (Всемирная

литейная организация - ВЛО).

Total Casting Tons Hits 112 Million // Modern Casting, December 2019. P. 22-25.
 <u>https://www.statista.com/statistics/237526/casting-production-worldwide-by-</u>

country Global casting production worldwide.

5. Total Casting Tons Dip in 2019 // Modern Casting, January 2021. P. 28-30.

6. Patent US2485760 - Cast ferrous alloy. Oct. 25, 1949. К. D. Millis et al. (заявлен 21.11.1947).

7. Global Casting Production Growth Stalls // Modern Casting, December 2017. P. 24-28.

8. Бейнитный чугун: опыт получения и применения / Дудецкая Л.Р., Покровский А.И., Гаухштейн И.С., Демин М.И., Гурченко П.С. // Автомобильная промышленность. - 2001. - № 11. - С. 33-35.

9. Термообработка на бейнитную структуру деталей из чугуна / Дудецкая Л.Р., Покровский А.И., Гаухштейн И.С., Демин М.И., Гурченко П.С. // Литье и металлургия. - 2002. - № 1. - С. 45-49.

10. Использование высокопрочного бейнитного чугуна для изготовления зубчатых колес. / Покровский А.И. Дудецкая Л.Р. // Литье и металлургия. 2015, № 2 (79), С. 126-134.

11. Покровский, А.И. Перспективы использования аустенито-бейнитного чугуна (ADI) в Беларуси / А.И. Покровский // Инженер-механик. – 2016. – № 4 (73). – С. 16-29.

12. Pokrovskii, A.I. Effect of the shape of graphite inclusions on acoustic characteristics of articles from cast and deformed iron / A.I. Pokrovskii, A.S. Chaus, E.B. Kunovskii // Metal Science and Heat Treatment (Springer), – 2011. – Vol. 53, No. 7-8. – P. 311-317.

13. Чугун: патент 4427 Респ. Беларусь, С1 ВҮ МПК7 *С22С37/00* / Л.Р. Дудецкая, А.И. Покровский, И.К. Данильчик; заявит. ФТИ НАН Беларуси. – № 970656; заявл. 27.11.1997; опубл. 30.06.2002 // Афіц. бюлл. / НЦІУ. – 2002. - № 2. - С. 48: ил.

14. Бейнитный чугун: патент (изобретение) 22823 Респ. Беларусь, МПК (2006.01) *С 22С 37/10* / Покровский А.И.; - № а 20180359; заявл. 24.07.2018; опубл. 30.12.2019. // Афіц. бюлл. / НЦІУ. – 2019. - № 6. – С. 98.

15. Бейнитный чугун: патент (изобретение) 23331 Респ. Беларусь, МПК (2006.01) *С 22С 37/10* / Покровский А.И.; - № а 20190368; заявл. 24.07.2018, опубл. 28.02.2021 // Афіц. бюлл. / НЦІУ. – 2021. - № 1. – С. 57.

16. Аусферритный чугун: патент (изобретение) 23389 Респ. Беларусь, МПК (2006.01) *С 22С 37/10* / Покровский А.И.; - № а 20200022; заявл. 27.01.2020, опубл. 30.04.2021 // Афіц. бюлл. / НЦІУ. – 2021. - № 2. – С. 50.

17. Аусферритный чугун: патент (изобретение) 23393 Респ. Беларусь, МПК (2006.01) *С 22С 37/10* / Покровский А.И.; - № а 20200023; заявл. 27.01.2020, опубл. 30.04.2021 // Афіц. бюлл. / НЦІУ. – 2021. - № 2. – С. 50.

#### Глава 2. МНОГОСЛОЙНЫЕ ПЛАЗМЕННЫЕ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ ОКСИДНОЙ КЕРАМИКИ

Пантелеенко Ф.И.<sup>1</sup>, Оковитый В.А.<sup>1</sup>, Асташинский В.М.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Белорусский национальный технический университет, Минск, Республика Беларусь, niil\_svarka@bntu.by

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

## Введение

В настоящее время в различных отраслях промышленности существует большое количество деталей и узлов, работающих в условиях трения (шаровые и цилиндрические подшипники, скользящие токосъемники, вкладыши, подпятники, направляющие, торцевые и боковые уплотнения, шарнирные устройства и др), в которых широко используют износостойкие материалы. Они функционируют при различных условия - высоких скоростях, больших нагрузках, при наличии граничного трения или трения со смазкой, при повышенных температурах или в вакууме. Процессы коррозии, неблагоприятного воздействия изнашивания, являются главными причинами поломки металлоконструкций и деталей машин. По этим причинам в промышленности выходит из строя около 80-90% деталей. Все эти обстоятельства не дают возможности получить универсальный материал для работы в узлах трения. Возникает необходимость получения различных материалов для заданных условий работы в условиях трения. Из обзора литературы [1-15] известно, что самыми перспективными для получения износостойких плазменных покрытий, повышающих долговечность и надежность механизмов и машин, являются те материалы, которые могут выдерживать максимальные нагрузки без пластической деформации в парах трения в большом интервале эксплуатационных температур и обладающих наивысшей стойкостью при абразивном износе, способностью работать в агрессивных средах и вакууме. Наиболее перспективными для работы в таких условиях являются композиции, которые состоят из металлокерамической матрицы и равномерно распределенной в ней оксидной составляющей. Работоспособность таких композиций обеспечивается высокими прочностными свойствами металлокерамической матрицы. Постоянное воспроизведение данного слоя при работе в условиях трения, равномерно нужный распределенной по всеми объему материала, создает эффект самосмазываемости. Все вышеперечисленные особенности позволяют предполагать, что плазменные износостойкие порошковые покрытия найдут широкое применение в техники, как защитные, так и антифрикционные [6]. Атмосферное плазменное напыление (APS) - это действующий коммерчески доступный метод, который использовался многими исследователями для создания экономически выгодных покрытий. Использование высоких температур и плотности энергии позволяют наносить покрытия из тугоплавких материалов, таких как Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub> и муллит, которые трудно расплавить с помощью других традиционных процессов термического напыления [7]. По сравнению с керамическим плазменным покрытием, керметные, состоящие из керамических частиц, связанных с металлическими частицами, проявляют превосходную стойкость к тепловому удару в высокотемпературной атмосфере. Кроме того, они обладают совместными преимуществами керамики и металла, такими как твердость и ударная вязкость. Кроме того, эффективное применение износостойких покрытий может быть значительно улучшено при применении последующего модифицирующего воздействия на их структуру [8]. При плазменных обработке износостойких покрытий высокоэнергетическими воздействиями их источники имеют ряд преимуществ: во-первых локальность и высокую концентрацю подводимой энергии, позволяющей воздействовать на необходимый участок сформированного износостойкого покрытия, не нарушая тем самым из-за общего нагрева всего объема его микроструктуры и требуемых свойств; во-вторых возможностью строгого управления всеми параметрами воздействий, позволяющими формировать структурусоздаваемого слоя, регулировать его

шероховатость и необходимые геометрические размеры, получать необходимые параметры износостойкости, общей пористости, твердости. Однако всегда нужно не забывать о способности высокоэнергетической модификации изменять и перераспределять остаточные напряжения в сформированном покрытии, особенно при небольших толщинах покрытия [9].

# Оптизация параметров нанесения плазменных покрытий из материаллов на основе оксидной керамики

В соответствии с разработанной нами методикой оптимизацию плазменного напыления порошковых покрытий на установке УПУ-3Д осуществляли по коэффициенту использования распыляемого порошкового материала (КИП). При этом учитывали также морфологию отдельных наносимых на отполированную поверхность частиц порошковых материалов после их взаимодействия с основой (подложкой) ("Splat-test"). По результатам осмотра под микроскопом для аналогичных технологических режимов, что и для "Сплэт-Тест" осуществлялся процесс оптимизации на базе создания покрытий с максимальным КИП (коэффициента использования порошкового материала).

При процессе получения напыленных износостойких слоев из разработанных порошковых материалов присутствует большое количество факторов технологического процесса, влияющие на свойства создаваемых защитных покрытий. Основные факторы- скорость устройств перемещения плазменной горелки или подложки, применяемая дистанция для напыления, расход используемого плазмообразующего и транспортирующего газов, расход материала, применяемого при распылении, подводимая мощность, зависящая от напряжения и тока электрической дуги плазмотрона [16-20]. В качестве примера на рисунок 1-7 показаны характерные зависимости, которые с помощью КИП-универсальной характеристики показывают влияние на эффективность процесса перечисленных условий и режимов напыления. качественная оптимизация всех важнейших параметров Произведена APS (плазменное напыление в условиях атмосферы) процесса создания износостойких покрытий из порошковых материалов Мо и NiCrAllTa (для создания подслоев), а также Mo-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> и NiCrAllTa-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> (для создания износостойких слоев). Она проводилась поэтапно. Первый - для фиксированных показателей тока дуги и формирующего плазму азота варьировались дистанции для создания покрытий. Второй - изменение количества формирующего плазму азота при неизменных дистанциях напыления порошкового материала и значении применяемого тока. Затем на третьем этапе для определенных постоянных значениях дистанции напыления порошкового материала и расходах плазмообразующего газа-азота мы изменяли величины подводимого тока. Для NiCrAIITa полученные режимы-подслой (ток дуги плазменной горелки – 550 А, скорость при перемещении основы V<sub>подп.</sub>=300 мм /с, расход формирующего плазму азота - 45 л/мин, дистанция для формирования покрытия - 100 мм, фракционный состав порошкового материала - 40-63 мкм, расход порошкового материала - 4,0 кг/час) сформирован подсой покрытия с КИМ - 85 %. Для Мо -подслой (ток дуги плазменной горелки – 600 А, скорость при перемещении основы V<sub>подл.</sub>=300 мм/с, расход формирующего плазму азота - 50 л/мин, дистанция для формирования покрытия - 110 мм, фракционный состав порошкового материала -40-63 мкм, расход порошкового материала - 4,0 кг/час) сформирован подсой покрытия с КИМ - 80 %.



Рисунок 1 – Влияние на показатели КИП,% значений показателей подводимого тока плазмотрона (I, A) для порошковых материалов подслоев: 1 - NiCrAIITa и 2 - Mo; 1 - (R<sub>пор.</sub>=4,0 кг/час, фракция порошка 40...63 мкм, R<sub>N</sub> =45 л/мин; L=100 мм); 2 - (R<sub>пор.</sub>=4,0 кг/час, фракция порошка 40...63 мкм, R<sub>N</sub> =50 л/мин; L=110 мм)

Для NiCrAllTa-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> - износостойкий слой (ток дуги плазменной горелки – 550 А, скорость при перемещении основы V<sub>подл.</sub>=300 мм/с, расход формирующего плазму азота - 50 л/мин, дистанция для формирования покрытия - 110 мм, фракционный состав порошкового материала - 40-63 мкм, расход порошкового материала - 4,0 кг/час) сформирован подсой покрытия с КИМ - 80 %.

Для Мо-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> - износостойкий слой (ток дуги плазменной горелки- 600 А, скорость при перемещении основы V<sub>подл.</sub>=250 мм/с, расход формирующего плазму азота - 55 л/мин, дистанция для формирования покрытия - 130 мм, фракционный состав порошкового материала - 40-63 мкм, расход порошкового материала - 4,5 кг/час) сформирован подсой покрытия с КИМ - 72 %.

При указанных значениях технологических параметров формируется микрогетерогенная структура напыленного покрытия, содержащая элементы, обеспечивающие его износостойкость (Cr<sub>1,12</sub>Ni<sub>2,88</sub>, α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, орторомбическая фаза оксида титана TiO<sub>2</sub>, соединения Mo). При этом, как видно из рисунка 1, достигается растекание расплавленных частиц на подложке, отсутствует их разбрызгивание и потери при соударении с подложкой.



Рисунок 2 – Влияние на показатели КИП,% дистанции формирования покрытий L, мм для материалов промежуточных подслоев: 1- NiCrAIITa и 2 - Mo, 1 - (R <sub>пор.</sub>=4,5 кг/час, фракция порошка 40...63 мкм, R<sub>N</sub> =45 л/мин; I=550 A); 2 - (R <sub>пор.</sub>=4,5 кг/час, фракция порошка 40...63 мкм, R<sub>N</sub> =50 л/мин; I=550 A)



Рисунок 3– Влияние на показатели КИП,% дистанции формирования покрытий L, мм для порошковых материалов износостойких слоев:1 - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>-NiCrAIITa (фракция 40...63 мкм; I=500 A, R<sub>N</sub>=45 л/мин, R <sub>пор.</sub>=4,5 кг/час); 2- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>-Mo (фракция 40...63 мкм; I=600 A, R<sub>N</sub>=50 л/мин, R <sub>пор.</sub>=4,5 кг/час); 3 - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>-Mo (фракционный состав- 63...100 мкм)



Рисунок 4 – Влияние показателй КИП, % на расход формирующего плазму азота для порошков износостойких слоев:1 - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>-NiCrAlITa (L=110 мм; I=500 A); 2 - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>-Mo (L=130 мм; I=600 A) с фракцией 40...63 мкм; расход порошка - 4,5 кг/час)



Рисунок 5 – Влияние показателей КИП, % на значения показателей подводимого тока плазмотрона для порошковых материалов износостойких слоев:1 - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>-NiCrAIITa (L=110 мм; R<sub>N</sub>=50 л/мин); 2 - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>-Mo (L=130 мм; R<sub>N</sub>=55 л/мин), R<sub>пор</sub>=4,5 кг/час; фракция 40...63 мкм



Рисунок 6 – Влияние показателей КИП, % на расход порошкового материала для формирования износостойких слоев: 1 - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>-NiCrAlITa (L=110 мм; I=500 A); 2 - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>-Mo (L=130 мм; R<sub>N</sub>=55 л/мин) с фракцией 40...63 мкм



Рисунок 7 – Влияние показателей КИП, % на скорость при перемещении основы для порошковых материалов износостойких слоев: 1 - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>-NiCrAIITa (L=110 мм; I=500 A; R<sub>пор.</sub>=4,5 кг/час); 2 - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>-Mo (L=130 мм; I=600 A; R<sub>пор.</sub>=4,5 кг/час) с фракцией 40...63 мкм

#### Исследование структуры и свойств напыленных при оптимальных режимах плазменных порошковых покрытий из керамики с применением добавок тугоплавких металлов

На рисунке 8 показан внешний вид покрытия Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>-NiCrAlYTa, нанесенного плазменным напылением. Из рисунка видно, что покрытие имеет хорошую плотность, и никаких поверхностных дефектов, таких как трещины, не видно. Керамические агрегаты Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> связаны друг с другом, и часть крупногабаритных керамических частиц внедряется в расплавленные NiCrAlYTa покрытия. Такие микроструктурные характеристики связаны с подвижностью расплавленных жидкофазных NiCrAlYTa составляющих, которые могут заполнять промежутки и трещины, возникающие при плазменном напылении оксидного покрытия и улучшать плотность покрытия.



Рисунок 8 – Изображения участков поверхностисформированного износостойкого покрытия из порошкового материала Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>-NiCrAlYTa при увеличении ×1000

На рисунке 9 показаны микроструктуры композиционных покрытий NiCrAlYTa / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>-NiCrAlYTa мас.%. Анализ микроструктур показывает, что керамическая фаза Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> выглядит темно-серой, а фаза NiCrAlYTa светло-серой. Из микроструктуры видно, что композитные покрытия являются плотными и однородными, можно наблюдать поры, в то время как качество межконтактных контактов хорошее для всех покрытий. Можно также заметить, что NiCrAlYTa в покрытиях присутствует в виде тонких пластин. Как показано на рисунке 9, структуры частиц являются результатом переплавленных или не расплавленных частиц исходного сырья. Пластинчатые микроструктуры указывают на то, что распыленные капли еще не затвердели до удара, воздействуя на подложку или ранее осажденные слои с высокой скоростью. Степень плавления частиц в значительной степени определяет пористость, микротвердость и последующие свойства покрытия. Заметно, что на границе подложка - покрытие присутствует взаимно смещенная структурная сетка.



Рисунок 9 – Микроструктура поперечного сечения напыленных композитных покрытий NiCrAIYTa / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>

Граница не является четко определенной, что указывает на то, что в процессе высокотемпературного напыления керамические составляющая покрытия плавятся в органическое целое с металлической составляющей в области границы раздела, и что элементы двух составляющих диффундируют и проникают друг в друга, нет очевидных границ между слоистыми структурами Помимохимической и механической связи, существуют некоторые металлургические связи.

На рисунке 10 показаны рентгенограммы покрытия NiCrAlYTa-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>. Таблица 1 показывает расчетное содержание каждой фазы в системе покрытия. Из ренгенограммы видно, что основными кристаллическими фазами в системе покрытия являются  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, анатаз (TiO<sub>2</sub>), фаза Cr<sub>1,12</sub>Ni<sub>2,88</sub>, в дополнении к  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и рутила TiO<sub>2</sub>. Дифракционные пики рутила TiO<sub>2</sub> обнаруживаются около 20=32 ° и 20=70 °, его содержание увеличивается после распыления, что свидетельствует о том, что переход из фазы анатаза в рутильную фазу TiO<sub>2</sub> происходит при высокой температуре [17]. Согласно результатам количественного анализа, содержание  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и анатаза TiO<sub>2</sub> составляет 30,4 % и 32,2 % соответственно; они составляют основные фазовые структуры высокотемпературных керамических покрытий.



Рисунок 10 – Рентгенограмма покрытия NiCrAlYTa-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>

Таблица 1 – Содержание фаз в покрытии NiCrAlY-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> после плазменного напыления

Фазовые	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	рутила	анатаз	Cr <sub>1,12</sub> Ni <sub>2,88</sub> Al <sub>0,46</sub>
составляющие			TiO <sub>2</sub>	(TiO <sub>2</sub> )	
Содержание, %	30,4	6,6	15,4	32,2	15,4

Из полученной структуры Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>-NiCrAlYTa видно, что толщина сформированного слоя покрытия равна примерно 50 мкм. Его элементный анализ подтвердил наличие в нем алюминия, кислорода, иттрияи, тантала никеля с равномерным распределением вдоль всей толщины слоя указанных.

На рисунке 11 для сравнения приведены рентгенограммы порошков NiCrAIY и покрытия NiCrAIY, полученного плазменным напылением. Из рисунка видно, что NiCrAIY содержит в основном гомогенные кристаллы Ni и композитную фазу Ni<sub>2,9</sub>Cr<sub>0,7</sub>Al<sub>0,36</sub>, после плазменного напыления новая кристаллическая фаза не образуется, и интенсивность дифракционного пика всех кристаллических фаз значительно увеличивается, что указывает на то, что в продолжении процесса распыления кристалличность порошков NiCrAIY несколько увеличивается из-за высокотемпературных эффектов плавления. В таблице 2 приведены рассчитанные содержания гомогенных кристаллов Ni и Ni<sub>2,9</sub>Cr<sub>0,7</sub>Al<sub>0,36</sub> в фазе NiCrAIY.



Рисунок 11 – Рентгенограммы порошка и плазменного покрытия NiCrAIY

таолица 2 – Содержание фаз в порошке пістятти покрытии			
Компоненты	Ni, % содержание	Ni <sub>2,9</sub> Cr <sub>0,7</sub> Al <sub>0,36</sub> , % содержание	
NiCrAlY порошок	14,37	83,21	
NiCrAlY покрытие	11,42	87,53	

Таблица 2 – Содержание	фаз в г	торошке	NiCrAlY	и покрытии
------------------------	---------	---------	---------	------------

Это показывает, что композитная фаза Ni<sub>2.9</sub>Cr<sub>0.7</sub>Al<sub>0.36</sub> занимает большую часть системы. После плазменного напыления содержание гомогенной кристаллической фазы Ni уменьшается, а содержание Ni<sub>2.9</sub>Cr<sub>0.7</sub>Al<sub>0.36</sub> увеличивается, что указывает на то, что процесс напыления благоприятен для кристалличности внутренних элементов в системе. Вывод согласуется с тенденцией интенсивности дифракционного пика. Элементный состав полученных двухслойных композиционных плазменных покрытий TiO<sub>2</sub> исследовали на основе оксидов  $AI_2O_3$ И С помощью процесса энергодисперсионного рентгеноспектрального микроанализа. Полученный элементный состав сформированных защитных покрытий приведен в таблице 3. Используя полученые спектры характеристических рентгеновских излучений, при регистрации на слоях толщиной около 1-2 мкм, проведен с поверхности подробный анализ полученного элементного состава. В верхнем слое сформированного износостойкого покрытия содержится примерно 67,2 % атомных долей кислорода и 32,0 % атомных долей аллюминия, это превышает стехиометрию оксида алюминия. В полученном покрытии в виде TiO<sub>2</sub> - оксида титана содержится избыточная доля атомов и около 0,6 % атомных долей титана, из-за наличия примесей в исходном материале порошка в приповерхностном слое есть 0,2 % атомных долей кремния. На рисунке 12 представлена на поперечном шлифе полученная структура поверхностного слоя плазменного покрытия. Из приведенных данных видно, что в первоначальном состоянии для приповерхностного слоя у сформированного покрытия характерно большое количества дефектов - пор, расколов, микротрещин, распространяющихся в разных направлениях вглубину и вдоль поверхности.

Таблица 3 – Сформированный элементный состав в исходном состоянии (полученное покрытие)

Присутствующие	Процентная концентрация			
элементы	в весовых долях	в атомных долях		
аллюминий	43,7	32,0		
титан	1,4	0,6		
кремний	0,4	0,2		
кислород	54,5	67,2		



Рисунок 12 – Полученная структура поверхностного слоя плазменнного покрытия (поперечный шлиф)

Фазовый состав плазменного покрытий на основе порошков оксидов алюминия и титана исследовался с помощью рентгеноструктурного анализа на дифрактометре. Глубина рассматриваемого слоя в зависимости от применяемого угла дифракции составляла порядка 10-50 мкм. Основными фазами в покрытии после плазменного напыления является оксид алюминия α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и орторомбическая фаза оксида титана TiO<sub>2</sub>, что показано на рентгенограмме, изображенной на рисунке 13. Влияние дистанции напыления на эксплуатационные характеристикиплазменных износостойких покрытий, полученных на оптимальных режимах напыления приведены на рисунках 14-16, а значения эксплуатационных характетристик на рисунке17.



Рисунок 13 – Рентгенограмма плазменного покрытия после нанесения



Рисунок 14 – Зависимость твердости (HRC) от расстояния от поверхности до среза сопла плазмотрона при напылении, мм для порошков NiCrAllTa-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> (1 – 70 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> - 30 % Ni-Cr-Al-Y-Ta; 2 – 60 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> – 40 % Ni-Cr-Al-Y-Ta; 3 – 50 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> – 50 % Ni-Cr-Al-Y-Ta; фракция 40...63 мкм, I=500 A, R<sub>N</sub>=45 л/мин, R <sub>пор.</sub>=4,5 кг/час)



#### 

Рисунок 15 – Зависимость пористости (%) от расстояния от поверхности до среза сопла плазмотрона при напылении, мм для порошков NiCrAllTa-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> (1 – 70 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> – 30 % Ni-Cr-Al-Y-Ta; 2 – 60 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> – 40 % Ni-Cr-Al-Y-Ta; 3 – 50 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> – 50 % Ni-Cr-Al-Y-Ta; фракция 40...63 мкм, I=500 A, R<sub>N</sub>=45 л/мин, R<sub>пор.</sub>=4,5 кг/час



Рисунок 16 – Зависимость прочности сцепления (%) от расстояния от поверхности до среза сопла плазмотрона при напылении, мм для порошков NiCrAlITa-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> от дистанции напыления L, мм для порошков Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>-NiCrAlITa (1 – 70 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> - 30% Ni-Cr-Al-Y-Ta; 2 – 60 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> – 40 % Ni-Cr-Al-Y-Ta; 3 – 50 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> – 50 % Ni-Cr-Al-Y-Ta; фракция 40...63 мкм, I=500 A, R<sub>N</sub>=45 л/мин, R <sub>пор.</sub>=4,5 кг/час







#### Заключение

Выбраны оптимальные параметры нанесения плазменных покрытий из материалла на основе сплавов MCrAlYTa, армированных тугоплавкими оксидами керамики. На оптимальных режимах для NiCrAllTa (расход плазмообразующего газа (азот) - 50 л/мин, ток дуги плазмотрона – 550 А, дистанция от среза сопла до основы - 100 мм, фракционный состав порошкового материала - 40-63 мкм, расход порошкового материала - 4,0 кг/час, относительная скорость движения подложки V<sub>n</sub>=300 мм/с) сформированы покрытия с КИМ - 85 %. Для NiCrAllTa-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> (расход плазмообразующего газа (азот) - 50 л/мин, ток дуги плазмотрона – 550 А, дистанция от среза сопла до основы - 110 мм, фракционный состав порошкового материала - 4,0 кг/час, относительная скорость движения подложки V<sub>n</sub>=300 мм/с) среза сопла до основы - 110 мм, фракционный состав порошкового материала - 40-63 мкм, расход порошкового материала - 4,0 кг/час, относительная скорость движения подложки V<sub>n</sub>=300 мм/с) получены покрытия с КИМ - 80 %.

Исследованы структуры и свойства напыленных при оптимальных режимах плазменных порошковых покрытий из Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>-NiCrAIYTa. Покрытие имеет хорошую плотность, минимальное количество поверхностных дефектов, таких как поры и трещины. Керамические агрегаты Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> связаны друг с другом, и часть крупногабаритных керамических частиц внедряется в расплавленные NiCrAIYTa покрытия. Такие микроструктурные характеристики связаны с подвижностью расплавленных жидкофазных NiCrAIYTa составляющих, которые могут заполнять промежутки и трещины, возникающие при плазменном напылении оксидного покрытия и улучшать плотность покрытия. Граница раздела не является четко определенной,

что указывает на то, что в процессе высокотемпературного напыления керамические составляющая покрытия плавятся в органическое целое с металлической составляющей в области границы раздела, и что элементы двух составляющих диффундируют и проникают друг в друга, нет очевидных границ между слоистыми структурами. Помимо химической и механической связи, существуют некоторые металлургические связи. При указанных значениях технологических параметров формируется микрогетерогенная структура напыленного покрытия, содержащая элементы, обеспечивающие его износостойкость (Cr<sub>1,12</sub>Ni<sub>2.88</sub>,  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, орторомбическая фаза оксида титана TiO<sub>2</sub>). При этом достигается растекание расплавленных частиц на подложке, отсутствует их разбрызгивание и потери при соударении с подложкой. Основными кристаллическими фазами в системе покрытия являются  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, анатаз (TiO<sub>2</sub>), фаза Cr<sub>1.12</sub>Ni<sub>2.88</sub>, в дополнении к  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и рутила TiO<sub>2</sub>. Дифракционные пики рутила TiO<sub>2</sub> обнаруживаются около 20=32° и 20=70°, его содержание увеличивается после распыления, что свидетельствует о том, что переход из фазы анатаза в рутильную фазу TiO<sub>2</sub> происходит при высокой температуре. Согласно результатам количественного анализа, содержание  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и рутила TiO<sub>2</sub> составляет 30,4 % и 32,2 % соответственно; они составляют основные фазовые структуры высокотемпературных керамических покрытий. Исследовано влияние дистанции плазменного напыления на процность сцепления, твердость и пористость полученных покрытий. На оптимальных режимах эксплуатационные характеристики следующие: твердость - 52-56 HRC; пористость - 7-9 %; износ покрытия (трение со смазкой) - 4,1-4,6 мкм; прочность сцепления - 52-57 Мпа.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Okovity, V. Plasma wear-resistant coatings with the inclusion of solid lubricants / V. Okovity // Welding production -M., 2002. - № 6. - P. 41-43.

2. Okovity, V. Plasma wear-resistant coatings with inclusions of a solid lubricant/ V. Okovity // J. Welding International, 2003.- vol.16, - № 11.- P. 918-920.

3. Paramets optimization for plasma spraying and pulsed plasma treatment of surface layers of gas-thermal composite coatings based on multifunctional oxide ceramics / V.A. Okovity [et al.] // High Temperature Material Processes, 2014. -№ 18, - P. 45–62

4. Okovity, V.A. Optimization of the process of spraying wear-resistant coatings based on multifunctional oxide ceramics / V.A. Okovity, A.F. Panteleenko // Processing of metals. - Novosibirsk, 2015. - № 67. - P. 46-54.

5. Okovity, V.A. Technological features of the formation of plasma powder coatings from ceramics with a nonequilibrium structure / V.A. Okovity [et al.] // Science and Technology BNTU. - Minsk, - 2018. Issue 3. - P. 183-189.

6. Theory and practice of applying protective coatings / P.A. Vityaz [et al.] - Minsk, 1998.

7. Vityaz, P.A. Basics of application of wear-resistant, corrosion-resistant and heatprotective coatings / P.A. Vityaz, A.F. Ilyuschenko, A. I. Shevtsov. – Minsk, 2006.- P. 205-243, 280-300, 314-351.

8. Ilyuschenko, A.F. Plasma coatings based on ceramic materials / A.F. Ilyuschenko, V.A. Okovity, A.I. Shevtsov // Besprint. - Minsk, 2006.- 316 p.

9. Получение и исследование элементов экранной противометеорной защиты на основе многослойных композиционных плазменных покрытий NiAl-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / B.M. Асташинский [и др.] // 15 минский международный форум по тепломассообмену: труды международного форума, Минск, 23-26 мая 2016 / ИТМО; ред.: О.Г. Пенязьков. - Минск, 2016. - С. 40-44.

10. Формирование газотермических покрытий: теория и практика / А.Ф. Ильющенко [и др.]. - Минск: Беспринт, 2002.- 480 с.

11. Теплозащитные покрытия на основе ZrO<sub>2</sub>/ А.Ф. Ильющенко [и др.]. - Минск: Ремика, 1998. - 128 с.

12. Достанко, А.П. Процессы плазменного нанесения покрытий: теория и практика / А.П. Достанко, А.Ф. Ильющенко, С.П. Кундас. - Минск.: Армита - Маркетинг, Менеджмент, 1999. - 436 с

13. Ивашко, В.С. Современные технологии нанесения теплозащитных керамических покрытий / В.С. Ивашко, А.Ф. Ильющенко, В.А. Оковитый // Известия Белорусской инженерной академии. - 1997. № 2(4). - С. 28-32.

14. Технологические особенности формирования теплозащитных покрытий на основе диоксида циркония / В.В. Оковитый [и др.]. // Наука и техника, БНТУ. - 2016. - Вып. 3. - С.193-199.

15. Формирование и исследование многослойных композиционных оксидных плазменных покрытий на элементах экранной противометеорной защиты / В.А. Оковитый [и др.] // Наука и техника, БНТУ. - 2016. - Вып. 4. - С. 270-276.

16. Разработка технологии нанесения плазменных композиционных покрытий на основе диоксида циркония для систем космических аппаратов / Ф.И. Пантелеенко [и др.] // Наука и техника, БНТУ. - Минск, 2015. - Вып. 3. - С.5-9.

17. Liang Zhou. Microwave dielectric properties of low-energy plasma-coated NiCrAlY / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite /Liang Zhou Wancheng Zhou, Fa Luo, Jinbu Su, Dongmei Zhu, Yanli //Dong Surf. Coat. Technol.-2015.- P. 69-85.

18. Никола Боулер, IEEE Trans. Dielectr. Электр. Insul. 13. -2006. – Р. 703-707.

19. G. Bolelli. Thermal protective properties of the gradient ceramic coating NiCrAIY / Al2O3 are made by plasma spraying and spraying of a suspension/ G. Bolelli, A. Candeli//Wear 344-345.-2015. P. 69–85.

20. Tolpygo, V.K. Surface rumpling of a (Ni, Pt) Al bond coat induced by cyclic oxidation / V.K. Tolpygo, D.R. Clarke // Acta Mater. – 2000. - № 48. -P. 3283–3293.

#### Глава 3. КРИСТАЛЛОГЕОМЕТРИЯ МАКРОСКОПИЧЕСКОЙ ЛОКАЛИЗАЦИИ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ В МОНОКРИСТАЛЛАХ ВЫСОКОМАРГАНЦОВИСТОГО АУСТЕНИТА

#### Баранникова С.А.

#### Институт физики прочности и материаловедения СО РАН г. Томск, Россия, bsa@ispms.ru

Аннотация. Настоящая работа посвящена исследованию макроскопической локализации пластической деформации при одноосном растяжении монокристаллов Fe-13%Mn-1,03%C сплава. В ходе исследований на стадии легкого скольжения обнаружены существенные различия в характере макролокализации пластической деформации в исследуемых монокристаллических образцах. Все наблюдавщиеся в этих случаях картины локализации деформации можно разделить на два типа. Первый тип локализации деформации соответствует зарождению на верхнем пределе текучести и дальнейшему распространению фронта деформации, который поэтапно переводит материал образца из недеформированного состояния в деформированное. Наиболее наглядно это проявилось в монокристаллах, ориентированных вдоль оси растяжения  $[\overline{3}77]$  и  $[\overline{3}55]$ , где на площадке текучести картина локализации деформации представлятся одиночной зоны локализованной деформации. Такой деформационный фронт проходит в объеме образца только один раз как полоса Чернова-Людерса. При этом течение материала осуществляется без упрочнения до тех пор, пока все его элементы не окажутся переведенными в деформированное состояние. Одиночные зоны локализации деформации наблюдались также на стадиях легкого скольжения и площадке текучести в монокристаллах стали Гадфильда, ориентированных вдоль оси растяжения [123] и [012]. При втором типе локализации на стадии легкого скольжения происходит синхронное движение по образцу нескольких очагов деформации. Движение их может быть однонаправленным и встречным. Дальнейшее деформирование монокристаллов стали Гадфильда, ориентированных вдоль оси растяжения  $[\overline{3}55]$  или [012], привело на стадиях легкого скольжения к очагов локализации В движению двух деформации. монокристаллах, ориентированных вдоль [11], картина локализации деформации соответственно представлена в виде четырех очагов локализованной деформации. Следовательно, синхронное движение фронтов деформации происходит по уже деформированному. хотя и в малой степени, материалу. В качестве причины различия двух типов локализации макродеформации на стадии I (стадии легкого скольжения и площадке текучести) может обсуждаться число активных систем скольжения или двойникования при растяжении исследованных монокристалов на основании кристаллографического анализа и металлографических исследований.

#### Введение

Определенные перспективы в понимании природы локализации деформации могут быть связаны с автоволновыми представлениями о пластичности [1, 2]. В работах [3-6] показано, что деформационные процессы в материалах сосредоточены в очагах локализации деформации, самопроизвольно образующих упорядоченную эволюционирующую деформационную структуру. Эта структура существует в форме автоволн локализованного пластического течения, а паттерн является проекцией автоволн на поверхность деформируемого образца [1].

В физике пластичности в экспериментальных исследованиях главных закономерностей и особенностей пластической деформации традиционно [7] используются монокристаллы. Отсутствие в них границ зерен и постоянство свойств по всему объему позволяют в этом случае наиболее точно представить основные элементы кристаллографии скольжения, выделить стадии процесса и связать их с особенностями дефектной структуры и ее эволюцией [8]. Сравнительные испытания, проведенные на монокристаллах с разными кристаллическими решетками, позволяют также установить принципиальное различие в кристаллографии скольжения и закономерностях деформационного упрочнения, характерных для кристаллов, принадлежащих разным сингониям.

В настоящей работе получены данные о паттернах локализованной пластичности для сплава Fe-13%Mn-1,03%C. Использование монокристаллов высокомарганцовистых (13 % Mn) аустенитных сталей (сталь Гадфильда [9, 10]) вызвано тем, что за счет выбора ориентации оси растяжения в таких монокристаллах возможна смена механизма деформации от дислокационного скольжения к двойникованию [11, 12]. При этом возникает возможность сравнения картин локализованной деформации при работе разных деформационных механизмов.

#### Материалы и методы

Эксперименты образцах выполнены на монокристаллических Fe-13%Mn-1,03%C, высокомарганцовистой аустенитной стали которые гомогенизировались в инертном газе при 1373 К, а затем закаливались в воде после выдержки 1 час от той же температуры 1373 К. Были исследованы образцы следующих ориентаций: [377], [355], [111], [012], [123]. Рабочая плоскость имела индексы (011). Сталь Гадфильда с разным содержанием атомов углерода имеет ГЦКструктуру, не испытывает мартенситных превращений, деформируется скольжением и механическим двойникованием в широком интервале температур (7=233-573 К) с высоким значением коэффициента деформационного упрочнения [13-15]. Причину сильного деформационного упрочнения связывают обычно с развитием механического двойникования [16-20], при этом эффективным механизмом упрочнения является пересечение двойников, образующихся в нескольких системах одновременно [9, 10]. В отличие от низкопрочных ГЦК чистых металлов и сплавов в кристаллах стали Гадфильда с самого начала пластического течения при  $T{pprox}300$  К наблюдается отношение двойникование в ориентациях, для которых факторов Шмида двойникование / скольжение > 1. Это означает, что упрочнение атомами углерода оказывает большее сопротивление движению дислокаций скольжения, чем двойникования. В монокристаллах стали Гадфильда вид кривых течения, коэффициент деформационного упрочнения, протяжённость стадий упрочнения и механические характеристики зависят от ориентации оси растяжения кристаллов [11-12].

Механические испытания на одноосное растяжение при комнатной температуре со скоростью 1.2·10  $^{-4}$  с<sup>-1</sup> плоских образцов 30×5×1,5 мм, сочетались с регистрацией и анализом паттерна локализованной пластичности как и в [3-6], начиная с предела текучести периодичностью 15 с (через 0,2% общей деформации). Методика основанная регистрации расшифровки спеклограмм, на использовании И двухэкспозиционной спекл-фотографии, позволяет восстанавливать поле векторов смещения и вычислять компоненты тензора пластической дисторсии, что существенно обогащает информацию о закономерностях пластического течения. Детали и возможности такой методики описаны в [1] и здесь дополнительно обсуждаться не будут. Микроструктура исследуемых монокристаллов подробно исследована в [11, 12].

#### Результаты исследований

В монокристаллах стали Гадфильда, ориентированных вдоль направления  $[\overline{3}77]$ , существование "зуба" и площадки текучести связаны с зарождением и распространением по кристаллу полосы Людерса, состоящей из двойников деформации в первичной системе двойникования  $[\overline{2}11](111)$  с максимальным фактором Шмида  $m_1$ =0,5. Металлографический анализ следов двойникования на рабочей поверхности таких образцов на стадии I (площадка текучести) показал, что они наклонены к оси образца под углом  $\varphi = 35^\circ$ . Картина распределений локальных удлинений  $\varepsilon_{xx}$  на стадии I представляет собой движущуюся одиночную зону

локализованной деформации (рис. 1а). Данные, представленные на рис. 1а в виде карты, где светлым областям соответствуют большие значения  $\varepsilon_{xx}$ , показывают, что эта зона локализации наклонена к продольной оси образца под углом  $\varphi = 40\pm5^{\circ}$ , определенным по координатам максимумов  $\varepsilon_{xx}$  (рис. 1а). Данный факт обусловлен действием первичной системы двойникования, следы от которой, как указано выше, наклонены к оси [ $\overline{3}77$ ] под углом  $\varphi = 35^{\circ}$ .



Рисунок 1 – Распределение локальных удлинений  $\varepsilon_{xx}$  монокристалла стали Гадфильда и соответствующая карта распределений локальных удлинений: (a) [ $\overline{3}77$ ], площадка текучести  $\varepsilon_{tot} = 0.08...0.082$ ; (6) [ $\overline{3}55$ ], стадия легкого скольжения  $\varepsilon_{tot} = 0.048...0.05$ 

Картина локализации деформации в монокристаллах, ориентированных вдоль направления [355], на площадке текучести оказалась аналогичной описанной выше для случая ориентации оси растяжения [377] и также представляла собой движущийся одиночный деформационный фронт локализованной деформации. [355] Поскольку ориентация находится В стандартном стереографическом треугольнике между двумя предельными случаями [111] и [377] то деформационная кривая таких образцов помимо площадки текучести (стадия I), содержит стадию с малым, но отличным от нуля коэффициентом деформационного упрочнения, соответствующую стадии легкого скольжения при дислокационной деформации. На этой стадии удалось наблюдать разделение очагов локализованной деформации. Как видно из рис. 1б, от первичного очага деформации отделяется еще один фронт локализованной пластичности. На рис. 16 представлена полутоновая карта распределений локальных удлинений, где светлым областям соответствуют большие значения  $\varepsilon_{xx}$ . Видно, что две зоны локализации деформации наклонены к продольной оси образца под углом  $\phi$  = 40±5°, определенным по координатам максимумов  $\varepsilon_{xx}$  (рис.  $|\overline{2}11|(111),$ 1б). Это обусловлено действием преобладающей системы двойникования следы от которой наклонены к оси  $[\overline{3}55]$  под углом  $\phi = 35^{\circ}$ .

В монокристаллах, ориентированных вдоль направления [111], развитие деформации происходит преимущественно за счет одной системы двойникования  $[\bar{2}11](111)$  с максимальным фактором Шмида m<sub>1</sub>=0,314. Металлографический анализ следов двойникования на рабочей поверхности образцов показал, что они наклонены к оси образца под углом  $\varphi = 25^{\circ}$ . Распределения локальных удлинений на стадии легкого скольжения данных монокристаллов представляли собой совокупность четырех расположенных на одинаковых расстояниях широких деформационных зон, которые синхронно перемещались вдоль образца. На рис. 2а показано распределение продольной компоненты  $\varepsilon_{rr}$  по образцу монокристалла стали Гадфильда, характерное

для стадии линейного упрочнения. Такое распределение представляет собой совокупность расположенных на расстояниях 5,0±1 мм зон локализации деформации. Рис. 2а в виде полутоновой карты, где светлым областям соответствуют большие значения  $\varepsilon_{xx}$ , демонстрирует, что эти зоны наклонены к продольной оси образца, так же как и на стадии легкого скольжения. Углы наклона этих зон к оси растяжения, определенные по координатам максимумов  $\varepsilon_{xx}$  (рис. 2а), составляют  $\phi = 20\pm5^{\circ}$ . Повидимому, данный факт обусловлен действием системы двойникования  $[\overline{2}11](111)$ , следы от которой, как указано выше, наклонены к оси  $[\overline{1}11]$  под углом  $\phi = 25^{\circ}$ . В монокристаллах, ориентированных вдоль направлений  $[\overline{3}77]$  и  $[\overline{3}55]$ , на стадиях линейного упрочнения наблюдалась аналогичная картина локализации деформации в виде совокупности пяти расположенных на расстояниях 5,0±1 мм зон локализации деформации.

В монокристаллах, ориентированных вдоль направления [012], высокий фактор Шмида ~ 0,49 соответствует двум системам скольжения [ $\bar{1}$ 01] (111) и [ $\bar{1}$ 0 $\bar{1}$ ] ( $\bar{1}$ 11). Следы скольжения на рабочей поверхности образца при действии этих систем должны быть наклонены к направлению растяжения под углами 51° и 161°. Оптическая микроскопия выявила следы активной системы скольжения [ $\bar{1}$ 01](111) на стадии легкого скольжения, наклоненные к оси образца на угол 47°. На рис. 26 показано распределение продольной компоненты  $\varepsilon_{xx}$  по образцу с ориентацией оси вдоль [012], характерное для стадии легкого скольжения. Оно представляет собой движущуюся широкую одиночную зону локализованной деформации, состоящую из двух связанных очагов. На рис. 26 представлена полутоновая карта распределений локальных деформаций для данного случая, где светлой области соответствует большие значения  $\varepsilon_{xx}$ . Видно, что эта зона наклонена к продольной оси образца под углом  $\varphi = 50\pm5^\circ$ . По-видимому, данный факт обусловлен действием первичной системы скольжения [ $\bar{1}$ 01](111), следы скольжения от которой, как указано выше, наклонены к оси под углом  $\varphi_1=47^\circ$ .

Для монокристаллов с осью растяжения [123] дислокационное скольжение также с начала течения происходит в одной системе [101](111). На металлографическом шлифе следы скольжения в ней составляют с осью образца угол 65°.



Рисунок 2 – Распределение локальных удлинений  $\mathcal{E}_{xx}$  монокристалла стали Гадфильда и соответствующая карта распределений локальных удлинений: (a)  $[\overline{1}11]$ , стадия линейного деформационного упрочнения  $\mathcal{E}_{tot} = 0,12...0,122$ ; (б) [012], стадия легкого скольжения  $\mathcal{E}_{tot} = 0,052...0,054$ 

Картина макролокализации деформации на стадии легкого скольжения представляла собой две движущиеся широкие деформационные зоны (рис. 3а). Из полутоновой карты распределений локальных удлинений  $\mathcal{E}_{xx}$  (рис. 3а) видно, что эти зоны локализованной деформации наклонены к продольной оси образца под углом 60±5°. что обусловлено действием первичной системы скольжения 101(111). Дальнейшее деформирование этих кристаллов приводило к смене действующего механизма деформации от дислокационного скольжения к двойникованию на стадии линейного упрочнения. Упрочнение кристаллов в этом случае связано с развитием двойникования вначале в одной, а затем в нескольких системах. Картина локализации деформации на стадии линейного упрочнения представляет собой движение четырех на одинаковых (6,0±1мм) расстояниях зон локализованной деформации (рис. 3б). На рис. 3б также представлена полутоновая карта распределений локальных деформаций для данного случая, где светлым областям соответствуют большие значения  $\varepsilon_{xx}$ . Видно, что четыре зоны наклонены к продольной оси образца под углом  $\phi$ =120±5° (рис. 3б). На данных этапах деформирования трудно выявить преобладающую систему скольжения или двойникования и связать с нею наклон очагов.



Рисунок 3 – Распределение локальных удлинений  $\varepsilon_{xx}$  монокристалла стали Гадфильда и соответствующая карта распределений локальных удлинений: (a) [ $\overline{1}23$ ], стадия легкого скольжения  $\varepsilon_{tot} = 0,10...0,102$ ; (б) [ $\overline{1}23$ ], стадия линейного деформационного упрочнения  $\varepsilon_{tot} = 0,30...0,302$ 

Тем не менее, можно предположить, что угол наклона зон локализации задается действующей системой двойникования [211](111), как и в случае деформирования

образцов монокристаллов с ориентациями осей растяжения [111] и [377], в которых на стадии линейного упрочнения наблюдается преимущественное развитие двойникования в этой системе.

В ходе исследований локализации пластической деформации на стадии легкого скольжения были обнаружены существенные различия в характере макролокализации пластической деформации в исследуемых монокристаллических образцах. Все наблюдавщиеся в этих случаях картины локализации деформации можно разделить на два типа. Первый тип локализации деформации соответствует зарождению на верхнем пределе текучести и дальнейшему распространению фронта деформации, который поэтапно переводит материал образца из недеформированного состояния в деформированное. При втором типе локализации на стадии легкого скольжения происходит синхронное движение по образцу нескольких очагов деформации. Движение их может быть однонаправленным и встречным, а скорости как
одинаковыми, так и отличными друг от друга. В качестве причины различия двух типов локализации макродеформации на стадии I (стадии легкого скольжения и площадке текучести) может обсуждаться число активных систем скольжения или двойникования при растяжении исследованных монокристалов на основании кристаллографического анализа и металлографических исследований.

#### Заключение

Исследования паттернов локализованной деформации монокристаллов высокомарганцовистой стали позволили выявить следующие закономерности:

 пространственная ориентация зон макроскопической локализованной деформации по отношению к оси растяжения мнокристаллического образца определяется кристаллографическими параметрами, совпадая со следами действующих систем скольжения или двойникования, имеющих максимальные значения факторов Шмида, на плоскости наблюдения очагов;

- каждый из активных очагов локализованной пластической деформации есть совокупность действующих в период времени, соответствующий регистрации поля векторов смещения, сдвигов по плоскостям скольжения монокристаллов с максимальными факторами Шмида или совокупность двойников деформации, также удовлетворяющих этому условию;

- число активных очагов локализованной пластической деформации, действующих на стадии легкого скольжения исследованных монокристаллов определяется числом действующих при заданной кристаллографической ориентировке систем скольжения или двойникования. В случае монокристаллов, ориентированных для синглетного скольжения, возникает только один очаг локализованной пластичности. При мультиплетном скольжении одновременно сосуществуют два или более очагов, ориентация каждого из которых соответствует одной из активированных систем скольжения.

# Работа выполнена в рамках государственного задания ИФПМ СО РАН, тема № FWRW-2021-0011.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Зуев Л.Б. Автоволновая пластичность. Локализация и коллективные моды. М.: Физматлит, 2018. 208 с.

2. Зуев Л.Б., Хон Ю.А. Пластическое течение как процесс формирования пространственно-временных структур. Часть І. Качественные и количественные закономерности // Физическая мезомеханика. 2021. Т. 24. № 6. С. 5-14.

3. Баранникова С.А., Косинов Д.А., Зуев Л.Б., Громов В.Е., Коновалов С.В. Влияние водорода на макролокализацию пластической деформации низкоуглеродистой стали. Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. 2016. Т. 59. № 12. С. 891-895.

4. Данилов В.И., Баранникова С.А., Зуев Л.Б. Автоволны локализованной деформации на начальных стадиях пластического течения монокристаллов // Журнал технической физики. 2003. Т. 73. № 11. С. 69-75.

5. Barannikova S.A., Nadezhkin M.V. Kinetics of plastic deformation localization bands in polycrystalline nickel // Metals. 2021. Vol. 11. No. 9. P. 1440.

6. Zuev L.B., Barannikova S.A., Maslova O.A. The features of localized plasticity autowaves in solids // Materials Research. 2019. Vol. 22. No. 4. P. e20180694.

7. Бернер Р., Кронмюллер Г. Пластическая деформация монокристаллов. М.: Мир, 1969. 268 с.

8. Lychagin D.V., Filippov A.V., Novitskaya O.S., Kolubaev A.V., Moskvichev E.N., Fortuna S.V., Chumlyakov Y.I. Deformation and wear of Hadfield steel single crystals under dry sliding friction // Wear. 2022. Vol. 488–489. P. 204126.

9. Adler P.H., Olson G.B., Owen W.S. Strain hardening of Hadfield manganese steel *II* Metallurgical and Materials Transactions A. 1986. Vol. 17. No. 10. P. 1725-1737. 10. Штремель М.А., Коваленко И.А. О механизме упрочнения стали Гадфильда // Физика металлов и металловедение. 1987. Т. 63. № 1. С. 172-180.

11. Karaman I., Sehitoglu H., Gall K., Chumlyakov Y.I., Maier H.J. Deformation of single crystal Hadfield steel by twinning and slip // Acta Materialia. 2000. Vol. 48. No. 6. P. 1345-1359.

12. Efstathiou C., Sehitoglu H. Strain hardening and heterogeneous deformation during twinning in Hadfield steel *II* Acta Materialia. 2010. Vol. 58. No. 5. P. 1479-1488.

13. Roshan J., Sankaranarayanan S.R., Kumaresh Babu S.P. Recent advancements in manganese steels – a review // Materials Today: Proceedings. 2020. Vol. 27. Part 3. P. 2852-2858.

14. Li Y., Zhu L., Liu Y., Wei Y., Wu Y., Tang D.I., Mi Z. On the strain hardening and texture evolution in high manganese steels: Experiments and numerical investigation *II* Journal of The Mechanics and Physics of Solids. 2013. Vol. 61. No. 12. P. 2588-2604.

15. Meng L., Yang P., Xie Q., Ding H., Tang Z. Dependence of deformation twinning on grain orientation in compressed high manganese steels // Scripta Materialia. 2007. Vol. 56. No. 11. P. 931-934.

16. Гервасьев М.А., Хотинов В.А., Озерец Н.Н., Хадыев М.С., Баширова М.А., Гусев А.А. Изменение микроструктуры и деформационное упрочнение высокомарганцевых сталей при растяжении // Металловедение и термическая обработка металлов. 2020. № 3. С. 3-6.

17. Vadim S., Timokhina I.B., Hossein B. On the work-hardening behaviour of a high manganese TWIP steel at different deformation temperatures *II* Materials Science and Engineering A. 2016. Vol. 669. No. 4. P. 437-446.

18. Curtze S., Kuokkala V.-T. Dependence of tensile deformation behavior of TWIP steels on stacking fault energy, temperature and strain rate // Acta Materialia. 2010. Vol. 58. No. 15. P. 5129 – 5141.

19. De Cooman B. C., Estrin Yu., Kim S. K. Twinning induced plasticity (TWIP) steels // Acta Materialia. 2018. Vol. 142. P. 283 – 362.

20. Zhang L., Guo P., Wang G., Liu S. Serrated flow and failure behaviors of a Hadfield steel at various strain rates under extensometer-measured strain control tensile load // Journal of Materials Research and Technology. 2020. Vol. 9. No. 2. P. 1500-1508.

# Глава 4. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩЕГОСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА В СИСТЕМЕ Ті-АІ

# Хина Б.Б.<sup>1</sup>, Кулак М.М.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Физико-технический институт НАН Беларуси, г. Минск, Республика Беларусь, khina@tut.by <sup>2</sup>Институт технической акустики НАН Беларуси, г. Витебск, Республика Беларусь, mmk\_vit@tut.by

## 1. Термодинамическое моделирование в исследовании СВС-процессов

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез (CBC) обычно протекает в условиях, близких к адиабатическим, т.е. без теплообмена с окружающей средой. СВС может реализовываться в двух режимах: режим распространения волны горения (или истинный CBC), и в режиме теплового взрыва, когда экзотермическая реакция протекает одновременно по всему объему шихты [1–4].

Самым первым и весьма важным этапом при теоретическом исследовании СВС-процессов является термодинамическое моделирование (TM), которое позволяет оценить адиабатическую температуру горения *T<sub>ad</sub>* и состав конечных или промежуточных продуктов СВС при этой температуре.

Термодинамическое моделирование широко применяется в теплофизике, химической технологии и металлургии [5, 6]. Оно дает возможность оценить вероятность протекания реакций, рассчитать выход продукта при данных условиях и другие важные характеристики, и позволяет сократить объем эксперимента при разработке того или иного технологического процесса. В металлургии и химической технологии TM обычно проводят в изобарно-изотермических условиях, когда температура и давление в химическом реакторе или плавильной печи известны.

Для СВС-процессов, которые протекают в адиабатических условиях, величину  $T_{ad}$  можно рассчитать лишь для простейшей ситуации, когда в системе протекает только одна реакция с достаточно большой (по абсолютной величине) отрицательной энергией Гиббса, т.е. превращение реагентов в продукт является почти полным. Для этого записывают условие баланса теплоты [7]: изменение энтальпии реакции расходуется на разогрев конечных продуктов от начальной температуры  $T_0$  до  $T_{ad}$  и возможное плавление некоторых из них, т.е. энтальпия реагентов при  $T_0$  равна энтальпии продуктов (твердых и жидких) при  $T_{ad}$ . Указанное условие имеет вид

$$\sum_{r} \Delta H_{T_0}^0(r) = \sum_{pr} \Delta H_{T_{ad}}^0(pr),$$
(1)

где *∆Н*<sup>0</sup> – энтальпия, определенная в стандартных условиях, *r* – реагенты, *pr* – продукты.

Учитывая зависимость всех термодинамических характеристик от температуры и возможности полного или частичного плавления продуктов реакции, запишем выражение (1) в следующем виде:

$$\sum_{r} \left[ \Delta H_{298}^{0}(r) + \int_{298}^{T_{0}} c_{p}(r) dT \right] = \sum_{pr} \Delta H_{298}^{0}(pr) + \sum_{pr_{s}} \int_{298}^{T_{ad}} c_{p}(pr_{s}) dT + \sum_{pr_{m}} \left[ \int_{298}^{T_{m}(pr_{m})} c_{p}(pr_{m}) dT + \Delta H_{m}(pr_{m}) + \int_{T_{m}(pr_{m})}^{T_{ad}} c_{p}(pr_{m}) dT \right],$$
(2)

где  $\Delta H^{0}_{298}(r)$  и  $\Delta H^{0}_{298}(pr)$  – стандартная (при 298 K) энтальпия реагентов и продуктов, соответственно,  $c_{p}$  – теплоемкость,  $T_{m}$  – температура плавления,  $pr_{m}$  означает плавящиеся продукты,  $\Delta H_{m}$  – энтальпия плавления последних.

Термодинамические функции большого числа веществ имеются в справочниках

[8–12], где теплоемкость с<sub>р</sub> определена в виде степенного ряда по температуре:

$$c_p(T) = c_0 + c_1 T + c_2 T^2 + c_{-2} T^{-2} + c_{-3} T^{-3},$$
(3)

где *c*<sub>0</sub>, *c*<sub>1</sub>, *c*<sub>2</sub>, *c*<sub>-2</sub>, *c*<sub>-3</sub> – численные коэффициенты.

Решая уравнение (2) численно с учетом выражения (3), можно найти величину *T<sub>ad</sub>*, которая входит в правую часть уравнения (2) как верхний предел интегрирования.

Однако во многих важных случаях СВС-процесс осуществляется в многокомпонентной системе, где одновременно может протекать большое количество гетерогенных реакций, и не все из них заранее известны. Такая ситуация является существенно более сложной, и изложенный выше метод к ней неприменим.

В этом случае величину T<sub>ad</sub> и равновесный состав продуктов при T<sub>ad</sub> можно определить на основе следующего принципа: в замкнутой системе равновесное состояние химической реакции является единственным и однозначно определяется энергией Гиббса или Гельмгольца [13]. Для СВС искомые характеристики определяются путем минимизации энергии Гиббса системы при заданном исходном составе в адиабатических (изобарно-изоэнтальпийных) условиях. При этом используют компьютерные пакеты с базой данных (БД), содержащей термодинамические функции взятых классических большого числа веществ, ИЗ справочников [8-12]. СВС-процессов Специализированной программой для расчета (только R адиабатическом режиме) является ISMAN-THERMO [14, 15] (Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения (ИСМАН) им. А.Г.Мержанова РАН). Известны универсальные программы для TM, такие как HSC Chemistry (Outokumpu Research Oy, Финляндия) [16], а в бывшем СССР – АСТРА-4 (МГТУ им. Н.Э.Баумана) [17, 18] и ее Windows-версия "Terra".

Следует отметить, что результат расчета сильно зависит от достоверности термодинамических данных. С точки зрения теории СВС самый существенный недостаток состоит в том, что в БД этих и других подобных программ содержатся только стехиометрические соединения [8–12], в то время как при СВС часто образуются фазы (как твердые, так и жидкие) с широкой областью гомогенности, термодинамические характеристики которых сильно зависят от состава.

Для термодинамического описания фаз, имеющих область гомогенности, применяют так называемый CALPHAD-подход (CALculation of PHAse Diagrams) [19-21]. Он реализован в коммерческой программе Thermo-Calc [22], которая широко расчета равновесных диаграмм состояния применяется для бинарных многокомпонентных систем. Следует отметить, что ней имеется модуль TCEX22 "Calculating an adiabatic flame temperature" для расчета процессов горения в адиабатических условиях (аналогично программе "Terra"). Но этот модуль использует лишь одну базу данных "SSUB", содержащую термодинамические параметры только стехиометрических соединений – как конденсированных, так и газообразных. Поэтому применять программу Thermo-Calc для расчета СВС-процессов, где образуются фазы нестехиометрического состава, невозможно. Это обусловлено тем, что кроме неизвестных значений T<sub>ad</sub> и концентраций стехиометрических продуктов взаимодействия (твердых, например Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, и/или газообразных, таких как CO, CO<sub>2</sub> и возникают еще дополнительные неизвестные – равновесные составы пр.), конденсированных фаз при T<sub>ad</sub>.

Поэтому необходимо разработать метод ТМ для расчета CBC-процессов на основе CALPHAD-подхода, который позволит учесть вышеуказанные факторы.

В данной работе для этой цели нами выбрана система Ti-Al, имеющая важное прикладное значение: фазы γ-TiAl и α<sub>2</sub>-Ti<sub>3</sub>Al обладают уникальным сочетанием механических и физических свойств – в частности, высокой жаростойкостью. Сплавы на основе интерметаллида γ-TiAl с небольшими добавками Cr, Nb, V, Ta, Mo, Zr и других элементов используются в авиации и энергетике для деталей турбин, в мощных дизелях для устройств турбонаддува и в ряде других применений [23]. Соединение TiAl и сплавы на его основе можно получать методом CBC [24, 25].

#### 2. Термодинамическое моделирование СВС в системе Ti-Al

2.1. Описание термодинамических свойств элементов в CALPHAD-подходе

Энергия Гиббса *i*-го компонента *G*<sup>*φ*</sup> в фазе *φ* в CALPHAD-подходе описывается в следующем виде:

$$G_{i}^{\varphi} = a_{i} + b_{i}T + c_{i}T\ln T + \sum_{n} d_{i,n}T^{n} + H_{i}^{SER} + G_{i,pres}^{\varphi} + G_{i,mag}^{\varphi}.$$
 (4)

Здесь  $H_i^{SER}$  – стандартное значение (Standard Element Reference),  $a_i$ ,  $b_i$ ,  $c_i$  и  $d_{i,n}$  – численные параметры для *i*-го элемента, n – целое число,  $G_{i, pres}^{\phi}$  и  $G_{i, mag}^{\phi}$  – соответственно вклад давления и магнитного упорядочения в энергию Гиббса элемента *i* в фазовом состоянии  $\phi$ .

Величина  $H_i^{SER} = H_i(T=298) - H_i(T=0) - это поправка для перехода от стандартной температуре отсчета$ *T*=298 К к*T*=0 К для энергии Гиббса. Значения величин, входящих в выражение (4), для всех конденсированных элементов в различных фазовых состояниях приведены в БД SGTE (Scientific Group Thermodata Europe) [26] в виде температурных зависимостей.

Энтальпия элементов в любом фазовом состоянии определяется как [19, 20]

$$H = G + TS = G - T \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{\mathbf{P},\mathbf{N}_{i}},\tag{5}$$

где S – энтропия, P – давление, N<sub>i</sub> – число молей *i*-го компонента в растворе.

Тогда из (4) следует выражение для энтальпии *i*-го компонента  $H_i^{\phi}$  в фазе  $\phi$ :

$$H_{i}^{\phi} = a_{i} - c_{i}T - \sum_{n} (n-1)d_{i,n}T^{n} + H_{i}^{SER} + H_{i, pres}^{\phi} + H_{i, mag}^{\phi},$$
(6)

где  $H_{i, pres}^{\phi}$  и  $H_{i, mag}^{\phi}$  – соответственно вклад давления и магнитного упорядочения в энтальпию элемента *i* в фазовом состоянии  $\phi$ .

2.2. Термодинамическое описание жидкой фазы и неупорядоченных твердых растворов замещения

Для описания энергии Гиббса и энтальпии расплава и неупорядоченных твердых растворов замещения в CALPHAD-подходе используется модель регулярного раствора [19–21]:

$$G_{\varphi} = \sum_{i} x_i G_i^{\varphi} + H_{\varphi}^{ex} - TS_{id} , \qquad (7)$$

$$H_{\varphi} = \sum_{i} x_i H_i^{\varphi} + H_{\varphi}^{ex} , \qquad (8)$$

$$S_{id} = -R \sum_{i} x_i \ln x_i , \qquad (9)$$

$$H_{\phi}^{ex} = \sum_{i,j,j>i} x_i x_j L_{ij}^{\phi} + \sum_{i,j,k,k>j>i} x_i x_j x_k L_{ijk}^{\phi}, \quad i \neq j \neq k ,$$
(10)

где  $G_{\phi}$  и  $H_{\phi}$  – соответственно энергия Гиббса и энтальпия фазы  $\phi$  в расчете на 1 моль раствора (т.е. не на формульную единицу, например, Mo<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>, а на Mo<sub>5/8</sub>Si<sub>3/8</sub>),  $x_i$  –

мольная доля *i*-го компонента в фазе  $\phi$ ,  $\sum_{i} x_i = 1$ ,  $G_i^{\phi}$  и  $H_i^{\phi}$  – соответственно энергия

Гиббса и энтальпия *i*-го компонента в фазовом состоянии φ (см. формулы (2.1) и (2.3), соответственно), *S*<sub>*id*</sub> – идеальная энтропия смешения, связанная только с хаотичным расположением атомов, *H*<sup>*ex*</sup><sub>φ</sub> – избыточная (excess) энтальпия смешения компонентов в данной фазе, обусловленная их химическим взаимодействием, *L*<sup>φ</sup><sub>*ij*</sub> и *L*<sup>φ</sup><sub>*ijk*</sub> – соответственно параметры парного (*i*-*j*) и тройного (*i*-*j*-*k*) взаимодействия атомов в

фазе φ, *R* – универсальная газовая постоянная. Концентрационная зависимость параметров парного взаимодействия *L*<sup>φ</sup><sub>ij</sub>, входящих в выражение (10), определяется в виде полинома Редлиха-Кистера-Муггиану

$$L_{ij}^{\phi} = \sum_{n} {}^{n} L_{ij}^{\phi} (x_{i} - x_{j})^{n}, \quad n \ge 0,$$
(11)

где *n* – целое неотрицательное число, <sup>*n*</sup> *L*<sup>φ</sup><sub>*ij*</sub> – коэффициенты парного взаимодействия *n*-го порядка, которые линейно зависят от температуры.

В системе Ti-Al имеются два неупорядоченных твердых раствора замещения на основе титана: α-фаза с ГПУ (hcp) решеткой на основе α-титана (низкотемпературная модификация) и β-фаза на основе высокотемпературной модификации титана с ОЦК (bcc) решеткой. Для расчета термодинамических характеристик (энтальпии и энергии Гиббса) расплава и твердых растворов α-hcp и β-bcc по модели (11) использованы значения параметров, приведенные в работе [27].

2.3. Термодинамическое описание стехиометрических фазы системы Ti-Al

В системе Ti-Al имеются три стехиометрические фазы: TiAl<sub>2</sub>, TiAl<sub>3</sub> и  $\delta$ -фаза Ti<sub>2</sub>Al<sub>5</sub>, которые образуются по перитектическим реакциям. При этом TiAl<sub>2</sub> и TiAl<sub>3</sub> и устойчивы при комнатной температуре, а фаза Ti<sub>2</sub>Al<sub>5</sub> существует только при высоких температурах и распадается на TiAl<sub>2</sub> и TiAl<sub>3</sub> по эвтектоидной реакции.

Выражение для энергии Гиббса фазы TiAl<sub>2</sub> в расчете на 1 моль раствора, т.е. на формулу Ti<sub>1/3</sub>Al<sub>2/3</sub> (в Дж/моль), записывается как [27]

$$G_{TiAl_2} = \left(2G_{Al}^{fcc} + G_{Ti}^{hcp}\right)/3 - 40500 + 10.4T,$$
(12)

где  $G_{Ti}^{hcp}$  и  $G_{Al}^{fcc}$  – энергия Гиббса чистого ГПУ (*hcp*) титана и ГЦК (*fcc*) алюминия, соответственно, которые вычисляются по формулt (4) при значениях параметров, взятых из БД SGTE [26] для указанных металлов.

Для фазы TiAl<sub>3</sub> энергия Гиббса в Дж/моль на 1 моль раствора, т.е. на формулу Ti<sub>0.25</sub>Al<sub>0.75</sub>, имеет вид [27]

$$G_{TiAl_3} = 0.75G_{Al}^{fcc} + 0.25G_{Ti}^{hcp} - 36148 + 9.256T.$$
 (13)

Высокотемпературная  $\delta$ -фаза, которая в работе [27] обозначена как Ti<sub>2</sub>Al<sub>5</sub>, на самом деле имеет состав Ti<sub>8</sub>Al<sub>17</sub>, т.е. содержание алюминия в ней составляет  $x_{Al}^{\delta} = 17/25 = 0.68$ . В дальнейшем для нее будет использоваться обозначение Ti<sub>2</sub>Al<sub>5</sub>. В расчете на 1 моль раствора, т.е. на формулу Ti<sub>0.32</sub>Al<sub>0.68</sub>, ее энергия Гиббса (в Дж/моль) определяется как [27]

$$G_{Ti_2AI_5} = x_{AI}^{\delta} G_{AI}^{fcc} + \left(1 - x_{AI}^{\delta}\right) G_{Ti}^{hcp} - 38845 + 9.456T.$$
(14)

[19-21]:

Энтальпия данных стехиометрических фаз, необходимая для расчета адиабатической температуры СВС, определяется на основе формул (12)–(14) с использованием фундаментального термодинамического соотношения (5).

#### 2.4. Модель Хиллерта-Стэффансона для упорядоченных фаз

В САLPHAD-подходе для термодинамического описания упорядоченных твердых растворов замещения и интерметаллидов используется модель Хиллерта-Стэффансона. Она представляет собой модель регулярного раствора для двух [28] подрешеток, вставленных одна в другую. Вместо атомных концентраций  $x_i$  в ней фигурируют параметры y, которые характеризуют долю атомов в каждой из подрешеток. Так, для четырехкомпонентной фазы, состоящей из двух подрешеток и описываемой структурной формулой  $(A_{y'_A}B_{y'_B})_a(C_{y''_C}D_{y''_D})_b$ , где a+b=1,  $y_A'+y_B'=1$ ,  $y_C''+y_D''=1$ ; параметры  $y_i'$  и  $y_i''$  означают доли атомов сорта i в 1-й и 2-й подрешетке (i=A,B,C,D), где номера подрешеток обозначаются верхними индексами ' и ", соответственно.

В этой модели энергия Гиббса и энтальпия интерметаллида или упорядоченного твердого раствора в расчете на 1 моль описываются в следующем виде [19, 20]:

$$G = G_{ref} + H_{ex} - TS_{id}$$

$$H = H_{ref} + H_{ex}.$$
(15)

Здесь *G*<sub>ref</sub> и *H*<sub>ref</sub> – "стандартная" энергия Гиббса и энтальпия, которые описывают взаимодействие разных подрешеток для случая, когда каждая из них заполнена атомами только одного сорта, *H*<sub>ex</sub> – избыточная энтальпия смешения из-за взаимодействия атомов, находящихся в разных подрешетках, *S*<sub>id</sub> – идеальная энтропия смешения для каждой из подрешеток, которая суммируется по всем подрешеткам и определяется через величины *у*.

Для такой четырехкомпонентной фазы величины G<sub>srf</sub>, H<sub>srf</sub> и H<sub>ex</sub> имеют вид [19]:

$$G_{ref} = y'_A y''_C G_{A:C} + y'_A y''_D G_{A:D} + y'_B y''_C G_{B:C} + y'_B y''_D G_{B:D}$$
  

$$H_{ref} = y'_A y''_C H_{A:C} + y'_A y''_D H_{A:D} + y'_B y''_C H_{B:C} + y'_B y''_D H_{B:D}.$$
(16)

$$H_{ex} = y'_{A}y''_{C}y''_{D}L_{A:C,D} + y'_{B}y''_{C}y''_{D}L_{B:C,D} + y'_{A}y'_{B}y''_{C}L_{A,B:C} + y'_{A}y'_{B}y''_{D}L_{A,B:D} + y'_{A}y'_{B}y''_{C}y''_{D}L_{A,B:C,D},$$
(17)

где *L* – параметры взаимодействия.

Зависимости параметров *L* от состава описываются выражением типа (11), но в нем используются не атомные доли компонентов *x<sub>i</sub>*, а параметры *y<sub>i</sub>* для подрешеток.

Здесь и далее используются обозначения, принятые в CALPHAD-подходе для модели Хиллерта-Стэффансона: двоеточие разделяет подрешетки, а запятая разделяет атомы, находящиеся в одной подрешетке.

Энтропия смешения для модельной четырехкомпонентной фазы запишется как

$$S_{id} = -R[a(y'_A \ln y'_A + y'_B \ln y'_B) + b(y''_C \ln y''_C + y''_D \ln y''_D)].$$
(18)

Конкретный вид модели Хиллерта-Стэффансона может иметь различную форму, поскольку она связана со структурой конкретной фазы — количеством подрешеток и распределением различных атомов по подрешеткам. При этом необходимо вывести выражения, связывающие атомные концентрации компонентов *x<sub>i</sub>* с величинами *y<sub>i</sub>*', *y<sub>i</sub>*".

2.5. Модель Хиллерта-Стэффансона для фазы TiAl

Фаза  $\gamma$ -TiAl имеет ГЦК-решетку с типом упорядочения  $L1_0$  и описывается структурной формулой  $(Al_{y'_{AI}}, Ti_{y'_{Ti}})_{0.5}(Al_{y''_{AI}}, Ti_{y''_{Ti}})_{0.5}$ , записанной на 1 моль раствора, т.е. она имеет две подрешетки, причем атомы Ti и Al могут располагаться в каждой из них. Для нее величины  $G_{ref}$  и  $H_{ref}$  описываются как [27]

$$G_{ref} = y'_{Ti} y''_{Al} G_{Ti:Al} + y'_{Al} y''_{Ti} G_{Al:Ti} + y'_{Al} y''_{Al} G_{Al:Al} + y'_{Ti} y''_{Ti} G_{Ti:Ti}$$
(19)

$$H_{ref} = y'_{Ti} y''_{Al} H_{Ti:Al} + y'_{Al} y''_{Ti} H_{Al:Ti} + y'_{Al} y''_{Al} H_{Al:Al} + y'_{Ti} y''_{Ti} H_{Ti:Ti}.$$
 (20)

Формула для энтропии смешения S<sub>id</sub>, входящая в выражение (18) для свободной энергии, для фазы TiAl (в Дж/(моль·К) в расчете на 1 моль раствора) записывается как

$$S_{id} = -0.5R(y'_{Al} \ln y'_{Al} + y'_{Ti} \ln y'_{Ti} + y''_{Al} \ln y''_{Al} + y''_{Ni} \ln y''_{Ni}).$$
(21)

Избыточная энтальпия смешения *H*<sub>ex</sub> для данной фазы определяется в виде [27]

$$H_{ex} = y'_{Al} y'_{Ti} \Big( y''_{Al} L_{Al,Ti:Al} + y''_{Ti} L_{Al,Ti:Ti} \Big) + y''_{Al} y''_{Ti} \Big( y'_{Al} L_{Al:Al,Ti} + y'_{Ti} L_{Ti:Al,Ti} \Big).$$
(22)

Для вышеуказанной структурной формулы фазы TiAl соотношение между атомной долей алюминия *x*<sub>A</sub>, и параметрами *у* запишется как

$$\begin{cases} \text{при } x_{Al} < 0.5: \ y_{Ti}' = 1, \ y_{Al}' = 0, \ y_{Al}'' = x_{Al}/0.5, \ y_{Ti}'' = 1 - y_{Al}'' \\ \text{при } x_{Al} \ge 0.5: \ y_{Al}'' = 1, \ y_{Ti}'' = 0, \ y_{Al}' = (x_{Al} - 0.5)/0.5, \ y_{Ti}' = 1 - y_{Al}' \end{cases}$$
(23)

Таким образом, термодинамические характеристики интерметаллической фазы TiAl, имеющей широкую область гомогенности, описаны полностью. Для расчетов использованы значения параметров по данным работы [27].

#### 2.6. Модель Хиллерта-Стэффансона для фазы Ti<sub>3</sub>AI

Фаза  $\alpha_2$ -Ті<sub>3</sub>АІ имеет ГПУ (hcp) кристаллическую решетку, тип упорядочения  $D0_{19}$  и обладает широкой областью гомогенности. Ее структурная формула, записанная на 1 моль раствора, имеет вид  $(Al_{y'_{A1}}, Ti_{y'_{T1}})_{0.75}(Al_{y''_{A1}}, Ti_{y''_{T1}})_{0.25}$ . В ней, как и в фазе TiAl, имеются 2 подрешетки, в каждой из которых могут размещаться атомы обоих сортов (Al и Ti). Для нее величины  $G_{ref}$  и  $H_{ref}$  описываются формулами, аналогичными (19) и (20).

Идеальная энтропия смешения  $S_{id}$  для фазы Ti<sub>3</sub>AI в расчете на 1 моль раствора в Дж/(моль K) имеет вид

$$S_{id} = -R[0.75(y'_{Al} \ln y'_{Al} + y'_{Ti} \ln y'_{Ti}) + 0.25(y''_{Al} \ln y''_{Al} + y''_{Ni} \ln y''_{Ni})].$$
(24)

Для приведенной выше структурной формулы связь между мольной долей алюминия *x*<sub>A</sub> в фазе Ti<sub>3</sub>AI и параметрами *у* имеет следующий вид:

$$\begin{cases} \Pi p \mu & x_{Al} \le 0.25 \colon y_{Ti}' = 1, \ y_{Al}' = 0, \ y_{Al}'' = x_{Al}/0.25, \ y_{Ti}'' = 1 - y_{Al}'' \\ \Pi p \mu & x_{Al} > 0.25 \colon y_{Al}'' = 1, \ y_{Ti}'' = 0, \ y_{Al}' = (x_{Al} - 0.25)/0.75, \ y_{Ti}' = 1 - y_{Al}' \end{cases}$$
(25)

Численные значения параметров для фазы  $\alpha_2$ -Ті<sub>3</sub>АІ приведены в работе [27].

## 3. Методика расчета адиабатической температуры СВС в системе Ti-Al

Расчет адиабатической температуры CBC  $T_{ad}$  в системе Ti-Al выполняется на основе уравнения баланса энтальпии. Конкретный вид такого уравнения зависит от того, в какую область диаграммы состояния попадает точка с координатами [ $x_{Al}^{i}$ , $T_{ad}$ ], где  $x_{Al}^{i}$  – атомная доля алюминия в исходной шихте. Поэтому вначале надо выполнить расчет соответствующего фрагмента равновесной диаграммы состояния Ti–Al.

Термодинамическое равновесие фаз определяется из условия равенства химических потенциалов компонентов при данной температуре. Такое условие необходимо записать для каждой пары фаз, находящихся в равновесии.

В общем виде для контакта двух фаз φ и ψ (твердых и/или жидких), имеющих некоторую область гомогенности, условие равновесия для бинарной системы *А*–*В* при температуре *T* имеет вид

$$\begin{cases} \mu_{A}^{\phi} \left( x_{B}^{(0)\phi}, T \right) = \mu_{A}^{\psi} \left( x_{B}^{(0)\psi}, T \right) \\ \mu_{B}^{\phi} \left( x_{B}^{(0)\phi}, T \right) = \mu_{B}^{\psi} \left( x_{B}^{(0)\psi}, T \right), \end{cases}$$
(26)

где  $\mu_i^{\phi}$  и  $\mu_i^{\psi}$  – химические потенциалы *i*-го компонента,  $\models A, B$ , в фазе  $\phi$  и  $\psi$ ,  $x_B^{(0)\phi}$  и  $x_B^{(0)\psi}$  – равновесные концентрации элемента *B* в фазах  $\phi$  и  $\psi$  при данной температуре.

Для любой многокомпонентной фазы  $\varphi$  (как твердой, так и жидкой), имеющей область гомогенности, химический потенциал *i*-го компонента определяется из энергии Гиббса по следующей формуле:

$$\mu_i^{\varphi} = G_{\varphi} + \sum_{j=2}^{N} \left( \delta_{ij} - x_j \right) \frac{\partial G_{\varphi}}{\partial x_j},$$
(27)

где *N* – число компонентов, δ<sub>ij</sub> – символ Кронекера (δ<sub>ij</sub>=1 при *i*=*j*, δ<sub>ij</sub>=0 при *i*≠*j*), а индекс *j* (номер компонента) изменяется от 2 до *N*, поскольку номер *i*=1 относится к компоненту-основе данной фазы.

Для бинарной системы А-В выражение (27) существенно упрощается:

$$\mu_{A}^{\phi} = G_{\phi} - x_{B} \frac{dG_{\phi}}{dx_{B}}, \quad \mu_{B}^{\phi} = G_{\phi} + (1 - x_{B}) \frac{dG_{\phi}}{dx_{B}},$$
(28)

где энергия Гиббса *G*<sub>0</sub> для расплава или неупорядоченного твердого раствора замещения описывается выражениями (7) и (9)–(11).

Равновесие стехиометрической фазы *Ti<sub>a</sub>Al<sub>b</sub>* с твердым раствором  $\phi$  при температуре *T* определится из следующего условия:

$$x_{Al}^{Ti_aAl_b} \left[ \mu_{Al}^{\phi}(x_{Al}^{(0)\phi}, T) - \mu_{Ti}^{\phi}(x_{Al}^{(0)\phi}, T) \right] = G_{Ti_aAl_b}(T) - \mu_{Ti}^{\phi}(x_{Al}^{(0)\phi}, T) \,.$$
<sup>(29)</sup>

Здесь  $x_{Al}^{Ti_aAl_b}$  – атомная доля алюминия в стехиометрической фазе  $Ti_aAl_B$ ,  $G_{Ti_aAl_b}$  – энергия Гиббса этой фазы в расчете на 1 моль раствора.

Адиабатическая температура  $T_{ad}$  для простого случая, когда исходный состав  $x_{Al}^{i}$  находится внутри области гомогенности некоторой фазы  $\varphi$ , например, Ti<sub>3</sub>Al ( $DO_{19}$ ), определяется из условия баланса энтальпии

$$x_{Al}^{i}H_{Al}(T_{0}) + (1 - x_{Al}^{i})H_{Ti}(T_{0}) = H_{\varphi}(x_{Al}^{i}, T_{ad}),$$
(30)

где  $T_0=298$  К – начальная температура шихты,  $H_{Al}(T_0)$  и  $H_{Tl}(T_0)$  – энтальпия алюминия и титана при этой температуре, которые определяются по данным БД SGTE [26],

 $H_{arphi}\!\left(\!x^{i}_{Al},T_{ad}
ight)\!$  – энтальпия фазы arphi состава  $x^{i}_{Al}$  при  $T_{ad}$ .

Для расчета адиабатической температуры СВС для состава, находящегося в двухфазной области ф–ψ (например, Ti<sub>3</sub>Al–TiAl), необходимо решить уравнение баланса энтальпии:

$$x_{Al}^{i}H_{Al}(T_{0}) + (1 - x_{Al}^{i})H_{Ti}(T_{0}) = X_{\phi}(T_{ad})H_{\phi}(x_{Al}^{(0)\phi}, T_{ad}) + [1 - X_{\phi}(T_{ad})]H_{\psi}(x_{Al}^{(0)\psi}, T_{ad}).$$
(31)

Здесь  $x_{Al}^{(0)\phi}$  и  $x_{Al}^{(0)\psi}$  – равновесные составы фаз  $\phi$  и  $\psi$  при  $T_{ad}$ ,  $H_{\phi}(x_{Al}^{(0)\phi}, T_{ad})$  и  $H_{\psi}(x_{Al}^{(0)\psi}, T_{ad})$  – энтальпии фаз равновесного состава при  $T_{ad}$ ,  $X_{\phi}(T_{ad})$  – мольная доля фазы  $\phi$  при адиабатической температуре, которая определяется по правилу рычага:

$$X_{\varphi}(T_{ad}) = \frac{x_{Al}^{(0)\psi}(T_{ad}) - x_{Al}^{i}}{x_{Al}^{(0)\psi}(T_{ad}) - x_{Al}^{(0)\varphi}(T_{ad})}.$$
(32)

Таким образом, разработана методика термодинамического расчета адиабатической температуры СВС в системе Ti-Al. Ее суть заключается в одновременном расчете равновесия фаз, т.е. фрагмента диаграммы состояния Ti-Al, и решения уравнения баланса энтальпии для каждой области на диаграмме.

#### 4. Результаты расчета адиабатической температуры СВС в системе Ti-Al

Результаты численного расчета равновесной диаграммы состояния системы Ті– АІ и адиабатической температуры СВС по разработанной термодинамической модели показаны на рисунке 1.





сплошные линии – рассчитанная диаграмма состояния, пунктирные линии – адиабатическая температура CBC

Из рисунка 1 видно, что значения  $T_{ad}$  во всем интервале составов шихты, для которого взаимодействие в режиме СВС теоретически возможно (т.е. где  $T_{ad}$  выше точки плавления алюминия  $T_m$ (AI) = 933 K), находится ниже линий солидус рассчитанной равновесной диаграммы Ti-AI. Это связано с тем, что энтальпия

образования всех фаз системы Ti-Al невелика по абсолютной величине, т.е. тепловыделение гетерогенных реакций недостаточно даже для частичного расплавления продукта взаимодействия.

Поскольку  $T_{ad} > T_m(AI)$  в данной системе будет реализовываться неравновесный механизм взаимодействия в волне CBC, который был ранее обнаружен экспериментально и доказан строго теоретически на примере системы Ni-AI [29, 30]: после плавления и растекания алюминия в высокотемпературной зоне волны CBC происходит растворение более тугоплавкого компонента (здесь – титана) в расплаве на основе алюминия и быстрая кристаллизация зерен продукта из пересыщенного расплава, локальный состав которого определяется исходным составов шихты и кинетикой растворения твердого реагента.

Кроме того, для малых размеров частиц алюминия (легкоплавкого компонента шихты) возможен квазитвердофазный механизм взаимодействия.

## Заключение

На основе CALPHAD-подхода (Calculation of Phase Diagrams), модели регулярного раствора для неупорядоченных фаз и модели Хиллерта-Стэффансона для интерметаллических соединений и упорядоченных твердых растворов разработан метод расчета адиабатической температуры горения и равновесного состава продукта для CBC-системы титан-алюминий. Этот подход позволяет учесть зависимость термодинамических функций нестехиометрических интерметаллидов и твердых растворов системы Ti-Al (энергию Гиббса и энтальпию) от состава. Тем самым он обеспечивает точный и физически корректный расчет адиабатической температуры CBC одновременно с расчетом фрагмента диаграммы состояния.

Построена зависимость адиабатической температуры горения от состава шихты для системы Ti–Al, которая наложены на рассчитанную диаграмму состояния. Показано, интерметаллических фаз что для системы Ti–Al возможно квазитвердофазное взаимодействие при СВС для малых размеров частиц металлического реагента (алюминия), поскольку для них адиабатическая температура СВС лежит ниже точек плавления всех фаз-продуктов.

Полученные результаты могут быть использованы для разработки оптимальных режимов осуществления СВС в такой слабоэкзотермической системе, как Ti-Al, создания СВС-реакторов для их проведения, а также для выявления механизмов фазообразования при СВС и определения возможности управления ими. Они открывают путь к целенаправленному воздействию на СВС-процессы и перспективу создания новых технологий на основе СВС, включая СВС в наноразмерных системах.

## Работа поддержана совместными проектами Т19АРМ-032, Т22КИ-043.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мержанов А.Г., Мукасьян А.С. Твердопламенное горение. - М.: Торус Пресс, 2007. - 336 с.

2. Левашов Е.А., Рогачев А.С., Курбаткина В.В., Максимов Ю.М., Юхвид В.И. Перспективные материалы и технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. - М: Издательский дом МИСиС, 2011. - 377 с.

3. Сычев А.Е., Мержанов А.Г. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез наноматериалов // Успехи химии, 2004, т. 73, № 2, с. 157-170.

4. Rogachev A.S., Mukasyan A.S. Combustion for Material Synthesis. - CRC Press, 2015. - 422 pp.

5. Белов Г.В. Термодинамическое моделирование: методы, алгоритмы, программы. - М.: Научный мир, 2002. - 184 с.

6. Белов Г.В., Трусов Б.Г. Термодинамическое моделирование химически реагирующих систем. - М.: МГТУ имени Н.Э. Баумана, 2013. - 96 с.

7. Новиков Н.П., Боровинская И.П., Мержанов А.Г. Термодинамический анализ реакций самораспространяющегося высокотемпературного синтеза // Проблемы горения в химической технологии и металлургии / Под. ред. А.Г.Мержанова. - Черноголовка, ОИХФ, 1975, с. 174-188.

8. Кубашевский О., Олкокк С.Б. Металлургическая термохимия. - М.: Металлургия, 1982. - 392 с.

9. Barin I., Knacke O. Thermochemical Properties of Inorganic Substances. - Berlin: Springer-Verlag, 1973. - 921 pp.

10. Barin I., Knacke O., Kubaschevski O. Thermochemical Properties of Inorganic Substances. Supplement. - Berlin: Springer-Verlag, 1977. - 949 pp.

11. Barin I. Thermochemical Data of Pure Substances. Third Edition. - New York, NY: VCH Publishers, 1995. - 2003 pp.

12. Binnewies M., Milke E. Thermochemical Data of Elements and Compounds. - Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH, 2002. - 928 pp.

13. Зельдович Я.Б. Доказательство единственности решения уравнений закона действующих масс // Журнал физической химии, 1938, т. 11, № 5, с. 685-687.

14. Мамян С.С., Ширяев А.А., Мержанов А.Г. Термодинамические исследования возможности образования неорганических материалов в режиме СВС с восстановительной стадией // Инженерно-физический журнал, 1993, т. 65, № 4, с. 431-438.

15. Shiryaev A. Thermodynamics of SHS processes: An advanced approach // International Journal of SHS, 1995, v. 4, № 4, p. 351-362.

16. Агеев Н.Г., Набойченко С.С. Металлургические расчеты с использованием пакета прикладных программ HSC Chemistry: учебное пособие. - Екатеринбург: Изд-во Уральского университета, 2016. - 124 с.

17. Синярев Г.Б., Ватолин Н.А., Трусов Б.Г., Моисеев Г.К. Применение ЭВМ для термодинамических расчетов металлургических процессов. - М.: Наука, 1982. - 263 с.

18. Ватолин Н.А., Моисеев Г.К., Трусов Б.Г. Термодинамическое моделирование в высокотемпературных неорганических системах. - М.: Металлургия, 1994. - 352 с.

19. Lukas H.L., Fries S.G., Sundman B. Computational Thermodynamics: The Calphad Method. - Cambridge, UK: Cambridge University Press, 2007. - 313 pp.

20. Saunders N., Miodownik A.P., CALPHAD (Calculation of Phase Diagrams): A Comprehensive Guide. - New York, NY: Elsevier Science Ltd., 1998. - 479 pp.

21. Chang Y.A., Oates W.A. Materials Thermodynamics. - Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, 2010. - 293 pp.

22. Thermo-Calc Documentation Set. - Solna, Sweden: Thermo-Calc Software AB, 2019. - 1231 pp.

23. Peters M., Hemptenmacher J., Kumpfert J., Leyens C. Structure and properties of titanium and titanium alloys. In: Titanium and Titanium Alloys. Edited by C.Leyens and M.Peters. Wiley-VCH, 2003, p.1-36.

24. Bertolino N., Monagheddu M., Tacca A., Giuliani P., Zanotti C., Anselmi-Tamburini U. Ignition mechanism in combustion synthesis of Ti-Al and Ti-Ni systems // Intermetallics, 2003, v. 11, № 1, p. 41-49.

25. Кочетов Н.А., Сеплярский Б.С. Влияние начальной температуры и механической активации на режим и закономерности синтеза в системе Ti + Al // Физика горения и взрыва, 2020, т. 56, № 3, с.69-77.

26. Dinsdale A.T. SGTE data for pure elements // Calphad, 1991, v. 15, № 4, p.317-425.

27. Ansara I., Dinsdale A.T., Rand M.H. (eds.). COST 507: Definition of Thermochemical and Thermophysical Properties to Provide a Database for the Development of New Light Alloys. Thermochemical Database for Light Metal Alloys. - European Communities, 1988, v. 2, p.89-94.

28. Hillert M., Staffansson L.-I. The regular solution model for stoichiometric phases and ionic melts // Acta Chemica Scandinavica, 1970, v. 24, № 10, p. 3618-3626.

29. Khina B.B. Modeling nonisothermal interaction kinetics in the condensed state: A diagram of phase formation mechanisms for the Ni-Al system // Journal of Applied Physics, 2007, v. 101, № 6, paper 063510 (11 pp.).

30. Khina B.B., Formanek B. Modeling heterogeneous interaction during SHS in the Ni-Al system: a phase-formation-mechanism map // International Journal of SHS, 2007, v. 16, № 2, p. 51-61.

## Глава 5. ПРИНЦИП НАИМЕНЬШЕГО ДЕЙСТВИЯ И ИНВАРИАНТЫ КИНЕТИКИ УПРОЧНЕНИЯ И РАЗРУШЕНИЯ ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ МЕТАЛЛОВ

Короткевич С.В. РУП «Гомельэнерго», г. Гомель, Беларусь korotsv@tut.by

#### Моим родителям посвящается

Введение. Структура определяет свойства материалов при внешних воздействиях. От установления причин, механизмов и закономерностей разрушения материалов и, в первую очередь, металлов зависит разработка способов и технологий их обработки для повышения надёжной и безопасной эксплуатации. Сложность исследования поверхности раздела металлов при внешних воздействиях и трибонагружении определяется отсутствием научно обоснованных основополагающих принципов, которые можно применять на стыке различных наук (физики, химии, механики, материаловедения и др.) [1]. Кроме того, сложность исследования поверхности раздела металлов объясняется одновременным протеканием многообразных процессов: теплопроводность, диффузия, массоперенос, упрочнение, разрушение, аморфизация и т.д. Увеличение интенсивности внешнего воздействия на раздела определяет кинетики вышеперечисленных поверхность ускорение разнообразных процессов. Поэтому очень важно правильно выбрать «мягкое» внешнее воздействие, что позволяет выявить кинетику протекающего процесса или осуществить правильный выбор масштабного фактора внешнего воздействия. Последнее позволяет разделить сложный процесс на более простые составные части и установить протекание доминирующего процесса в их многообразии [2]. Проведение анализа доминирующего процесса позволяет выявить и установить основные фундаментальные закономерности, описывающие данный процесс [3].

Все физико-химические [4] и биологические процессы [5] протекают в пространственно-временном континууме, свойства которого должны отражаться и на этих процессах. Если это так, то должен существовать и основополагающий и универсальный принцип наименьшего действия (ПНД) для описания данных процессов. Существование инвариантов является прямым доказательством наличия ПНД. <u>Инвариантность в физике</u> – фундаментальное понятие, означающее независимость физических закономерностей от конкретных ситуаций, в которых они устанавливаются, и от способа описания этих ситуаций. Инвариантность физической величины означает её неизменность при изменении физических условий или по отношению к некоторым преобразованиям [6].

В химии – это закон сохранения массы вещества [7], периодическая таблица Менделеева, где каждый химический элемент имеет свой номер с набором определённых параметров и свойств, которые являются неизменными при протекании химических реакций [8], инвариант графа [8], в биологии – это второй закон Менделя [10], в ядерной и квантовой физике законом сохранения подчиняются все процессы, протекающие в микромире [11]. А где эти инварианты в материаловедении, в физике конденсированного состояния, в технических науках? Можно ли использовать инвариант, как математический объект для описания процессов кинетики формирования, эволюции и разрушения материалов и их поверхностей раздела в физике конденсированного состояния, трибологии в физико-математических и технических науках?

Объектом исследования является поверхность раздела металлов, а именно: граничный смазочный слой нанометровой толщины, поверхностный и подповерхностные слои.

Сложность исследования поверхности раздела при внешних воздействиях (трибонагружение, прокатка, закалка в различных средах, ультразвук и т.д.) определяется одновременным протеканием нескольких процессов: теплопроводность, диффузия, массоперенос, упрочнение, разупрочнение, аморфизации, разрушения и т.д., и правильным выбором масштабного фактора воздействия нагрузочно-скоростных параметров на получение материала с заданными свойствами.

Для установления взаимосвязи между кинетикой изменения плотности дислокаций (р) и кинетикой изнашивания поверхностного слоя металла (I) использовался метод ферромагнитного резонанса (ФМР), позволяющий количественно оценивать уширение линии ( $\Delta$ H) ФМР во времени [12]. Влияние дислокаций на  $\Delta$ H заметно проявляется в веществах с константой магнитострикции ( $\lambda$ ), отличной от нуля. Это обстоятельство связано с тем, что в силу явления магнитострикции градиенты упругих напряжений вокруг дислокаций вызывают градиенты внутреннего магнитного поля в образце. Последние, в свою очередь, приводят к разбросу резонансных частот, а при фиксированной частоте внешнего электромагнитного поля – к уширению линии  $\Phi$ MP. Согласно [13] уширение  $\Delta$ H за счёт дислокаций пропорционально  $\lambda^2/M^3$ , где M – намагниченность в состоянии насыщения. Отношение  $\lambda^2/M^3$  в никеле, примерно на два порядка выше, чем у железа, поэтому в качестве объекта исследования был взят никель.

Ранее показано, что металлы, имеющие гранецентрированную кубическую решётку (ГЦК) и объёмноцентрированную кубическую решётку (ОЦК), обладают кристаллическим строением и, поэтому к ним применима дислокационная теория, описывающая кинетику упрочнения и разрушения [14–17]. Механизмы упрочнения и разрушения в поверхностном слое металлов, имеющих ГЦК и ОЦК кристаллическую решётку, при трибонагружении имеют осцилляционный характер и локализованный во времени лепестковый характер изнашивания [18]. Механизмы упрочнения и разрушения в поверхностном слое металлов описываются с использованием теории дислокаций, что позволяет утверждать о схожести физических процессов, протекающих в поверхностных слоях металлов [3, 14–18]. Результаты упрочнения при прокатке образцов армко-железа, также подтверждают их наклёп, что возможно объяснить только с использованием дислокационных представлений [3].

В качестве внешнего воздействия на объект исследования – поверхность никеля были выбраны прокатка, закалка в различных средах, кавитационное изнашивание и длительное во времени трибонагружение. Характер воздействия двух способов на образцы никеля различен. Прокатка воздействует на весь объём образца никеля, а длительное трибонагружение постепенно охватывает всё большую глубину поверхностных слоёв. Поэтому перед трибонагружением образцов никеля их предварительно прокатывали для установления влияния степени накопления энергии на параметры изменения уширения линии ФМР (Δ H). Прокатку при разной степени деформации образцов никеля є от 0 до 50 %, как один из способов внешнего воздействия на никель, выбирали для установления влияния накопления энергии деформации на величину амплитуды уширения линии ФМР, которая определяет критический уровень накопления энергии при упрочнении поверхности, после которого начинается её разупрочнение. Проводили также длительное BO времени трибонагружение образцов никеля, которые предварительно не подвергались прокатке, что позволило также отслеживать кинетику накопления энергии поверхностным слоем никеля. Верный выбор масштабного фактора внешнего воздействия, а именно: низкое номинальное контактное давление ≈ 84 кПа и невысокая относительная скорость перемещения сопряжённых тел ≈ 0,5 м/с, а также оптимальное сочетание контактной пары молибден-никель в сочетании с комплексным подходом методов исследования позволил осуществить анализ кинетики определить структурообразования [3], механизмы структурных превращений поверхностного слоя никеля и установить инварианты, описывающие данный процесс.

Для обсуждения полученных экспериментальных данных предлагается использовать принцип ПНД [3], как способ обобщения процессов, характеризующих кинетику эволюции структуры поверхностного слоя металла (никеля), при трибонагружении и прокатке.

Цель работы заключалась в обосновании применения основного и универсального принципа ПНД, описывающего кинетику структурообразования поверхности раздела металлов, и его использование для установления инвариантов на нано, субмикро, микро, мезо и макромасштабных уровнях пластической деформации поверхностного слоя никеля, а также в установлении структуры, свойств и механизмов разрушения поверхности раздела сталей при статическом и динамическом нагружении.

Методика эксперимента. Методика экспериментов с образцами никеля описана подробно в работах [12, 13]. В работах приведены ссылки на результаты аналогичных исследований для металлов с ОЦК решёткой [12–17]. Исследовались образцы из сталей: Ст 45, Ст12Х1, 65 Г, сталь ШХ-15 и др., которые используются для изготовления опор качения и скольжения, а также чугун (Сч-21-40); бронза (БрОЦС 5-5-5) [3]. Исследования показали лепестковый во времени чешуйчатый механизм изнашивания поверхности металлов, который можно объяснить только с использованием теории дислокационных представлений. Отсутствуют принципиальные отличия формирования дислокационной структуры для этих металлов [12].

Результаты и обсуждения. Известно, что принцип ПНД используется для составления уравнений движения материальной точки в механике [12]. Почему нельзя использовать данный фундаментальный принцип для описания кинетики процессов структурных преобразований в материалах, протекающих в том же континууме пространства и времени? Естественно возникает вопрос, а именно: там, где есть симметрия, должны быть инварианты для описания кинетики различных структурных преобразований при многоуровневых, иерархически организованных процессах, протекающих на поверхности металлов? Кинетика перехода системы из одного структурного состояния (А) в другое (В) осуществляется в соответствии ПНД (рис. 1, а и б).



Рисунок 1 – Принцип наименьшего действия (ПНД): а) кинетика перехода системы из одного структурного состояния (А) в другое (В) в соответствии с ПНД, где S – действие, t – время; б) схема действия ПНД, охватывающая все структурно-масштабные уровни деформации

Известно, что математическая формулировка ПНД (или принципа Гамильтона) для движения материальной точки имеет вид [4]:

$$\delta S = 0, \tag{1}$$

где

$$S = \int_{t_1}^{t_2} L(q, q', t) dt$$
(2)

где q, q<sup>′</sup> – независимые параметры (координата и скорость), характеризующие систему, t – время. Тогда справедливо выражение:

$$\partial S = \int_{t_1}^{t_2} \left( \frac{\partial L}{\partial q} \delta q + \frac{\partial L}{\partial q'} \delta q' \right) dt = 0$$
(3)

где Лагранжиан задаётся выражением [4]:

$$L = E_{KH} - U_{\text{потен}}, \tag{4}$$

где Е<sub>кин</sub> – кинетическая энергия, а U<sub>потен</sub> – потенциальная энергия материальной точки при данном внешнем воздействии.

Математическое выражение для действия электромагнитного поля, вместе с находящимися там заряженными частицами, приведено в работе [19]. Общий вид Лагранжиана для системы частиц (зарядов), формирующих структуру, состоит из суммы лагранжианов, учитывающих члены для свободных частиц (разница между кинетической и потенциальной энергией), взаимодействие частиц с электромагнитным полем и друг с другом, а также член для электромагнитного поля [19]. Очевидно, что точный расчёт Лагранжиана для системы частиц невозможен ввиду большого количества частиц, составляющих дефект, так и элементов дефектной структуры. Тем не менее, в работе [20] приведён общий вид Лагранжиана и уравнение движения (смещения) подрешёток положительных и отрицательных ионов в двухатомном кристалле NaCl.

Потенциал Гиббса и энтропия используются для описания кинетики процессов структурных преобразований в материалах [21]. Энтропия задаётся выражением [21]:

$$H = \frac{\zeta(\nabla T)^2}{T^2} + \rho \frac{Z\Sigma}{T} \pm \frac{\rho}{T^2}([\alpha, \Omega], \nabla T, t)$$
(5)

где  $\varsigma$  – теплопроводность,  $\rho$  – плотность материала, Z – плотность потока дефектов,  $\Sigma$  – гидростатическое напряжение в зоне образования дефектной фазы, параметры  $\alpha$  и  $\Omega$  характеризуют поток энергии через поверхность. Первое слагаемое в выражении (5) описывает производство энтропии, связанное с выделением тепла. Второе слагаемое в выражении (5) определяет работу потока дефектов при их движении в поле напряжений. Третье слагаемое в выражении (5) описывает поток энергии механического поля кристалла через поверхность.

В работе [21] показано, что формирование нанокристаллических (НК) структур при t = 0,9·10<sup>3</sup>c (0,9 кс) протекает в соответствии с вышеназванным принципом. Релаксация энергии в нижележащие слои невозможна ввиду того, что образцы предварительно были отожжены в вакууме и поверхности энергетически выгодно сформировать НК структуры. Как показывает расчёт, количество вещества, выраженное в молях, при этом вырастает на два-три порядка при формировании НК структур. Увеличение количества вещества и соответственно площади при формировании НК структур на порядки обуславливает увеличение диссипации энергии поверхностным слоем и её снижение.

Распределение дислокаций в поликристаллическом кристалле под внешними воздействиями происходит в соответствии с энергетической выгодностью или в более широком понимании принципом ПНД. Поля взаимодействующих дислокаций распределяют их в соответствии с энергетической выгодностью, о чём наиболее ярко свидетельствует формирование двойников, где снижение энергии поля происходит за счёт его локализации между дислокациями противоположного знака [22, 23]. Формирование полос скольжения под действием деформации является энергетически выгодным, так как направлено на облегчённое скольжение материала при пластической деформации, что снижает величину работы потока дефектов при их движении в поле напряжений в соответствии с положением о минимуме производства энтропии [24]. Таким образом, происходит снижение энергии деформации, накопленной в металле.

Можно предложить модель формирования СМК и НК состояний в соответствии с ПНД. СМК и НК состояния формируются в зонах с сильно разориентированными участками кристалла, возникающими при сближении мощных скоплений дислокаций (диполей), выстраиваемых при их полигонизации в стенки [18]. Последнее определяет

напряжённое состояние металлов с высокой кривизной и ненулевыми значениями ротора кривизны кристаллической решётки. Формирование зон локальной кривизны (<u>x</u>) кристаллической структуры можно наглядно и упрощённо представить в виде изогнутого отрезка фиксированной длины L (рис. 2, а).



Рисунок 2 – Схема формирования СМК и НК состояний

Чем больше изогнут отрезок, тем больше кривизна кристаллической решётки, и соответственно величина запасённой энергии в ней (рис. 2, б). Так как середина отрезка изгибается больше, а его концы изгибаются меньше, то компоненты градиента кривизны будут отличны от нуля. Можно представить состояние кристаллической решётки с высокой плотностью дисклинаций и, соответственно, с высокими значениями напряжений и градиентов напряжений. Естественно предположить, что структура кристалла, представленного отрезком, будет стремиться к состоянию с минимальной свободной энергией, что возможно путём её релаксации. Релаксация энергии осуществляется путём сдвига и поворота соответствующих сегментов, которые составляют отрезок (рис. 2, в), то есть кристаллу энергетически выгодно разбиться на сегменты (прямолинейные участки) с нулевой или минимально возможной (стремящейся к нулю) локальной кривизной кристаллической структуры. Последнее полностью согласуется с законом термодинамики, где любая термодинамическая система находится в устойчивом равновесном состоянии, если её потенциальная энергия имеет минимальное значение. Кривизна кристаллической решётки (атомарных слоёв кристаллической решётки) более широкое понятие, обуславливающее локальную кривизну формирующейся кристаллической структуры. Последнее подтверждается экспериментально существованием НК состояний, характеризующихся высокой плотностью дислокаций до *р* ≈ 10<sup>18</sup> м<sup>-2</sup> (плотность дислокаций прямо пропорциональна локальной кривизне кристаллической структуры), обусловленной границами блочной структуры и плотностью дислокаций р ≈ 10<sup>12</sup> м<sup>2</sup> внутри блока (НК ячейки), характерной для отожженного недеформированного никеля (рис. 2, б).

Подобные НК и СМК структуры формируются также на поверхности никеля в вершине каждого из 12 циклов упрочнения (рис. 3) поверхностного слоя никеля при трибонагружении, а также в высоко фрагментированной кристаллической решётке никеля, но спустя 108 кс. Формирование подобных структурных НК и СМК состояний при интенсивной пластической деформации описано в работах [25–27]. Таким образом, реализуется принцип энергетической выгодности или ПНД. Как только возможно при ≈ 0,9 кс, так и формируются НК структуры в условиях неравновесной деформации, когда скорость увеличения напряжений больше, чем скорость их релаксации. В более полном понимании – это значит, на основании свойств симметрии и однородности пространства и времени, существование инвариантов или основных закономерностей кинетики структурообразования, в том числе и наноматериалов [4]. Последнее, несомненно, определяет взаимосвязь свойств пространства и времени со свойствами материалов, которые создаются в пространственно-временном континууме. Несомненно, в этом заключается фундаментальный, основополагающий подход для исследования материалов. Кинетика структурных преобразований, изображённых на рис. 3, начинается с наноуровня деформации, описывающего формирование НК структур и охватывает постепенно более глубокие подповерхностные слои, которые описываются в соответствии с физической мезомеханикой уровнями микро, мезо и макроуровнями деформации и разрушения [28].



Рисунок 3 – Зависимость кинетики структурных изменений поверхностного слоя никеля при трибонагружении: а) – зависимость энергии внешнего воздействия (Е<sub>внеш</sub>) накопленной энергии (Е<sub>накоп</sub>) от времени (t), где Е<sub>критич 1</sub> и Е<sub>критич 2</sub> значения критической энергии для разрушения мезои макромасштабного уровня деформации; б) – зависимость уширения линии ферромагнитного резонанса (ΔH), плотности дислокаций (ρ), интенсивности изнашивания (I) от времени (t) трибонагружения

Многоуровневая система деформации поверхности металла, например, никеля (рис. 3), обеспечивает её устойчивость [28]. Последнее подтверждается тем, что селективный механизм, охватывающий слой никеля толшиной сотни микрометров, наступает лишь при времени (t) ≈ 108 кс (рис. 3). Самоорганизация системы выражается в 12 циклах лепесткового разрушения (рис. 3), где отделение лепестка является составной части эволюции структурообразования многоуровневой системы, так как локализованное во времени отделение лепестков износа снижает уровень накопленной энергии (рис. 3) и не позволяет распространяться трещинам в более глубокие слои никеля.

Выполнение энергетического баланса определяет, что часть энергии расходуется на тепло, работу деформации, поток энергии упругого поля и энергию, определяемую массой изношенных частиц. Тогда, исходя из закона сохранения энергии, будет выполняться выражение:

$$\mathsf{E}_{\mathsf{B}\mathsf{H}\mathsf{e}\mathsf{l}\mathsf{l}\mathsf{l}} - \mathsf{E}_{\mathsf{H}\mathsf{a}\mathsf{k}\mathsf{o}\mathsf{n}} = \mathsf{H} + \mathsf{M},\tag{6}$$

где H – энтропия, заданная выражением (5), M – энергия, определяемая массой изношенных частиц. Энтропия является функцией, описывающей состояние системы. Действительно, в повторяющихся 12 циклах упрочнения поверхностного слоя никеля разница энергий (Е<sub>внеш</sub> – Е<sub>внутр</sub>) является минимальной в точках соприкосновения графиков функций Е<sub>внеш</sub>(t) и накопленной энергии Е<sub>накоп</sub>(t), изображённых на рис. 3. Формирование НК структур происходит при выходе дислокаций на поверхность и, соответственно, увеличении плотности дислокаций, что и происходит на участках максимума функции Е<sub>накоп</sub>(t). Очевидно, что формирование НК и СМК структуры сопровождается снижением энтропии (рис. 3, а).

Осуществим количественную оценку величины энтропии для формирующихся дефектных структур на рис. 3, исходя из выражения (6). Математическое выражение энтропии для процессов кинетики структурообразования, изображённых на рис.3, задаётся выражением (7):

$$H + M = \int_{0}^{160000} (\Delta(E_{\text{shew}}) - \Theta(E_{\text{shymp}})) dt, \qquad (7)$$

где  $\Delta(E_{\text{внеш}})$  функция, заданная прямо пропорциональной зависимостью от времени, так как значение  $E_{\text{внеш}}$  численно равно работе сил трибонагружения, а функция  $\Theta(E_{\text{внут}})$  задана монотонно возрастающей осциллирующей во времени зависимостью (рис. 3). Пределы интегрирования изменяются от 0 до 160000 секунд в соответствии с рис. 3. Так как определённый интеграл от функции численно равен площади фигуры, ограниченной данной функцией и переделами интегрирования, то численные значения наименьшего действия определялись по площади фигуры, ограниченной динией, а снизу монотонно осциллирующей возрастающей зависимостью (рис. 3, а). В таблице 1 приведена количественная оценка величины энтропии и энергии, определяемой массой изношенных частиц, необходимой для формирования той или иной структуры.

Таблица 1 – Количественная оценка энтропии и энергии, определяемой массой изношенных частиц, при формировании той или иной структуры в поверхностном слое никеля при трибонагружении

Вид структуры	t, 10 <sup>3</sup> c	H+M, энтропия плюс энергия			
		определяемая массой			
		изношенных частиц,, 10 <sup>6</sup> Дж·с			
НК структуры	0,9	0,097200			
Полосы скольжения	6,5	2,514270			
Фрагментированная НК и СМК структура	108	57,828210			
Рыхлый и пористый поверхностный слой	160	120,380200			
-					

В силу многоцикловой и знакопеременной (рис. 4) деформации при трибонагружении, а также барьерной роли оксидных плёнок на поверхности для выхода дислокаций, накопление скрытой энергии деформации этими слоями будет протекать в условиях интенсивного деформирования.



Рисунок 4 – Малоамплитудное и многоцикловое сжатие (а) и растяжение (б) объёма материала, прилегающего к пятну фактического контакта, при контактном взаимодействии тел, находящихся под нагрузкой N и перемещающихся друг относительно друга со скоростью v

Интенсивное деформирование в соответствии с ПНД определяет формирование параллельных друг другу широких полос скольжения (рис. 5) с обилием плоских скоплений дислокаций и повышенной их плотностью (р = 10<sup>15</sup> – 10<sup>16</sup> м<sup>-2</sup>). Параллельность полос облегчает силу внутреннего трения при скольжении и снижение энергии деформации, накопленной в металле. Материалу энергетически выгодно формирование полос скольжения, так как облегчённое внутреннее скольжение полос определяет при минимальном внешнем воздействии ответную реакцию материала минимумом его действия (совершённой работы во времени (Дж·с)) для получения результата – пластической деформации.

В сильно фрагментированной полосовой структуре формируются микрорасщелины вдоль границ полос скольжения (рисунок 5, стрелки). Наличие локализованного расслоения и сдвиг по границам полос скольжения усиливает градиенты упругих напряжений и вызывает образование магистральных микротрещин. В соответствии с рис. 5 в области локализации полос скольжения отмечается увеличение трещин (стрелки).



Рисунок 5 – Формирование полос скольжения. Формирование трещин по границам пластинчатых блоков (вставка) – t = 6,5 кс

Формирование полос скольжения обуславливает сложнонапряженное состояние подповерхностного объема металла, характеризующееся наличием чередующихся областей сжатия и растяжения, локализацией упругих напряжений вдоль границ угла, составляющего ≈ 56÷63° к плоскости скольжения (рис. 6) [12].



Рисунок 6. – Распределение знаков нормальных напряжений в головной части полосы скольжения: a) – n = 1 (одна полоса скольжения); б) – n = 2 (две полосы скольжения); в) – n = 3 (три полосы скольжения)

Последнее определяет появление ротационных и самосогласующихся структур (рис. 6, где знак минус – область сжатия, а знак плюс – область растяжения).

Циклическое воздействие нагрузок по механизму «сдвига + поворот» приводит к формированию в поверхностных слоях вихревой ротационной структуры, по периметру которой постепенно образуются микропоры [12]. Объединение микропор развивается посредством образования микротрещин.

Механизм послойно-лепесткового разрушения поверхности никеля так же протекает в соответствии с энергетической выгодностью, где отделение лепестка или частицы износа способствует снижению значений напряжений, и как следствие, замедление распространения трещин вглубь металла и сохранение его сплошности. Поверхность самоорганизуется или продляет свою долговечность посредством локального во времени отделения частиц изнашивания в соответствии с ПНД. Селективный механизм разрушения (точки E, F, Q на рис. 3) сопровождается увеличением на три порядка интенсивности изнашивания (I) и характеризуется локализованным во времени лавинообразным избирательным разрушением целого поверхностного слоя никеля толщиной до сотни мкм. Процесс отделения слоя локализован во времени в конкретных значениях (рис. 3) и протекает в соответствии с ПНД, где поверхности энергетически выгодно отделить сильно диспергированный и пористый слой [12]. Самосогласованное поле в обнажившемся после лавинообразного или селективного разрушения поверхностном слое никеля с неодолимой повторяемой (рис. 3, участок III, т. М, N, К) неизбежностью формирует сильно фрагментированный с самоорганизующейся структурой поверхностный слой, о чём свидетельствует зависимость кинетики уширения линии ФМР (рис. 3, участок III). Частота или скорость изменения уширения линии ФМР сохраняется на всём протяжении участка III. Частота изменения уширения линии ФМР сохраняется на всём протяжении участка III (рис. 3). После удаления поверхностного слоя никеля при селективном разрушении имеет место обнажение ювенильной поверхности и можно предположить, что будет снижена частота изменения уширения линии ФМР, как для участка II, но этого не происходит. Причина данного эффекта заключается в действии самосогласованного поля напряжений, которое сохранилось в подповерхностном слое. Данное формирует неравновесную самосогласованное поле заново сильно самоорганизованную структуру. Имеют место кооперативные процессы, протекающие, как и при интенсивном пластическом деформировании металлов. Поверхностный слой готовится к разрушению и отделению от поверхности, что выражается в изменении направления потока дефектов не вглубь поверхности, а наружу (рис. 3, стрелки). Схема, изображающая изменение направления градиента потока плотности дислокаций, показана на рис. 7. Одно из слагаемых в выражении (5) для энтропии при этом изменяет свой знак на положительный, так как изменяется направление потока энергии. Направление потока градиента потока плотности дислокаций к верху не только снижает величины внутренних напряжений, накопленных в подповерхностном

слое, но и подготавливает поверхность к селективному разрушению (т. М и Q) на рис. 3, б.



Рисунок 7 – Схема качественно изображающая изменение направления градиента потока плотности дислокаций при увеличении и снижении изменении величины напряжений внутри кристаллической решётки никеля с увеличением расстояния от поверхности: а) увеличения и б) снижение величины внутренних напряжений в кристаллической решётке

Структура поверхностного слоя никеля, сформированная ранее при предварительной деформации или закалке в различных средах, определяет скорость упрочнения (K<sub>1</sub>) и разупрочнения (K<sub>2</sub>) поверхностного слоя никеля при трибонагружении, где K =  $\Delta H/\Delta t$  [3]. Конкретные примеры расчёта отношения скорости упрочнения к скорости разупрочнения поверхности никеля приведены в таблице 2. Зависимости  $\Delta H(t)$  опубликованы в работах [31, 32].

Nº	Вид внешнего воздействия	Номер рисунка зависимости ΔH(t) и ссылка на публикацию [31 и 32]	Значение К= К <sub>1</sub> /К <sub>2</sub>
1	Предварительная прокатка и последующее трибонагружение	Рис. 6, кривая 2,3,4 [31]	1
2	Предварительная закалка в средах и последующее трибонагружение	Рис. 11 [31]	1
3	Трибонагружение в течение 1 цикла упрочнения поверхности (без закалки)	Рис. 11 [31]	1
4	Трибонагружение при различных нагрузочно-скоростных параметрах	Рис. 12, кривая 1, 2,3 [31]	1
5	Трибонагружение в течение 12 циклов упрочнения поверхности при равновесной деформации	Рис. 2 [31]	1
6	Трибонагружение при неравновесной деформации поверхности	Рис. 2 [31]	0,6
7	Микроударное воздействие пузырьков кавитации в воде	Рис. 1, кривая 4 [32]	≠ 1

Таблица 2 – Расчёт скорости упрочнения (K<sub>1</sub>) и разупрочнения (K<sub>2</sub>) поверхности никеля при внешних воздействиях

Принцип ПНД является более широким фундаментальным понятием, так как описывает не только равновесные и неравновесные процессы с положением о минимуме [24] или максимуме производства энтропии [30], но и подразумевает существование инвариантов [4].

Между скоростью упрочнения и скоростью разупрочнения поверхностного слоя никеля при трибонагружении существует прямо пропорциональная зависимость, чего нельзя утверждать при микроударном воздействии пузырьков кавитации на поверхность никеля в дистиллированной воде [32].

В случае сочетания непрерывных и дискретных разориентировок, представленных на рис. 8, б компоненты тензора кривизны определяются выражением [23]:

$$\chi_{ij} = \Delta \omega_j / \Delta x_j , \qquad (8)$$

где Δω означает усреднение угла разориентировки для некоторой характерной области Δ х. Нижний индекс ω<sub>i</sub> соответствует проекции угла на соответствующий вектор на оси x<sub>i</sub>.



Рисунок 8 – Схемы структурных состояний: а) субструктура с высокими непрерывными разориентировками; б) субструктура с разориентировками непрерывного и дискретного типа

В результате длительного трибонагружения поверхности никеля (≈ 160·10<sup>3</sup> с) имеет место формирование дефектной структуры, размеры которой изменяются от 30 мкм до 3 нм (рис. 9).



Рисунок 9 – Кинетика структуры поверхности никеля при трибонагружении: a) – исходная структура отожжённого никеля; б) – структура соответствующая минимуму осцилляционной зависимости уширения линии ферромагнитного резонанса; с) – пластинчатая микроструктура полос скольжения; д) – субзёренная микроструктура; е) – нанокристаллическая структура

Размер зёрен отожжённого перед трибонагружением никеля составлял ≈ 30 мкм. СМК и НК структурные состояния имеют замкнутую форму и формируются в зонах с сильно разориентированными участками кристалла. Кинетику формирования дефектной структуры можно упрощённо представить в виде окружности или сферы уменьшающегося размера диаметра (рис. 10).



Рисунок 10 – Схема формирования структурных дефектов на различных структурномасштабных уровнях деформации: а) первоначальная структура; b)–e) эволюция структуры под действием внешних воздействий (трибонагружение), а именно: b) формирование микроструктуры; c) субмикро-; d) наноразмерных и e) нанокристаллических структурных состояний

В таблице 3 приведём параметры, описывающие структурные состояния, приведенные на рис. 10.

Таблица 3. – Параметры, описывающие кинетику структурных состояний поверхности никеля

Размер структурных	Угол (Δω), градус	Локальная кривизна
элементов (диаметр (D)),		кристаллической структуры
10 <sup>-6</sup> м		никеля (χ), градус/10 <sup>-6</sup> м
30	360 <sup>0</sup>	12
3	360 <sup>0</sup>	120
0,3	360 <sup>0</sup>	1200
0,03	360 <sup>0</sup>	12000

При уменьшении на порядок размера структурного элемента на порядок увеличивается величина локальной кривизны кристаллической структуры никеля. Как показывает анализ снимков микродифракции, разориентировка структур размером ≈ 3÷10 нм составляет ≈ 10÷20° [12]. Экспериментально подтверждено, что локальная кривизна кристаллической структуры никеля увеличивается на четыре порядка при уменьшении размера структурного элемента на четыре порядка (таблица 3). Выполняется выражение:

$$\chi_{ij}(10^{\text{-n}} \cdot x_1; 10^{\text{-n}} \cdot x_2; 10^{\text{-n}} \cdot x_3) = 10^{\text{n}} \chi_{ij}^{\text{o}}(10^{\text{-n}} \cdot x_1, 10^{\text{-n}} \cdot x_2, 10^{\text{-n}} \cdot x_3),$$
(9)

где x<sub>1</sub>, x<sub>2</sub> и x<sub>3</sub> - пространственные координаты, а  $\chi_{ij}$  - тензор локальной кривизны кристаллической решетки никеля, n = 0, 1, 2, 3  $\chi_{ij}^{\circ}$  - тензор локальной кривизны кристаллической решетки никеля, соответствующий исходной структуре. Локальная кривизна кристаллической решетки имеет место на всех структурных уровнях деформации, от нано- до макроуровня масштабной деформации, что указывает на ее фундаментальную важность в формировании и эволюции структур.

Пример выполнения выражения (7) для трёхмерного пространства с учётом значений параметров, приведенных в таблице 1, где n = 0, 1, 2, 3.

12000	0	0	$(10^{-3} \cdot 0.03; 10^{-3} \cdot 0.03; 10^{-3} \cdot 0.03) = 10^{3}$	[12	0	0	(10 <sup>-3</sup> ·0.03: 10 <sup>-3</sup> ·0.03:10 <sup>-3</sup> ·0.03)(10)
0	12000	0	(,,,,,,,,	0	12	0	(,,,,,,,
0	0	12000		0	0	12	

Выполняется масштабная инвариантность локальной кривизны кристаллической структуры поликристаллического никеля на всех структурных уровнях деформации [33, 34].

Наличие ПНД должно определять существование инвариантов [4]. В работе приведены математические выражения для инвариантов (11) ÷ (14) или основных фундаментальных закономерностей формирования и кинетики деформационных дефектов на нано-, микро-, мезо- и макромасштабных уровнях пластической деформации поверхностного слоя никеля, что определяет основные механизмы деформации при упрочнении и разрушении поверхности металлов при внешних воздействиях (прокатка, трибонагружение и др.), а именно:

• скорость увеличения и снижения плотности дислокаций при трибонагружении определяется предварительно сформированной при закалке или прокатке структурой и разориентировкой внутренних границ раздела, где скорость увеличения плотности дислокаций при упрочнении поверхностного слоя никеля определяет и скорость снижения плотности дислокаций [3]. Необходимо подчеркнуть основную роль размера элементов на скорость изменения прочностных структурных свойств И фундаментальное значение дислокаций, и дисклинаций в формировании границ структурных элементов, и кинетику их изменения на каждом из структурно-масштабных уровней деформации. Анализ экспериментальных данных позволил установить [3], что увеличение скорости упрочнения (коэффициент К<sub>1</sub>) обуславливает и увеличение скорости разупрочнения (коэффициент К<sub>2</sub>) в поверхностном слое никеля. Выполняется выражение:

$$\frac{K_1}{K_2} = const, \qquad (11)$$

где K =  $\Delta H/\Delta t$  и 0 ≤ const ≤ 1;

• масштабная инвариантность локальной кривизны кристаллической структуры поликристаллического никеля на всех структурных уровнях деформации, начиная от нано- и заканчивая макроуровнем масштабной деформации. Выполняется выражение [34]:

$$\chi_{ii}(10^{-n} \cdot x_1; 10^{-n} \cdot x_2; 10^{-n} \cdot x_3) = 10^n \chi_{ii}^{o}(10^{-n} x_1, 10^{-n} x_2, 10^{-n} x_3),$$
(12)

где *x<sub>i</sub>* – координаты трёхмерного пространства,  $\chi_{ij}^{\circ}$  – тензор кривизны кристаллической структуры Ni, n = 0, 1, 2, 3.

• здесь необходимо добавить инвариант или условие сплошности материала, установленный и описанный в работе В.Е. Панина [35], а именно:

$$\sum_{i=1}^{N} Rot Ji = 0 \tag{13}$$

где J<sub>i</sub> – потоки дефектов на i-м структурно-масштабном уровне. В этих условиях в материале компенсируются все моментные напряжения и кристаллическая решетка сохраняет свою трансляционную инвариантность.

На основании анализа экспериментальных данных разработан инвариантный критерий оценки состояния поверхности раздела металлов при упругом, упругопластическом и пластическом контакте. Отношение регистрируемого контактного сопротивления (R<sub>c</sub>) к сопротивлению исходной металлической поверхности (без смазки и в начальный момент времени трибонагружения), с учётом оксидной плёнки (R<sub>oк</sub>), характеризует состояние поверхности раздела. При этом выполняется выражение [36]:

$$\frac{R_c}{R_{ok}} = const \,, \tag{14}$$

где const в зависимости от режима трения намного больше единицы (>> 1), больше единицы (> 1), равно единице (= 1), меньше единицы (< 1). Необходимо отметить, что под значениями R<sub>c</sub> и R<sub>ок</sub> подразумеваются средние значения. Разработанный инвариантный критерий лежит в основе запатентованных способов оценки состояния поверхностей сопряжения опор качения и скольжения при эксплуатации. Последнее при определении фактической площади контакта позволяет осуществить количественную оценку нанометровой толщины граничного смазочного слоя и на ранней стадии предотвращать наступление задира сопряжённых поверхностей.

Выполнение энергетического баланса:

$$\mathsf{E}_{\mathsf{B}\mathsf{H}\mathsf{e}\mathsf{w}} - \mathsf{E}_{\mathsf{H}\mathsf{a}\mathsf{k}\mathsf{o}\mathsf{n}} = \mathsf{H} + \mathsf{M} , \qquad (15)$$

где Е<sub>внеш</sub> – энергия внешнего воздействия, Е<sub>накоп</sub> – энергия, накопленная материалом в результате этого воздействия, Н – энтропия, М – энергия, определяемая массой частиц изнашивания, продуктами разрушения и физико-химическими процессами, протекающими при упрочнении и разупрочнении поверхности раздела металлов (адсорбция, десорбция и т.д.).

Практическое значение инварианта в выражении (11) состоит в том, что снижение плотности дислокаций и нарастание их скорости обуславливает увеличение

временного периода (в 4 раза) цикла упрочнения. Последнее определяет снижение частоты в кинетике изнашивания металлов, что в свою очередь определяет снижение интенсивности изнашивания или разрушения. Увеличение прочностных свойств материалов (выражение 12 и 13), а также фрикционных и прочностных свойств масел (выражение 14) составляющих сопряжённые пары, в опорах качения и скольжения определяют надёжность и долговечность эксплуатации узлов трибосопряжений в различных отраслях промышленности, энергетике, транспорте и т.д. [3].

Несомненно, что существуют и другие инварианты. Автор надеется, что материал, изложенный в данной главе, в соответствии с ПНД, а также в соответствии с анализом физической размерности параметров инвариантов поможет исследователям их выявить.

#### Заключение

Симметрия свойств пространства и времени определяет использование принципа наименьшего действия (ПНД) для описания физики процессов, протекающих в пространственно-временном континууме, в том числе, и на поверхности раздела металлов.

В данной главе предложено применение принципа ПНД для описания кинетики структурообразования поверхности раздела металлов при внешних воздействиях. Убедительно доказано, что его использование определяет поиск и установление инвариантов или фундаментальных закономерностей формирования и кинетики деформационных дефектов. Установлены инварианты (выражения 11, 12, 14), что определяет правомерность использования ПНД не только для описания кинетики поверхности металлов при внешних воздействих (прокатка, трибонагружение и т.д.), но и при создании, эволюции и разрушении наноматериалов и т.д., так как процессы, описанные в них, протекают в том же пространственно-временном континууме. Последнее устанавливает не только направление развития физики конденсированного состояния, трибологии, материаловедения и др. дисциплин, а также определяет качество их развития, ибо определение инвариантов требует системной и кропотливой экспериментальной и теоретической работы научных школ и преемственности идей поколений научных работников.

## Благодарности

Автор высказывает благодарность талантливому экспериментатору и физику д.т.н., профессору В.Г. Пинчуку, академику РАН, д.ф.-м. наук, профессору В.Е. Панину, а также д.т.н., профессору И.А. Буяновскому и д.т.н., член-корреспонденту НАНБ, профессору Ю.М. Плескачевскому, д.т.н., профессору Н.В. Грунтовичу, д.т.н., профессору С.В. Панину, к.ф.-м.н. Н.В. Классену за помощь в обсуждении и корректировке материала.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Проблемы изнашивания твердых тел в аспекте механики /А. Ю. Ишлинский [и др.] // Трение и износ. – 1986. – Т. 7, № 4. – С. 581–591.

2. Кузнецов, В. Д. Физика твердого тела : в 4 т. / В. Д. Кузнецов. – Томск : Крас. знамя, 1937-1949. – Т. 4 : Материалы по физике внешнего трения, износа и внутреннего трения твердых тел. – 1947. – 543 с.

3. Короткевич С.В. Автореферат диссертации на соискание учёной степени доктора физико-математических наук по специальности 01.04.07 «Структурномасштабные уровни деформации и свойства границ раздела в металлах» / Короткевич С.В. – Минск: БГУ, 2021. – 54 с.

4. Ландау Л. Д. Теоретическая физика в десяти томах. Т. 1 Механика / Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц. – М.: Наука. – 1988. – 215 с.

5. Вернадский В.И. Биосфера / В.И. Вернадский. – М.: Мысль, 1967. – 376 с.

6. Вейль, Г. Теория групп и квантовая механика / Г. Вейль. – М.: Наука, – 496 с.

7. Дорфман Я. Г. Закон сохранения массы при химических реакциях и физические воззрения Ломоносова // Я.Г. Дорфман Сборник статей и материалов. – М.–Л.: Издательство АН СССР, 1961. – Т. 5. – С. 182–193.

8. Менделеев, Д.И. (1869). "О корреляции между свойствами атомных элементов и их атомным весом " / Д.И. Менделев // Журнал Русского Физико-Химического Общества. – 1869. – 1: 60-77 (note 2).

9. Chemical Applications of Topology and Graph Theory / Под ред. Р. Кинга. – М.: Мир, 1987. – 560 с.

10. Агафонова, И.Б. Биология. Общая биология. 11 класс. Базовый уровень /И.Б. Агафонова, В.И. Сивоглазов, Е.Т. Захарова // Дрофа, корпорация "Российский учебник". – 2019. – 208 с.

11. Фейнман, Р. Элементарные частицы и законы физики / Р. Фейнман, С. Вайнберг. – М.: Мир, 2000. – 138 с.

12. Пинчук, В.Г. Кинетика упрочнения и разрушения поверхности металлов при трении / В.Г. Пинчук, С.В. Короткевич // LAP Lambert Academic Publishing. – Saarbrücken: LAP, 2014. – 180 с.

13. Пинчук, В. Г. Влияние дислокаций на ширину линии ферромагнитного резонанса : дис ... канд. физ.-мат. наук : 01.04.07 / В. Г. Пинчук. – Харьков, 1973. – 113 л.

14. Гарбер, Р. И. Физика прочности кристаллических тел / Р. И. Гарбер, И. А. Гиндин // Успехи физ. наук. – 1960. – Т. 70, вып. 1. – С. 57–110.

15. Тарасов, С. Ю. Развитие деформации на различных масштабных уровнях в поверхностных слоях при трении / С. Ю. Тарасов, А. В. Колубаев // Деформация и разрушение материалов. – 2008. – № 1. – С. 21–27.

16. Юркова, А. И. Структура и механические свойства железа после поверхностной интенсивной пластической деформации трением с одновременным насыщением азотом. Часть I, Особенности формирования структуры / А. И. Юркова, Ю. В. Мильман, А. В. Бякова // Деформация и разрушение материалов. – 2011. – № 2. – С. 1–8.

17. Юркова, А. И. Структура и механические свойства железа после поверхностной интенсивной пластической деформации трением с одновременным насыщением азотом. Часть II, Механические свойства нано- и субмикрокристаллического железа, насыщенного азотом в процессе деформации / А. И. Юркова, Ю. В. Мильман, А. В. Бякова // Деформация и разрушение материалов. – 2011. – № 3. – С. 1–8.

18. Suh, N. P. An Overview of the Delaminatation Theory of Wear / N. P. Suh // Wear. – 1977. – Vol. 44, № 1. – P. 1–16.

19. Ландау, Л. Д. Теоретическая физика : в 10 т. / Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц. – М. : Гл. ред. физ.-мат. лит., 1988. – Т. 2 : Теория поля. – 512 с.

20. Киттель, Ч. Квантовая теория твёрдых тел. – М.: Наука, Гл. ред. физ.-мат. лит., 1967. – 492 с.

21. Панин, В. Е. Деформируемое твердое тело как нелинейная иерархическая организованная система / В. Е. Панин, В. Е. Егорушкин // Физ. мезомеханика. – 2011. – Т. 14, № 3. – С. 7–26.

22. Орлов, А. Н. Введение в теорию дефектов в кристаллах: [учеб. пособие для вузов по спец. «Физика металлов»] / А. Н. Орлов. – М.: Высш. шк., 1983. – 144 с.

23. Котрелл, А. Теория дислокаций / А. Котрелл; под ред. А. Л. Ройтбурда. – М.: Мир, 1969. – 95 с.

24. Николис, Г. Самоорганизация в неравновесных процессах / Г. Николис, Н. Пригожин. – М.: Мир, 1977. – 512 с.

25. Holste, C. Cyclic Plasticity of Nickel, from Single Crystals to Submicrocrystalline Polycrystals / C. Holste // Philos. Mag. – 2004. – Vol. 84, № 3–5. – P. 299–315.

26. Moser, B. Cyclic Strain Hardening of Nanocryslline Nickel / B. Moser, T. Hanlon, K. S. Kumar // Scripta Materialia. – 2006. – Vol. 54, № 6. – P. 1151–1155.

27. Особенности микроструктуры и механизмы формирования субмикрокристаллического состояния в никеле после больших пластических деформаций кручением под давлением / Е. А. Корзникова [и др.] // Деформация и разрушение материалов. – 2010. – № 11. – С. 8–13.

28. Панин, В. Е. Физическая мезомеханика разрушения и износа на поверхностях трения твердых тел / В. Е. Панин, П. А. Витязь // Физ. мезомеханика. – 2002. – Т. 5, № 1. – С. 5–13.

29. Панин, В. Е. Физическая мезомеханика деформируемого твердого тела как многоуровневой системы. Часть I, Физические основы многоуровневого подхода / В. Е. Панин, В. Е. Егорушкин, А. В. Панин // Физ. мезомеханика. – 2006. – Т. 9, № 3. – С. 9–22.

30. Мартюшев, Л.М. Принцип максимального производства энтропии в физике и смежных областях / Л. М. Мартюшев, В.Д. Селезнёв. – Екатеринбург: ГОУ ВПО УГТУ, 2006. – 83 с.

31. Короткевич, С.В. Масштабные уровни деформации и разрушения поверхностного слоя никеля при локализованном внешнем воздействии / С.В. Короткевич, С.В. Панин // Актуальные проблемы прочности / А. В. Алифанов [и др.], под. ред. В.В. Рубаника. – Мн.: Изд. «ИВЦ Минфина», 2022, 540 с.

32. Короткевич, С.В. Влияние физико-химической природы среды на прочностные свойства поверхностного слоя никеля при микроударном воздействии пузырьков кавитации / С.В. Короткевич // Техническая акустика: разработки, проблемы, перспективы: материалы международной научной конференции, Витебск, 25-28 мая 2021. – С. 30 – 32.

33. Масштабная инвариантность кривизны кристаллической решетки на поверхностях трения металлических материалов как основа механизма их изнашивания / В.Е. Панин, В.Г. Пинчук, С.В. Короткевич, С.В. Панин // Физическая мезомеханика. – 2017. – Т. 20, № 1. – С. 72–81. (Multiscaling of Lattice Curvature on Friction Surfaces of Metallic Materials as a Basic of Their Wear Mechanism / V.E. Panin, V.G. Pinchuk, S.V. Korotkevich, S.V. Panin // Physical Mesomechanics. – 2017. – Vol. 20, № 1. – Р. 69 – 77.)

34. Korotkevich, S.V. Multiscaling of Lattice Curvature of the Nickel / S.V. Korotkevich // Scientific Research of the SCO Countries: Synergy and Integration: proc. of International Conference, Beijing, PRC, China, 20 April 2022, Part 1: Participants, reports in English, p. 174–182.

35. Панин, В. Е. Роль локальных наноструктурных состояний в пластической деформации и разрушении твердых тел / В. Е. Панин, В. Е. Егорушкин, А. В. Панин // Физ. мезомеханика. – 2012. – Т. 15, № 5. – С. 5–18.

36. Korotkevich, S.V. Lagrangian for Hamilton's principle / S.V. Korotkevich // Scientific Research of the SCO Countries: Synergy and Integration: proc. of International Conference, Beijing, PRC, China, 23 December 2023, p. 196–205.

# Глава 6. УСТОЙЧИВОСТЬ ПЛОСКОЙ ФОРМЫ ЛИСТА ГРАФЕНА ПО МОМЕНТО-МЕМБРАННОЙ ТЕОРИИ УПРУГИХ ПЛАСТИН

# Саркисян А.А., Саркисян С.О.

Ширакский государственный университет им. М. Налбандяна, Гюмри, Армения

Исследования устойчивости равновесия упругих тонких пластин и оболочек – одна из актуальных проблем механики твёрдых деформируемых тел. Для двумерных наноматериалов (графен, углеродная нанотрубка) эта проблема актуальная и современная.

При исследовании процессов деформирования однослойного листа графена или углеродной нанотрубки можно непосредственно рассматривать атомную или молекулярную природу строения этих наноструктур. Широкое распространение получило молекулярно-динамическое моделирование двумерных наноматериалов [1-3]. На практике для моделирования механического поведения графена или углеродной нанотрубки, развит также метод молекулярной механики или метод молекулярной структурной механики [4-6], а также, дискретно-континуальные модели [7-10].

При применении метода молекулярной динамики, в основном предполагается, что между атомами двумерных наноматериалов имеют место силовые взаимодействия центрального характера. С этой точки зрения в работе [11] отмечается, что если в атомной модели однослойной нанотрубки (или графена) учесть только силовое взаимодействие центрального характера между формирующими трубку атомов, тогда нанотрубка (или лист графена) не имела бы изгибной жесткости и была бы неустойчива. Это означает, что только существование однослойной нанотрубки (или листа графена) уже свидетельствует о необходимости учета моментного взаимодействия между ее атомами. На этой основе, в работах [11,12], как континуальная модель деформационного поведения однослойной нанотрубки (а также для листа графена), устанавливается трехмерная моментная теория упругости с независимыми полями перемещений и вращений. Отметим, что в работах [13-15] развивается направление изучения механических свойств графена с использованием частиц с вращательными степенями свободы.

Понятно, так как графен и углеродная нанотрубка состоят из одного атомного слоя, следовательно, актуальна проблема: для изучения механического поведения двумерных наноматериалов, на основе трехмерной моментной теории упругости, построение адекватной двумерной модели пластин и оболочек. С этой точки зрения, отметим, что в работе [16] сначала изучается линейная атомная цепочка, когда между атомами силовое взаимодействие не центрально, имеется также, моментное взаимодействие (для силового поля атомных взаимодействий выбран гармонический потенциал), построена соответстующая одномерно-стержневая континуальная ее модель. При рассмотрении ячейки периодичности кристаллической решетки графена, взаимодействие между атомами заменяется указанными стержнями, в результате чего построена дискретно-континуальная (стержневая) модель графена и предельным переходом - также его континуальная линейная модель. В этой же работе устанавливается, что построенная континуальная модель графена полностью идентична моментно-мембранной линейной теории упругих пластин [17,18] и при помощи сравнения этих двух моделей были определены упругие жесткостные характеристики указанной теорий пластин через физические параметры гармонического потенциала углерода (которые в литературе известны).

Таким образом, моментно-мембранная линейная теория упругих пластин: а) плоское напряженное состояние, б) поперечный изгиб (с определенными указанным образом жесткостными характеристиками) трактуется как континуальная теория деформационного поведения графена, которая естественным образом открывает большие возможности для изучения различных прикладных задач статики, динамики и устойчивости листа графена.

Возможно рассмотрение деформационных задач листа графена в своей плоскости: для этого необходимо использовать модель плоского напряженного

состояния моментно-мембранной теории упругих пластин [16-18], аналогично, при его поперечном изгибе необходимо использовать модель поперечного изгиба указанной теории пластин [16-18].

В данной работе на основе моментно-мембранной теории упругих пластин будем изучать задачу об устойчивости начально-деформированного состояния листа графена, когда он шарнирно-оперт по всему контуру и в своей плоскости сжимается только в одном направлении.

Постановка задачи. В работах [17,18] построена моментно-мембранная линейная теория упругих тонких оболочек (срединная поверхность оболочки отнесена к криволинейной ортогональной системе координат ( $\alpha_1, \alpha_2$ ), при которой координатные линии являются линиями главных кривизн этой поверхности). Эта теория основывается на следующих предположениях:

1) Кинематическая гипотеза: компоненты векторов перемещения  $\vec{V}$  и свободного поворота  $\vec{\omega}$  не зависят от координаты *z*, которая представляет расстояние по нормали от точки ( $\alpha_1, \alpha_2$ ) срединной поверхности до данной точки объёма оболочки. То есть указанные величины распределены равномерно по толщине оболочки:

$$V_i = u_i(\alpha_1, \alpha_2), V_3 = w(\alpha_1, \alpha_2), \ i = 1, 2, \ \omega_k = \Omega_k(\alpha_1, \alpha_2), k = 1, 2, 3$$
(1)

2) Статическая гипотеза: в физических соотношениях упругости моментной теории упругости напряжение  $\sigma_{33}$  пренебрегается относительно напряжений  $\sigma_{ii}$ , i = 1,2;  $\sigma_{3i}$ - относительно  $\sigma_{i3}$ , моментное напряжение  $\mu_{33}$ -относительно  $\mu_{ii}$ ;  $\mu_{3i}$ -относительно  $\mu_{i3}$ . 3) Предполагается, что оболочка тонкая.

Отметим, что указанные гипотезы соответствуют основным свойствам асимптотического решения трехмерной граничной задачи моментной теории упругости в тонких областях [19,20].

Из уравнений и граничных условий моментно-мембранной линейной теории упругих оболочек [17,18] при переходе к пластинке получим две отдельные системы уравнений и граничные условия: 1) систему уравнений и граничные условия плоского напряженного состояния упругих пластин, 2) систему уравнений и граничные условия поперечной изгибной деформации упругих пластин. Ниже приведем обе системы уравнений и граничные условия в декартовой системе координат *x*, *y*.

Основные уравнения и граничные условия плоского напряженного состояния моментно-мембранной теории упругих пластин.

Основные уравнения и граничные условия плоского напряженного состояния моментно-мембранной теории упругих пластин выражаются так [16-18]:

Уравнения равновесия  

$$\frac{\partial T_{11}}{\partial x} + \frac{\partial S_{21}}{\partial y} = 0, \qquad \frac{\partial S_{12}}{\partial x} + \frac{\partial T_{22}}{\partial y} = 0,$$

$$\frac{\partial L_{13}}{\partial x} + \frac{\partial SL_{23}}{\partial y} + (S_{12} - S_{21}) = 0$$
(2)

Геометрические соотношения

$$\Gamma_{11} = \frac{\partial u_1}{\partial x}, \qquad \Gamma_{22} = \frac{\partial u_2}{\partial y}, \qquad \Gamma_{12} = \frac{\partial u_2}{\partial x} - \Omega_3,$$

$$\Gamma_{21} = \frac{\partial u_1}{\partial y} + \Omega_3, \qquad \kappa_{13} = \frac{\partial \Omega_3}{\partial x}, \qquad \kappa_{23} = \frac{\partial \Omega_3}{\partial y}$$
(3)

$$T_{11} = \tilde{E}_*(\Gamma_{11} + \nu \Gamma_{22}), \qquad T_{22} = \tilde{E}_*(\Gamma_{22} + \nu \Gamma_{11})$$
  

$$S_{12} = C_*(\Gamma_{12} + \eta_1 \Gamma_{21}), \qquad S_{21} = C_*(\Gamma_{21} + \eta_1 \Gamma_{12})$$
  

$$L_{13} = B_* \kappa_{13}, \qquad L_{23} = B_* \kappa_{23}, \quad \eta_1 = \frac{\mu - \alpha}{\mu + \alpha}$$
(4)

Граничные условия

$$T_{11} = \overline{T}_{11}, \ S_{12} = \overline{S}_{12}, \ L_{13} = \overline{L}_{13}$$
 при  $x = const;$   
 $S_{21} = \overline{S}_{21}, T_{22} = \overline{T}_{22}, \ L_{23} = \overline{L}_{23}$  при  $y = const$  (5)

или

$$u_1 = \overline{u}_1$$
,  $u_2 = \overline{u}_2$ ,  $\Omega_3 = \overline{\Omega}_3$  при  $x = const$  или  $y = const$  (6)

Могут иметь место также смешанные граничные условия.

Здесь  $u_1, u_2$ -тангенциальные перемещения,  $\Omega_3$ - свободный поворот точек пластинки вокруг оси z;  $\Gamma_{11}, \Gamma_{22}, \Gamma_{12}, \Gamma_{21}$  тангенциальные деформации;  $\kappa_{13}, \kappa_{23}$  - изменения кривизны в плоскости xy;  $T_{11}, T_{22}, S_{12}, S_{21}$ - тангенциальные усилия;  $L_{13}, L_{23}$  - моменты.

В физических соотношениях упругости (4), величины  $\tilde{E}_* = \frac{E_*}{1-\nu^2}$ ,  $C_*$ ,  $B_*$  представляют собой жесткостные характеристики графена в плоскости xy;  $\nu$  - коэффициент Пуассона графена в плоскости xy. В работе [16] численно определены именно указанные жесткостные характеристики для графена ( $E_* = \frac{287 \text{H}}{\text{M}}$ ,  $C_* = 158 \frac{\text{H}}{\text{M}}$ ,  $B_* = 5.05 * 10^{-10} \frac{\text{H} \cdot \text{HM}}{\text{pag}^2}$ ,  $\nu = 0.24$ ,  $\eta_1 = 0.47$ ). Существенно отметить, что в этой модели графена не используется понятие его толщины.

# Основные уравнения и граничные условия поперечного изгиба моментномембранной теории упругих пластин.

Основные уравнения и граничные условия поперечного изгиба моментномембранной теории упругих пластин выражаются так [16-18]: Уравнения равновесия

$$\frac{\partial N_{13}}{\partial x} + \frac{\partial N_{23}}{\partial y} = -q, \qquad \frac{\partial L_{11}}{\partial x} + \frac{\partial L_{21}}{\partial y} + N_{23} = -0,$$

$$\frac{\partial L_{12}}{\partial x} + \frac{\partial L_{22}}{\partial y} - N_{13} = -0$$
(7)

Геометрические соотношения

$$\Gamma_{13} = \frac{\partial w}{\partial x} + \Omega_2, \qquad \Gamma_{23} = \frac{\partial w}{\partial y} - \Omega_1, \qquad \kappa_{11} = \frac{\partial \Omega_1}{\partial x}, \qquad \kappa_{22} = \frac{\partial \Omega_2}{\partial y}, \\ \kappa_{12} = \frac{\partial \Omega_2}{\partial x}, \quad \kappa_{21} = \frac{\partial \Omega_1}{\partial y}$$
(8)

Физические соотношения упругости

$$N_{13} = D_* \Gamma_{13}, \qquad N_{23} = D_* \Gamma_{23}, L_{11} = D'[(1+2\eta_2)\kappa_{11}+\eta_2\kappa_{22}], L_{22} = D'[(1+2\eta_2)\kappa_{22}+\eta_2\kappa_{11}]$$

$$(9)$$

$$L_{12} = D'[\kappa_{12} + \eta_2 \kappa_{21}], \ L_{21} = D'[\kappa_{21} + \eta_2 \kappa_{12}], \ \eta_2 = \frac{\gamma - \epsilon}{\gamma + \epsilon}$$

Граничные условия

$$N_{13} = \overline{N}_{13}, \ L_{11} = \overline{L}_{11}, \ L_{12} = \overline{L}_{12}$$
 при  $x = const$   
 $N_3 = \overline{N}_{13}, \ L_1 = \overline{L}_{21}, \ L_{22} = \overline{L}_{22}$  при  $y = const$   
или (10)

$$w=\overline{w},\;\Omega_1=\Omega_1,\;\Omega_2=\Omega_2$$
 при  $x=const,$  при  $y=const$ 

Могут иметь место также граничные условия смешанного типа. Здесь -прогиб пластинки;  $\Omega_1, \Omega_2$  - свободные повороты точек пластинки вокруг осей x и y соответственно;  $\Gamma_{13}, \Gamma_{23}$ - поперечные сдвиговые деформации в плоскостях XZ и YZ;  $\kappa_{11}, \kappa_{22}, \kappa_{12}, \kappa_{21}$ - компоненты тензора изгиба-кручений;  $N_{13}, N_{23}$ -перерезывающие усилия;  $L_{11}, L_{22}, L_{12}, L_{21}$ -моменты от моментных напряжений;  $D_*, D'$  жесткостные характеристики графена при поперечном изгибе. Указанные характеристики для графена численно определены в работе [16]  $(D' = 4.15 * 10^{-10} \,\mathrm{H} \cdot \frac{\mathrm{HM}}{\mathrm{pag}^2}, D_* =$ 

123.34  $\frac{H}{M}$ ,  $\eta_2 = -0.22$ ), т.е. в этой модели графена также не используется понятие его толщины.

При изучении задач об устойчивости начально-деформированного состояния графена, необходимо рассматривать граничную задачу (7)-(10), для этого в первом уравнении из (7) следует поперечную нагрузку *q* заменить на [21,22]:

$$q = -T_{11}\frac{\partial^2 w}{\partial x^2} - (S_{12} + S_{21})\frac{\partial^2 w}{\partial x \partial y} - T_{22}\frac{\partial^2 w}{\partial y^2}$$
(11)

где  $T_{11}, T_{22}, S_{12}, S_{21}$ -решение начальной (безмоментной) граничной задачи плоского напряженного состояния упругих пластин (2)-(4) с соответствующими граничными условиями.

# Устойчивость свободно опёртого листа графена (прямоугольной пластинки) равномерно сжатом в одном направлении.

Пусть лист графена, т.е. прямоугольная пластинка (рис. 1) сжата в своей плоскости силами, равномерно распределёнными по сторонам x = 0 и x = a. Величина сжимающей силы на единицу длины края обозначим через P(P = const).



Рисунок 1 – Прямоугольная пластинка подвергнута действию равномерно распределенных сжимающих сил *T*<sub>11</sub> = –*P* 

Постепенным увеличением P достигаем условий, при котором плоская форма равновесия сжатой пластинки становится неустойчивой и происходит изгиб пластинки. Соответствующее критическое значение сжимающей силы обозначим  $P_{\rm kp}$ , которое и требуется определить. При  $P = P_{\rm kp}$ , пластинка могла находится в двух равновесных состояниях: 1) начальное плоское сжатое состояние, для определения этого напряженного состояния необходимо рассматривать систему уравнений (2)-(4) с граничными условиями:

при 
$$x = 0, x = a$$
:  $T_{11} = -P$ ,  $S_{12} = 0$ ,  $L_{13} = 0$   
при  $y = 0, y = b$ :  $S_{12} = 0, T_{22} = 0, L_{23} = 0$ , (12)

2) состояние поперечного изгиба, в этом случае необходимо рассматривать систему уравнений (7)-(9) с учетом (11), в данном случае, с граничными условиями шарнирногоопирания:

при 
$$x = 0, x = a$$
:  $w = 0, \ \Omega_1 = 0, \ L_{12} = 0$   
при  $y = 0, y = b$ :  $w = 0, \ \Omega_2 = 0, \ L_{21} = 0$  (13)

Легко убедится, что решение граничной задачи (2)-(4), (12) имеет вид

$$T_{11} = -P, \qquad S_{12} = S_{21} = 0, \qquad L_{13} = L_{23} = 0$$
 (14)

Подставляя (14) в (11) и полученное в систему (7)-(9), приходим к следующей системе уравнений

$$\frac{\partial N_{13}}{\partial x} + \frac{\partial N_{23}}{\partial y} = -P \frac{\partial^2 w}{\partial x^2}, \qquad \frac{\partial L_{11}}{\partial x} + \frac{\partial L_{21}}{\partial y} + N_{23} = 0, \tag{15}$$

$$\frac{\partial L_{12}}{\partial x} + \frac{\partial L_{22}}{\partial y} - N_{13} = 0$$

к которой следует присоединить уравнения (8), (9) и граничные условия (13).

Если подставить уравнения (8) в систему уравнений (9) и полученные в уравнения (15), задачу изгиба пластинки (при  $P = P_{\rm kp}$ .) можно привести к системе из трех уравнений относительно w,  $\Omega_1$ ,  $\Omega_2$ :

$$\nabla^{2}w + \frac{\partial\Omega_{2}}{\partial x} - \frac{\partial\Omega_{1}}{\partial y} = -\frac{P}{D_{*}}\frac{\partial^{2}w}{\partial x^{2}}$$

$$(1 + \nu_{m})\frac{\partial^{2}\Omega_{1}}{\partial x^{2}} + \nu_{m}\frac{\partial^{2}\Omega_{2}}{\partial x\partial y} + \frac{\partial^{2}\Omega_{1}}{\partial y^{2}} + \frac{D_{*}}{D'}\left(\frac{\partial w}{\partial y} - \Omega_{1}\right) = 0$$

$$\frac{\partial^{2}\Omega_{2}}{\partial x^{2}} + \nu_{m}\frac{\partial^{2}\Omega_{1}}{\partial x\partial y} + (1 + \nu_{m})\frac{\partial^{2}\Omega_{2}}{\partial y^{2}} - \frac{D_{*}}{D'}\left(\frac{\partial w}{\partial x} + \Omega_{2}\right) = 0, \nu_{m} = 2\eta_{2}$$
(16)

К полученной системе уравнений (16) следует присоединить граничные условия (13).

Решение граничной задачи (16),(13) представим так

$$w = Asin \frac{m\pi x}{a} sin \frac{n\pi y}{b}, \qquad \Omega_1 = Bsin \frac{m\pi x}{a} cos \frac{n\pi y}{b}, \qquad \Omega_2 = Ccos \frac{m\pi x}{a} sin \frac{n\pi y}{b}$$
(17)

которое тождественно удовлетворяет граничным условиям (13).

Подставляя (17) в систему уравнений (16), для определения постоянных *А*, *В*, *С* приходим к следующей алгебраической линейной однородной системе уравнений:

$$-\left[\left(\frac{m\pi}{a}\right)^{2} + \left(\frac{n\pi}{b}\right)^{2} - \frac{1}{D_{*}}P\left(\frac{m\pi}{a}\right)^{2}\right]A + \frac{n\pi}{b}B - \frac{m\pi}{a}C = 0$$

$$\frac{D_{*}n\pi}{D'}\frac{n\pi}{b}A - \left[(1+\nu_{m})\left(\frac{m\pi}{a}\right)^{2} + \left(\frac{n\pi}{b}\right)^{2} + \frac{D_{*}}{D'}\right]B - \nu_{m}\left(\frac{m\pi}{a}\right)\left(\frac{n\pi}{b}\right)C = 0$$

$$-\frac{D_{*}m\pi}{D'}\frac{m\pi}{a}A - \nu_{m}\left(\frac{m\pi}{a}\right)\left(\frac{n\pi}{b}\right)B - \left[\left(\frac{m\pi}{a}\right)^{2} + (1+\nu_{m})\left(\frac{n\pi}{b}\right)^{2} + \frac{D_{*}}{D'}\right]C = 0$$
(18)

Обращая определитель системы (18) в нуль, для *Р* получим следующее выражение:

$$P = \frac{D'\pi^2}{b^2} \frac{(m^2 + s^2 n^2)^2}{m^2 \left[\frac{D'}{D_* b^2} \pi^2 (m^2 + s^2 n^2) + s^2\right]}, s = \frac{a}{b}$$
(19)

Изучение этого выражения на минимум показывает, что минимум получится при n = 1. Действительно, формула (19) дает все значения P, соответствующие значениям m = 1,2,3, ..., n = 1,2,3, ..., при которых становится возможным искривление вида (17). Из всей совокупности значений P надо выбрать наименьшее; оно и будет критическим.

Рассматривая производную *P* от *n*, получим формулу  $\frac{dP}{dn} = \frac{D'\pi^2}{b^2m^2} \frac{2ns^2(m^2 + s^2n^2) \left[\frac{D'}{D_*b^2}\pi^2(m^2 + s^2n^2) + 2s^2\right]}{\left[\frac{D'}{D_*b^2}\pi^2(m^2 + s^2n^2) + s^2\right]^2}$ (20)

Как видно из формулы (20),  $\frac{dP}{dn} > 0$ , следовательно зависимость *P* от *n* представляет строго возрастающая функция, следовательно, наименьшее значение *P* получается при n = 1, чему соответствует искривление в направлении стороны b по одной полуволне синусоиды.

Далее нужно определить, при каком значении m выражение для P, соответствующее данному отношению сторон s будет наименьшим, и найти это наименьшее значение.

При n = 1 формула для P принимает вид

$$P = \frac{D'\pi^2}{b^2} \frac{(m^2 + s^2)^2}{m^2 \left[\frac{D'}{D_* b^2} \pi^2 (m^2 + s^2) + s^2\right]}$$
(21)  
$$= -\frac{2D'\pi^2 s^2 (m^2 + s^2) \left((-m^2 + s^2) + \frac{D'}{D_* b^2} \pi^2 (m^2 + s^2)\right)}{m^3 b^2 \left(s^2 + \frac{D'}{D_* b^2} \pi^2 (m^2 + s^2)\right)^2} = 0,$$

В результате, для *т* получим выражение

$$m = \frac{\sqrt{b^2 D_* + D' \pi^2}}{\sqrt{b^2 D_* - D' \pi^2}} s = \frac{\sqrt{1 + \frac{D'}{D_* b^2} \pi^2}}{\sqrt{1 - \frac{D'}{D_* b^2} \pi^2}} s$$
(22)

Так как *m* принимает значения 1,2,3,..., а правая часть (22) мог быть в общем случае положительное действительное число, для определения *P*<sub>кр</sub> поступим следующим образом. Формулу (21) перепишем так:

$$P = k \frac{D'\pi^2}{b^2}, k = \frac{(m^2 + s^2)^2}{m^2 \left[\frac{D'}{D_* b^2} \pi^2 (m^2 + s^2) + s^2\right]}, \qquad m = 1, 2, 3, \dots$$
(23)

Здесь k - числовой коэффициент, величина которого зависит от отношения  $s = \frac{a}{b}$  и m.

На рис. 2 построены графики зависимости коэффициента k от отношения сторон пластинки *s* для разных значений *m*.



 $\frac{dP}{dm}$ 

Жирной линией проведена огибающая этих кривых, которая определяет минимальные значения коэффициента *k* в зависимости от отношения сторон *s*.

На огибающей отмечены точки, в которых происходит смена числа полуволн синусоиды, образующихся вдоль оси *x* при выпучивании пластинки. Они определяются как точки пересечения двух кривых, соответствующих двум смежным значениям коэффициента *m*. Их можно определить в общем виде из сравнения коэффициентов *k* согласно формуле (23) при числах полуволн *m* и *m* + 1:

$$\frac{(m^2 + s^2)^2}{m^2((m^2 + s^2) + k s^2)} = \frac{((m+1)^2 + s^2)^2}{(m+1)^2(((m+1)^2 + s^2) + k s^2)}$$
(24)

Из этого уравнения получим:

$$s = \frac{1}{\sqrt{2}} \left( -\frac{1}{1 + \pi^2 \frac{D'}{D_* b^2}} \left( \left( 1 + 2m(1+m) \right) \pi^2 \frac{D'}{D_* b^2} + \sqrt{4m^2(1+m)^2 + (1+2m)^2 \pi^4 \left(\frac{D'}{D_* b^2}\right)^2} \right) \right)^{\frac{1}{2}}$$
(25)

В формуле (25) подставляя m = 1, получим s = 1,41; при m = 2, получим s = 2.45; при m = 3, получим s = 3.46; m = 4, получим s = 4.47; при m = 5, получим s = 5.48 и т.д.

Таким образом, пластинки (лист графена), имеющие отношение сторон s < 1.41, при потере устойчивости изгибаются вдоль оси x по одной полуволне синусоиды. Если отношение сторон пластинки 1.41 < s < 2.45, то пластинка при выпучивании образуют вдоль оси x две полуволны синусоиды, если 2.45 < s < 3.46 - три полуволны и т.д.

В итоге, для каждого  $s = \frac{a}{b}$ , имеем значение коэффициента k, а по формуле (23) определяется соответствующее значение для  $P_{\rm Kp}$ . Например, когда размеры листа графена имеют значения: b = 10 нм, a = 20 нм получаем  $P_{\rm Kp} = 24.58$  H/м.

S	0.5	1	1.41	2	2.5	3	3.46	4	4.47	5
k	6.25	4	4.49	4	4.13	4	4.08	4	4.05	4
m	1	1	1-2	2	3	3	3-4	4	4-5	5

Таблица 1– Значения коэффициента k при разных  $s = \frac{a}{b}$ .

В таблице 1 даны значения коэффициента *k* для некоторых отношений *s* и указано соответствующее число полуволн.

Здесь приведем значение min k для квадратной пластинки (в этом случае m = 1):

$$P = k \frac{D'\pi^2}{b^2}, \qquad k = \frac{4}{2\frac{D'}{D_*b^2}\pi^2 + 1}$$
(26)

Заключение. В работе изложена моментно-мембранная линейная теория тонких пластин: 1) плоского напряженного состояния, 2) поперечного изгиба, как континуальная теория деформационного поведения листа графена. Этим самым открываются большие возможности на базе этой теории для изучения различных прикладных задач статики, динамики и устойчивости листа графена.

На основе указанной теории упругих пластин далее рассматривается задача устойчивости первоначального плоского (безмоментного) равновесного состояния листа графена. В поставленной задаче выведены линейные однородные уравнения устойчивости прямоугольной пластинки (листа графена) с соответствующими однородными граничными условиями. Изложена методика расчета критических нагрузок и форм потери устойчивости листа графена. Получено аналитическое решение и выполнен численный параметрический анализ.

Работа выполнена при финансовой поддержке ГКН МОН РА в рамках научного проекта № SCS 21T-2C093.

# ЛИТЕРАТУРА

1. Allen M. P., Tildesley D. I. Computer simulation of liquids. Oxford Science Publications. 2000. 385 p.

2. Molecular dynamics modeling and simulation of a graphene-based nanoelectromechanical resonator/ J. W. Kang [et al.]// Current Applied Physics. 2013. Vol. 14(4). P 789-794. DOI: 10.1016/j.cap.2012.12.007

3. Wang J., Li T.T. Molecular dynamics simulation of the resonant frequency of graphene nanoribbons// Ferroelectrics. 2019. Vol. 549. N 1. P. 87-95. DOI: 10.1080/00150193.2019.1592547

4. Korobeynikov S. N., Alyokhin V. V., Babichev A. V. Simulation of mechanical parameters of graphene using the DREIDING force field // ActaMechanica. 2018. Vol. 229. N 6. P. 2343-2378. DOI: 10.1007/s00707-018-2115-5

5. Korobeynikov S. N., Alyokhin V. V., Babichev A.V. On the molecular mechanics of single layer graphene sheets // International Journal of Engineering Science. 2018. Vol. 133. P. 109-131. DOI: 10.1016/j.ijengsci.2018.09.001

6. Korobeynikov S. N., Alyokhin V. V., Babichev A.V. Advanced nonlinear buckling analysis of a compressed single layer graphene sheet using the molecular mechanics method // International Journal of Mechanical Sciences. 2021. Vol. 209. P. 106703 (30 pages). DOI: 10.1016/j.ijmecsci.2021.106703

7. Equivalent Continuum Modeling of Nano-structured Mstierials / G. M. Odegard, T. S. Gates, L. M. Nicholson, K. E. Wise // NASA Langley Reserch Center. Technical Memorandum NASA/ TM. 2001. 210863-2001.

8. Li C. A., Chou T. W. A Structural mechanics approach for the analysis of carbon nanotubes // Int. J. Solids Struct. 2003. Vol. 40. P. 2487-2499.

9. Гольдштейн Р. В., Ченцов А. В. Дискретно-континуальная модель нанотрубки // Известия РАН. МТТ. 2005. N 4. C. 57-74.

10. Wan H, Delale F. A structural mechanics approach for predicting the mechanical properties of carbon nanotubes // Mechanica. 2010. Vol. 45. P. 43-51.

11. Об определении упругих модулей наноструктур, теоретический расчет и методика экспериментов / Е. А. Иванова, Н. Ф. Морозов, Б. Н. Семенов, А. Д. Фирсова // Известия РАН. МТТ. 2005. N 4. С. 75-84.

12. Иванова Е. А., Кривцов А. М., Морозов Н. Ф. Получение макроскопических соотношений упругости сложных кристаллических решеток при учете моментных взаимодействий на микроуровне // Прикладная математика и механика. 2007. Т. 71. N 4. C. 595-615.

13. Применение моментного взаимодействия к построению устойчивой модели кристаллической решетки графита / И. Е. Беринский, Е. А. Иванова, А. М. Кривцов, Н. Ф. Морозов // Известия Российской академии наук. Механика твердого тела. 2007. N 5. С. 6-16.

14. Современные проблемы механики. Механические свойства ковалентных кристаллов: учеб. Пособие / И. Е. Беринский [и др.]; под общ. ред. А. М. Кривцова, О. С. Лобода. СПб.: Изд-во Политехн. ун-та, 2014. 160 с.

15. Кузкин В. А., Кривцов А. М. Описание механических свойств графена с использованием частиц с вращательными свойствами степеней свободы // Доклады академии наук России. 2011. Т. 440. N 4. С. 476-479.

16. Саркисян С. О. Стержневая и континуально-моментная модели деформаций двумерных наноматериалов // Физическая мезомеханика. 2022. Т. 25. N 2. С. 109-121. DOI: 10.55652/1683-805X\_2022\_25\_2\_109
17. Саркисян С. О. Модель тонких оболочек в моментной теории упругости с деформационной концепцией «сдвиг плюс поворот» //Физическая мезомеханика. 2020. Т. 23. N 4. C. 13-19. DOI: 10.24411/1683-805X-2020-14002

18. Саркисян С. О. Вариационные принципы моментно-мембранной теории оболочек // Вестник Московского университета. Серия 1: Математика. 2022. N 1. C. 38-47.

19. Саркисян С. О. Краевые задачи тонких пластин в несимметричной теории упругости. // Прикладная математика и механика. 2008. Т. 72. Вып. 1. С. 129-147.

20. Саркисян С. О. Теория микрополярных упругих тонких оболочек. // Прикладная математика и механика. 2012. Т. 76. Вып. 2. С. 325-343.

21. Тимошенко С. П. Устойчивость упругих систем. М.: ГИТТЛ. 1955. 569 с.

22. Вольмир А. С. Устойчивость деформируемых систем. М.: «Наука». 1967. 984 с.

## Глава 7. МАГНИТНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ И МАГНИТОПРОВОДЫ НА ИХ ОСНОВЕ ДЛЯ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫХ ЭЛЕКТРОТЕХНИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ

Демиденко О.Ф., Желудкевич А.Л., Говор Г.А.

ГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению», г. Минск, Республика Беларусь, orion\_minsk@tut.by

### Введение

Для эффективной работы автономных электрических устройств, включая электротранспорт, необходимо соблюдать баланс между энергией, запасенной батарей, и расходуемой мощностью электродвигателей. Естественно, что в электромобилях используются электромагнитные двигатели, причем кроме тяговых моторов, используется большое число исполнительных моторов в системах вращения, управления сканирующими зеркалами и камерами, заслонками климатического комфорта, эргономичного позиционирования кресел и других. То есть для применения электротранспорте требуется номенклатура разнообразных в двигателей, энергетические затраты которых будут соответствовать и оптимизированы по отношению к выполняемой функции. Применительно к электрическим двигателям актуальной является научно-техническая задача разработки новых высокоэффективных магнитных материалов, создание двигателей различных размеров, которые будут соответствовать их функциональному назначению в общей системе электромобиля. Для достижения этих показателей важно совершенствовать технологии и создавать новые технические средства и их эффективное использование. Приведенные в научной литературе результаты разработок и исследований магнитных материалов и комплексной технологии построения электродвигателей на их основе [1, 2] являются разрозненными, не позволяют создавать новые подходы для их массового внедрения. Именно интегрирование, объединение разделов науки и техники позволит разработать научные основы и практическую возможность производства и внедрения двигателей различного назначения с применением порошковых магнитомягких материалов в системы электротранспорта.

Одним ИЗ методов получения высокоэффективных материалов для является частиц электротехнических применений метод капсулирования металлических порошков, например, порошков железа, оксидными покрытиями [3]. Известные методы капсулирования порошка железа тонким оксидным слоем, а именно механическим наплавлением оксидного слоя, формированием оксидного слоя в результате разложения сульфатов и нитридов металлов и формированием оксидного слоя из газового оксидного слоя, создают некачественное покрытие и являются малоэффективными [4-8]. Предлагаемый нами метод капсулирования порошка железа оксидным слоем является высокоэкономичным методом, практически не изменяющим стоимость последнего, и, с позиций получения заданного состава с заданными магнитными параметрами и удельным электросопротивлением, может быть широко использован в практике для получения МДМ-сплавов («металл-диэлектрик-металл») с особыми магнитными и электрическими свойствами.

сегодняшний день широко распространенными Ha стали различные электромобили для детского возраста, предназначенные для аренды на детских площадках в парках, а также для индивидуального применения. Развлечения в виде катания на детских электромобилях стали популярными у детей любого возраста. Большинство существующих машин для детей импортные, многие из которых недостаточно адаптированы к местным климатическим условиям, а некоторые и морально устарели. Для решения задачи изготовления собственного миниэлектротранспорта, прежде всего, необходимо создать и внедрить в производство самые качественные и безопасные машины на основе новых материалов и новых конструкционных решений.

Большинство детских электромобилей имеет один или два мотора. Модели с одним мотором (мощностью от 60 до 100 Вт) развивают максимальную скорость до 4,5 км/ч. Такие электромобили, как правило, способны преодолевать угол подъема только до 5%, поэтому их можно использовать только на ровных поверхностях. Все эти характеристики делают эти модели идеальными для детей младшего возраста.

Электромобили с двумя моторами различаются по мощности: от 140 до 170 Вт; от 170 до 240 Вт; и от 240 Вт. Двигатели мощностью от 140 до 170 Вт позволяют развивать максимальную скорость до 7,5 км/ч и обеспечивают преодоление угла подъема до 10%. Модели, оснащенные двигателями мощностью от 170 до 240 Вт, разгоняются до 10 км/ч, а электромобили с двигателями мощностью от 240 Вт - это настоящие внедорожники, преодолевающие подъем до 17%, с разгоном до 17 км/ч. Эти модели можно использовать за городом и на любых неровных поверхностях. Таким образом, электротранспорт для детей не требует большой мощности двигателя.

Улучшении характеристик электродвигателей возможно путем применения при изготовлении магнитопроводов новых материалов на основе металлических порошков, покрытых изолирующим слоем. Изготовление магнитопроводов методами порошковой металлургии позволяет снизить потери на вихревые токи из-за того, что каждая частица материала изолирована от других, а также снизить производственные отходы, таким образом повысить экологичность производства. Таким образом будут разработаны физические и химические принципы технологии создания нового класса композиционных магнитомягких материалов, обеспечивающих в разрабатываемом миниэлектродвигателе достижение высокой мощности и уменьшение массогабаритных параметров.

В данной работе рассмотрены технологические основы получения новых материалов для создания магнитопроводов и основных узлов электротехнических изделий, разработка и изготовление экспериментального образца миниэлектротранспорта.

# Методика получения композиционного магнитомягкого материала с учетом требуемых параметров

Сущность разработанной нами методики поясняется на рис. 1, на котором приведена схема установки по приготовлению магнитомягкого материала, включающая электропривод вакуумного насоса (1), соединительную муфту (2), вакуумный насос (3), подвижный вакуумный разъем (4), барабан с размещенным в нем композиционным магнитомягким материалом (5), датчик температуры (6), нагреватель (7), подвижный вал (8) и электропривод реактора (9) [1].



Рисунок 1 – Реактор для нанесения изоляционных покрытий на поверхность порошков [1]

Преимуществом данного способа по сравнению с известными является снижение содержания смазки до 0,01 – 0,1%, позволяющее получить в дальнейшем качественное прессованное изделие из магнитомягкого композиционного материала с плотностью 7,5 – 7,65 г/см<sup>3</sup> и, как следствие, обладающее высокими магнитными характеристиками.

Для нанесения покрытий оксида фосфора на поверхность частиц ABC100.30 предложенная методика была модифицирована. Методика нанесения включала в себя этап предварительного смешивания исходных металлических порошков с заданным количеством реактива, в состав которого входил спиртовой раствор ортофосфорной кислоты в соотношении – 40% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> + 60% этиловый спирт.

На следующем этапе приготовленный порошок помещали в реактор для нанесения изоляционных покрытий (рис. 1). Обработку порошков с реакционной добавкой проводили в реакционном барабане при давлении от  $10^5$  до  $10^6$  Па, нагреваемом до температуры 150 – 200 °C в течение 15 – 30 мин. В результате на поверхности частиц железа образовалось сложное по составу покрытие из ферритных соединений и фосфатов. Химический состав оксидных покрытий представляет собой сложную систему из оксидов железа FeO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и оксида фосфора P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Также присутствует небольшое количество углерода и кремния. Толщина изоляционного слоя на частице железа зависит от времени обработки порошка и концентрации спиртового раствора ортофосфорной кислоты.

Предложенный метод капсулирования порошка железа оксидным слоем является высокоэкономичным методом, практически не изменяющим стоимость последнего, и, с позиций получения заданного состава с заданными магнитными параметрами и удельным электросопротивлением, может быть широко использован в практике для получения МДМ-сплавов («металл-диэлектрик-металл») с особыми магнитными и электрическими свойствами.

# Изготовление магнитомягкого композиционного материала и исследование его кристаллической структуры и морфологии поверхности

Изготовление магнитомягкого композиционного материала с требуемыми параметрами проводилось путем гидростатического прессования капсулированного порошка железа ABC100.30 с тонким оксидным слоем на основе  $P_2O_5$  в специальных пресс-формах, на рабочие поверхности которых наносилась смазка, под давлением 0,7 – 0,8 ГПа при нормальных условиях. Спрессованные изделия подвергались термообработке для нормализации физических параметров. Отжиг образцов производился при температуре 400 – 600 °C в вакууме или на воздухе в течении 1 часа [9].

Изучение кристаллической структуры композитов выполнено на дифрактометре ДРОН-3 М в CuKα излучении в диапазоне углов 20° ≤ 2θ ≤ 90° при комнатной температуре. Морфология порошков изучена методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на микроскопе Hitachi SEM, Zeiss. Химический состав исследован методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС) на вышеупомянутом микроскопе. Перед проведением исследований поверхность композита предварительно шлифовалась и полировалась для удаления поверхностного оксидного слоя.

Результаты анализа рентгенографических данных композита на основе порошка железа ABC100.30, капсулированного P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, показали, что в образце присутствует только одна α-Fe фаза чистого железа. Композит имеет кубическую элементарную ячейку пространственной группы Im3m. Параметр составляет а ≈ 0,2867±0,0003 нм. В области малых углов 25 - 35° наблюдается незначительное диффузное рассеяние, присущее аморфной фазе P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Рассчитанное значение теоретической плотности примерно на 3% больше, чем значение плотности, полученное путем непосредственного измерения методом гидростатического взвешивания (7,7 г/см<sup>3</sup>). Таким образом, пористость композитов и составляет менее 5%.

Изображение поверхности спрессованного и спеченного композита приведено на рис. 2. На рисунке четко наблюдаются границы зерен композита, состоящего из капсулированных частиц железа. Структура образца плотная с небольшими вкраплениями пор, что подтверждает результаты исследований плотности.





Рисунок 2 – СЭМ-изображение поверхности композита на основе капсулированного фосфидом порошка железа ABC100.30

Рисунок 3 – Спектр рентгенофлуоресцентного анализа полученного композита

Результаты химического анализа методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС) представлены на рис. 3, а также в табл. 1.

Хим. элемент	Bec %	Атом. %				
0	1,16	3,92				
Р	0,24	0,42				
Fe	98,60	95,66				
Всего:	100,00	100,00				

Таблица 1 – Содержание химических элементов в образце

Суммарный ЭДС-спектр поверхности композита является сложной композицией, состоящей из следующих химических элементов: железа (F), кислорода (O), фосфора (P) (табл. 1). Карта распределения элементов показала, что кислород и фосфор распределены по всей изучаемой области неравномерно, а только по границам частиц железа, где наблюдается их повышенная концентрация. Это доказывает формирование фосфидного покрытия на границах зерен и его сохранение после отжига [10, 11].

# Методика изготовления магнитопроводов на основе полученных материалов для построения электропривода для миниэлектротранспорта

Методика изготовления магнитопроводов на основе полученных композиционных материалов включает в себя компьютерное моделирование компонентов магнитопроводов, создание оснастки для их изготовления методом прессования и выбор технологических режимов прессования.

На первом этапе с помощью программного комплекса SolidWorks, который предназначен для автоматизации работ промышленного предприятия и обеспечивает разработку изделий любой степени сложности и назначения, создана компьютерная модель электропривода в виде мотор-колеса (рис. 4). Статор электропривода состоит из 36 зубьев на основе композиционного магнитного материала, на которые будет наматываться обмотка электродвигателя.



Рисунок 4 – Компьютерная модель электропривода в виде мотор-колеса на 36 зубьев на основе композиционного магнитного материала

На втором этапе с учетом компьютерного моделирования создана оснастка для изготовления зубов статора методом прессования. Оснастка представляет собой прессформу, состоящую из внутренней части и поддерживающей оправки изготовленных из стали 5ХНВ, закаленных до твердости по Роквеллу 55 – 60 и 45 – 50 HRC, соответственно (рис. 5).

Далее произведен выбор технологических режимов прессования магнитных компонентов. Операция прессования магнитных компонентов включает в себя смазку капсулированного порошка железа с добавлением раствора торфяного воска (Peat wax), непосредственное изготовление компонентов статора путем гидростатического прессования капсулированного порошка железа в пресс-форме под давлением 9 т/см<sup>2</sup> при нормальных условиях и термообработку изготовленных компонентов с целью нормализации их физических параметров. Отжиг компонентов производился при температуре 400 °C в течение 1 ч в специальных автоклавах. При таких технологических режимах удалось достичь плотности прессованного композита порядка 7,5 – 7,8 г/см<sup>3</sup>. Предварительная оценка параметров компонентов показала, что магнитные компоненты пригодны для изготовления мотор-колеса мощностью около 600 Вт [12].



Рисунок 5 – Пресс-форма для изготовления магнитных компонентов статора мотор-колеса



Рисунок 6 – Фото изготовленного зуба для построения статора мотор-колеса

Для построения статора электропривода на основе полученных материалов изготовлено 36 зубьев, фотография одного из которых представлена на рис. 6.

# Проведение испытаний магнитопроводов на основе полученных материалов для построения электропривода

Испытания основных электромагнитных характеристик магнитопроводов на основе полученных материалов для построения электропривода выполнялись с помощью экспресс-магнетометра, где по кривым перемагничивания образцов определялись потери, величина магнитной индукции и другие магнитные параметры. Экспресс-магнетометр перед измерениями предварительно калибруется для каждого исследуемого образца. С этой целью проводятся предварительные измерения кривой намагничивания для данного образца на паспортизованном измерительном приборе. В нашем случае использовался микровеберметр Ф5050. На полученной кривой намагничивания выбиралась реперная точка, например, значение магнитной индукции при напряженности поля, равной H=5 кA/м, и указанные значения вносились в программу магнетометра. Из приведенного следует, что результаты испытаний основных функциональных характеристик с помощью экспресс-магнетометра определяются нормированием по паспортизованному прибору по измерения кривых намагничивания.

Динамические характеристики магнитопроводов в частотном диапазоне до 100 кГц исследовались с использованием в качестве силового элемента низкочастотного усилителя мощностью 140 Вт. Здесь входной сигнал от генератора усиливался и подавался на первичную обмотку исследуемого магнитопровода, вторичная обмотка которого нагружалась активным сопротивлением 6 Ом. Выходные параметры контролировались двухканальным электронным цифровым осциллографом.

На рис. 7 приведены зависимости намагничивания, измеренные на частоте 1 кГц, для компонентов из композиционного магнитного материала на основе порошка железа ABC100.30, капсулированного покрытием оксида фосфора. Анализ экспериментальных данных и сопоставление их с результатами исследований других авторов [3] показал, что магнитная индукция композиционного материала превосходит по величине индукцию электротехнической стали практически во всем диапазоне магнитных полей. При напряженности H = 22 кА/м для нового композиционного магериала величина индукции составляет  $B_m = 1,76$  Тл, а для стали –  $B_m = 1,7$  Тл при плотности образцов  $\rho = 7,6$  г/см<sup>3</sup>.

На рис. 7 также приведены полевые зависимости гистерезисных потерь при перемагничивании по полной петле для изготовленных компонентов. Поскольку каждая частица материала покрыта изоляционным покрытием, в нашем случае вихревые токи практически отсутствуют, остаются только гистерезисные потери, которые возрастают линейно с индукцией во всем диапазоне измерений. Для значения индукции B= 1,55 Tл гистерезисные потери компонентов из разработанного композита составляют порядка P = 70 Вт/кг, а для электротехнической стали P = 120 Вт/кг [3].



Рисунок 7 – Зависимости намагничивания, измеренные на частоте 1 кГц, и полевые зависимости гистерезисных потерь для магнитопроводов на основе порошка железа ABC100.30, капсулированного покрытием оксида фосфора

Преимущества разработанного композиционного магнитного материала перед электротехнической сталью позволяют обеспечить более широкое его применение для изготовления электротехнических изделий с целью повышения удельной мощности при высокой скорости вращения с меньшими потерями.

### Изготовление экспериментальных образцов мотор-колеса

использованием полученных магнитопроводов изготовлены С экспериобразцы мотор-колеса. Для этого разработана конструкторская ментальные документация на все элементы экспериментального образца. Все элементы корпуса изготовлены из дюралюминия Д16. Корпус мотор-колеса состоит из статора (1), прижимного кольца (2), защитной (3) и тормозной (4) крышек (рис. 8). Магнитопроводы вкладывались в пазы статора и фиксировались прижимным кольцом. Для изоляции магнитопроводы крепилось предварительно изготовленная при намотке на пластмассовая вкладка. На рис. 9 представлено изображение собранного статора мотор-колеса до намотки. Для намотки использовался медный эмалированный провод ПЭВ-2 диаметром 0,89 мм.



Рисунок 9 – Статор мотор-колеса

Для сборки мотор-колеса использовались 40 магнитов из NdFeB со следующими параметрами: остаточная индукция 1,15 Тл, коэрцитивная сила намагничивания 850 кА/м, магнитная проницаемость 1,05. Вал изготовлен из нержавеющей стали. Для обеспечения правильного чередования фаз и равномерного вращения мотора установлены три датчика Холла, с помощью которых синхронный

двигатель определяет, в каком положении в данный момент времени пребывает ротор, и подает напряжение на определенные фазы.

На рис. 10 представлена фотография собранного экспериментального образца мотор-колеса с установленным ободом для установки шины. Вес экспериментального образца составил около 9,0 кг, габариты: диаметр 18,5 см, высота 4 см. Испытания основных электрофизических характеристик экспериментального образца электродвигателя-генератора выполнены на испытательном стенде, фотография которого представлена на рис. 11.



Рисунок 10 – Внешний вид экспериментального образца мотор-колеса



Рисунок 11 – Фотография испытательного стенда экспериментального образца мотор-колеса

Данные, полученные в результате проведенных испытаний основных электрофизических характеристик экспериментального образца мотор-колеса, указаны в таблице 3.

	При номинальных	При нагрузках		
	режимах			
Тип двигателя	Мотор-колесо			
мощность	450-600 BT	600 Вт		
напряжение	220-380 B			
Частота питающей цепи	1 кГц	1 кГц		
Частота вращения ротора	1500 об/мин	1500 об/мин		
К.п.д	0,9 0,89			

Таблица 3 – Основные электрофизические характеристики экспериментального образца мотор-колеса

# Перспективы практического использования полученных результатов

Магнитомягкие композиционным материалы уже несколько десятилетий привлекают к себе внимание исследователей во всем мире как перспективные объекты для повышения эффективности электротехнических изделий. Ведутся активные работы по улучшению их эксплуатационных характеристик, а также расширению возможностей использования этих материалов. Для достижения этих целей непрерывно разрабатываются новые порошки, добавки и технологии их получения. Научная новизна разработки состоит в том, что разработаны физические и химические принципы технологии создания нового класса композиционных материалов, обеспечивающих в разрабатываемом магнитомягких миниэлектродвигателе достижение высокой мощности и уменьшение массогабаритных параметров. Предлагаемые материалы соответствуют необходимым требованиям международных стандартов и развитию энергосберегающих технологий, развитию технологий альтернативной энергетики, приборостроения и микроэлектроники. Разработанная технология позволяет легко масштабировать изготавливаемые электротехнические компоненты и внедрять их в линейки массового производства, поскольку все детали и компоненты изготавливаются методом порошковой металлургии.

Практическая значимость состоит том, что разработан магнитомягкий материал нового поколения с требуемыми параметрами для создания электротехнических изделий новой конструкции: сердечников электрических машин с высоким КПД, магнитопроводов и т.п. Внедрение позволит повысить производительность предприятий и существенно снизить стоимость компонентов электротехнических изделий, таких как высокоэффективные двигатели и генераторы, преобразователи энергии, зарядные станции и др. Результаты выполнения проекта найдут применение на предприятиях по выпуску электротехнических изделий. Проведенные исследования позволят проводить оптимизацию характеристик электродвигателя с учетом материалов изготовлении применения разработанных при компонентов электродеталей миниэлектротранспорта. Предлагаемые материалы будут иметы доступную цену и обладают более высокими электромагнитными параметрами, чем электротехническая Поскольки широко используемая сталь. компоненты изготавливаются методом порошковой металлургии, их изготовление безотходно и экологически безопасно.

### Заключение

Разработана многостадийная методика получения И синтезирован композиционный магнитный материал на основе порошка железа путем нанесения фосфоросодержащих изолирующих покрытий из газовой фазы в вакууме при температуре 150 – 200°С на поверхность частиц порошка с последующим прессованием в специальных прессформах при давлении 0,7 – 0,8 ГПа при нормальных условиях. Исследования электрофизических характеристик показали, что синтезированные являются магнитомягкими композиты материалами С характеристиками, необходимыми для создания электротехнических компонентов. Разработана методика изготовления магнитопроводов на основе полученных материалов и создана технологическая оснастка для их прессования. С использованием полученных магнитопроводов изготовлены экспериментальный образец мотор-колеса. В ходе проведенных испытаний установлено, что при напряжении питания 36 В число оборотов ротора мотор-колеса составляет 1500 об/мин, а генерируемая мощность около 600 Вт.

#### Благодарности

Выражаем благодарность сотрудникам ОАО «Приборостроительный завод ОПТРОН» за помощь в компьютерном моделировании и технической сборке экспериментального образца мотор-колеса. Работа финансово поддержана в рамках задания 2.6 «Разработка технологии получения магнитомягких композиционных материалов на основе сверхчистого порошка железа для использования на частотах до 1 МГц и методов их формования» НИР 1 «Разработка методики получения магнитомягких композиционных материалов на основе сверхчистого порошка железа для использования на частотах до 1 МГц и методов их формования» НИР 1 «Разработка методики получения магнитомягких композиционных материалов на основе сверхчистого порошка железа» ГПНИ «Материаловедение, новые материалы и технологии» на 2021-2025 годы, подпрограмма 8.2 «Наноструктурные материалы, нанотехнологии, нанотехника («Наноструктура»)» и договора БРФФИ № Т21УЗБГ-006 «Разработать новые магнитные материалы и методики изготовления магнитопроводов на их основе для построения опытных образцов миниэлектротранспорта».

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. A. Vetcher, G. Govor, O. Demidenko, V. Constantin, A.-M. Popescu / Electromagnetic characteristics and corrosion resistance of new magnetosoft materials based on capsulated iron powders // Chem. Res. Chin. Univ. – 2020. – Vol.36. – P.1326–1331.

2. Magnetic properties of Fe-based soft magnetic composite with insulation coating by resin bonded Ni-Zn ferrite nanofibres / Z. Birčáková [et al.] // J. of Mag. and Mag. Mater. – 2019. – Vol. 485. – P. 1–7.

3. Iron-borosilicate soft magnetic composites: The correlation between processing parameters and magnetic properties for high frequency applications / T.Gheiratmand [et al.] // J. of Mag. and Mag. Mat. – 2017. – Vol. 429. – P. 241–250.

4. Hilzinger, R. Magnetic materials : fundamentals, products, properties, applications / R. Hilzinger, W. Rodewald // Hanau : Vacuumschmelze, 2013. –

608 p.

5. Gay, D.E. High perfomance microencapsulated powders for varios P/M applications / D.E. Gay. // Intern. J. of powder metallurgy. – 1996. – Vol. 36, № 1. – P. 13–25.

6. Effect of resin content and iron powder particle size on properties of dielectromagnetics / L.P. Lefebvre [et al.] // Adv. Powder Metall. Part. Mater. – 1996. – Vol. 6. – P. 20–61.

7. Novel powder metallurgy technique for development of Fe–P-based soft magnetic materials / J. Das [et al.] // J. of Mag. and Mag. Mat. – 2008. – Vol. 320, № 6. – P. 906–915.

8. Blatt, F.J. Magnon-drag thermopower in iron / F.J. Blatt [et al.] // Physical review letters. – 1967. – Vol.18, No 11. – P.395-396.

9. Properties of a Composite Magnetically Soft Material Based on Coated Iron Powders / G A Govor, O F Demidenko, A R Normirzaev, and M A Tukhtabaev // E3S Web of Conferences. – 2023. – Vol.365. – P. 05001(9).

10. New Magnetic Materials and Their Application for Development of Prototype Mini-Electric Transport Components / O.F. Demidenko [et al.] // International Journal of Early Childhood Special Education (INT-JECSE). – 2022. – Vol. 14, N. 06. – P. 518-525. DOI:10.9756/INTJECSE/V14I6.51.

11. Изготовление мотор-колеса для опытных образцов миниэлектротранспорта на основе новых магнитомягких материалов / Г.А. Говор, О.Ф. Демиденко, А.Л. Желудкевич, А.Р. Нормирзаев, М.А. Тухтабаев // Қурилиш ва таълим илмий журнали (Научный журнал «Строительство и образование»). – 2023. – №3. – С.70-76.

12. Structure, soft magnetic properties of Fe-based magnetic composites and its practical application / O.F. Demidenko [et al.] // Журнал «Доклады НАН Беларуси». – 2023. – Т.64, №6. – С.507–515.

# Глава 8. НАНОСТРУКТУРИРОВАНИЕ ЛИТЕЙНЫХ БИНАРНЫХ СПЛАВОВ ПРИ ПЕРЕКРИСТАЛЛИЗАЦИИ

# Марукович Е.И.<sup>1</sup>, Стеценко В.Ю.<sup>1</sup>, Стеценко А.В.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Ассоциация литейщиков и металлургов Республики Беларусь, г. Минск, Республика Беларусь, stetsenko.52 @bk.ru <sup>2</sup>Белорусско-Российский университет, г. Могилев, Республика Беларусь

Принято считать, что при перекристаллизации сплавов одни фазы распадаются на атомы, из которых статистически по диффузионному механизму образуются другие фазы, при этом основными строительными элементами микрокристаллов фаз служат атомы компонентов сплавов [1–3]. Но в этом случае фазовые превращения при перекристаллизации сплавов должны проходить очень медленно и с поглощением тепла, поскольку удельная теплота атомизации (сублимации) компонентов сплавов намного превышает удельную теплоту их кристаллизации и эвтектоидных реакций [4]. Реально фазовые превращения при перекристаллизации сплавов проходят относительно быстро и с выделением тепла.

Исследовать процессы, происходящие при перекристаллизации сплавов, можно с позиции наноструктурной кристаллизации сплавов [5, 6]. При плавлении, больших перегревах и выдержках расплавов сплавы в основном распадаются на элементарные нанокристаллы компонентов. При кристаллизации из них формируются структурообразующие нанокристаллы, из которых образуются центры кристаллизации микрокристаллов фаз. Из этих центров и структурообразующих нанокристаллов формируются микрокристаллы фаз. Поэтому кристаллизация сплавов является наноструктурным процессом, в котором основную роль играют элементарные нанокристаллы компонентов сплавов и структурообразующие нанокристаллы фаз.

Фазовые превращения при перекристаллизации литейных бинарных сплавов непосредственно определяют структуру и свойства заготовок.

1. Наноструктурные процессы при перекристаллизации углеродистых сталей

При температурах выше 727 °С перекристаллизация углеродистых сталей, содержащих до 0,8% углерода, происходит согласно следующей реакции [7]:

$$A_{\rm MK1} = \Phi_{\rm MK1} + A_{\rm MK2},\tag{1}$$

где А<sub>мк1</sub> и А<sub>мк2</sub> – микрокристаллы аустенита с различной концентрацией углерода; Ф<sub>мк1</sub> – микрокристаллы феррита.

Микрокристаллы аустенита А<sub>мк1</sub> имеют следующую структуру [8]:

$$A_{MK1} = Fe_{3H1} + Fe_{a1} + \Gamma_{3H1} + C_{a1},$$
 (2)

где  $Fe_{_{3H1}}$  и  $\Gamma_{_{3H1}}$  – элементарные нанокристаллы железа и графита, а  $Fe_{a1}$  и  $C_{a1}$  – свободные атомы железа и углерода.

При реакции (1) А<sub>мк1</sub> распадаются согласно (2). Тогда образование Ф<sub>мк1</sub> является наноструктурным кристаллизационным процессом и происходит следующим образом [6]. Сначала формируются структурообразующие нанокристаллы (Ф<sub>сн1</sub>) по следующей реакции:

$$Fe_{_{\rm 3H2}} + Fe_{_{\rm a2}} + \Gamma_{_{\rm 3H2}} + C_{_{\rm a2}} = \Phi_{_{\rm CH1}},\tag{3}$$

где  $Fe_{_{3H2}}$  и  $\Gamma_{_{3H2}}$  – элементарные нанокристаллы железа и графита, а  $Fe_{a2}$  и  $C_{a2}$  – свободные атомы железа и углерода.

Затем образуются центры кристаллизации (Ф<sub>ик1</sub>) по следующей реакции:

$$\Phi_{\rm CH1} + Fe_{\rm a2} + C_{\rm a2} = \Phi_{\rm IIK1}.$$
(4)

Заканчивается процесс формирования Ф<sub>мк1</sub> по следующей реакции:

$$\Phi_{\rm uK1} + \Phi_{\rm CH1} + Fe_{\rm a2} + C_{\rm a2} = \Phi_{\rm MK1}.$$
(5)

Аналогично, образование  $A_{MK2}$  происходит следующим образом. Сначала формируются структурообразующие нанокристаллы ( $A_{cH2}$ ) по следующей реакции:

$$Fe_{_{3H3}} + Fe_{_{a3}} + \Gamma_{_{3H3}} + C_{_{a3}} = A_{_{CH2}},$$
(6)

где  $Fe_{_{3H3}}$  и  $\Gamma_{_{3H3}}$  – элементарные нанокристаллы железа и графита, а  $Fe_{a3}$  и  $C_{a3}$  – свободные атомы железа и углерода.

Затем образуются центры кристаллизации (А<sub>шк2</sub>) по следующей реакции:

$$A_{cH2} + Fe_{a3} + C_{a3} = A_{IIK2}.$$
 (7)

Заканчивается процесс формирования А<sub>мк2</sub> по следующей реакции:

$$A_{\rm цк2} + A_{\rm cH2} + Fe_{\rm a3} + C_{\rm a3} = A_{\rm мк2}.$$
 (8)  
При этом справедливы следующие уравнения:

$$Fe_{3H1} = Fe_{3H2} + Fe_{3H3}, Fe_{a1} = Fe_{a2} + Fe_{a3}, \Gamma_{3H1} = \Gamma_{3H2} + \Gamma_{3H3}, C_{a1} = C_{a2} + C_{a3}.$$
(9)

При температуре 727 °С перекристаллизация углеродистой стали, содержащей 0,8% углерода, происходит при следующей эвтектоидной реакции [7]:

$$A_{MK3} = \Phi_{MK2} + \coprod_{MK1},\tag{10}$$

где А<sub>мк3</sub>, Ф<sub>мк2</sub> и Ц<sub>мк1</sub> – микрокристаллы аустенита, феррита и цементита. Микрокристаллы аустенита А<sub>мк3</sub> имеют следующую структуру [8]:

$$A_{MK3} = Fe_{3H4} + Fe_{a4} + \Gamma_{3H4} + C_{a4},$$
(11)

где  $Fe_{_{3H4}}$  и  $\Gamma_{_{3H4}}$  – элементарные нанокристаллы железа и графита, а  $Fe_{a4}$  и  $C_{a4}$  – свободные атомы железа и углерода.

При реакции (10) А<sub>мк3</sub> распадаются согласно (11). Тогда образование Ф<sub>мк2</sub> является наноструктурным кристаллизационным процессом и происходит следующим образом [6]. Сначала формируются структурообразующие нанокристаллы (Ф<sub>сн2</sub>) по следующей реакции:

$$Fe_{_{3H5}} + Fe_{a5} + \Gamma_{_{3H5}} + C_{a5} = \Phi_{_{CH2}},$$
(12)

где  $Fe_{_{3H5}}$  и  $\Gamma_{_{3H5}}$  – элементарные нанокристаллы железа и графита, а  $Fe_{a5}$  и  $C_{a5}$  – свободные атомы железа и углерода.

Затем образуются центры кристаллизации  $(\Phi_{{}_{\mathfrak{U}}{}_{\mathfrak{K}}2})$  по следующей реакции:

$$\Phi_{\rm cH2} + Fe_{\rm a5} + C_{\rm a5} = \Phi_{\rm lik2}.$$
(13)

Заканчивается процесс формирования Ф<sub>мк2</sub> по следующей реакции:

$$\Phi_{\rm IIK1} + \Phi_{\rm CH1} + Fe_{\rm a5} + C_{\rm a5} = \Phi_{\rm MK2}.$$
(14)

Аналогично, образование Ц<sub>мк1</sub> происходит следующим образом. Сначала формируются структурообразующие нанокристаллы (Ц<sub>сн1</sub>) по следующей реакции:

$$Fe_{_{\rm 3H6}} + Fe_{_{\rm a6}} + \Gamma_{_{\rm 3H6}} + C_{_{\rm a6}} = \amalg_{_{\rm CH1}},\tag{15}$$

где  $Fe_{_{3H6}}$  и  $\Gamma_{_{3H6}}$  – элементарные нанокристаллы железа и графита, а  $Fe_{a6}$  и  $C_{a6}$  – свободные атомы железа и углерода.

Затем образуются центры кристаллизации (Ц<sub>цк1</sub>) по следующей реакции:

$$\coprod_{cH1} + Fe_{a6} + C_{a6} = \coprod_{\amalg K1}.$$
 (16)

Заканчивается процесс формирования Ц<sub>мк1</sub> по следующей реакции:

$$II_{IIK1} + II_{CH1} + Fe_{a6} + C_{a6} = II_{MK1}.$$
(17)

При этом справедливы следующие уравнения:

$$Fe_{3H4} = Fe_{3H5} + Fe_{3H6},$$
  

$$Fe_{a4} = Fe_{a5} + Fe_{a6},$$
  

$$\Gamma_{3H4} = \Gamma_{3H5} + \Gamma_{3H6},$$
  

$$C_{a4} = C_{a5} + C_{a6}.$$
(18)

При температурах выше 727 °С перекристаллизация углеродистых сталей, содержащих более 0,8% углерода, происходит согласно следующей реакции [7]:

$$A_{MK4} = A_{MK5} + \coprod_{MK2},\tag{19}$$

где А<sub>мк4</sub>, А<sub>мк5</sub> – микрокристаллы аустенита с различной концентрацией углерода; Ц<sub>мк2</sub> – микрокристаллы цементита.

Микрокристаллы аустенита А<sub>мк4</sub> имеют следующую структуру [8]:

$$A_{MK4} = Fe_{3H7} + Fe_{a7} + \Gamma_{3H7} + C_{a7},$$
(20)

где  $Fe_{_{3H7}}$  и  $\Gamma_{_{3H7}}$  – элементарные нанокристаллы железа и графита, а  $Fe_{a7}$  и  $C_{a7}$  – свободные атомы железа и углерода.

При реакции (19) А<sub>мк4</sub> распадаются согласно (20). Тогда образование А<sub>мк5</sub> является наноструктурным кристаллизационным процессом и происходит следующим образом [6]. Сначала формируются структурообразующие нанокристаллы (А<sub>сн5</sub>) по следующей реакции:

$$Fe_{_{\rm 3H8}} + Fe_{_{\rm a8}} + \Gamma_{_{\rm 3H8}} + C_{_{\rm a8}} = A_{_{\rm CH5}},\tag{21}$$

где  $Fe_{_{3H8}}$  и  $\Gamma_{_{3H8}}$  – элементарные нанокристаллы железа и графита, а  $Fe_{a8}$  и  $C_{a8}$  – свободные атомы железа и углерода.

Затем образуются центры кристаллизации (А<sub>ик5</sub>) по следующей реакции:

$$A_{cH5} + Fe_{a8} + C_{a8} = A_{IIK5}.$$
 (22)

Заканчивается процесс формирования Амк5 по следующей реакции:

$$A_{IIK5} + A_{CH5} + Fe_{a8} + C_{a8} = A_{MK5}.$$
 (23)

Аналогично, образование Ц<sub>мк2</sub> происходит следующим образом. Сначала формируются структурообразующие нанокристаллы (Ц<sub>сн2</sub>) по следующей реакции:

$$Fe_{_{3H9}} + Fe_{_{a9}} + \Gamma_{_{3H9}} + C_{_{a9}} = \amalg_{_{CH2}},$$
(24)

где  $Fe_{_{3H9}}$  и  $\Gamma_{_{3H9}}$  – элементарные нанокристаллы железа и графита, а  $Fe_{a9}$  и  $C_{a9}$  – свободные атомы железа и углерода.

Затем образуются центры кристаллизации (Ц<sub>ик2</sub>) по следующей реакции:

$$\amalg_{cH2} + Fe_{a9} + C_{a9} = \amalg_{\amalg K2}.$$
(25)

Заканчивается процесс формирования Ц<sub>мк2</sub> по следующей реакции:

$$\amalg_{\amalg K2} + \amalg_{CH2} + Fe_{a9} + C_{a9} = \amalg_{MK2}.$$
(26)

При этом справедливы следующие уравнения:

$$Fe_{3H7} = Fe_{3H8} + Fe_{3H9},$$

$$Fe_{a7} = Fe_{a8} + Fe_{a9},$$

$$\Gamma_{3H7} = \Gamma_{3H8} + \Gamma_{3H9},$$

$$C_{a7} = C_{a8} + C_{a9}.$$
(27)

#### 2. Наноструктурные процессы при перекристаллизации серых чугунов

При температурах выше 738 °С перекристаллизация бинарных серых чугунов (СЧ) происходит согласно следующей реакции [7]:

$$A_{\rm MK6} = A_{\rm MK7} + \Gamma_{\rm MK1},\tag{28}$$

где А<sub>мк6</sub> и А<sub>мк7</sub> – микрокристаллы аустенита с различной концентрацией углерода; Г<sub>мк1</sub> – микрокристаллы графита.

Микрокристаллы аустенита А<sub>мк6</sub> имеют следующую структуру [8]:

$$A_{\rm MK6} = Fe_{\rm 3H10} + Fe_{\rm a10} + \Gamma_{\rm 3H10} + C_{\rm a10}, \tag{29}$$

где  $Fe_{_{3H10}}$  и  $\Gamma_{_{3H10}}$  – элементарные нанокристаллы железа и графита, а  $Fe_{a10}$  и  $C_{a10}$  – свободные атомы железа и углерода.

При реакции (28) А<sub>мк6</sub> распадаются согласно (29). Тогда образование А<sub>мк7</sub> является наноструктурным кристаллизационным процессом и происходит следующим образом [6]. Сначала формируются структурообразующие нанокристаллы (А<sub>сн7</sub>) по следующей реакции:

$$Fe_{_{\mathfrak{H}11}} + Fe_{_{\mathfrak{a}11}} + \Gamma_{_{\mathfrak{H}11}} + C_{_{\mathfrak{a}11}} = A_{_{\mathfrak{CH}7}},\tag{30}$$

где  $Fe_{_{3H11}}$  и  $\Gamma_{_{3H11}}$  – элементарные нанокристаллы железа и графита, а  $Fe_{a11}$  и  $C_{a11}$  – свободные атомы железа и углерода.

Затем образуются центры кристаллизации (А<sub>шк7</sub>) по следующей реакции:

$$A_{cH7} + Fe_{a11} + C_{a11} = A_{\mu\kappa7}.$$
 (31)

Заканчивается процесс формирования Амк7 по следующей реакции:

$$A_{IIK7} + A_{CH7} + Fe_{a11} + C_{a11} = A_{MK7}.$$
(32)

Аналогично, образование Г<sub>мк1</sub> происходит следующим образом. Сначала формируются структурообразующие нанокристаллы (Г<sub>сн1</sub>) по следующей реакции:

$$\Gamma_{\rm 3H12} + C_{\rm a12} = \Gamma_{\rm CH1},\tag{33}$$

где Γ<sub>эн12</sub> и *C*<sub>a12</sub> – элементарные нанокристаллы графита и свободные атомы углерода. Затем образуются центры кристаллизации (Γ<sub>ιικ1</sub>) по следующей реакции:

$$\Gamma_{\rm CH1} + C_{\rm a12} = \Gamma_{\rm LK1}.\tag{34}$$

Заканчивается процесс формирования Г<sub>мк1</sub> по следующей реакции:

$$\Gamma_{\rm LK1} + \Gamma_{\rm cH1} + C_{\rm a12} = \Gamma_{\rm MK1}. \tag{35}$$

При этом справедливы следующие уравнения:

$$Fe_{3H10} = Fe_{3H11}, Fe_{a10} = Fe_{a11}, \Gamma_{3H10} = \Gamma_{3H11} + \Gamma_{3H12}, C_{a10} = C_{a11} + C_{a12}.$$
(36)

При температуре 727 °С перекристаллизация СЧ происходит при следующей эвтектоидной реакции [7]:

$$A_{MK8} = \Phi_{MK3} + \coprod_{MK3},\tag{37}$$

где А<sub>мк8</sub>, Ф<sub>мк3</sub> и Ц<sub>мк3</sub> – микрокристаллы аустенита, феррита и цементита. Микрокристаллы аустенита А<sub>мк8</sub> имеют следующую структуру [8]:

$$A_{\rm MK8} = Fe_{\rm 3H12} + Fe_{\rm a12} + \Gamma_{\rm 3H13} + C_{\rm a13}, \tag{38}$$

где  $Fe_{_{3H12}}$  и  $\Gamma_{_{3H13}}$  – элементарные нанокристаллы железа и графита, а  $Fe_{a12}$  и  $C_{a13}$  – свободные атомы железа и углерода.

При реакции (37) А<sub>мк8</sub> распадаются согласно (38). Тогда образование Ф<sub>мк3</sub> является наноструктурным кристаллизационным процессом и происходит следующим образом [6]. Сначала формируются структурообразующие нанокристаллы (Ф<sub>сн3</sub>) по следующей реакции:

$$Fe_{3H13} + Fe_{a13} + \Gamma_{3H14} + C_{a14} = \Phi_{CH3},$$
(39)

где  $Fe_{_{3H13}}$  и  $\Gamma_{_{3H14}}$  – элементарные нанокристаллы железа и графита, а  $Fe_{a13}$  и  $C_{a14}$  – свободные атомы железа и углерода.

Затем образуются центры кристаллизации ( $\Phi_{u\kappa 3}$ ) по следующей реакции:

$$\Phi_{\rm cH3} + Fe_{\rm a13} + C_{\rm a14} = \Phi_{\rm llK3}.$$
(40)

Заканчивается процесс формирования  $\Phi_{\rm мк3}$  по следующей реакции:

$$\Phi_{\rm LK3} + \Phi_{\rm CH3} + Fe_{\rm a13} + C_{\rm a14} = \Phi_{\rm MK3}.$$
(41)

Аналогично, образование Ц<sub>мк3</sub> происходит следующим образом. Сначала формируются структурообразующие нанокристаллы (Ц<sub>сн3</sub>) по следующей реакции:

$$Fe_{3H14} + Fe_{a14} + \Gamma_{3H15} + C_{a15} = \amalg_{CH3},$$
(42)

где  $Fe_{_{3H14}}$  и  $\Gamma_{_{3H15}}$  – элементарные нанокристаллы железа и графита, а  $Fe_{a14}$  и  $C_{a15}$  – свободные атомы железа и углерода.

Затем образуются центры кристаллизации (Ц<sub>икз</sub>) по следующей реакции:

$$\amalg_{cH3} + Fe_{a14} + C_{a15} = \amalg_{\amalg K3}.$$
(43)

Заканчивается процесс формирования Ц<sub>мк3</sub> по следующей реакции:

$$\amalg_{\amalg K3} + \amalg_{CH3} + Fe_{a14} + C_{a15} = \amalg_{MK3}.$$
(44)

При этом справедливы следующие уравнения:

$$Fe_{3H12} = Fe_{3H13} + Fe_{3H14},$$
  

$$Fe_{a12} = Fe_{a13} + Fe_{a14},$$
  

$$\Gamma_{3H13} = \Gamma_{3H14} + \Gamma_{3H15},$$
  

$$C_{a13} = C_{a14} + C_{a15}.$$
(45)

При температуре 738 °C перекристаллизация СЧ происходит согласно следующей эвтектоидной реакции [7]:

$$A_{\rm MK9} = \Phi_{\rm MK4} + \Gamma_{\rm MK2},\tag{46}$$

где А<sub>мк9</sub>, Ф<sub>мк4</sub> и Г<sub>мк2</sub> – микрокристаллы аустенита, феррита и графита. Микрокристаллы аустенита А<sub>мк9</sub> имеют следующую структуру [8]:

$$A_{MK9} = Fe_{3H15} + Fe_{a15} + \Gamma_{3H16} + C_{a16},$$
(47)

где  $Fe_{_{3H15}}$  и  $\Gamma_{_{3H16}}$  – элементарные нанокристаллы железа и графита, а  $Fe_{a15}$  и  $C_{a16}$  – свободные атомы железа и углерода.

При реакции (46) А<sub>мк9</sub> распадаются согласно (47). Тогда образование Ф<sub>мк4</sub> является наноструктурным кристаллизационным процессом и происходит следующим образом [6]. Сначала формируются структурообразующие нанокристаллы (Ф<sub>сн4</sub>) по следующей реакции:

$$Fe_{\mathfrak{H}16} + Fe_{\mathfrak{a}16} + \Gamma_{\mathfrak{H}17} + C_{\mathfrak{a}17} = \Phi_{\mathfrak{CH}4},\tag{48}$$

где  $Fe_{_{3H16}}$  и  $\Gamma_{_{3H17}}$  – элементарные нанокристаллы железа и графита, а  $Fe_{a16}$  и  $C_{a17}$  – свободные атомы железа и углерода.

Затем образуются центры кристаллизации ( $\Phi_{{
m ш}{
m K}4}$ ) по следующей реакции:

$$\Phi_{\rm CH4} + Fe_{\rm a16} + C_{\rm a17} = \Phi_{\rm LK4}.$$
(49)

Заканчивается процесс формирования Ф<sub>мк4</sub> по следующей реакции:

$$\Phi_{\rm uK4} + \Phi_{\rm cH4} + Fe_{\rm a16} + C_{\rm a17} = \Phi_{\rm MK4}.$$
(50)

Аналогично, образование Г<sub>мк2</sub> происходит следующим образом. Сначала формируются структурообразующие нанокристаллы (Г<sub>сн2</sub>) по следующей реакции:

$$\Gamma_{\rm 3H18} + C_{\rm a18} = \Gamma_{\rm CH2},\tag{51}$$

где Γ<sub>эн18</sub> и *C*<sub>a18</sub> – элементарные нанокристаллы графита и свободные атомы углерода. Затем образуются центры кристаллизации (Γ<sub>цк2</sub>) по следующей реакции:

$$\Gamma_{\rm cH2} + C_{\rm a18} = \Gamma_{\rm LK2}.\tag{52}$$

Заканчивается процесс формирования Г<sub>мк2</sub> по следующей реакции:

$$\Gamma_{\rm LK2} + \Gamma_{\rm cH2} + C_{\rm a18} = \Gamma_{\rm MK2}.$$
(53)

При этом справедливы следующие уравнения:

$$Fe_{3H15} = Fe_{3H16},$$

$$Fe_{a15} = Fe_{a16},$$

$$\Gamma_{3H16} = \Gamma_{3H17} + \Gamma_{3H18},$$

$$C_{a16} = C_{a17} + C_{a18}.$$
(54)

### 3. Наноструктурные процессы при перекристаллизации алюминиевых и оловянных бронз

Согласно диаграмме состояния *Cu* – *Al*, при перекристаллизации алюминиевых бронз происходит следующая эвтектоидная реакция [9]:

$$\beta_{\rm MK1} = \alpha_{\rm MK1} + \gamma_{\rm 2MK},\tag{55}$$

где  $\beta_{{}_{\rm MK1}}$ ,  $\alpha_{{}_{\rm MK1}}$  и  $\gamma_{{}_{2\rm MK}}$  – микрокристаллы  $\beta$ - фазы,  $\alpha$ - фазы и  $\gamma_2$ - фазы.

По аналогии с аустенитом углеродистых сталей микрокристаллы  $\beta_{{}_{\rm MK1}}$  имеют следующую структуру:

$$B_{\rm MK1} = Cu_{\rm 2H1} + Cu_{\rm a1} + Al_{\rm 2H1} + Al_{\rm a1},\tag{56}$$

где  $Cu_{3H1}$  и  $Al_{3H1}$  – элементарные нанокристаллы меди и алюминия, а  $Cu_{a1}$  и  $Al_{a1}$  – свободные атомы меди и алюминия.

Образование  $\alpha_{MK1}$  является наноструктурным процессом и происходит следующим образом. Сначала формируются структурообразующие нанокристаллы  $(\alpha_{CH1})$  по следующей реакции:

$$Cu_{3H2} + Cu_{a2} + Al_{3H2} + Al_{a2} = \alpha_{CH1},$$
(57)

где  $Cu_{_{3H2}}$  и  $Al_{_{3H2}}$  – элементарные нанокристаллы меди и алюминия, а  $Cu_{a2}$  и  $Al_{a2}$  – свободные атомы меди и алюминия.

Затем образуются центры кристаллизации ( $\alpha_{u\kappa 1}$ ) по следующей реакции:

$$\alpha_{\rm CH1} + C u_{\rm a2} + A l_{\rm a2} = \alpha_{\rm IIK1}.$$
(58)

Заканчивается процесс формирования  $\alpha_{MK1}$  по следующей реакции:

$$\alpha_{\rm IIK1} + \alpha_{\rm CH1} + Cu_{\rm a2} + Al_{\rm a2} = \alpha_{\rm MK1}.$$
(59)

Аналогично, образование  $\gamma_{2_{MK}}$  происходит следующим образом. Сначала формируются структурообразующие нанокристаллы ( $\gamma_{2_{CH}}$ ) по следующей реакции:

$$Cu_{_{3H3}} + Cu_{_{a3}} + Al_{_{3H3}} + Al_{_{a3}} = \gamma_{_{2CH}},$$
(60)

где  $Cu_{_{3H3}}$  и  $Al_{_{3H3}}$  – элементарные нанокристаллы меди и алюминия, а  $Cu_{a3}$  и  $Al_{a3}$  – свободные атомы меди и алюминия.

Затем образуются центры кристаллизации ( $\gamma_{2 \hspace{-.05cm} \hspace{-.05cm} \hspace{-.05cm} {\rm (} \hspace{-.05cm} \gamma_{2 \hspace{-.05cm} \hspace{-.05cm} {\rm (} \hspace{-.05cm} \kappa)})}$  по следующей реакции:

$$\gamma_{2_{\rm CH}} + C u_{\rm a3} + A l_{\rm a3} = \gamma_{2_{\rm LK}}.$$
(61)

Заканчивается процесс формирования  $\gamma_{2MK}$  по следующей реакции:

$$\gamma_{2\mu\kappa} + \gamma_{2c\mu} + Cu_{a4} + Al_{a4} = \gamma_{2M\kappa}.$$
(62)

При этом справедливы следующие уравнения:

$$Cu_{3H1} = Cu_{3H2} + Cu_{3H3},Cu_{a1} = Cu_{a2} + Cu_{a3},Al_{3H1} = Al_{3H2} + Al_{3H3},Al_{a1} = Al_{a2} + Al_{a2}.$$
(63)

Согласно диаграмме состояния *Cu* – *Sn*, при перекристаллизации оловянных бронз происходит следующая эвтектоидная реакция [9]:

$$\beta_{\rm MK2} = \alpha_{\rm MK2} + \gamma_{\rm MK},\tag{64}$$

где  $\beta_{_{MK2}}$ ,  $\alpha_{_{MK2}}$  и  $\gamma_{_{MK}}$  – микрокристаллы  $\beta$ -фазы,  $\alpha$ -фазы и  $\gamma$ -фазы.

По аналогии с аустенитом углеродистых сталей микрокристаллы  $β_{_{MK2}}$  имеют следующую структуру:

$$\beta_{\rm MK2} = Cu_{\rm 2H4} + Cu_{\rm a4} + Sn_{\rm 2H1} + Sn_{\rm a1},\tag{65}$$

где  $Cu_{_{3H4}}$  и  $Sn_{_{3H1}}$  – элементарные нанокристаллы меди и олова, а  $Cu_{a4}$  и  $Sn_{a1}$  – свободные атомы меди и олова.

Образование  $\alpha_{MK2}$  является наноструктурным процессом и происходит следующим образом. Сначала формируются структурообразующие нанокристаллы  $(\alpha_{CH2})$  по следующей реакции:

$$Cu_{3H5} + Cu_{a5} + Sn_{3H2} + Sn_{a2} = \alpha_{CH2},$$
(66)

где  $Cu_{_{3H5}}$  и  $Sn_{_{3H2}}$  – элементарные нанокристаллы меди и олова, а  $Cu_{a5}$  и  $Sn_{a2}$  – свободные атомы меди и олова.

Затем образуются центры кристаллизации ( $\alpha_{uk2}$ ) по следующей реакции:

$$\alpha_{\rm CH2} + C u_{\rm a5} + S n_{\rm a2} = \alpha_{\rm IIK2}.$$
(67)

Заканчивается процесс формирования  $\alpha_{MK2}$  по следующей реакции:

$$\alpha_{\rm IIK2} + \alpha_{\rm CH2} + Cu_{\rm a5} + Sn_{\rm a2} = \alpha_{\rm MK2}.$$
(68)

Аналогично, образование  $\gamma_{MK}$  будет происходить следующим образом. Сначала формируются структурообразующие нанокристаллы ( $\gamma_{cH}$ ) по следующей реакции:

$$Cu_{_{\rm 3H6}} + Cu_{_{\rm a6}} + Sn_{_{\rm 3H3}} + Sn_{_{\rm a3}} = \gamma_{_{\rm CH}},\tag{69}$$

где  $Cu_{_{3H6}}$  и  $Sn_{_{3H3}}$  – элементарные нанокристаллы меди и олова, а  $Cu_{a6}$  и  $Sn_{a3}$  – свободные атомы меди и олова.

Затем образуются центры кристаллизации ( $\gamma_{\rm urk}$ ) по следующей реакции:

$$\gamma_{\rm CH} + C u_{\rm a6} + S n_{\rm a3} = \gamma_{\rm LK}.$$
(70)

Заканчивается процесс формирования  $\gamma_{MK}$  по следующей реакции:

$$\gamma_{\rm LK} + \gamma_{\rm CH} + C u_{\rm a6} + S n_{\rm a3} = \gamma_{\rm MK}.$$
(71)

При этом справедливы следующие уравнения:

$$Cu_{3H4} = Cu_{3H5} + Cu_{3H6},Cu_{a4} = Cu_{a5} + Cu_{a6},Sn_{3H1} = Sn_{3H2} + Sn_{3H3},Sn_{a1} = Sn_{a2} + Sn_{a3}.$$
(72)

# 4. Наноструктурные процессы при перекристаллизации эвтектоидных сплавов

Эвтектоидными являются сплавы, имеющие эвтектоидный состав. При их перекристаллизации происходят эвтектоидные реакции, которые в общем виде можно выразить следующим уравнением:

$$\gamma_{\rm MK} = \alpha_{\rm MK} + \beta_{\rm MK},\tag{73}$$

где γ<sub>мк</sub> – микрокристаллы фазы, полученные при кристаллизации металлического расплава эвтектоидного состава; α<sub>мк</sub> – микрокристаллы фазы, содержащие больше компонента A; β<sub>мк</sub> – микрокристаллы фазы, содержащие больше компонента B.

Согласно наноструктурной теории металлических расплавов, при плавлении, больших перегревах и времени выдержки расплавов  $\gamma_{MK}$  распадаются на элементарные нанокристаллы компонента A ( $A_{3H1}$ ) и компонента B ( $B_{3H1}$ ), свободные атомы компонента A( $A_{a1}$ ) и компонента B ( $B_{a1}$ ) [5].

Процесс кристаллизации  $\gamma_{MK}$  является наноструктурным и происходит следующим образом [6]. Сначала формируются структурообразующие нанокристаллы ( $\gamma_{cH}$ ) по следующей реакции:

$$A_{3H1} + A_{a1} + B_{3H1} + B_{a1} = \gamma_{CH}.$$
 (74)

Затем образуются центры кристаллизации ( $\gamma_{\rm urk}$ ) по следующей реакции:

$$\gamma_{\rm cH} + A_{\rm a1} + B_{\rm a1} = \gamma_{\rm uk}. \tag{75}$$

Заканчивается процесс кристаллизации умк по следующей реакции:

$$\gamma_{\rm LK} + \gamma_{\rm CH} + A_{a1} + B_{a1} = \gamma_{\rm MK}.$$
(76)

В общем виде микрокристаллы *γ*<sub>мк</sub>, состоящие из нанокристаллов и свободных атомов, имеют следующую структуру:

$$\gamma_{\rm MK} = A_{\rm 3H2} + A_{\rm a2} + B_{\rm 3H2} + B_{\rm a2}, \tag{77}$$

где  $A_{_{3H2}}$  и  $B_{_{3H2}}$  – элементарные нанокристаллы компонентов A и B, а  $A_{a2}$  и  $B_{a2}$  – свободные атомы компонентов A и B.

При реакции (73) γ<sub>мк</sub> распадаются согласно (77). Тогда образование α<sub>мк</sub> является наноструктурным процессом и происходит следующим образом. Сначала формируются структурообразующие нанокристаллы (α<sub>сн</sub>) по следующей реакции:

$$A_{_{3H3}} + A_{_{a3}} + B_{_{3H3}} + B_{_{a3}} = \alpha_{_{CH}},$$
(78)

где  $A_{_{9H3}}$  и  $B_{_{9H3}}$  – элементарные нанокристаллы компонентов A и B, а  $A_{a3}$  и  $B_{a3}$  – свободные атомы компонентов A и B.

Затем образуются центры кристаллизации ( $\alpha_{\mu\kappa}$ ) по следующей реакции:

$$\alpha_{\rm CH} + A_{\rm a3} + B_{\rm a3} = \alpha_{\rm LK}.$$
 (79)

Заканчивается процесс формирования *а*<sub>мк</sub> по следующей реакции:

$$\alpha_{\rm uk} + \alpha_{\rm ch} + A_{\rm a3} + B_{\rm a3} = \alpha_{\rm mk}.$$
 (80)

Аналогично, образование β<sub>мк</sub> происходит следующим образом. Сначала формируются структурообразующие нанокристаллы (β<sub>сн</sub>) по следующей реакции:

$$A_{3H4} + A_{a4} + B_{3H4} + B_{a4} = \beta_{CH},$$
(81)

где  $A_{_{\rm 3H4}}$  и  $B_{_{\rm 3H4}}$  – элементарные нанокристаллы компонентов A и B, а  $A_{a4}$  и  $B_{a4}$  – свободные атомы компонентов A и B.

Затем образуются центры кристаллизации ( $eta_{\mathrm{u}\mathrm{k}}$ ) по следующей реакции:

$$\beta_{\rm CH} + A_{\rm a4} + B_{\rm a4} = \beta_{\rm IIK}.$$
 (82)

Заканчивается процесс формирования  $\beta_{MK}$  по следующей реакции:

$$\beta_{\rm LK} + \beta_{\rm CH} + A_{\rm a4} + B_{\rm a4} = \beta_{\rm MK}.$$
(83)

При этом справедливы следующие уравнения:

$$A_{3H2} = A_{3H3} + A_{3H4}, A_{a2} = A_{a3} + A_{a4}, B_{3H2} = B_{3H3} + B_{3H4}, B_{a2} = B_{a3} + B_{a4}.$$
(84)

#### Выводы

1. Перекристаллизация углеродистых сталей является наноструктурным процессом, в котором основную роль играют элементарные нанокристаллы железа и графита, структурообразующие нанокристаллы аустенита, феррита и цементита. Из элементарных нанокристаллов железа и графита образуются структурообразующие нанокристаллы аустенита. Из них формируются центры кристаллизации микрокристаллов фаз. Из этих центров и структурообразующих нанокристаллов образуются микрокристаллы аустенита, феррита и цементита углеродистых сталей.

2. Перекристаллизация серых чугунов является наноструктурным процессом, в котором основную роль играют элементарные нанокристаллы железа и графита, структурообразующие нанокристаллы аустенита, феррита, графита и цементита. Из элементарных нанокристаллов железа и графита образуются структурообразующие нанокристаллы аустенита, цементита. Из них формируются центры кристаллизации микрокристаллов фаз. Из этих центров и структурообразующих нанокристаллов образуются микрокристаллы аустенита, феррита, графита и цементита и цементита.

3. Перекристаллизация оловянных алюминиевых И бронз является наноструктурным процессом, в котором основную роль играют элементарные нанокристаллы меди, алюминия и олова, структурообразующие нанокристаллы α-фаз, β-фаз и γ-фаз. Из элементарных нанокристаллов меди, алюминия и олова образуются структурообразующие нанокристаллы  $\alpha$ -фаз,  $\beta$ -фаз и  $\gamma$ -фаз. Из них формируются кристаллизации микрокристаллов фаз. этих центров центры Из и структурообразующих нанокристаллов образуются микрокристаллы α-фаз, β-фаз и γфаз.

4. Перекристаллизация эвтектоидных сплавов системы A – B является наноструктурным процессом, в котором основную роль играют элементарные нанокристаллы компонентов A и B, структурообразующие нанокристаллы фаз. Из элементарных нанокристаллов компонентов A и B образуются структурообразующие нанокристаллы фаз. Из них формируются центры кристаллизации микрокристаллов фаз. Из этих центров и структурообразующих нанокристаллов образуются микрокристаллы фаз.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лившиц, Б.Г. Металлография. Учебник для вузов / Б.Г. Лившиц. – М.: Металлургия, 1990. – 236 с.

2. Металловедение. Учебник. Т. 1 / И.И. Новиков [и др.]; под ред. В.С. Золоторевского. – М.: Изд. дом МИСиС, 2009. – 496 с.

3. Гуляев, А.П. Металловедение. Учебник для вузов / А.П. Гуляев. – М.: Металлургия, 1986. – 544 с.

4. Свойства элементов. Ч. 1. Физические свойства: справочник / Под ред. Г.В. Самсонова. – М.: Металлургия, 1976. – 600 с.

5. Марукович, Е.И. Наноструктурная теория металлических расплавов / Е.И. Марукович, В.Ю. Стеценко // Литье и металлургия. – 2020. – № 3. – С. 7–9.

6. Марукович, Е.И. Наноструктурная кристаллизация литейных сплавов / Е.И. Марукович, В.Ю. Стеценко, А.В. Стеценко // Литье и металлургия. – 2022. – № 3. – С. 13–19.

7. Воздвиженский, В.М. Литейные сплавы и технология их плавки в машиностроении / В.М. Воздвиженский, В.А. Грачев, В.В. Спасский – М.: Машиностроение, 1984. – 432 с.

8. Марукович, Е.И. Влияние газов на кристаллизацию углеродистых сталей / Е.И. Марукович, В.Ю. Стеценко, А.В. Стеценко // Литейное производство. – 2023. – № 6. – С. 7–10.

9. Двойные и многокомпонентные системы на основе меди: справочник. – М.: Наука, 1979. – 248 с.

# Глава 9. ЭВОЛЮЦИЯ СУБСТРУКТУРЫ И МЕХАНИЗМЫ ДЕФОРМАЦИИ МОНОКРИСТАЛЛОВ СПЛАВА Сu-12at.%Al

# Соловьева Ю.В., Старенченко В.А.

# Томский государственный архитектурно-строительный университет, г. Томск, Россия, j\_sol@mail.ru

Представлены обобщающие данные экспериментального и теоретического деформационного поведения, микроструктуры и исследования механизмов пластической деформации монокристаллов сплава Cu-12at.%Al, деформированных одноосным сжатием до степеней деформации ε<1. Исследовалось деформационное упрочнение и эволюция субструктуры монокристаллов Cu-12 ат.% AI, для которых, наряду с традиционными для ГЦК-металлов механизмами деформации, реализуется установление микродвойникования. Целью работы является механизм закономерностей и механизмов формирования и эволюции субструктур деформации при средних степенях деформации. Пластическую деформацию монокристаллов с ориентировкой торцевой грани [001] проводили одноосным сжатием с постоянной скоростью 1,5 % мин<sup>-1</sup> при температуре Т=293 К. Получены панорамные электронномикроскопические изображения дефектных микроструктур, сформированные на разных стадиях деформации. Выявлена многостадийность деформационного связанная с различными типами дислокационных субструктур, упрочнения, формирующихся в процессе деформации [1]. Приведена диаграмма изменения долей субструктур в зависимости от степени деформации. Показано, что характерной особенностью сплава является микродвойниковая субструктура, появляющаяся на третьей стадии деформации. Определены параметры сетчатой дислокационной субструктуры, исследована ее эволюция в процессе деформации. Получены зависимости плотности дислокаций от степени деформации и деформирующего сдвигового напряжения. Линейная зависимость  $\tau(\rho^{1/2})$  выполняется до деформаций, соответствующих началу стадии III [2]. Переход к III-й стадии упрочнения вызван вовлечением в процесс деформации двойникования, которое резко уменьшает интенсивность накопления плотности дислокаций. Проведена оценка вкладов различных механизмов междислокационного взаимодействия в сопротивление Выполнен термодинамический анализ деформированию [3]. субструктурных превращений в монокристаллах сплава Cu-12ат.% АI деформируемых сжатием вдоль оси [001]. Проведены исследования деформационного рельефа, на разных стадиях деформационного упрочнения монокристаллов Cu-12 ат. % Al. Проанализирована взаимосвязь рельефа поверхности со стадиями деформационного упрочнения [4].

### МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Монокристаллы Cu-12aт.%Al были выращены методом Бриджмена на установке OKБ-8093. После гомогенизирующего отжига при 973 К в течение 50 часов из массивных монокристаллов вырезались образцы для механических испытаний (4×4×8) мм<sup>3</sup> с осью сжатия [001] и боковыми гранями (011). Ориентация кристаллов определялась съемкой Лауэграмм. Отклонение оси сжатия от направления от [001] не превышала 2,5°.

### Деформация одноосным сжатием

Механические испытания проводились на машине типа УПР с усиленной ходовой частью. Проводились опыты по одноосному сжатию с постоянной скоростью ( $\dot{\varepsilon} = const$ ). Образец сжимался с постоянной скоростью до некоторого значения деформации или до разрушения. После этого ход машины останавливали и далее образец разгружали. Скорость деформации при одноосном сжатии составляла 1,5%/мин.

### Просвечивающая электронная микроскопия

Изучение структуры проводилось методом просвечивающей дифракционной электронной микроскопии на тонких фольгах с применением двух электронных

микроскопов: ЭМВ-100-АК, снабженным гониометром с углом наклона 30°; JEM-2100F, снабженным гониометром с углом наклона до 80°, при ускоряющем напряжении 200 кВ. Микроскоп JEM-2100F имеет множество дополнительных функций, таких как высокочувствительное сканирование электронным пучком (STEM), система анализа потерь энергий электронов (EELS), энерго-дисперсионный спектрометр рентгеновского излучения. Деформированные монокристаллы механически утонялись до 0,1 мм, а затем производилось их окончательное утонение в электролите для получения фольг.

Дислокационная структура исследовалась на образцах в виде тонких фольг. Фольги толщиной 0,3-0,4 мм вырезались электроискровым способом из деформированных монокристаллов Cu-12at.%AI, далее механически утонялись до 0,1 мм, а затем производилось их окончательное утонение в электролите или с помощью специального прибора ионного утонения образца (IonSlicer).

## ДЕФОРМАЦИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ И МИКРОСТРУКТУРА МОНОКРИСТАЛЛОВ Cu-12at.%Al

Кривая деформации исследуемого сжатием вдоль оси [001] при комнатной температуре монокристалла Cu-12at.% AI показана на Рис. 1. Она имеет характерный для монокристаллов вид и состоит из трёх стадий: первая стадия (стадия I) протяженностью от  $\varepsilon$ =0 до  $\varepsilon$ =0,09–0,10 деформации, вторая (стадия II) – от  $\varepsilon$ = 0,20 до  $\varepsilon$ =0,40 и третья (стадия III) распространяется от  $\varepsilon$ =0,40 вплоть до  $\varepsilon$ =0,60. Также, условно можно выделить переходную стадию от первой ко второй (стадия I-II). Её протяженность начинается от  $\varepsilon$  ~ 0,10 деформации до  $\varepsilon$  ~0,23 (см. Рис. 1).



Рисунок 1 – Кривая деформации монокристалла Cu-12ат. % АІ при T=293 К. Ось сжатия [001]

Изучение дислокационной структуры показало, что на первой стадии пластической деформации в исследуемых монокристаллах Cu-12at%AI формируется сетчатая дислокационная структура, которая в дальнейшем оказывается доминирующим элементом структуры на протяжении переходной стадии (стадия I-II) и стадии II деформационного упрочнения (Рис. 2 а, б и в).

Сетчатая дислокационная структура имеет свои характерные черты для каждой стадии. На стадии I она состоит из полигональных дислокационных сеток, содержащих мультипольные конфигурации дислокаций и хаотически распределенные в плоскостях скольжения дислокации (Рис. 2 а). Возрастание деформации до значений, соответствующих переходной стадии упрочнения, приводит постепенному К исчезновению полигональных сеток И мультипольных конфигураций. Здесь преимущественно наблюдается формирование сетчатой структуры с хаотическими сетками (Рис. 2 б).



Рисунок 2 – Панорамные электронно-микроскопические картины дислокационных структур монокристалла Cu-12aт%AI при T=293 K: *a* – стадия I деформации, ε=0,09; *б* – переходная стадия (I-II), ε= 0,18; *в* – стадия II деформации, ε=0,25

На стадии II в формирующейся дефектной структуре наблюдается принципиально новый элемент. Этот тип дефекта получил в литературе название полосовой структуры. С развитием деформации на второй стадии упрочнения происходит увеличение доли полосовой структуры, которая достигает значений 0,4 – 0,5 (Рис. 2 в). Таким образом, к середине второй стадии, дефектная структура состоит преимущественно из двух элементов, а именно из полосовой структуры и дислокационных сеток. К концу второй стадии в дефектной структуре наряду с областями занятыми сетчатой и полосовой структурами появляются области, содержащие микродвойниковые прослойки (Рис. 3).



Рисунок 3 – Панорамные электронно-микроскопические картины дислокационной структуры стадии II деформации монокристалла Cu-12ат. %AI при T=293 K, ε=0,31

Увеличение деформирующих напряжений до значений, соответствующих третьей стадии, стимулирует процесс образования микродвойников, и уже в начале стадии III системы микродвойников оказываются преимущественным элементом дефектной структуры. При этом промежутки между микродвойниками заполняются хаотической сетчатой структурой с высокой плотностью дислокаций (Рис. 4).



Рисунок 4 – Панорамные электронно-микроскопические картины дислокационной структуры стадии III деформации монокристалла Cu-12aт%AI при T=293 K, ε=0,53

Дефектная структура изученного сплава, описание которой приведено выше, представлена в виде диаграммы на рис. 5, на которой для каждой из исследованных деформаций отложены доли наблюдаемых субструктур.





Анализ наблюдаемых при разных степенях деформации дислокационных субструктур показывает, что каждая стадия деформационного процесса определяется специфическим набором этих субструктур. Только совокупность различных типов носителей деформации с превалирующей долей субтруктуры, характерной для данной стадии, формирует особенности стадии. Следует отметить, что характерные для стадии элементы деформации зарождаются в предыдущей стадии. Накопление доли, соответствующей дислокационной субструктуры, приводит к появлению новой стадии. Таким образом, отсутствует четкая граница перехода от одной стадии к другой. Она размывается на определенный интервал деформаций, о чем свидетельствует протяженная область между первой и второй стадиями.

### ЗАВИСИМОСТЬ ПАРАМЕТРОВ ДЕФЕКТНОЙ СТРУКТУРЫ ОТ СТЕПЕНИ ДЕФОРМАЦИИ И ДЕФОРМИРУЮЩИХ НАПРЯЖЕНИЙ

В пластической деформации монокристаллов Cu-12at%Al процессе формируется разнообразная дефектная структура основными элементами которой являются дислокационные сетки, полосовая структура и системы двойников. Рассмотрим изменения параметров, наблюдаемых в подсистемах дефектной среды. Подсистема, сформированная из дислокационных сеток, наблюдается при всех исследованных деформациях. Основными параметрами, которыми может

бытьхарактеризована эта подсистема, являются средняя плотность дислокаций, расстояние между дислокациями, расстояния между локальными стопорами, образующимися на линиях дислокаций. На Рис. 6 приведены зависимости плотности дислокаций от степени деформации и деформирующего сдвигового напряжения. Известная линейная зависимость т=αGb $\sqrt{\rho}$  +  $\tau_f$  оказывается справедливой для исследованного кристалла лишь до деформаций, соответствующих началу третьей стадии. Коэффициент α в этом соотношении оказывается равным в этом случае 0,6 ∓0,2. При переходе к третьей стадии наблюдается резкий излом в зависимости т( $\rho^{1/2}$ ), начиная с этих напряжений плотность дислокаций возрастает весьма медленно.



Рисунок 6 – Зависимость плотности дислокаций от истинной деформации (а) и деформирующего напряжения (б)

Зависимость плотности дислокаций от степени деформации (Рис. 6) также существенно различается для разных стадий деформационного упрочнения. На переходной и второй стадии она может быть приближенно описана соотношением  $\rho$ =((6,5 $\epsilon$ -0,64)<sup>2</sup>+0,18)) (10<sup>10</sup>см<sup>-2</sup>).

На Рис. 6 а аппроксимирующая кривая проведена пунктиром. Зависимость такого вида может быть получена в предположении, что интенсивность генерации дислокаций в отсутствие процессов аннигиляции дислокаций определяется процессами скольжения дислокаций в зонах сдвига, размеры которых определяются междислокационными взаимодействиями.

В случае сплава Cu-12aт.%Al можно полагать, что процессы аннигиляции дислокаций подавлены в силу большой расщепленности дислокаций, и это соотношение определяет интенсивность накопления дислокаций. С учетом соотношения  $\tau = \alpha Gb \sqrt{\rho} + \tau_f$  легко показать, что зависимость  $\tau(\varepsilon)$ , описывающая кривую упрочнения будет иметь вид:

$$\tau = 7,2((6,5\varepsilon - 0,63)^2 + 0,18)^{1/2}(10$$
M $\Pi$ a).

На Рис. 7 показана пунктиром кривая упрочнения, полученная по этой формуле. С начала стадии III функциональная зависимость плотности дислокаций от степени деформации существенно отличается от установленной для стадий переходной и стадии II. Это связано с вовлечением в процесс деформации принципиально нового механизма – механизма микродвойникования. Переход к стадии III в данном случае не может объясняться увеличением интенсивности аннигиляции дислокаций.



Рисунок 7 – Аппроксимация кривой упрочнения

Таким образом, процессы пластической деформации в исследуемом сплаве на начальных стадиях, на которых формируются преимущественно сетчатые структуры, могут быть связаны со скольжением дислокаций в зонах сдвига и накоплениях вних дислокаций вследствие взаимодействий скользящих дислокаций с дислокациями леса.

Другими параметрами, характеризующими дислокационную подсистему, являются плотности и функции распределений локальных стопоров на линии дислокаций (междислокационные реакции, нереагирующие пересечения), а также расстояния между ближайшими дислокациями. Рассмотрим их изменения с деформацией. Средние расстояния между соседними дислокациями монотонно убывают с увеличением степени деформации, наиболее интенсивно изменяясь на первых стадиях и мало зависят от деформации на стадии III (см. Рис. 8).



Рисунок 8 – Зависимость расстояний между нереагирующими пересечениями дислокаций (1), междислокационными реакциям (2), стопорами произвольного типа (3) и дислокациями (4) от степени деформации. На врезке – зависимость коэффициента вариации от деформации для распределения дефектов различного типа

Распределение дислокаций по расстояниям при всех деформациях одномодально. Наблюдается возрастание однородности распределения дислокаций по мере увеличения деформации (уменьшение коэффициентов вариации см. врезку на Рис. 8). При этом однородность распределения дислокаций в дислокационной подсистеме возрастает независимо от возникновения деформационных дефектов другоготипа (полосовой структуры и микродвойников).

Синхронно с изменением расстояний между дислокациями уменьшаются также и расстояния между локальными стопорами вдоль линии дислокации. Степень однородности распределения локальных стопоров также возрастает (коэффициент как и в случае расстояния между дислокациями уменьшается вариации, приблизительно вдвое для всех видов локальных стопоров (Рис. 8). Таким образом, дислокационная подсистема дефектной среды, представленная в данном сплаве сетчатыми дислокационными структурами, имеет тенденцию эволюции от менее однородной структуры к более однородной, несмотря на возникновение в процессе деформации принципиально новых дефектов.Синхронное изменение расстояний между локальными стопорами и дислокациями свидетельствуют о том, что процесс образования локальных стопоров полностью контролируетсямеханизмами взаимного пересечения дислокаций. Об этом же однозначно свидетельствует линейная связы между плотностью локальных стопоров на линии дислокации и корнем из плотности дислокаций.Линейная связь расстояний между дислокациями и междислокационными реакциями (см. Рис. 9) позволяет оценить долю реагирующих дислокаций из соотношения λ=ξβ<sub>r</sub>I,где ξ – доля дислокаций "леса", которую для ориентации [100] можно принять равной 0,18, β<sub>r</sub> – доля реагирующих дислокаций, I – расстояние между дислокациями. В соответствии с полученными данными β<sub>г</sub>≈0,34. Теоретические оценки значений вероятности образования реакций в чистых металлах с ГЦК структурой дают значения β<sub>r</sub> = 0,15...0,25, что находится в удовлетворительном согласии с полученными нами экспериментальными величинами.



Рисунок 9 – Зависимость плотности реакций (1) и нереагирующих пересечений (2) вдоль линии дислокаций от плотности дислокаций

# СОПРОТИВЛЕНИЕ СДВИГООБРАЗУЮЩИМ ДИСЛОКАЦИЯМ В ДИСЛОКАЦИОННОЙ ПОДСИСТЕМЕ МОНОКРИСТАЛЛОВ Cu-12at.%AI

Полученные экспериментально средние значения параметров, характеризующие дислокационную подсистему, позволяют оценить вклады различных механизмов междислокационного взаимодействия в сопротивление движению сдвигоо6разующих дислокаций. К ним относятся:

1. Механизм образования междислокационных реакций. Согласно [5] сопротивление движению скользящим дислокациям со стороны реагирующих дислокаций может быть оценено из соотношения  $\tau_1 = \frac{0.95Gb \cos(\frac{\alpha}{2})}{R}$ , где R – среднее расстояние между реакциями,  $\alpha \approx 93^{\circ}$  [6] критический угол преодоления реагирующих дислокаций.

2. Торможение дислокаций порогами, которые образуются при пересечении с нереагирующими дислокациями. Величина т в этом случае также определяется соотношением  $T_2 = \frac{0.95Gb \cos(\frac{\alpha}{2})}{R}$ . В этом случае R – расстояние между порогами, для

которых критический угол равен α≈93°, где *l* – среднее расстояние между ближайшими дислокациями.

3. Взаимодействие со средним упругим полем, создаваемым ансамблем дислокаций. Величину напряжений в этом случае можно определить посреднему радиусу изгиба свободных дислокационных сегментов (R):

$$\tau_3 = \frac{Gb}{2R}.$$

В Таблице 1. приведены расчетные значения напряжений, определяемые перечисленными механизмами. Здесь же приведены значения суммарного деформирующего напряжения.

Таблица 1.				
ε, %	<i>т</i> <sub>1</sub> , 10МПа	т₂, 10МПа	<i>т</i> <sub>3</sub> , 10МПа	∑ <i>τ</i> , 10ΜΠa
9	1,8	0,4	0.8	3
18	3,0	0,7	1,1	4,8
31	6,1	1,3	2,1	9,5
42	6,5	1,4	2,4	10,3
53	7,1	1,5	3,4	12

Приведенные данные позволяют оценить сопротивление движению дислокаций, создаваемое дислокационной подсистемой. Сопротивление движению дислокаций может быть представлено в приближении линейного суммирования, как сумма напряжений торможения дислокаций со стороны локальных стопоров и напряжений, создаваемых дальнодействующими упругими полями. Наиболее близкие к истинным значениям дальнедействующих полей напряжений можно получить в измерениях использующих в качестве индикатора локальных упругих полей величины прогиба свободных дислокационных сегментов, поскольку в этом случае величины прогиба дислокационных сегментов отражают реальную суперпозицию упругих полей от дислокационного ансамбля в локальном месте кристалла.



Рисунок 10 – Диаграмма вкладов в сопротивление движению дислокаций

Диаграмма вкладов в сопротивление движению дислокаций представлена на Рис. 10. Здесь же приведена кривая деформации. Наблюдается удовлетворительное качественное согласие между зависимостями от деформации деформирующих напряжений и суммарного сопротивления движению дислокациям. Наибольшие различия в величинах напряжений имеют место на начальных деформациях, где сопротивление движению дислокаций, оцененное из значений параметров дислокационной структуры, более чем в два раза превосходят деформирующие

напряжения. Такое различие может быть обусловлено рядом причин, одной из которых являетсяпри6лизительность используемых оценочных соотношений. Это связано, вопервых, с тем, что критические углы в соотношении были приняты равными значениям, характерным для нерасщепленных дислокаций. В [6] показано, что по мере уменьшения энергии дефекта упаковки (увеличения расщепленности) прочность междислокационных соединений может уменьшаться в 1,5-2 раза. Во-вторых, оценки сопротивления движению дислокации проведены нами без учета изменения термоактивируемой составляющей междислокационных взаимодействий, которая в сплавах с ГЦК-структурой может достигать 0,25 от действующего напряжения. Наконец, свой вклад будет вносить неоднородность в распределении дислокаций. Учет совокупности этих эффектов вероятно позволил бы получить, по крайней мере, на начальных деформациях значения напряжений, более близкие к деформирующим. Однако, при значительных деформациях, превышающих 30%, расхождение, повидимому, не может быть преодолено, поскольку проведенные оценки не учитывают вклад контактного взаимодействия между движущимися дислокациями и элементами полосовой и микродвойниковой структур. Дальнодействующие же поля от этих элементов структуры учтены, поскольку они являются составляющими локальных упругих полей, средние значения которых оценены по величине прогиба свободных дислокационных сегментов.

Таким образом, можно что деформация полагать, пластическая И деформационное упрочнение монокристаллов сплава Cu-12at.%AI преимущественно определяется эволюцией дислокационной подсистемы на начальных стадиях. Вовлечение в процесс пластической деформации движения двойникующих дислокаций и процесса микродвойникования приводит к возникновению в этом сплаве третьей стадии деформационного упрочнения. С начала третьей стадии наблюдается резкое нарастание плотности микродвойников. Формируется микродвойниковая структура, в которой доля сдвойникованного материала к 53% деформации оказывается равной 0,33. макроскопическиий сдвиг, Учитывая, что возникающий при полном двойниковании кристалла равен 0,707, получим величину деформации, достигаемую вследствие двойникования равную 7%. Оставшаяся величина деформации, достигнутая на третьей стадии связана с развитием сдвиговых процессов. в дислокационной подсистеме и приблизительно совпадает с величиной деформации, которая была 6ы достигнута в отсутствие процессов двойникования (Рис. 11).



Рисунок 11 – Схема величин сдвиговой ( $\varepsilon_{a}$ ) и двойниковой ( $\varepsilon_{d}$ ) деформации на стадии III

## ТЕРМОДИНАМИКА СУБСТРУКТУРНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В МОНОКРИСТАЛЛАХ СПЛАВА Си-12Ат.%АІ, ДЕФОРМИРУЕМЫХ СЖАТИЕМ ВДОЛЬ ОСИ [001]

Совершаемая внешними силами механическая работа деформации в изотермических условиях (A) частично расходуется на изменение состояния деформируемого объекта (изменение внутренней энергии (dU), частично же рассеивается в окружающее пространство в виде тепла (dQ). В соответствии с этим можно записать:

$$\delta A = dQ + dU. \tag{1}$$

Изменение внутренней энергии деформируемого тела в этом случае связано с возрастанием упругой энергии и образованием ряда дефектов кристаллического строения, обладающих избыточной энергией.В однофазных металлах это дислокации, точечные дефекты, границы двойников и субструктурных фрагментов. В случае однофазных твердых растворов к этому добавляются планарные дефекты, обусловленные деформационными нарушениями ближнего и дальнего порядка.

С течением времени внутренняя энергия деформируемого тела может изменяться по следующим причинам. Первая из них определяется деформирующим воздействием внешне приложенных сил и может быть описана некоторой функцией генерации внутренней энергии  $dU = G(\sigma, \varepsilon, x_i, T)d\varepsilon$ , где  $\sigma$  – деформирующее напряжение,  $\varepsilon$  – деформация,  $x_i$  – плотность деформационных дефектов i-го типа, T – температура деформации. Другая определяется процессами релаксации в ансамбле дефектов, стремлением дефектной среды к формированию структур с минимумом энергии, т.е. стремлением возникающей неравновесной системы к термодинамическому минимуму. Эта часть изменения внутренней энергии связана с е ё превращением в тепло с течением времени и может быть формально описана функцией релаксации  $R(\sigma, \varepsilon, x_i, T)dt = \frac{\partial U}{\partial t}dt$ . Тогда элементарная работа деформации может быть представлена как:

$$\delta A = (TdS + Rdt) + (Gd\varepsilon - Rdt) + dU_{\nu} = dQ^* + dU^* + dU_{\nu}, \tag{2}$$

где  $dU_v$  – приращение упругой энергии кристалла.

В случае деформирования кристалла единичного объема до некоторой деформации *є* соотношение (*2*) принимает вид:

$$\int_0^\varepsilon \sigma d\varepsilon = \int_0^\varepsilon dQ^* + \int_0^\varepsilon dU^* + \int_0^\varepsilon dU_y \Rightarrow A = Q^* + U^* + U_y.$$
(3)

Экспериментальная оценка составляющих (3) может быть произведена либо калориметрическими методами,либо с использованием теоретических оценок и данных электронно-микроскопических исследований дефектных структур. На последней возможности остановимся более подробно. Определения работы деформации и упругой составляющей внутренней энергии элементарны:

$$A = \int_0^\varepsilon \sigma d\varepsilon; U_y = \frac{\sigma^2}{2E}$$
(4)

и легко могут быть проделаны по известным кривой упрочнения и модулю Юнга. Наибольшую трудность представляют оценки внутренней энергии, связанной с накоплением внутренних дефектов ( $U^*$ ). Как отмечено выше, эта величина является энергией релаксированной дислокационной структуры и соответствует энергии дефектных структур сохранившихся после деформирующих воздействий на образец.

В связи с этим, по величине текущих плотностей точечных дефектов, дислокаций, а также мезоскопических дефектов, сформированных из дислокационных ансамблей, возможна оценка средней энергии релаксированной дефектной структуры единицы объема деформируемого кристалла:

$$U^* = E_d \langle \rho \rangle + \sum_i E_i c_i , \qquad (5)$$

где  $E_d$  – средняя собственная энергия единицы длины дислокации:  $\langle \rho \rangle$ -средняя плотность дислокаций,  $E_i$  – энергия образования точечного дефекта і -го типа;  $c_i$  – концентрация дефектов і -го типа. Исходя из соотношений (3-5) проведем анализ диссипации и накопления энергии кристаллами Cu-12at.%Al, деформируемых сжатием в направлении [100]. Воспользуемся измерениями плотностей деформационных дефектов.

Рассмотрим изменение внутренней энергии в монокристаллах Cu-12at.%Al, связанное с эволюцией дислокационной субструктуры. Как было показано ранее, характерными элементами исследованных деформационных субструктур в монокристаллах Cu-12at.%Al являются: 1) сетчатые дислокационные субструктуры; 2) полосовые субструктуры; 3) микродвойниковые субструктуры.

Оценку величин запасенной в дислокационной подсистеме энергии сделаем исходя из следующих соображений. Собственная энергия дислокационного хаотического ансамбля со средней плотностью дислокаций (*р*) может быть оценена из соотношения:

$$E_1 = \left(\frac{2-\gamma}{1-\gamma}\right) \frac{Gb^2}{4\pi} \langle \rho \rangle \ln \frac{6}{2b\sqrt{\langle \rho \rangle}},\tag{6}$$

где γ – коэффициент Пуассона; G – модуль сдвига; b – модуль вектора Бюргерса. Выражение, стоящее под логарифмом, определяет радиус экранирования упругого поля отдельной дислокации в дислокационном ансамбле и выбран, согласно [7] равным приближенно шести средним расстояниям между дислокациями.

Энергию, запасенную в границах полосовой и фрагментированной структуры, можно оценить из формулы (7), воспользовавшись расстоянием между дислокациями в границах, как величиной, определяющей радиус экранирования. Можно поэтому приближенно принять:

$$E_{J} = \left(\frac{2-\gamma}{1-\gamma}\right) \frac{Gb^{2}}{4\pi} \left\langle \rho_{J} \right\rangle ln \frac{6}{2b \sqrt{\langle \rho_{J} \rangle}},\tag{7}$$

где  $\langle \rho_J \rangle$  – средняя плотность дислокаций в стенках полосовой структуры. Можно, однако, воспользоваться более точными расчетами энергий малоугловых границ [8]. Поскольку средняя разориентация в полосовых структурах составляет 20, то в соответствии с расчетами [8], можно приближенно считать, что для удельной энергии полосовой структуры  $\gamma_P = 0.06\gamma_{Cu}$ , ( $\gamma_{Cu} = 1.67 \, \text{Дж}/\text{M}^2$  [8]). Соответственно, для энергии границы двойника в меди примем  $\gamma_{Cu} = 0.2 \, \text{Дж}/\text{M}^2$  [8]. При оценке энергии, запасенной в разориентированных структурах, необходимо учитывать, что в большинстве случаев внутренние области полос и фрагментов несовершенны и содержат большое количество дислокаций. Учитывая это обстоятельство для перечисленных структур в расчете на единицу объёма можно принять:

а) для полосовой структуры:

$$E_P = \gamma_P d_P^{-1} + \left(\frac{2-\gamma}{1-\gamma}\right) \frac{Gb^2}{4\pi} \langle \rho_P \rangle \ln \frac{6}{2b\sqrt{\langle \rho_P \rangle}},\tag{8}$$

где  $d_p$  – средние размеры полос,  $\left< \rho_p \right>$  – средняя плотность дислокаций внутри них.

б) для микродвойниковой:

$$E_d = \gamma_d d_d^{-1} + \left(\frac{2-\gamma}{1-\gamma}\right) \frac{Gb^2}{4\pi} \langle \rho_d \rangle \ln \frac{6}{2b\sqrt{\langle \rho_d \rangle}},\tag{9}$$

где  $d_d$  – средние размеры микродвойников,  $\langle \rho_d \rangle$  – средняя плотность дислокаций внутри них.

Учтем также и то обстоятельство, что в общем случае субструктура, сформировавшаяся при некоторой деформации, состоит из смеси структур разного типа. Поэтому запасенная дислокационной субструктурой энергия единицы объема деформируемого кристалла может быть представлена так:

$$E = \delta_1 E_1 + \delta_I E_I + \delta_P E_P + \delta_d E_d, \tag{10}$$

где б – наблюдаемая доля соответствующей структуры.

Ранее нами были проведены аналогичные оценки для монокристаллов никеля, где было показано, что основной движущей силой субструктурных превращений является стремление дефектной среды к минимому запасённой в субструктуре энергии. Как показано на Рис. 12, несколько отличная ситуация имеет место в случае монокристаллов Cu-12at.%AI.



Рисунок 12 – Схема энергетики субструктурных превращений в монокристалле Cu-12at.%Al (1 – энергия гипотетического дислокационного хаоса, 2 – энергия несовершенных полосовых структур, 3 – энергия наблюдаемого дислокационного хаоса, 4 – суммарная энергия формирующейся субструктуры)

Во-первых, наблюдается монотонное возрастание энергии, связанное с возрастанием плотности дислокаций в хаотической дислокационной структуре до значительных величин без превращения в ячеистую структуру, в связи с чем первая точка бифуркации (I) наблюдается при возникновении полосовых структур. Следует отметить, что переход от начальной стадии деформации ко второй происходит при этом без качественных изменений в дислокационных структурах: на фоне однородных хаотических сетчатых структур.

Также, как и в чистом никеле [9], первая точка бифуркации связана с развитием в дислокационной су6структуре по ветви с более низкой собственной энергией. В данном сплаве нет отчетливой корреляции с изменением стадийности возникновением полосовых структур. Можно лишь полагать что они предшествуют стадии III, начало которой соответствует II-й точки бифуркации (Рис. 12), связанной с возникновением микродвойников. Эта точка бифуркации принципиально отличается от соответствует наблюдаемых в чистом никеле И возникновению более высокоэнергетической ветви. Иная природа этой точки бифуркации связана с осуществлением другого, отличного от релаксационного процесса. Если в случае никеля, можно полагать, что основным мотивом, вследствие которого дислокационный ансамбль развивается по низкоэнергетической ветви, служит стремление системы дефектов к положению равновесия, то в рассматриваемой ситуации этот принцип с очевидностью нарушается. Возникновение нового высокоэнергетического элемента дефектных структур–двойниковых границ, очевидно не связано с релаксационными процессами, а обусловлено вовлечением в процессе деформации нового механизма деформации – двойникования. Начало же процесса двойникования определяется другим критерием, связанным с понижением сопротивления движению двойникующих частичных дислокаций.

### ДЕФОРМАЦИОННЫЙ РЕЛЬЕФ НА РАЗНЫХ СТАДИЯХ ДЕФОРМАЦИИ МОНОКРИСТАЛЛОВ Cu-12 ат. % А

На Рис. 13 а представлена кривая деформационного упрочнения монокристаллов Cu-12 ат.% AI, деформированных сжатием вдоль оси [001].



Рисунок 13 – Кривая деформации монокристалла Си–12ат. % AI (а) и начальная стадия деформационного упрочнения (б). *T* = 293 К, ось сжатия [001]

Здесь же представлено разделение кривой на стадии деформационного упрочнения, полученное по методике, представленной в работе [10]. Наряду с традиционными стадиями, характерными для сжатия монокристаллов, ориентированных для множественного скольжения, в сплавах с твёрдорастворным упрочнением наблюдается начальная стадия малым коэффициентом С деформационного упрочнения. Эта стадия связывается с увеличением напряжения трения т, в твёрдых растворах и уменьшением, в связи с этим, интенсивности накопления дислокаций при начальных деформациях в кристаллах, ориентированных для множественного скольжения [11]. На начале этой стадии для Cu-12at.%Al (Рис. 136) выполняется соотношение  $\frac{d\sigma}{d\varepsilon} \le \sigma$  в интервале деформаций 0–3%. Согласно [9] при выполнении этого условия при сжатии экспериментально следует ожидать Исследование возникновение сдвиговой неустойчивости. макроскопического деформационного рельефа показывает (рис.14 а), что несмотря на ориентацию для множественного скольжения, наблюдается полоса локализации деформации, которая преимущественно развивается по одной системе плоскостей скольжения. Следует отметить, что согласно нашим исследованием, при аналогичных испытаниях чистой меди не наблюдается ни начальной стадии, ни полосы локализации скольжения.



Рисунок 14 – Деформационный макрорельеф монокристаллов Cu–12 ат.%Al при разных степенях деформации ε<sub>ист</sub>: 0.04 (а); 0.2 (б)

Дальнейшая деформация монокристалла Cu-12aт.%AI приводит к возрастанию коэффициента упрочнения и невыполнению соотношения  $\frac{d\sigma}{d\varepsilon} \leq \sigma$ . При этом развитие полосы локализованного скольжения останавливается, и дальнейшая деформация осуществляется множественным скольжением (Рис. 14, *б*). Деформационный рельеф, формирующийся на микроуровне на этой стадии представлен на Рис. 15.



Рисунок 15 – Микрорельеф, сформированный на начальной стадии. Опыты с переполировкой (7+5%)

Рельеф представляет однородное распределение микрополос скольжения.

Вторая стадия характеризуется однородным микрорельефом, сформированным из линий и полос скольжения, образованных разными системами скольжения (см. Рис. 16). Наблюдаются также фрагменты рельефа, представленного преимущественно одной системой плоскостей скольжения



Рисунок 16 – Микрорельеф второй стадии деформационного упрочнения. Опыты с переполировкой 30+5%
Начало третьей стадии характеризуется возникновением особых, нехарактерных для чистых металлов полос скольжения. В дислокационной структуре при этих деформациях наблюдаются многочисленные микродвойникии дефекты упаковки. Можно полагать что особый микрорельеф обусловлен процессом двойникования внутри полос скольжения (Рис. 17).



Рисунок 17 – Микрорельеф со следами микродвойников внутри полос скольжения (35+5%)

При этих деформациях наблюдаются также области обычного множественного скольжения, фрагменты с различными системами скольжения (Рис. 18).



Рисунок 18 – Характерный деформационный рельеф на третьей стадии деформации, формирующийся при отсутствии микродвойникования. Опыты с переполировкой (35+5%)

Оценка деформации, связанной с полным передвойникованием кристалла осью деформации [001] показывает что относительная деформация вызванная этим процессом равна 0,23. Можно полагать, что на третьей стадии наряду с обычным процессом скольжения, определяющим линейное упрочнение происходит двойникование, которое определяет стадию III. Окончание дойникования соответствует концу третьей стадии и началу четвёртой.

Стадия IV соответствует деформированию полностью сдвойникованному материалу. На стадии IV образуется характерный рельеф, содержащий короткие искривленные линии сдвига (см. Рис. 19). Такой рельеф свидетельствует о том, что в результате развития пластической деформации происходит потеря строгой монокристалличности образца, что отражается на геометрии сдвигов.



Рисунок 19 – Рельеф, сформированный на стадии IV. Опыты с переполировкой (90+12%)

#### ОБОБЩАЮЩИЕ ВЫВОДЫ

Проведено детальное исследование взаимосвязи субструктур деформации со стадиями пластической деформации монокристаллов сплава Cu-12at.%AI с ориентировкой оси сжатия [001] при комнатной температуре. Получены панорамные электронно-микроскопические изображения микроструктур, сформированных на разных стадиях деформации монокристалла.

Были выявлены существенные отличия эволюции субструктур деформации сплава Cu-12at.%AI от традиционных схем превращений в ГЦК-монокристаллах. Вопервых, не обнаружены ячеистые субструктуры на стадии II деформации. Во-вторых, переход к стадии III связан с вовлечением в деформацию особого механизма – микродвойникования. Это отличает эволюцию субструктур данного сплава от субструктурных превращений, наблюдаемых для монокристаллов чистого Ni, где переход к третьей стадии ассоциируется, с формированием полосовых субструктур. Показано, что для Cu-12at.%AI переход к третьей стадии деформации связан с механизмом микродвойникования, который снижает интенсивность деформационного упрочнения и приводит к отклонению от линейного упрочнения, уменьшению коэффициента упрочнения.

второй Ha первой. переходной И стадиях формируется сетчатая дислокационная структура, содержащая различные составляющие. Сопротивление деформированию на первой стадии определяется характером междислокационного взаимодействия внутри сетчатых структур. Переход ко второй стадии возникает вследствие формирования и развития сетчатых структур во вторичных системах скольжения. Основываясь на измерениях плотности локальных стопоров и расстояний между дислокациями можно сделать вывод о том, что процесс образования точечных препятствий вдоль дислокационной линии полностью контролируется механизмами взаимного пересечения дислокаций.

У металлов и сплавов с низкой энергией дефекта упаковки, в силу высокой расщепленности дислокаций, такие процессы как поперечное скольжение винтовых дислокаций, переползание краевых дислокаций под действием точеных дефектов, неравновесных точечных дефектов, определяющие перестроение генерация однородных дислокационных структур в фрагментированные, значительно подавлены. Однако при определенных условиях, когда движение частичных двойникующих дислокаций сквозь дислокационный лес, сформированный сетчатыми структурами, оказывается меньше, чем сопротивление движению полных дислокаций  $(\alpha_{\Pi}Gb_{\Lambda}/\overline{\rho} + \tau_{f} > \alpha_{\Psi}Gb_{\Lambda}/\overline{\rho} + \tau_{f}),$ открывается новый канал деформации двойникования. Это приводит к уменьшению коэффициента деформационного упрочнения, а также к переходу к III-й стадии с меньшим упрочнения, чем упрочнение при ІІ-й стадии. Двойникование приводит к существенному снижению скорости накопления дислокаций, что проявляется появлением резкого излома на зависимости р<sup>1/2</sup>(т).Таким образом, установлено, что особенностью монокристаллов Cu-12%AI является то, что переход к III-й стадии упрочнения вызван вовлечением в процесс деформации двойникования.

Проведена количественная оценка вкладов различных механизмов междислокационного взаимодействия в сопротивление движению сдвигообразующих дислокаций монокристаллов сплава Cu-12ат.% АІ с осью ориентации оси сжатия [001]. Рассмотрено влияние локальных стопоров и дальнодействующих упругих полей напряжений на формирование напряжений в процессе пластической деформации. дают дислокации леса, вступающие Наибольший вклад в реакции CO сдвигообразующими дислокациями. Данный вклад составляет примерно половину и выше от величины деформирующих напряжений на всех стадиях деформации. Показано, что на начальных стадиях деформационное упрочнение монокристаллов сплава Cu-12ат. %AI определяется преимущественно эволюцией дислокационной подсистемы. По мере развития деформации в конце второй и на третьей стадии необходимо учитывать вклады контактного взаимодействия между движущимися дислокациями и элементами полосовой и микродвойниковой структур. Переход к третьей стадии деформации обусловлен действием механизма двойникования в процессе деформации кристаллов.

Проанализирован термодинамический аспект субструктурных превращений, протекающих на разных стадиях деформации монокристаллов сплава Cu-12ат.% Al с осью ориентации оси сжатия [001]. На основе проведенных оценок энергии, запасенной разнымитипами субструктур, показано, что также, как и в чистом никеле, первая точка бифуркации на кривой суммарной энергии субструктуры связана с развитием системы по ветви с более низкой собственной энергией. В данном сплаве нет отчетливой корреляции с изменением стадийности и возникновением полосовых структур. Можно лишь полагать что они предшествуют стадии III, начало которой соответствует второй точки бифуркации, связанной с возникновением микродвойников. Эта точка бифуркации принципиально отличается от наблюдаемых в чистом никеле [9] и соответствует возникновению более высокоэнергетической ветви. Иная природа этой точки бифуркации связана с осуществлением другого, отличного от релаксационного процесса. Если в случае никеля, можно полагать, что основным мотивом, вследствие которого дислокационный ансамбль развивается по низкоэнергетической ветви, служит стремление системы дефектов к положению равновесия, то в рассматриваемой ситуации этот принцип с нарушается. Возникновение нового высокоэнергетического элемента дефектных структур – двойниковых границ, очевидно не связано с релаксационными процессами, а обусловлено вовлечением в процессе деформации нового механизма деформации – двойникования. Начало процесса двойникования определяется другим (силовым) критерием, связанным с понижением сопротивления движению двойникующих частичных дислокаций.

Каждой стадии деформационного упрочнения соответствует характерный рельеф: начальная стадия характеризуется формированием макрополосы сдвиговой неустойчивости; вторая стадия – стадия множественного скольжения с характерным рельефом множественных сдвигов по разным системам скольжения; третья стадия – стадия микродвойникования с характерным рельефом микродвойников в полосах скольжения; четвертая – стадия деформации среды, сформированной микродвойниками с характерными искривленными короткими полосами скольжения.

### БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема № FEMN-2023-0003).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Соловьев А.Н., Старенченко С.В., Соловьева Ю.В., Старенченко В.А. Особенности субструктурных превращений в монокристаллах Сu - 12 ат. % Al с осью деформации [001] // Известия высших учебных заведений. Физика. 2020. Т. 63. № 7 (751). С. 115-119.

2. С.В. Старенченко, Ю.В. Соловьева, В.А. Старенченко, А.Н. Соловьев Влияние деформации и деформирующих напряжений на параметры дефектной

структуры монокристаллов Cu-12 ат. %АІ // Изв. Вузов Физика. 2021. Т. 64. № 4. С.56-62.

3. Ю. В. Соловьева, А. Н. Соловьев, В. Геттингер, О. Д. Пантюхова, В. А. Старенченко Оценка вкладов различных механизмов в сопротивление деформированию монокристаллов сплава Cu—12AI ат.% // Деформация и разрушение материалов. № 1, 2022, с. 19-26.

4. Соловьева Ю.В., Соловьев А.Н., Никоненко Е, Старенченко В. А. Деформационное упрочнение, субструктура и рельеф поверхности монокристаллов Си–12 ат. % Al // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. том 20. №1. (2023) с. 66-75.

5. Schoek J., Fridman R.The contribution of the dislocation forest to the flow stress // Physica Status Solidi (B). 1972. V. 53. P. 661—674.

6. Попов Л. Е., Кобытев В. С., Ковалевская Т. А. Пластическая деформация сплавов. М.: Металлургия, 1984. 182 с.

7. Владимиров В.И. Физическая теория пластичности и прочности. І. - Л ЛИЯФ, 1973. - 119 с.

8. Грабский М.В. Структура границ зерен в металлах. М.: Металлургия, 1972. 160 с.

9. Соловьев А.Н., Старенченко С.В., Соловьева Ю.В., Старенченко В.А. Термодинамический анализ вкладов дислокационных субструктур в деформационные процессы монокристаллов никеля // Изв. РАН Серия физическая. 2018. т. 82. № 7. с. 856-859.

10. В.А. Старенченко, Д.В. Лычагин Геометрический эффект в упрочнении и локализации деформации ГЦК-монокристаллов // Физическая мезомеханика. – Т.3. – 2 (2000) с. 47–54.С.Н.

11. Колупаева, В.А. Старенченко, Л.Е. Попов. Неустойчивости пластической деформации кристаллов. Издательство Томского университета. Томск-1994, 300 с.

# Глава 10. ОСОБЕННОСТИ ТЕПЛОВЫДЕЛЕНИЯ ПРИ РЕЗАНИИ ТВЕРДЫХ ТЕЛ АЛМАЗНЫМИ ОТРЕЗНЫМИ КРУГАМИ

Попок Н.Н.<sup>1</sup>, Бабич В.Е.<sup>2</sup>, Портянко С.А.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Полоцкий государственный университет имени Евфросинии Полоцкой, г. Новополоцк, Республика Беларусь, s.portyanko@psu.by <sup>2</sup>Университет гражданской защиты МЧС Беларуси, г. Минск, Республика Беларусь, babich@ucp.by

## Введение

Алмазные отрезные круги, применяются как для обработки минеральных материалов, сложных бетонных смесей, а также различных комбинаций материалов. Данный вид инструмента состоит из отдельных сегментов, закрепленных к корпусу посредством пайки или лазерной сварки. Основные области применения данных инструментов - строительная, камнеобрабатывающая и горнодобывающая промышленность.

Процесс резания алмазным отрезным кругом - это эффективный и широко используемый метод разделения-резания различных твердых тел. При механической обработке заготовок алмазными отрезными кругами в зоне резания выделяется значительное количество тепловой энергии, которая нагревает режущие кромки инструмента, снижая их стойкость [1,2].

Вынужденное в этом случае уменьшение параметров режимов резания приводит к снижению производительности обработки. Особенно остро эта проблема возникает при резании заготовок из труднообрабатываемых материалов алмазными отрезными металлической Для повышения связке. стойкости KDVFOB кругами на И производительности их работы необходимо обеспечить эффективный теплоотвод из зоны резания и охлаждение режущих кромок. В качестве технического решения данной задачи предлагаются алмазные отрезные круги с сегментной режущей кромкой [3], а также алмазные отрезные круги, на боковых поверхностях режущих сегментов которых выполнены канавки с различными угловыми и линейными размерами [4].

**Основная часть**. Схема обработки (отрезания) заготовки алмазным отрезным кругом с сегментной кромкой представлена на рисунке 1, где показаны направления движения круга, сходящей стружки и воздушных потоков, образующихся при резании.



Рисунок 1 – Схема отрезания заготовки 1 алмазным отрезным кругом с сегментной режущей кромкой 2

Рассмотрим кинематические и геометрические параметры обработки алмазным кругом. При отрезании заготовки кругом радиусом R текущий угол контакта ф режущей части с заготовкой будет определяться глубиной врезания круга A, а также скоростями главного движения круга Dr и движения подачи Ds, соответственно V<sub>r</sub> и V<sub>s</sub> (рисунок 2).



Рисунок 2 – Схема для определения угла контакта алмазного отрезного круга с заготовкой

Исходя из глубины врезания А [5]:

$$\cos\varphi = \frac{R-A}{R} \tag{1}$$

С учетом линейной скорости вращения круга Vr<sub>b</sub> и линейной скорости подачи Vs<sub>b</sub> при максимальной глубине врезания круга A в точке b, равным радиусу круга R угол между вектором скорости главного движения резания Vr<sub>b</sub> и вектором скорости результирующего движения резания Ve<sub>b</sub> определяется по формуле:

$$tg\eta = \frac{V_{Sb}}{V_{rb}}$$
(2)

Для текущего угла контакта ф по проекциям уравнения Эйлера для скоростей:

$$V_{ra} \cdot \cos\eta = V_{Sa} \cdot \cos(\varphi - \eta)$$
  
$$= V_{a} \cdot \cos\varphi \cdot \cos\eta + V_{a} \cdot \sin\varphi \cdot \sin\eta \qquad (3)$$

или

$$V_r \cdot \cos\eta = V_s \cdot \cos\varphi \cdot \cos\eta + V_s \cdot \sin\varphi \cdot \sin\eta \ . \tag{3}$$

Откуда

$$V_r = V_S \cdot \cos\varphi + V_S \cdot \sin\varphi \cdot tg\eta$$

или

$$V_r = V_s \cdot \frac{R - A}{R} + V_s \cdot \sin\varphi \cdot \frac{V_s}{V_r}$$
(4)

Из формулы (4) можно выразить угол ф:

$$\sin\varphi = (V_r - V_s \cdot \frac{R - A}{R}) \cdot \frac{V_r}{V_s^2} =$$
$$= \frac{V_r^2}{V_s^2} - \frac{V_r}{V_s} \cdot \frac{R - A}{R}$$

или

$$\varphi = \arcsin\left(\left(\frac{V_r}{V_s}\right)^2 - \frac{V_r}{V_s} \cdot \left(\frac{R-A}{R}\right)\right).$$
(5)

Для рассматриваемого частного случая по формуле (5) можно определить угол контакта круга с заготовкой с учетом глубины врезания и результирующей скорости резания. Данный угол будет определять направление потока образующейся при резании стружки.

Рассмотрим зависимость значений угла φ от изменения величин Vr, Vs, A. Примем радиус круга R = 175 мм, глубину врезания A = (5 - 150) мм. Для двух случаев:

1) при скорости движения подачи Vs = 50 м/с – скорость главного движения круга Vr = (20 – 60) м/с;

2) при скорости главного движения круга Vr = 50 м/с – скорость движения подачи Vs = (40 – 80) м/с. Данные расчетов по формуле (5) для этих двух случаев представлены в таблицах 1 и 2 и на рисунках 3 и 4.

Δ	φ,°					
	Vr = 20 м/с	Vr = 30 м/с	Vr = 40 м/с	Vr = 50 м/с	Vr = 60 м/с	
5	-13,22	-12,88	-7,88	1,63	15,93	
19,5	-11,28	-10	-4,07	6,4	22	
34	-9,34	-7,1	0,26	11,2	28,28	
48,5	-7,42	-4,23	3,54	16,1	35	
63	-5,51	-1,38	7,36	21,11	42,24	
77,5	-3,6	1,47	11,2	26,3	50,5	
92	-1,7	4,32	15,11	31,73	60,59	
106,5	0,2	7,19	19,09	37,5	76	
121	4	10,1	23,16	43,77	90	
135,5	5,9	13	27,36	50,76	-	
150	0,2	16	31,73	59	-	

Таблица 1 – Данные расчетов угла ф при изменении A и Vr

A	φ,°					
	Vs = 40 м/с	Vs = 50 м/с	Vs = 60 м/с	Vs = 70 м/с	Vs = 80 м/с	
5	20,39	1,63	-6,61	-10,59	-12,5	
19,5	26	6,4	-2,63	-7,15	-9,49	
34	28,87	11,2	1,3	-3,75	-6,49	
48,5	33,75	16,1	5,28	-0,35	-3,5	
63	41,24	21,11	9,28	3,04	-0,54	
77,5	49,71	26,3	13,31	6,45	2,43	
92	60	31,73	17,42	9,88	5,40	
106,5	75,88	37,5	21,62	13,34	8,39	
121	90	43,77	25,95	16,87	11,4	
135,5	-	50,76	30,44	20,44	14,46	
150	-	59	35,15	24,1	17,55	







Рисунок 4 – Зависимость угла φ от глубины врезания А при различных значениях линейной скорости подачи Vs

Как видно из графиков, с увеличением А угол ф растет и его значения тем больше, чем больше Vr и меньше Vs. Полученные отрицательные значения угла ф объясняются тем, что формула (5) получена для частного случая и требуется подбор соотношения значений Vr, Vs, A для конкретного радиуса круга.

Изменяя значения глубины врезания и линейных скоростей вращения круга и подачи, можно управлять направлением потока стружки.

Для расчёта температуры в зоне резания воспользуемся предложенными в работах [6, 7] решениями (рисунок 5). Применительно к отрезанию заготовки рассматривается распределение температуры от источников теплоты на передней и задней поверхностях круга при нестационарном теплообмене (рисунок 6).



Рисунок 5 – Схема для расчёта температуры при шлифовании заготовки отрезным алмазным кругом: b и t – ширина и глубина резания; 2h – ширина источника теплоты; a и Sпp – толщина срезаемого слоя и продольная подача; Vкp – линейная скорость круга; Dr – главное движение резания; Ds – движение подачи



Рисунок 6 – Схема тепловых источников со стороны передней  $q_{n},$  задней  $q_{\mathfrak{s}}$  (а) и боковой  $q_{\mathfrak{6}}$  (б) поверхностей круга

Формула для расчёта температуры Т имеет следующий вид:

$$T = \frac{2qa}{\pi\lambda V} \frac{\sqrt{\pi}}{2} \int_{0}^{\frac{V^{2}t}{4a}} \frac{d\xi}{\sqrt{\xi}} exp\left(-\frac{X^{2}}{4\xi}\right) \left[erf\left(\frac{Z+H+2\xi}{2\sqrt{\xi}}\right) - erf\left(\frac{Z-H+2\xi}{2\sqrt{\xi}}\right)\right];$$

или

$$T = \frac{2qa}{\pi\lambda V} \sqrt{\pi} \int_{0}^{\frac{V\sqrt{t}}{2\sqrt{a}}} \left[ erf\left(u\right) - erf\left(\frac{u^{3} - H}{u}\right) \right] du,$$
(6)

где q – плотность теплового потока;

 $a = \lambda/c\gamma - коэффициент температуропроводности;$ 

λ – коэффициент теплопроводности;

V- скорость движущегося источника теплоты;

t – время;

$$u = \frac{\eta}{2\sqrt{\xi}} + \sqrt{\xi}$$
 – коэффициент замены;  
 $du = \frac{d\eta}{2\sqrt{\xi}}$  – дифференциал коэффициента замены;

$$\eta = \frac{V(z-z')}{2a}$$
 – коэффициент замены;

$$d\eta = -\frac{Vdz}{2a}$$
 – дифференциал коэффициента замены;

z, z' - координаты источника теплоты;

$$\xi = \frac{V^2(t - t_1)}{4a}$$
 – коэффициент замены;  
 $d\xi = -\frac{V^2}{4a}dt$  - дифференциал коэффициента замены;

 $t-t_1$  – время действия источника теплоты;

$$H = \frac{Vh}{2q}$$
 – безразмерный коэффициент;

*h* – ширина источника;

 $\frac{V\sqrt{t}}{2\sqrt{a}}$  – безразмерный комплекс, учитывающий прерываемость режущей кромки.

Получены графики изменения относительной температуры  $Q = \frac{\pi \lambda VT}{2ga}$  от

безразмерного комплекса  $\frac{V\sqrt{t}}{2\sqrt{a}}$  при различных *H* (рисунок 7), которые позволяют

определить время теплового насыщения круга. Автором [6] установлено, что температура поверхности прерывистого круга не превышает 50% той, которая бы возникла при шлифовании сплошным кругом. Аналогичные периферийной поверхности круга тепловые процессы протекают и на его боковых поверхностях (рисунок 6, б). В формуле (6) необходимо учесть размер *h* теплового источника *q*, который будет определяться шириной и длиной тепло-воздухоотводящих канавок. Средняя температура на поверхностях круга будет рассчитываться путём сложения получаемых значений температуры на периферийной и боковой поверхностях. Зависимости при определении средней температуры Т<sub>с</sub> и времени t достижения заданной температуры представлены на рисунках 8 и 9.



Рисунок 7 – Зависимость относительной температуры Q на задней (а) и

передней (б) поверхностях сегмента круга от комплекса  $\frac{V\sqrt{t}}{2\sqrt{a}}$ 



Рисунок 8 – Зависимость средней температуры  $T_c$  от комплекса  $\frac{V\sqrt{t}}{2\sqrt{a}}$ 



Рисунок 9. – Зависимости для определения времени достижения заданной температуры

Например, при V<sub>S</sub> = 10 м/мин = 16,67 см/с, V<sub>кр</sub> = 30 м/с = 
$$3 \cdot 10^3$$
 см/с,

h = b = 4 мм = 0,4 см, a = 0,83 см<sup>2</sup>/с относительная полуширина источника равна:

$$H = \frac{V_s h}{2a} = \frac{16,67 \cdot 0,4}{2 \cdot 0,83} = 4.$$

По графику на рисунке 9 при Н=4 безразмерный комплекс будет равен:

$$\frac{V_s\sqrt{t}}{2\sqrt{a}} = 2$$

Откуда время теплового насыщения круга  $t = \frac{4 \cdot a \cdot 4}{V_s^2} = \frac{4 \cdot 0,83 \cdot 4}{16,67^2} = 0,048c$ . При

определении времени, в течение которого относительная или средняя температура достигает определённых значений, чаще всего максимальных, вводятся отношения T/Tm = 0,25; 0,5 и 0,75 (см. рис. 8 и 9).

Для рассматриваемого примера при условии T/Tm=0,5 получим из графика на  $V \sqrt{t}$  4.1.44.0.83

рис. 9: 
$$\frac{V_s \sqrt{t}}{2\sqrt{a}} = 1,2$$
, тогда  $t = \frac{V_s \sqrt{t}}{277,89} = 0,017c$ ,  
а при T/Tm = 0,25 -  $\frac{V_s \sqrt{t}}{2\sqrt{a}} = 0,7$  и $t = \frac{4 \cdot 0649 \cdot 0,83}{277,89} = 0,006c$ , т.е. в 2,8 раза меньше.

Сокращению времени температурного насыщения круга примерно в 2 раза способствует теплоотвод из зоны резания по канавкам на боковых поверхностях сегментов круга.

Длина пути резания (поворота сегмента круга), для рассчитанных значений времени теплового насыщения будет равна:

при T/Tm =  $0.5 - I = V_{\kappa p} t = 3000 \cdot 0.017 = 85$ см;

при T/Tm = 0,25 – *I* = *V*<sub>кр</sub> *t* = 3000 0,0006 = 18 см.

При радиусе круга, например, равного 17,5 см длина пути резания будет составлять соответственно 1,29 и 6,1 длины окружности круга. Т. е. с увеличением теплового насыщения круга от 25% до 50%, длина пути резания увеличивается в 4,7 раза. Надо иметь в виду, что температура возрастает в течении работы одного первого сегмента. В дальнейшем, после небольшого перерыва (того же порядка, что и время резания) будут работать второй, третий и т.д. сегменты. Очевидно, что произойдёт повышение температуры и её накопление.

Для проверки теоретических расчетов полученных результатов было проведено компьютерное и физическое моделирование работы алмазных отрезных кругов с различными конструктивными и геометрическими параметрами сегментов. Основная цель моделирования – определить оптимальные направления потоков воздуха, жидкости или сыпучей среды при изменении режимов вращения круга и геометрических параметров сегментов, что обеспечит эффективный отвод теплоты из зоны резания.

Компьютерное моделирование осуществляется в среде SolidWorks Flow Simulation. Фрагменты полученных результатов представлены на рисунке 10.



Рисунок 10 – Фрагменты моделирования потоков воздуха или жидкости в SolidWorks Flow Simulation при различных частотах вращения абразивного круга: a – 125 мин<sup>-1</sup>, б – 800 мин<sup>-1</sup>, в – 1600 мин<sup>-1</sup>

Установлено, что основные потоки СОТС и стружки распределяются по направлениям вращения и движения подачи круга на его периферийной и торцовой поверхностях, а также в боковых канавках сегментов. Этот факт подтверждает эффективность охлаждение кругов за счет разделения его рабочей поверхности на сегменты и выполнения канавок на их боковых поверхностях.

Для физического моделирования работы алмазных кругов использовался экспериментальный образец алмазного отрезного круга с сегментными режущими кромками (рисунок 11), который копировался с помощью сканера модели Shining EinScan Pro 2x 2020, его размеры уточнялись согласно [3] и были отпечатаны на 3D-принтере модели Mojo Stratasys в уменьшенном виде (масштаб 3:1) макеты из пластикового материала марки ABS (рисунок 12).



Рисунок 11 – Внешний вид алмазного круга с сегментными режущими кромками



Рисунок 12 – Макеты алмазных отрезных кругов отпечатанные на 3D-принтере

В отпечатанных макетах алмазных кругов были предусмотрены различные угловые и линейные размеры канавок на боковых поверхностях сегментов (рисунок 13).



Рисунок 13 – Схемы расположения канавок на боковых поверхностях сегментов: а – с перпендикулярным исполнением; б, в – с угловым исполнением; г – с радиусным исполнением

Схемы физического моделирования работы алмазных отрезных кругов представлены на рисунках 14. Макеты круга своей периферийной (рисунок 14, а) или торцовой (рисунок 14, б) поверхностями погружаются в ёмкость с жидкостной и сыпучей средами, кругу сообщается вращательное движение и ведется съёмка скоростной видеокамерой образующих потоков жидкостной и сыпучей сред.



Рисунок 14 – Схемы физического моделирования работы алмазных отрезных кругов с перпендикулярным (а) и торцовым (б) исполнением кругов в жидкостно-сыпучие среды

Физическое моделирование обработки производилось на горизонтальнофрезерном станке модели 6Р81. Использовались сыпучие и жидкостные среды. Фрагменты результатов физического моделирования работы кругов в сыпучей и жидкостной средах представлены в таблицах 3 и 4.

Варианты исполне-	Вид боковых	Фрагменты направлений потоков среды при различных частотах вращения круга, мин <sup>-1</sup>				
ния	канавок	125	800	1600		
1		Vr Vr	Nr Va	Nr Va		
2		Vir Vir		Vr va		
3	da Vo		Jr Jin	Vr Ala		
4	JUL	Vir Vir				

Таблица 3 – Фрагменты результатов моделирования обработки кругами в сыпучей среде

Таблица 4 – Фрагменты результатов моделирования обработки кругами в жидкостной среде

Варианты исполне-	Вид боковых	Фрагменты направлений потоков среды при различных частотах вращения круга, мин <sup>-1</sup>				
ния	капарок	125	800	1600		
1		Ŋr Vr	Vr Vr	Vr Vn		
2		VY VH	Vr Vn			
3	Cr.	Vir Vir	Tr VII	1 1 1:2		
4	JUJU	Vr Vr	NT DI	Vr Nr		

Как видно из таблиц 3 и 4, при варианте №1 расположения канавок с увеличением частоты вращения кругов от 125 до 1600 мин<sup>-1</sup> разлёт среды увеличивается. При n=125 мин<sup>-1</sup> – среда "прилипает" к кромке круга; при n=800 мин<sup>-1</sup> – поток среды направлен под острым углом к кромке круга и поднимается вверх; при n=1600 мин<sup>-1</sup> – поток среды направлен уже под менее острым углом с большим разбросом среды вверх и в сторону вращения круга. В последующих вариантах №2, №3, №4 расположения канавок, наблюдается та же тенденция, но, при этом видно, что при варианте №3 (с радиусным исполнением) происходит наибольший разлёт среды при выбранных частотах вращения. Вариант №2 (с угловым исполнением по направлению вращения круга) немного уступает в показателях "разлета" среды, но, тем не менее, является также эффективным по характеристикам.

Моделирование показывает, что наиболее эффективный отвод сыпучих и жидкостных сред наблюдается при выполнении канавок на боковых поверхностях сегментов с наклоном по направлению в сторону вращения круга и радиусным исполнением.

#### Заключение.

1. Получена формула для расчета угла контакта круга с заготовкой при отрезании или разрезании и проведен ее анализ, что позволило установить оптимальные диапазоны изменения линейных скоростей вращения и поступательного движения круга, глубины врезания и радиуса круга, обеспечивающие эффективный отвод стружки и пыли из зоны резания.

2. Установлены теоретические зависимости нагрева круга с сегментной режущей кромкой от параметров обработки, что позволяет корректировать режим, время и путь резания и обеспечивать интенсивный теплоотвод из зоны резания.

3. Компьютерным и физическим моделированием работы кругов, в том числе макетов, полученных 3D-печатью из пластикового материала, установлены оптимальные направления потоков жидкостной и сыпучей сред при изменении линейной скорости вращения круга и его геометрических параметров, что подтверждает теоретические расчеты и обеспечивает эффективное охлаждение режущих кромок сегментов круга.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Справочник абразивная и алмазная обработка материалов / А. Н. Резникова; под ред. д-ра техн. наук, проф., А. Н. Резникова. – М. Машиностроение, 1977. – 391 с.

2. Резников, А. Н. Тепловые процессы в технологических системах : учеб. для вузов по специальностям «Технология машиностроения» и «Металлорежущие станки и инструменты» / А.Н. Резников [и др]; под ред. А. Н. Резникова. – М.: Машиностроение, 1990. – 288 с.

3. Круги алмазные отрезные. Технические условия : ГОСТ 32833-2014. – Введ. 25.06.2015. – М. : Стандартинформ, 2015. – 12 с.

4. Проблемы создания специализированного и универсального алмазноабразивного инструмента / В. Е. Бабич // Современные методы и технологии создания и обработки материалов : сб. научных трудов. В 3 кн. Кн. 2. Технологии и оборудование механической и физико-технической обработки ; редкол. : В. Г. Залесский (гл. ред.) [и др.]. – Минск, 2020. – С 6–15.

5. Сипайлов, В. А. Тепловые процессы при шлифовании и управление качеством поверхности / В. А. Сипайлов. – М. : Машиностроение, 1978. – 167с.

6. Сипайлов, В.А.. Тепловые процессы при шлифовании и управление качеством поверхности. – М.: Машиностроение. 1978-167с.

7. Якимов, А. В. Оптимизация процесса шлифования / А. В. Якимов. – М. : Машиностроение, 1978. – 176 с.

## Глава 11. МОДИФИКАЦИЯ АМОРФНЫХ СПЛАВОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ ЛАЗЕРНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ

Пермякова И.Е.<sup>1,3</sup>, Иванов А.А.<sup>2</sup>, Черногорова О.П.<sup>3</sup> <sup>1</sup>ФГУП «ЦНИИчермет им. И.П. Бардина», <sup>2</sup>Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», <sup>3</sup>Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, г. Москва, Россия, inga\_perm@mail.ru

# Введение

Потребность специфических свойствах. долговечности. в многофункциональности является сильной мотивацией для исследований учёных с целью расширения новых классов материалов и создания в них уникальных структурно-фазовых состояний. Аморфные сплавы (АС) являются типичными представителями таких материалов, проявляющие необычные свойства и особенно высокую прочность. Однако низкий уровень пластичности, обусловленный локализацией деформации в полосах сдвига, до настоящего времени сильно затруднял их применение. Повысить их прочность и пластичность можно, трансформируя аморфную структуру квазиаморфную или в в частично нанокристаллическую. Контролируемые преобразования аморфного состояния в нанокристаллическую структуру позволяют успешно управлять функциональными свойствами аморфно-нанокристаллических композитов. К наиболее перспективным технологиям для наноструктурирования следует отнести лазерную обработку АС короткими импульсами. В контексте этого, исследования по влиянию лазерного облучения на специфику образования кристаллических выделений в АС и изменение комплекса свойств весьма актуальны.

Характер лазерного взаимодействия варьируется в зависимости от типа материала, а также вида используемой лазерной системы. Поскольку идет совершенствование лазеров и количество доступных ленточных и объёмных АС увеличивается, спрос на надежные и комплексные исследования будет продолжаться. Необходимо фундаментальное понимание взаимодействия лазерной энергии с многокомпонентными АС, а также подтверждение целесообразности различных применений лазерной обработки, чтобы способствовать более широкому использованию этих материалов. Кроме того, необходимо понять кинетику кристаллизации АС во время лазерного облучения для разработки и оптимизации таких процессов, как, например, сварка и наплавка. Начало кристаллизации можно предсказать, используя моделирование температурного поля. Разработка адекватной модели температурного поля во время лазерного облучения – сложная задача, учитывая испарение, плазменные эффекты, а также изменения химического состава материала. Кроме того, существует проблема изменения свойств АС при повышении температуры. Исследования в области создания аддитивных слоёв массивных АС с применением лазеров актуальны и имеют внушительный потенциал для производства компонентов с привлекательными свойствами, одновременно устраняя барьеры, налагаемые другими технологиями обработки. Это приводит к созданию маршрута обработки с возможностью формирования сложных геометрических аморфных структур. Дальнейшие исследования кристаллизации при многократном плавлении и затвердевании также должны помочь более эффективно контролировать этот процесс.

1. Численный расчёт тепловых полей в аморфных сплавах при лазерном облучении

Действие лазерного излучения (ЛИ) на непрозрачные среды (металлы, сплавы) удовлетворительно можно описать тепловой моделью. Стадия нагрева является основной при исследованиях, а также при анализе технологических процессов, происходящих без разрушения материала. Имеющиеся экспериментальные методы не позволяют непосредственно следить за распределением теплового поля в процессе лазерной обработки и оценить градиент температур, влияющий на ход структурообразования. По этой причине, а также для выбора оптимальных режимов

лазера для контролируемого микро- и наноструктурирования АС с учётом их исходных механических свойств и качества поверхности предварительно был осуществлено компьютерное моделирование в среде Mathcad характеристик теплового поля при лазерном нагреве АС. При расчёте использовали следующие данные:

– теплофизические характеристики взяты для AC  $Co_{70.5}Fe_{0.5}Cr_4Si_7B_{18},\ Fe_{50}Ni_{33}B_{17}$  и  $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ 

– ввод параметров лазерной обработки проведён с учётом того, что облучение АС производилось эксимерным ультрафиолетовым (УФ) КгF лазером Excimer laser CL-7100 с длиной волны λ = 248 нм, длительностью импульса т = 20 нс. Эксимерные лазеры, обладая высокой пиковой мощностью, находят применение для очень точного травления материалов в стереофотолитографии, для выжигания тканей в биологии и медицине, в научных исследованиях, где требуется источник мощного УФ-излучения с высоким КПД.

Поглощение ЛИ твёрдым телом эквивалентно появлению источника тепла внутри или на поверхности материала. Его реакцию на действие источника можно найти, решая трёхмерное уравнение теплопроводности:

$$\rho C \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( k \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left( k \frac{\partial T}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left( k \frac{\partial T}{\partial z} \right) + B(x, y, z, t), \tag{1}$$

где ρ – плотность, *k* – теплопроводность, *C* – удельная теплоёмкость материала, *T* – температура, *B* – функция распределения источников, *x*, *y*, *z* – декартова система координат, связанная с облучённым телом, *t* – время [1].

Для выбора расчётной модели проведена теплофизическая оценка на основе анализа исходных данных [2]. Определена толщина *h* зоны термического влияния, на которую распространяется нагрев за единичный импульс, по приближённой формуле:

$$h = 2\sqrt{\frac{a\,\tau}{\pi}}\,,\tag{2}$$

где *a* – температуропроводность AC, т – длительность импульса. Для AC Co<sub>70.5</sub>Fe<sub>0.5</sub>Cr<sub>4</sub>Si<sub>7</sub>B<sub>18</sub> эта толщина составляет 0.75 мкм, для Fe<sub>50</sub>Ni<sub>33</sub>B<sub>17</sub> – 0.76 мкм и для Ti<sub>50</sub>Ni<sub>25</sub>Cu<sub>25</sub> – 0.49 мкм. Поскольку расстояние, на которое распространяется тепловой фронт по поверхности или вглубь материала за время действия ЛИ значительно меньше радиуса фокального пятна и толщины ленты AC (*h* << *R*<sub>s</sub>), то в этом случае реализуется тепловая модель полубесконечного тела. Распределение интенсивности ЛИ по Гауссу позволяет, используя цилиндрическую симметрию источника ЛИ, получить точное решение тепловой двумерной задачи.

В результате действия ЛИ на поверхность АС в них происходят структурные изменения. Особенности этих изменений обусловлены характеристиками поля достигнутые температурного (максимально температура И скорости нагрева / охлаждения, распределение их по глубине зоны лазерного воздействия и т.д.) Для приближённого вычисления максимальной температуры нагрева поверхности при одном импульсе в центре облучённой области в виде круга радиусом *r* (с учётом условия импульсного режима  $r >> \sqrt{a\tau}$ ) использовали уравнение:

$$T = T_0 + 2qA \frac{\sqrt{a\tau}}{k\sqrt{\pi}},$$
(3)

где *T*<sub>0</sub> – начальная температура образца, *q* – плотность мощности ЛИ, *A* – коэффициент поверхностного поглощения ЛИ AC [3]. Результаты расчётов *T*<sub>max</sub> приведены в табл. 1 в сопоставлении с температурами кристаллизации AC, определёнными методами ДСК и РСА.

Таблица 1 – Расчётные температуры максимального нагрева при одном лазерном импульсе и экспериментально установленные в работах [4-7] температуры кристаллизации AC

Состав	T <sub>max</sub> , °C	<i>T<sub>crys</sub>, °</i> C
Co <sub>70.5</sub> Fe <sub>0.5</sub> Cr <sub>4</sub> Si <sub>7</sub> B <sub>18</sub>	505	530
Fe <sub>50</sub> Ni <sub>33</sub> B <sub>17</sub>	489	410
Ti <sub>50</sub> Ni <sub>25</sub> Cu <sub>25</sub>	1430	450

Для AC произведён численный расчёт распределения температуры по толщине *h* и радиусу пятна  $R_s$  при малых дозах облучения (рис. 1) [8]. Видно, что температура в облучённой зоне лежит в диапазоне от 100 °C до 500 °C (рис. 1*a*), что соответствует протеканию интенсивных процессов структурной релаксации в AC Co<sub>70.5</sub>Fe<sub>0.5</sub>Cr<sub>4</sub>Si<sub>7</sub>B<sub>18</sub>. В AC Fe<sub>50</sub>Ni<sub>33</sub>B<sub>17</sub> лазерный отжиг даже небольшим числом импульсов будет инициировать процесс кристаллизации, поскольку  $T_{max}$  несколько превышает  $T_{crys}$ (рис. 1*б*, табл. 1). В случае AC Ti<sub>50</sub>Ni<sub>25</sub>Cu<sub>25</sub> компьютерное моделирование даёт более драматичный прогноз – облучением малыми дозами ЛИ достигаются плавильные температуры (рис. 1*e*).



При больших дозах облучения (большим числом импульсов *n*) следует учитывать следующее: лазер генерирует серию импульсов длительностью т при частоте следования *f*; после окончания очередного импульса материал остывает, и, если выполняется условие  $f < a/30r^2$ , то накопление тепла от импульса к импульсу не происходит [3]. В нашем случае это условие при f = 2 Гц не выполняется. Таким образом, нельзя полагать, что результат расчёта температуры зависит лишь от энергетических параметров отдельного импульса. При облучении АС идёт постепенно накопление тепла от импульса к импульсу и проникновение нагрева вглубь. Можно заключить, что со значительным увеличением *n* (от 300 импульсов и выше) в расчётах должна быть смена тепловой модели полубесконечного тела на модель для тонкой пластины [8, 9]. С учётом этого в результате моделирования получено, что при больших дозах облучения на поверхности достигаются плавильные температуры и температуры кристаллизации в более глубоких слоях образцов АС (рис. 2).

охлаждения АС (табл. 2). Такие скорости являются характерной чертой лазерной

Численный расчёт показал сверхвысокие значения скоростей нагрева и

1,0



R. MN б 0,2 WXW 0,4 £ 0,6 0,8

> Рисунок 2 – Изотермы в АС при 800 импульсах: Co<sub>70.5</sub>Fe<sub>0.5</sub>Cr<sub>4</sub>Si<sub>7</sub>B<sub>18</sub> (a), Fe<sub>50</sub>Ni<sub>33</sub>B<sub>17</sub> (б), Ti<sub>50</sub>Ni<sub>25</sub>Cu<sub>25</sub> (в).

#### Таблица 2 – Рассчитанные диапазоны скоростей нагрева и охлаждения для АС

Состав	$\mathcal{V}_{_{\mathrm{HAT}}}=rac{\partial T(0;\tau)}{\partial t}$ , (°C/c)	$v_{\text{ox}\pi} = \frac{\partial T(0;3\tau)}{\partial t}$ , (°C/c)
Co <sub>70.5</sub> Fe <sub>0.5</sub> Cr <sub>4</sub> Si <sub>7</sub> B <sub>18</sub>	8.9·10 <sup>9</sup> – 3.31·10 <sup>10</sup>	-1.56·10 <sup>9</sup> – -5.9·10 <sup>7</sup>
Fe <sub>50</sub> Ni <sub>33</sub> B <sub>17</sub>	8.6·10 <sup>9</sup> – 3.2·10 <sup>10</sup>	-1.5·10 <sup>9</sup> – -5.7·10 <sup>7</sup>
Ti <sub>50</sub> Ni <sub>25</sub> Cu <sub>25</sub>	2.6·10 <sup>10</sup> – 9.7·10 <sup>10</sup>	-4.6·10 <sup>9</sup> 1.7·10 <sup>8</sup>

### 2. Морфологические особенности изменения поверхности аморфных сплавов после лазерного воздействия

С учётом численного моделирования тепловых полей [8] АС на основе Fe-Ni-B и Co-Fe-Cr-Si-В были подвергнуты обработке согласно подобранному режиму эксимерного лазера: количество импульсов *п* варьировалось от 1 до 1000; энергия импульса E = 150 мДж; плотность энергии W = 0.6 Дж/см<sup>2</sup>; частота следования f = 2 Гц. Каждая облучённая зона площадью  $S = 7 \text{ мм}^2$  имела вид круга (рис. 3), поскольку лазерное воздействие АС проводилось через диафрагму с круговыми отверстиями.



Рисунок 3 – Поверхность АС Fe<sub>53.3</sub>Ni<sub>26.5</sub>B<sub>20.2</sub> после воздействия лазера *n* = 100 имп: a – стрелками показана граница между зоной, подвергнутой облучению (1), и необработанной (2); б – фото при большем увеличении границы двух зон с отмеченной линией, вдоль которой изучен рельеф.

Обработка при небольших дозах облучения (n < 200 имп) способствует улучшению качества поверхности ленты AC Fe<sub>53.3</sub>Ni<sub>26.5</sub>B<sub>20.2</sub>, уменьшению несплошностей и микропор (рис. 3, рис. 4). Кроме этого, происходит снятие остаточных напряжений, формируемых при получении AC. По данным профилометрии наблюдается существенное снижение шероховатости в зоне лазерного воздействия (рис. 4): при n = 100 имп высота неровностей профиля облучённой области  $R_z = 0.28$  мкм, а в необработанной –  $R_z = 1.15$  мкм [11].



Рисунок 4 – Профилограмма ленты АС Fe<sub>53.3</sub>Ni<sub>26.5</sub>B<sub>20.2</sub> в сечении, показанном линией на рис. 3 б.

При *n* > 300 имп на краю зоны лазерной обработки наблюдаются складки (рис. 5). Их образование обусловлено генерированием ударных волн, которые распространяются вглубь АС, перемещают на поверхности расплавленные слои, затвердевающие позже [12]. Визуализация концентрической круговой ряби – это доказательство волнового движения расплавленного материала по поверхности.



Рисунок 5 – Формирование волн на краю облучённой зоны AC Fe<sub>53.3</sub>Ni<sub>26.5</sub>B<sub>20.2</sub> при *n* = 500 ипм (*a*), *n* = 700 имп (*б*).

При увеличении импульсов (*n* > 700 имп) происходит наложение складок и формирование уплотнённого края области лазерного воздействия (рис. 6*a*). При *n* > 800 имп наблюдается «пальцеобразная» (рис. 6*б*) неустойчивость Саффмана-Тейлора в результате сильного взаимодействия между плазменным факелом, вызванным взрывом фазы, и образующимся расплавленным слоем [11].



Рисунок 6 — Край области лазерной обработки АС Fe<sub>53.3</sub>Ni<sub>26.5</sub>B<sub>20.2</sub> при *n* = 800 имп (*a*), *n* = 1000 имп (*б*).

Следует отметить, что, начиная с 400 импульсов на поверхности AC могут формироваться как тонкие оксидные плёнки с цветами побежалости, так и более толстые слои оксидов (рис. 7). Зная градуировочную таблицу цветов побежалости AC при термической обработке, можно приблизительно оценить температуру локального нагрева сплава, подвергавшегося лазерному воздействию [13]. При сравнении, в качестве примера, с цветами побежалости, образовавшимися при печном отжиге AC Co<sub>70.5</sub>Fe<sub>0.5</sub>Cr<sub>4</sub>Si<sub>7</sub>B<sub>18</sub> (табл. 3), можно констатировать, что температуры нагрева при n = 400-800 имп лежат в диапазоне от 723 К до 1123 К.



Рисунок 7 – Цвета побежалости на поверхности облучённой зоны AC Co<sub>70.5</sub>Fe<sub>0.5</sub>Cr<sub>4</sub>Si<sub>7</sub>B<sub>18</sub> (*a*); фрактография излома AC Fe<sub>50</sub>Ni<sub>33</sub>B<sub>17</sub> (*б*) при *n* = 600 имп, где стрелкой указана оксидная плёнка.

Таблица 3 – Оценки температуры отжига по оттенкам побежалости для AC Со<sub>70.5</sub>Fe<sub>0.5</sub>Cr<sub>4</sub>Si<sub>7</sub>B<sub>18</sub>

Цвет побежалости	T <sub>an</sub> , K	Толщина, мкм
бледно-жёлтый	723–773	~ 0.025
светло-жёлтый	783–823	~ 0.03
жёлтый	843–903	~ 0.035
темно-жёлтый	923–973	~ 0.045
коричнево-жёлтый (медный)	993–1033	~ 0.05
фиолетовый	1053–1073	~ 0.065
синий	1083–1103	~ 0.07
голубой	1113–1123	~ 0.073

В зонах облучения свыше 800 импульсов наблюдаются структуры, образованные после локального оплавления образцов: брызги и лунки (рис. 8*a*,*б*), участки с дендритами (рис. 8*b*). Всё это является «индикаторами» значительного разогрева поверхности. При интенсивном испарении материала под воздействием лазерного облучения облако пара экранирует падающее излучение, увеличивая свою температуру и давление [14]. Таким образом, оно воздействует на расплав, вытесняя материал под собой, образуя «брызги» и лунки.



Рисунок 8 — Вид образцов после больших доз УФ лазера: *а*,  $\delta$  – Fe<sub>50</sub>Ni<sub>33</sub>B<sub>17</sub>,  $\epsilon$  – Co<sub>70.5</sub>Fe<sub>0.5</sub>Cr<sub>4</sub>Si<sub>7</sub>B<sub>18</sub>.

Сопоставляя эти экспериментальные данные с результатами численного моделирования температурных полей (п. 1), можно заключить их удовлетворительное соответствие [8, 13].

3. Структурные превращения и механическое поведение аморфных сплавов после лазерной обработки

Концентрационный профиль распределения химических элементов в поверхностном слое AC Co<sub>70.5</sub>Fe<sub>0.5</sub>Cr<sub>4</sub>Si<sub>7</sub>B<sub>18</sub> при 400 импульсах лазерной обработки (рис. 9) демонстрирует, что поверхность обогащена В и Si при дефиците основного элемента – Со. Под действием лазера происходит локальное снижение вязкости и атомное перемещение металлоидов в области избыточного свободного объёма. Как известно, на ленте AC сконцентрировано множество неоднородностей. Всё это способствует поверхностной кристаллизации AC.





Путём изменения числа импульсов получены тонкие кристаллические слои на поверхности лент АС, двухслойные композиты – «сэндвичи» из аморфнокристаллических составляющих, а также полностью объёмные закристаллизованные сплавы (рис. 10) [13].



Рисунок 10 – Фрактография степени кристаллизации АС Со<sub>70.5</sub>Fe<sub>0.5</sub>Cr<sub>4</sub>Si<sub>7</sub>B<sub>18</sub> после лазерного воздействия: *а*, *б* – частично закристаллизованный (30% и 50% соответственно), *в* – полностью закристаллизованный.

На рис. 11 показан типичный вид поверхности разрушения образцов исследуемого АС в области фронта, разграничивающего зону лазерного воздействия от необработанной области. В области, проработанной лазером, наблюдается хрупкое разрушение, в отличие от исходной аморфной зоны, с волокнистым вязким изломом, характеризующимся совокупностью гладких участков скола и системой переплетающихся «вен».



Рисунок 11 – Поверхность разрушения ленты Co<sub>70.5</sub>Fe<sub>0.5</sub>Cr<sub>4</sub>Si<sub>7</sub>B<sub>18</sub>: *а* – панорамный снимок (*1* – необработанная область, *2* – зона лазерного воздействия). Кругом выделен участок, представленный на соседнем рисунке (б) в увеличенном масштабе.

Как уже отмечалось в п. 1, рассчитанные сверхвысокие скорости нагрева и охлаждения позволяют осуществить лазерную закалку поверхности AC и упрочнить её. Проведена оценка микротвёрдости по Виккерсу (*HV*) для сплава системы Co-Fe-Cr-Si-B в зонах селективного лазерного облучения в зависимости от числа импульсов (рис. 12). Изменение *HV*(*n*) носит немонотонный характер. Схожие эффекты упрочения установлены для данного AC при обычном термическом отжиге [15-17] и при ИПД [5]. Наблюдаются два пика микротвёрдости по мере усиления того или иного воздействия.



Рисунок 12 – Зависимость микротвёрдости сплава Co<sub>70.5</sub>Fe<sub>0.5</sub>Cr<sub>4</sub>Si<sub>7</sub>B<sub>18</sub> от количества импульсов эксимерного лазера.

Однако следует отметить, что первый максимум *HV* при лазерной обработке несколько выше, чем при печном отжиге. Данный факт говорит о том, что лазерный нагрев при 100 импульсах эффективнее способствует упрочнению материала, чем низкотемпературный отжиг, соответствующий температурам 373-423 К. В то же время, он уступает технологии ИПД, при которой микротвёрдость достигает наибольшей величину 20 ГПа (табл. 4).

Таблица 4 -	<ul> <li>Микротвёрдость</li> </ul>	AC Co <sub>70.5</sub> Fe <sub>0.5</sub> Cr <sub>4</sub> Si <sub>7</sub> B <sub>18</sub>	в, соответствующая	определённому
виду и режи	му обработки			

Обработка Режим		<i>НV</i> , ГПа
Лазерный нагрев	<i>n</i> = 100 имп; λ = 248 нм; т = 20 нс; <i>f</i> = 2 Гц; <i>E</i> = 150 мДж; <i>W</i> = 0.6 Дж/см <sup>2</sup>	15.1
Печной отжиг	<i>T<sub>an</sub></i> = 373-423 К; <i>t</i> <sub>выд</sub> = 10 мин	13.7
ИПД (КВД)	N = 1/32 оборота; <i>P</i> = 4 ГПа	20

Первый максимум микротвёрдости связан С перераспределением высокоподвижных атомов металлоидов – их сегрегацией на дефектах. Проведённые ПЭМ-исследования показали аморфную структуру (рис. 13а): однородный контраст на светлопольном изображении, дифракционная картина – размытые кольца (гало). Обработка до 400 импульсов не инициирует объёмную кристаллизацию АС, приводя к структурной релаксации, сопровождающейся изменением структуры лишь топологического и химического ближнего порядка, предшествующему формированию зародышей кристаллизации. Кроме этого, лазерный отжиг АС при относительно невысоких температурах (ниже температуры стеклования) может приводить к частичному уменьшению объёма микропор. Установленное авторами в работе [18] залечивание пористости в АС также, как и в других материалах [19], способствует улучшению прочности АС. По мере увеличения числа импульсов от 400 до 700, происходит более высокая термическая обработка  $T_{an} \to T_{crys}$ , ведущая к стабилизации структуры и второму пику микротвёрдости (рис. 12).



Рисунок 13 – ПЭМ-изображения структуры сплава Co<sub>70.5</sub>Fe<sub>0.5</sub>Cr<sub>4</sub>Si<sub>7</sub>B<sub>18</sub>, обработанного эксимерным лазером при 100 (*a*), 500 (*б*), 700 импульсах (*в*).

При кристаллизации, в процессе выделения и «оптимального» распределения по объёму аморфной матрицы AC дисперсных кристаллических частиц на основе кобальта, твёрдость растёт. На электронограммах наряду с аморфным гало наблюдается появление рефлексов, соответствующих формированию кристаллов  $\alpha$ -Со и  $\beta$ -Со, силицидов Co<sub>2</sub>Si и боридов Co<sub>2</sub>B, Co<sub>3</sub>B (рис. 13*б*,*в*). Одновременное их образование вызвано неравномерностью распределения температуры в зоне облучения, в отличие от печного отжига (табл. 5), при котором наблюдается последовательное появление сначала  $\alpha$ -Со, а несколько позже  $\beta$ -Со вместе с соединениями металл-металлоидов [16].

Таблица 5	– Последовательность	изменения	фазового	состава	при	различных
режимах об	работки AC Co <sub>70.5</sub> Fe <sub>0.5</sub> Cr <sub>4</sub> S	Si <sub>7</sub> B <sub>18</sub>				

T <sub>an</sub> , K	Изотермический отжиг	<i>п</i> , имп	Лазерное облучение
373-718	А	0 < 300	А
723-748	A*	400-600	A + α-Co + β-Co + Co <sub>3</sub> B
758-763	Α + α-Co		
773-793	$\alpha$ -Co + $\beta$ -Co + CoSi + + Co <sub>3</sub> B + Co <sub>2</sub> B	700-1000	$\alpha$ -Co + $\beta$ -Co + Co <sub>2</sub> B + + Co <sub>3</sub> B + Co <sub>2</sub> Si
803-823	$\alpha$ -Co + $\beta$ -Co + Co <sub>2</sub> B + Co <sub>2</sub> Si		

Таким образом, при лазерной обработке AC Co-Fe-Cr-Si-В происходит изменение механизма кристаллизации – с первичной на эвтектическую кристаллизацию. Это

находится в соответствии с работами авторов [20, 21], наблюдавших подобное явление на других АС при импульсном лазерном воздействии.

На рис. 14 представлен характер изменения микротвёрдости АС Fe<sub>50</sub>Ni<sub>33</sub>B<sub>17</sub> после лазерной обработки. На начальном этапе воздействия (до 300 импульсов) не отмечено существенного изменения величины *HV*.



B

O Ni

Fe

Рисунок 14 – Зависимость микротвёрдости сплава Fe<sub>50</sub>Ni<sub>33</sub>B<sub>17</sub> от количества импульсов.

Рисунок 15 – Распределение химических элементов по глубине AC Fe<sub>50</sub>Ni<sub>33</sub>B<sub>17</sub>.

После облучения в интервале от 400 до 700 импульсов по данным Ожеспектроскопии поверхность данного сплава значительно обогащена кислородом (рис. 15), который находится в связанном состоянии в виде оксидов [13]. Толщина оксидной плёнки может достигать 0.8 мкм (рис. 7*б*). Оксид создаёт определённый барьер для распространения лазерного воздействия вглубь образца. Устранение оксидной плёнки с помощью ионной полировки и повторное облучение лазером утонённой ленты AC Fe<sub>50</sub>Ni<sub>33</sub>B<sub>17</sub> при *n* ≥ 400 имп привели к лавинообразной кристаллизации с одновременным выделением γ-(Fe,Ni) и эвтектики γ-(Fe,Ni) + Fe<sub>3</sub>B (рис. 16). Данный ход структурных превращений отличается от кристаллизации AC при печном отжиге, при которой последовательность выделения фаз состоит из первоначального зарождение γ-(Fe,Ni)-фазы, а при более высокой температуре – выделения боридов.



Рисунок 16 – Светлопольное ПЭМ-изображение нанокристаллов в АС Fe<sub>50</sub>Ni<sub>33</sub>B<sub>17</sub> после лазерного воздействия.

В качестве дополнения к результатам микроиндентирования, для уточнения механического поведения тонкого поверхностного слоя AC системы Fe-Ni-B при различных интенсивностях лазерного воздействия был применен методом динамического индентирования на примере AC Fe<sub>53.3</sub>Ni<sub>26.5</sub>B<sub>20.2</sub>, который очень близок по соотношению компонентов в составе с AC Fe<sub>50</sub>Ni<sub>33</sub>B<sub>17</sub>. Механические характеристики (табл. 6) – твёрдость  $H_{\text{IT}}$ , модуль упругости  $E_{\text{IT}}$  и параметр упругого восстановления  $\eta_{\text{IT}}$  ( $\eta_{\text{IT}} = W_{\text{elast}}/W_{\text{total}}$ , где  $W_{\text{elast}}$  и  $W_{\text{total}}$  – упругая и полная работа при индентировании) определяли из зависимостей нагрузки от глубины проникновения индентора с

60

помощью динамического ультрамикротвердомера DUH-211S по стандарту ISO 14577 [22–24].

Твёрдость и модуль упругости поверхностного слоя AC при  $0 < n \le 500$  имп эффективно возрастают, достигая максимальных значений ( $H_{\rm IT} = 7.3-7.9$  ГПа и  $E_{\rm IT} = 53-54$  ГПа) на середине радиуса и на краю зоны лазерного воздействия. При 500 имп <  $n \le 1000$  имп происходит разупрочнение. В частности, при n = 800 имп  $H_{\rm IT}$ снижается до 5.1–5.9 ГПа (рис. 17*a*), при этом  $E_{\rm IT}$  уменьшается до 37.3–40.9 ГПа (рис. 17*b*) [11].

Таблица 6 – Механические характеристики АС Fe<sub>53.3</sub>Ni<sub>26.5</sub>B<sub>20.2</sub> в области середины радиуса зоны облучения [11]

Число импульсов	W <sub>total</sub> , Н/м	W <sub>elast</sub> , Н/м	W <sub>plast</sub> , Н/м	η <sub>ιτ</sub> , %	<i>Н</i> п, ГПа	<i>Е</i> п, ГПа	<i>Η</i> ιτ/ <i>Ε</i> ιτ	<i>Н</i> <sub>П</sub> ³/ <i>Е</i> <sub>П</sub> ², ГПа
200	1.685	0.977	0.708	58	6.6	44.6	0.147	0.145
500	1.505	0.858	0.647	57	7.9	52.8	0.150	0.177
800	1.852	1.037	0.815	56	5.4	37.3	0.144	0.113



Рис. 17 – Зависимости нанотвёрдости (*a*) и модуля упругости (*б*) АС Fe<sub>53.3</sub>Ni<sub>26.5</sub>B<sub>20.2</sub> от числа импульсов в зонах лазерного воздействия: *1* – центр; *2* – середина радиуса; *3* – край.

При оценке механических свойств тонких поверхностных слоёв применяют отношение  $H_{\rm IT}/E_{\rm IT}$  – это упругая деформация разрушения, характеризующая способность материала сопротивляться изменению формы/размеров при деформации [25]. По высоким значениям этого параметра ( $H_{\rm IT}/E_{\rm IT} \ge 0.15$ ) можно судить о повышенной износостойкости и приближении к идеальной упругости при вдавливании [26]. Параметр  $H_{\rm IT}^{-3}/E_{\rm IT}^{-2}$  характеризует сопротивление материала пластической деформации [27]. Как видно из табл. 6 облучение при n = 500 имп способствует достижению максимальных значений  $H_{\rm IT}/E_{\rm IT}$  и  $H_{\rm IT}^{-3}/E_{\rm IT}^{-2}$  (0.150 и 0.177 соответственно).

4. Магнитное поведение аморфных сплавов при лазерном воздействии

Важным преимуществом использования лазерной обработки для АС является устранение магнитоупругой анизотропии, которая возникает за счёт магнитострикции при наличии механических напряжений. В процессе изготовления методом спиннингования магнитомягких лент АС индуцируются внутренние напряжения из-за различной скорости охлаждения поверхностей и внутренних объёмов материала. Вследствие негомогенности процесса стеклования, такие напряжения будут вызывать одноосную анизотропию, изменяющую направление в объёме ленты. На рис. 18 с использованием магнитно-силового микроскопа проиллюстрировано как изменяется доменная конфигурация на поверхности исследованного АС Со<sub>70.5</sub>Fe<sub>0.5</sub>Cr<sub>4</sub>Si<sub>7</sub>B<sub>18</sub> после лазерной обработки – от лабиринтной, вытянутой (рис. 18*a*) до мелкодисперсной доменной структуры без предпочтительной ориентации доменных границ (рис. 18*б*).



Рис. 18 – Доменная структура при лазерном облучении поверхности AC Co<sub>70.5</sub>Fe<sub>0.5</sub>Cr<sub>4</sub>Si<sub>7</sub>B<sub>18</sub> (*a* – 50 импульсов, *б* – 150 импульсами).

Таким образом, лазерный нагрев, приводящий к структурной релаксации, при которой имеющиеся ранее в АС внутренние напряжения исчезают, будет способствовать устранению закрепления границ доменов и магнитной анизотропии. В результате, можно добиться повышения магнитных свойств и избежать магнитные потери.

Анализируя поведение магнитных характеристик AC Co<sub>70.5</sub>Fe<sub>0.5</sub>Cr<sub>4</sub>Si<sub>7</sub>B<sub>18</sub>, в частности коэрцитивной силы *H<sub>c</sub>* (табл. 7), можно констатировать, что лазерное облучение при малых дозах может привести к уменьшению величины *H<sub>c</sub>*, что положительно сказывается на гистерезисной петле – она становится более узкой.

Таблица 7 – Изменение коэрцитивной силы AC Co<sub>70.5</sub>Fe<sub>0.5</sub>Cr<sub>4</sub>Si<sub>7</sub>B<sub>18</sub> до и после лазерной обработки

<i>п</i> , имп	0	100	300	600	800
<i>Н</i> <sub>с</sub> , мЭ	6	4	8.7	15	242

Соответственно, применение лазерного излучения при правильно подобранном режиме воздействия может способствовать локальному улучшению магнитных характеристик АС.

5. Аморфно-нанокристаллические композиты, полученные при избирательном лазерном облучении поверхности аморфных сплавов

На базе быстрозакалённой ленты AC Co<sub>28.2</sub>Fe<sub>38.9</sub>Cr<sub>15.4</sub>Si<sub>0.3</sub>B<sub>17.2</sub> толщиной ~ 25 мкм и шириной ~ 1 см сформированы аморфно-нанокристаллические композиты (AHK) путём создания KrF УФ лазером облучённых зон на поверхности AC через диафрагму с круговыми отверстиями. Эти зоны были распределены в строго заданном геометрическом порядке по трём вариантам (рис. 19) [28]. Параметры лазерной обработки подобраны с учётом проведённого в работе [8] числового моделирования температурных полей в AC ( $f = 2 \Gamma \mu$ , n = 500 имп, E = 150 мДж, W = 0.6 Дж/см<sup>2</sup>, S = 7 мм<sup>2</sup>). Совокупность указанных значений позволяет перевести зону облучения в нанокристаллическое состояние на глубину не менее 1/2 толщины ленты.



Рис. 19 – Вид образцов АНК после лазерного дизайна, и схема вариантов их селективного облучения: плотно покрываемый (*a*), полосовой (*б*), шахматный (*в*). *1* – аморфная матрица, 2 – зона лазерного воздействия.

На основании проведенных механических испытаний (табл. 8) установлено, что АНК на базе Co<sub>28.2</sub>Fe<sub>38.9</sub>Cr<sub>15.4</sub>Si<sub>0.3</sub>B<sub>17.2</sub> с расположением в "шахматном" порядке аморфных и облучённых зон (рис. 19*в*), демонстрируют наилучшее сопротивление при одноосном растяжении и пластичность на изгиб в сравнении с композитами, полученными по иной геометрии облучения (рис. 19*а* и рис. 19*б*).

Таблица 8 – Механические характеристики (прочность, пластичность) композитов, полученных при лазерном облучении АС Со<sub>28.2</sub>Fe<sub>38.9</sub>Cr<sub>15.4</sub>Si<sub>0.3</sub>B<sub>17.2</sub>

Вариант облучения	σ, ГПа	ε <sub>f</sub> , отн. ед.		
Необлучённый (исходный)	2.94	1		
Плотно покрываемый	1.13	0.01		
Полосовой	2.06	0.09		
Шахматный	2.35	0.28		

Разрушение быстрозакалённых лент АС происходит вдоль полос сдвига, которые располагаются под углом 45-55° к направлению приложения нагрузки [28, 29]. Такая преимущественная ориентация и распространяющихся по ним трещин относительно оси образца может нарушаться при растяжении облучённых композитов на основе АС. По-видимому, полосы сдвига и возникающие из них трещины, встречая на своей траектории "препятствие" в виде селективных зон облучения с повышенными значениями твёрдости и модуля Юнга, тормозятся на них или вынужденно меняют направление движения. Множественные пересечения под разными углами отклонившихся от своего первоначального направления полос сдвига способствуют упрочнению [5]. Именно для этого в наших композитах наряду с облучёнными зонами сохранены протяжённые участки аморфной фазы. Кроме того, на характер деформации и разрушения композитов из АС могут влиять переходные области, которые формируются между аморфной матрицей и зонами лазерного воздействия. Именно в них активно проходят диффузионные процессы, постепенная смена ближнего порядка на дальний, миграция областей свободного объёма.

Плотно покрываемый вариант композитного материала, представленный на рис. 19*a*, разрушается макроскопически хрупко ниже предела упругости из-за слишком большой по площади и объёму кристаллической составляющей в AC, которая вызывает блокировку пластического сдвига всего композита. Трещины в данном случае прямые и перпендикулярны оси растяжения.

Таким образом, сочетание в композите чередующихся в шахматном порядке аморфных (~ 83%) и нанокристаллических (~ 17%) областей, полученных в ходе лазерного отжига AC Co<sub>28.2</sub>Fe<sub>38.9</sub>Cr<sub>15.4</sub>Si<sub>0.3</sub>B<sub>17.2</sub>, обеспечивает как достаточно высокую прочность, так и ненулевую пластичность материала [28].

При изучении ленты AC Co<sub>28.2</sub>Fe<sub>38.9</sub>Cr<sub>15.4</sub>Si<sub>0.3</sub>B<sub>17.2</sub> стояла ещё одна задача – выяснить как меняется микротвёрдость облучённых зон в зависимости от одного выбранного параметра облучения (количества импульсов n или их частоты f) при сохранении постоянными других параметров (рис. 20). Показано, что поведение HV носит нелинейный характер при увеличении n (рис. 20a). На начальной стадии обработки значения HV постепенно плавно возрастают. Вероятно, в структуре происходят атомные перестройки без диффузии на дальние расстояния. Вплоть до 300 импульсов сохраняется аморфное состояния сплава, что подтверждено контрастом типа «соль-перец», не меняющимся при переходе от светлопольного изображения к тёмнопольному при ПЭМ-исследованиях. При *n* ≥ 400 имп, с выделением в аморфной матрице нанокристаллов α-Fe и α-Co со средним размером от 5 до 30 нм (рис. 21а) и увеличении их объёмной доли при лазерном отжиге следует заметный рост микротвёрдости. Максимум *HV* соответствует *n* = 500 имп. После обработки свыше 600 импульсов отмечается резкое снижение HV, связанное с активным выделением боридов, полной кристаллизацией сплава и ростом зёрен (рис. 21б и рис. 21в) [28].



Рисунок 20 – Поведение микротвёрдости AC Co<sub>28.2</sub>Fe<sub>38.9</sub>Cr<sub>15.4</sub>Si<sub>0.3</sub>B<sub>17.2</sub> от числа импульсов (*a*) при  $f = 2 \ \Gamma_{II}, E = 150 \ \text{мДж}, W = 0.6 \ \text{Дж/см}^2$  и от частоты следования импульсов (*б*) при  $n = 100 \ \text{имп}, E = 150 \ \text{мДж}, W = 0.6 \ \text{Дж/см}^2$ .



Рисунок 21 – Эволюция структуры сплава Co<sub>28.2</sub>Fe<sub>38.9</sub>Cr<sub>15.4</sub>Si<sub>0.3</sub>B<sub>17.2</sub> при лазерной обработке (ПЭМ-изображения): *n* = 300 имп (*a*), *n* = 600 имп (*б*), *n* = 800 имп (*в*).

Импульсное облучение в частотном диапазоне от 2 до 10 Гц способно повысить твёрдость АС Со<sub>28.2</sub>Fe<sub>38.9</sub>Cr<sub>15.4</sub>Si<sub>0.3</sub>B<sub>17.2</sub> (рис. 20*б*). При *f* = 50 Гц *HV* снижается на 14.4% относительно первоначального значения, т.е. до обработки. Таким образом, увеличение *f* > 20 Гц приводит к стремительному разупрочнению, вызванному агрессивным влиянием тепловых процессов на АС при данном режиме лазерного отжига. На краях зон лазерного воздействия встречаются области со следами оплавления и дендритной кристаллизации.

#### Заключение

Метод лазерной обработки эксимерным УФ лазером имеет огромный потенциал применительно к АС для модификации их поверхности и объёма. Он позволяет контролировать процесс формирования нанокристаллов путём изменения энергии лазерного излучения, длительности импульсов, их частоты. При использовании лазерного облучения, задавая закон распределения температур по объёму материала, можно получать композиты с необходимым составом структурных единиц и структурных параметров. В результате лазерной обработки возможно воздействовать на термическую стабильность АС, смещая интервал кристаллизации в сторону более высоких температур; влиять на порядок фазообразования и тип кристаллизации; повышать прочность и твёрдость АС. Результаты изучения влияния лазерного облучения на АС ценны тем, что лазерное облучение позволяет воздействовать на несовершенства поверхности (поры, неровности), а также на доменную структуру и, соответственно, формировать требуемый уровень магнитных свойств, снижать магнитные потери. Комбинирование аморфной и кристаллической структур по сечению, формирование градиентных структур даст новый импульс в создании "интеллектуальных" материалов, функционирующих с соответствующей реакцией на изменение внешних условий. Знание структурных и фазовых превращений в

исследуемых сплавах и композитах помогут контролировать их поведение (физикомеханические свойства) при определённых условиях эксплуатации.

Серии импульсов лазера заданной формы с выбранной длительностью, частотой следования и пиковой мощностью дают возможность целенаправленно, путем выбора режимов регулировать скорость нагрева, время пребывания материала при высоких температурах и скорость охлаждения. Указанное необходимо при получении требуемых структурно-чувствительных свойств в обработанной зоне, а также для получения максимальной эффективности процесса обработки.

С практической точки зрения весьма актуально применение наносекундного эксимерного лазера, генерирующего ультрафиолетовое излучение, к аморфным плёнкам с эффектом памяти форм, когда свойства памяти формы могут быть пространственно распределены в соответствии с заданными требованиями (при создании быстродействующих устройств или исполнительных механизмов в микроэлектромеханических системах) [30, 31]. Кроме того, применение лазерной обработки открывает перспективу исследования кристаллизации АС в неравновесных условиях, близких к формированию аморфного состояния в процессе получения АС.

# СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дьюли, У. Лазерная технология и анализ материалов / У. Дьюли – М.: Мир, 1986. – 504 с.

2. Solodov, A. Differential models. An introduction with Mathcad / A. Solodov, V. Ochkov – Berlin, Germany: Springer, 2005. – 232 p.

3. Вейко, В.П. Сборник задач по лазерным технологиям. / В.П. Вейко, Е.А. Шахно – СПб.: СПбГУ ИТМО, 2007. – 67 с.

4. Глезер, А.М. Влияние нанокристаллизации на механическое поведение аморфных сплавов на основе Fe-Ni / A.M. Глезер, С.E. Манаенков, И.E. Пермякова [и др.] // Деформация и разрушение материалов. 2010. № 8. С. 1-10.

5. Пермякова, И.Е. Деформационное поведение аморфных сплавов системы Co-Fe-Cr-Si-B на начальных стадиях мегапластической (интенсивной) деформации / И.Е. Пермякова, А.М. Глезер, К.В. Григорович // Известия РАН. Сер. физическая. 2014. Т. 78. № 10. С. 1246-1250.

6. Гундеров, Д.В. Трансформация структуры и физико-механических свойств кристаллических и аморфных сплавов систем Nd(Pr)-Fe-B и Ti-Ni при воздействии интенсивной пластической деформации: спец. 01.04.07 "Физика конденсированного состояния": диссертация на соискание уч. ст. д.ф.-м.н / Гундеров Дмитрий Валерьевич; УГАТУ. – Уфа, 2011. – 287 с.

7. Schlossmacher, P. Crystallization studies of amorphous melt-spun Ti<sub>50</sub>Ni<sub>25</sub>Cu<sub>25</sub> / P. Schlossmacher, N. Boucharat, H. Rösner [et al.] // J. Phys. IV. France. (Proceedings). 2003. V. 112. P. 731-734.

8. Пермякова, И.Е. Моделирование тепловых полей в аморфных сплавах при импульсной обработке эксимерным лазером / И.Е. Пермякова // Известия РАН. Сер. физическая. 2020. Т. 84. № 7. С. 1014-1019.

9. Пермякова, И.Е. Композиты, полученные лазерным воздействием на аморфные сплавы / И.Е. Пермякова, А.А. Иванов, А.В. Шеляков // Вестник Тамбовского университета. Сер. Естественные и технические науки. Приложение к журналу. 2018. Т. 23. № 123. С. 496-500.

10. Рыкалин, Н.Н. Лазерная и электронно-лучевая обработка материалов: Справочник / Н.Н. Рыкалин, А.А. Углов, И.В. Зуев, А.Н. Кокора – М.: Машиностроение, 1985. – 496 с.

11. Пермякова, И.Е. Механические свойства лазерно-модифицированного аморфного сплава системы Fe-Ni-B / И.Е. Пермякова, А.А. Иванов, О.П. Черногорова // Деформация и разрушение материалов. 2022. № 8. С. 28-33.

12. Liu, W.D. Micro-nano scale ripples on metallic glass induced by laser pulse / W.D. Liu, L.M. Ye, K.X. Liu // J. App. Phys. 2011. V. 109. Art. No. 043109. P. 1-5.

13. Пермякова, И.Е. Применение лазерного дизайна аморфных сплавов на основе железа и кобальта для создания аморфно-кристаллических композитов /

И.Е. Пермякова, А.М. Глезер, А.А. Иванов, А.В. Шеляков // Известия высших учебных заведений. Физика. 2015. Т. 58. № 9. С. 115-122.

14. Мудрый, С.И. Влияние лазерной обработки на структуру и магнитные характеристики Fe<sub>73.5</sub>Cu<sub>3</sub>Nb<sub>1</sub>Si<sub>15.5</sub>B<sub>7</sub> / С.И. Мудрый, Ю.С. Никируй, А.К. Борисюк // Неорганические материалы. 2014. Т. 50. № 4. С. 387-394.

15. Глезер, А.М. Нанокристаллы, закалённые из расплава / А.М. Глезер, И.Е. Пермякова – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2012. – 360 с.

16. Федоров, В.А. Кристаллизация аморфного металлического сплава Co<sub>70.5</sub>Fe<sub>0.5</sub>Cr<sub>4</sub>Si<sub>7</sub>B<sub>18</sub> под влиянием термической обработки / В.А. Федоров, И.В. Ушаков, И.Е. Пермякова, А.Е. Калабушкин // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2006. № 1. С. 108-112.

17. Федоров, В.А. Влияние термической обработки на механические свойства металлического стекла / В.А. Федоров, И.Е. Пермякова, И.В. Ушаков // Деформация и разрушение материалов. 2005. № 2. С. 36-39.

18. Бетехтин, В.И. Влияние отжига на избыточный свободный объём и прочность аморфных сплавов / В.И. Бетехтин, Е.Л. Гюлиханданов, А.Г. Кадомцев [и др.] // ФТТ. 2000. Т. 42. № 8. С. 1420-1424.

19. Черемской, П.Г. Поры в твёрдом теле / П.Г. Черемской, В.В. Слёзов, В.И. Бетехтин – М.: Энергоатомиздат, 1990. – 376 с.

20. Гиржон, В.В. Особенности кристаллизации аморфных металлических сплавов системы Fe-Si-B под влиянием импульсных лазерных нагревов / В.В. Гиржон, А.В. Смоляков, Т.С. Ястребова [и др.] // ФММ. 2002. Т. 93. № 1. С. 64-69.

21. Załuska, A. Current pulse heating of Co-Fe-Si-B metallic glasses / A. Załuska, H. Matyja // Mater. Sci. Eng. 1987. V. 89. P. L11-L13.

22. Усеинов, А. К. ISO – это просто! / А. Усеинов, В. Решетов, И. Маслеников [и др.] // Наноиндустрия. 2015. № 7. С. 52-60.

23. Oliver, W.C. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments / W.C. Oliver, G.M. Pharr // J. Mater. Res. 1992. V. 7. N 6. P. 1564-1583.

24. ISO 14577-1. Metallic materials – Instrumented indentation test for hardness and materials parameters. Part 1: Test method. – Geneva, Switzerland: ISO Central Secretariat, 2002. – 25 p.

25. Фирстов, С.А. Связь прочностных характеристик материалов с показателями автоматического индентирования / С.А. Фирстов, В.Ф. Горбань, Э.П. Печковский [и др.] // Материаловедение. 2007. № 11. С. 26-31.

26. Lawn, B.R. Elastic recovery at hardness indentations / B.R. Lawn, V.R. Howes // J. Mat. Sci. 1981. V. 16. P. 2745-2752.

27. Veprek, S. The search for novel superhard material / S. Veprek // J. Vac. Sci. Technol., A: Vacuum, Surfaces and Films. 1999. V. 17. N 5. P. 2401-2420.

28. Пермякова, И.Е. Применение лазерного облучения аморфных сплавов для получения аморфно-нанокристаллических композитов / И.Е. Пермякова, А.А. Иванов, А.В. Шеляков // Известия РАН. Сер. физическая. 2021. Т. 85. № 7. С. 978-983.

29. Глезер, А.М. Механическое поведение аморфных сплавов / А.М. Глезер, И.Е. Пермякова, В.Е. Громов, В.В. Коваленко – Новокузнецк: Изд-во СибГИУ, 2006. – 416 с.

30. Shelyakov, A.V. The formation of the two-way shape memory effect in rapidly quenched TiNiCu alloy under laser radiation / A.V. Shelyakov, N.N. Sitnikov, D.V. Sheyfer [et al.] // Smart Mater. Struct. 2015. V. 24. N 11. Art. No. 115031. P. 1-7.

31. Borodako, K.A. Application of laser radiation for fabrication of micromechanical actuator based on two-way shape memory effect / K.A. Borodako, K.A. Dmitrieva, A.V. Shelyakov [et al.] // KnE Energy & Physics. VII International Conference on Photonics and Information Optics (24-26 Jan. 2018, Moscow, Russia). 2018. V. 2018. P. 343-348.

# Глава 12. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИЧИН ПОВЫШЕНИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ ПЛАСТИЧНОСТИ ЛИСТОВЫХ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ ПРИ ВЫСОКОСКОРОСТНОЙ ДЕФОРМАЦИИ

# Хина Б.Б.<sup>1</sup>, Покровский А.И.<sup>1</sup>, Xu Young<sup>2</sup>, Zhang Shi-Hong<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Физико-технический институт НАН Беларуси, г.Минск, Беларусь, art@phti.by <sup>2</sup>Институт исследования металлов Китайской Академии наук (IMR CAS), г.Шэньян, Китайская народная республика

# Введение

Гидроударная штамповка листовых металлов (англоязычный термин – impact hydroforming), которая разрабатывалась в течение многих лет в Физико-техническом институте НАН Беларуси, является перспективным методом получения малых партий тонкостенных изделий сложной формы для авиакосмической промышленности. Она заключается в деформации листовой заготовки толщиной до 3 мм импульсом высокого давления, который создается ударом массивного бойка по жидкой или эластичной среде (например, полиуретану), находящейся в рабочей камере (рис. 1). Боек падает сверху под действием не только силы тяжести, но и давления сжатого воздуха, предварительно закачанного в находящийся над бойком пневмоцилиндр-аккумулятор.





1 – заготовка, 2 – матрица, 3 – вкладыш,

4 – центрирующая шайба, 5 – прижим,

```
6 – рабочая камера с жидкостью,
```

7 – боек, 8 – обойма, 9 – зажимная плита



Рисунок 1 – Схема гидроударной штамповки с использованием жидкой (а) и эластичной (б) среды

При таком методе реализуются высокие скорости деформации, достигающие значений  $\dot{\epsilon} \sim 10^3 \text{ c}^{-1}$ , и существенно повышается технологическая деформируемость таких материалов, как высокопрочные алюминиевые и титановые сплавы и др. Это позволяет формовать изделия сложной формы за одну технологическую операцию, обеспечить хорошую воспроизводимость и уменьшить вероятность растрескивания материала. Такие особенности технологии связаны с изменением пластического поведения металла при высокоскоростной (динамической) деформации. Механические аспекты этого явления достаточно подробно изучены на примере многих металлов и сплавов [1–4], а материаловедческие основы повышения технологической

пластичности, в частности, изменение механизма деформации различных материалов, в настоящее время являются предметом активных исследований [5].

В связи с вышесказанным целью настоящей работы является исследование механического поведения и эволюции микроструктуры алюминиевых сплавов в условиях динамической деформации.

#### Материалы и методика эксперимента

Исследование выполняли на алюминиевых сплавах АА2В06-О (аналог Д16ч по ГОСТ 4784-2019), 2024 и 1060 (чистый АІ, ГОСТ 4784-2019), составы которых приведены в таблице 1.

Сплав	Cu	Mg	Mn	Fe	Zn	Si	Ti	Ni	Be	AI
AA2B06-O	3,58	1,76	0,56	0,16	0,015	0,063	0,012	-	0,0017	основа
2024	3,74	1,15	0,5	0,17	0,14	0,07	≤0,03	≤0,03	-	основа
1060	≤0,05	≤0,03	≤0,03	≤0,35	≤0,05	≤0,25	≤0,03	-	-	≥99,6

Таблица 1 – Составы алюминиевых сплавов, % масс.

Листовые заготовки толщиной от 1 (АА2В06-О) до 1,4 мм (алюминий 1060), вырезанные вдоль направления прокатки, подвергали отжигу для снятия внутренних напряжений (200 °C для сплава АА2В06-О, 500 °C для алюминия 1060).

Квазистатическую деформацию образцов, вырезанных из листового металла, осуществляли путем растяжения на испытательной машине со скоростями  $\dot{\epsilon} \sim 10^{-3} - 1 \text{ c}^{-1}$ . Динамическую деформацию проводили по методу Хопкинсона (Hopkinson split bar) [6] со скоростями  $\dot{\epsilon} \sim 10^3 \text{ c}^{-1}$  (см. рис. 2): втулка-ударник выстреливается с правой стороны сжатым воздухом, ударяется об обойму и быстро тормозится, выполняя динамическое растяжение образца.



Рисунок 2 – Схема испытаний на динамическое растяжение

Микроструктуру сплавов изучали с помощью сканирующей (СЭМ) и просвечивающей (ПЭМ) электронной микроскопии и рентгенофазового анализа (РФА). Текстуру анализировали методом дифракции обратно рассеянных электронов (electron backscatter diffraction – EBSD) с использованием приставки для EBSD к СЭМ TESCAN MIRA 3 при ускоряющем напряжении 20 кВ.

#### Результаты и их обсуждение

### Механическое поведение алюминиевых сплавов при различных скоростях деформации

Результаты испытаний на квазистатическое и динамическое растяжение для сплава приведены на рис. 3 (сплав АА2В06-О) [7], 4 (алюминий марки 1060) [8] и 5 (сплав 2024) [9].



Рисунок 3 – Кривые "истинное напряжение (true stress) – истинная деформация (true strain)" для сплава AA2B06-O при разных скоростях деформации:

(а) квазистатические испытания,  $\dot{\epsilon}$  =0,001, 0,01, 0,1 и 1 с<sup>-1</sup>;

(б) динамические испытания,  $\dot{\epsilon}$  =1293, 1364, 2069, 3124, 3499 и 5045 с<sup>-1</sup>

Из рис. 3,а видно, что в квазистатических условиях увеличение  $\dot{\epsilon}$  от 10<sup>-3</sup> до 1 с<sup>-1</sup> мало влияет на прочностные параметры и обеспечивает незначительное (на 3–4%) повышение относительной деформации до разрушения  $\epsilon_{f}$ . С увеличением  $\dot{\epsilon}$  от 1293 до 5045 с<sup>-1</sup> (см. рис. 3,б) предел текучести  $\sigma_y$  сплава AA2B06-O почти не изменяется, но существенно (почти в 2 раза) возрастают предел прочности  $\sigma_B$  и величина  $\epsilon_f$ [7].

Аналогичная ситуация имеет место для сплава 2024 [9] (рис. 4,а) и алюминия марки 1060 [8] (рис. 4,б). Так, для алюминия 1060 при  $\dot{\epsilon}$  = 2400 c<sup>-1</sup> относительное удлинение до разрушения увеличивается на 27%, а при  $\dot{\epsilon}$  = 3300 c<sup>-1</sup> – на 56,1% по сравнению с медленной деформацией со скоростью 0,001 c<sup>-1</sup> (рис. 4,б). При этом для сплава 2024 напряжение, необходимое для деформирования, при  $\dot{\epsilon}$  = 3306 c<sup>-1</sup> возрастает в 1,25 раза по сравнению с медленным нагружением (рис. 4,а). В алюминии 1060 наблюдается еще более значительное деформационное упрочнение: при степени деформации более 15% для скорости  $\dot{\epsilon}$  = 3300 c<sup>-1</sup> напряжение течения увеличивается приблизительно в 1,4 раза по сравнению со случаем  $\dot{\epsilon}$  = 0,001 c<sup>-1</sup> (см. рис. 4,б).

Таким образом, при динамическом нагружении значительно повышается технологическая пластичность алюминиевых сплавов, но для их деформирования требуется существенно более высокое напряжение.



Рисунок 4 – Кривые "напряжение (engineering stress) – деформация (engineering strain)" для сплава 2024 (а) и алюминия марки 1060 (б):

(a) ἐ =0,001, 0,01 и 0,1 с<sup>-1</sup> (квазистатические испытания), ἐ = 1838, 2423 и 3306 с<sup>-1</sup> (динамические испытания);

(б)  $\dot{\epsilon}$  =0,001 и 0,1 с<sup>-1</sup> (квазистатические испытания),  $\dot{\epsilon}$  = 2400 и 3300 с<sup>-1</sup> (динамические

испытания)

Такое изменение механических свойств при высоких скоростях деформации, а именно повышение технологической пластичности и существенное деформационное упрочнение, может быть обусловлено особенностями поведения дислокаций и изменением механизма пластической деформации, которые рассмотрены ниже.

#### Материаловедческие аспекты изменения механического поведения алюминиевых сплавов при увеличении скорости деформации Сплав АА2В06-О

В исходном сплав AA2B06-O после прокатки и низкотемпературного отжига имел выраженную текстуру, которая выявлена методом CЭM и EBSD (рис. 5,а). Его микроструктура, исследованная методом ПЭM (рис. 5,б), состоит из матрицы твердого раствора на основе алюминия, в котором имеются крупные первичные (почти сферической формы) и мелкие удлиненные вторичные включения фаз S-Al<sub>2</sub>CuMg и Al<sub>20</sub>Cu<sub>2</sub>Mn<sub>3</sub> [7].



Рисунок 5 – Микроструктура сплава АА2В06-О в исходном состоянии: (а) СЭМ + EBSD, (б) ПЭМ

При медленной (квазистатической) деформации происходит вытягивание как мелких, так и более крупных сферических включений. В области шейки вдали от излома имеются дислокации и их скопления возле включений, и в среднем их плотность невысока (рис. 6,а) [7].



Рисунок 6 – Дислокационная структура сплава АА2В06-О в области шейки после квазистатической деформации (ПЭМ): (а) вдали от излома, (б) вблизи излома

Вблизи поверхности излома наблюдается высокая плотность дислокаций, особенно у границ матрица/включение (рис. 6,б). Следовательно, в области шейки пластическая деформация является гомогенной.

Установлено, что после динамического нагружения дислокации в области шейки вдали от поверхности излома распределены неравномерно (рис. 7, а) и их плотность существенно выше, чем при квазистатической деформации. При этом вблизи поверхности излома наблюдаются характерные адиабатические микрополосы сдвига (рис. 7,б), которые состоят из почти параллельных полос, иногда называемых стенками, с высокой плотностью дислокаций (темные области) и светлых областей между ними с существенно более низкой плотностью дислокаций, т.е. происходит локализация пластической деформации на микроуровне [7].





Рисунок 7 – Дислокационная структура сплава АА2В06-О в области шейки после динамической деформации (ПЭМ): (а) вдали от излома,

(б) вблизи излома,

(в) дислокационные диполи/ мультиполи в области адиабатической микрополосы сдвига с высокой плотностью дислокаций

Ширина адиабатических полос сдвига составляет от 0,5 до 0,1 мкм для разных материалов и условий деформации, и в них возможна динамическая рекристаллизация материала матрицы из-за кратковременного локального разогрева [10]. В областях с высокой плотностью дислокаций происходит формирование сложных дислокационных структур, таких как сплетения (клубки) дислокаций, дипольные и мультипольные конфигурации, которые выявляются при большем увеличении (рис. 7,в). Последние образуются при взаимодействии скользящих дислокаций со стопорами, например,
длинными порогами, сидячими дислокациями и др. [11].

Таким образом, повышение технологической пластичности алюминиевого сплава AA2B06-O при динамическом нагружении связано с изменением физического механизма: переход от почти гомогенной деформации, имеющей место в квазистатических условиях, к локализованной на микроуровне деформации с образованием адиабатических полос сдвига.

#### Алюминий марки 1060

Исходная микроструктура (после прокатки и отжига), изученная методом ESBD, представлена на рис. 8,а; здесь *x* – направление прокатки, *y* – поперечное направление в плоскости образца. Она состоит из почти равноосных зерен со средним размером 82,7 мкм (рис. 8,б) и имеет слабо выраженную кубическую текстуру {001}<100> [8].



Рисунок 8 – Микроструктура алюминия марки 1060 (EBSD) (a) и гистограмма распределения площади зерен (б)

Согласно закону Шмида (Schmid's law), приведенное сдвиговое напряжение (resolved shear stress) τ<sub>r</sub>, т.е. сдвиговое напряжение, действующее в кристаллографической плоскости скольжения вдоль направления скольжения, определяется как  $\tau_r = \sigma_0 \cos \varphi \cos \lambda$ , где  $\sigma_0$  –внешнее растягивающее напряжение,  $\varphi$  – угол между осью нагружения (ось х на рис. 8) и плоскостью скольжения дислокаций, λ – угол между осью нагружения и направлением скольжения. Величина  $S_F = \cos \varphi \cos \lambda$ является фактором Шмида. В поликристаллах при малых степенях деформации в первую очередь деформируются зерна, наиболее благоприятно ориентированные к оси нагружения, для которых 0,4 < S<sub>F</sub> ≤ 0,5, и их условно называют «мягкоориентированными» (soft-oriented). Зерна, у которых S<sub>F</sub> < 0,4, вовлекаются в пластическую деформацию при больших степенях деформации, и их называют «твердо-ориентированными» (hard-oriented). При этом в мягко-ориентированных зернах плотность дислокаций после деформации несколько выше, чем в твердоориентированных, так как они легче деформируются при нагружении. Доли таких зерен в микроструктуре деформированного металла можно определить методом EBDS.

На рис. 9 представлены гистограммы распределения площадей мягко- (с S<sub>F</sub> > 0,4) и твердо-ориентированных (с S<sub>F</sub> < 0,4) зерен в алюминии 1060 после квазистатической и динамической деформации [8].



Рисунок 9 – Гистограммы для мягко-ориентированных (soft-oriented) и твердо-ориентированных (hard-oriented) зерен в алюминии 1060 (EBSD):

(а) квазистатическая деформация ( $\dot{\epsilon} = 0,001 \text{ c}^{-1}$ ),

(б) динамическая деформация ( $\dot{\epsilon}$  = 3300 c<sup>-1</sup>)

Из рис. 9 видно, что при медленной (квазистатической) деформации доля легкодеформируемых, т.е. мягко-ориентированных зерен, определяемых как площадь под соответствующей частью гистограммы, составляет 81,15%, а твердоориентированных – 18,85%. При динамической деформации доля МЯГКОориентированных зерен снижается до 62,69%, а твердо-ориентированных возрастает до 37,31%. Это означает, что при повышении скорости деформации увеличивается доля зерен, которые вовлекаются в процесс деформации и, следовательно, сильнее деформируются. Причины такого поведения металла выявлены при исследовании дислокационной структуры методом ПЭМ.

Различные области алюминия марки 1060 после медленной деформации  $(\dot{\epsilon} = 0,001 \text{ c}^{-1})$  показаны на рис. 10 (ПЭМ, светлопольное изображение) [8].



Рисунок 10 – Дислокационная структура алюминия 1060 после квазистатической деформации со скоростью 0,001 с<sup>-1</sup> (ПЭМ): (а) дислокационные стенки, (б) субзерна

Видно, что в этих условиях в формируются дислокационные ячейки, окруженные дислокационными стенками (рис. 10,а). Плотность дислокаций внутри ячеек, имеющих достаточно большие размеры, невысока, и в соседних ячейках может различаться. Стенки (границы ячеек) состоят из сплетений, или клубков (tangles) дислокаций, обеспечивающих их высокую плотность. В отдельных областях металла формируются наблюдаются субзерна. Они В результате дислокационного взаимодействия в стенках ячеек: поперечного скольжения винтовых компонентов дислокаций и частичной аннигиляции близко расположенных дислокаций разного знака. Это приводит к формированию тонких, почти плоских границ субзерен (рис. 10,б). Следовательно, при квазистатической деформации алюминия частично динамический возврат (формирование дислокационных ячеек) И протекает полигонизация, что обеспечивает снижение внутренних напряжений и относительно слабое деформационное упрочнение (см. линии на рис. 4,6 для малых скоростей деформации).

Кроме того, в отдельных зернах наблюдаются полосы скольжения (slip bands) (см. рис. 11) [8]. Это связано с тем, что пластическая деформация протекает преимущественно в мягко-ориентированных зернах, доля которых при малых  $\dot{\epsilon}$  составляет 81%. Скользящие в них дислокации образуют скопления (pile-ups) у высокоугловой границы зерна (grain boundary – GB), в результате чего возникают большие напряжения в соседнем зерне, которые инициируют в нем работу источников Франка-Рида, расположенных в параллельных кристаллографических плоскостях скольжения. Последнее и приводит к формированию полос скольжения, т.е. к локализации деформации в пределах отдельных зерен.



Рисунок 11 – Полосы скольжения (slip bands) в алюминии 1060 (ПЭМ, светлопольное изображение) при квазистатической деформации со скоростью

 $\dot{\epsilon} = 0,001 \, \mathrm{c}^{-1}$ 

При динамической деформации дислокационная структура алюминия марки 1060 отличается от квазистатического случая (рис. 12) [8].



Рисунок 12 – Дислокационная структура алюминия 1060 после динамической деформации со скоростью 3300 с<sup>-1</sup> (ПЭМ, светлопольное изображение): (а) дислокационные стенки, (б) увеличенный вид области I (Area I)

Во-первых, формируются почти равноосные дислокационные ячейки (показаны стрелками на рис. 12,а) внутри большего числа зерен, чем при медленной деформации, и плотность дислокаций внутри ячеек ниже; при этом во многих областях толщина стенок меньше (сравните рис. 12,а и рис. 10,а). Однако плоские границы субзерен, которые наблюдаются при медленной деформации (см. рис. 10,б), не образуются. Во-вторых, при большем увеличении видны скопления (pile-ups) дислокаций у границ ячеек, которые имеют упорядоченный характер (см. рис. 12,б), что может быть связано с перестройкой (rearrangement) этих дислокаций. Причиной этого может быть интенсивное поперечное скольжение винтовых участков и частичная аннигиляция близкорасположенных дислокаций в упомянутых скоплениях. Из результатов ПЭМ можно заключить, что степень аннигиляции при высокоскоростной деформации в целом ниже, чем при медленной. Последнее может быть связано с малым временем деформации. Следует отметить, что несмотря на наличие скоплений дислокаций у границ ячеек, полосы скольжения в соседних ячейках наблюдаются значительно реже, чем в условиях квазистатической деформации (сравните рис. 12,б и рис. 11).

Обычно степень деформационного упрочнения связана с соотношением между степенями развития таких процессов, как генерация дислокаций, поперечное скольжение в скоплениях и в формирующихся границах ячеек, накопление дислокаций у препятствий и их аннигиляция [12]. Важная роль поперечного скольжения винтовых компонентов дислокаций при высокоскоростной деформации показана в работе [13].

Обнаруженные результаты свидетельствуют о том, что повышение как доли деформированных твердо-ориентированных зерен, так и степени деформационного упрочнения при высокоскоростной деформации по сравнению с низкоскоростной связано с различным протеканием вышеупомянутых физических процессов. При динамическом нагружении возникает высокое напряжение в твердо-ориентированных зернах, что активирует в них скольжение и генерацию дислокаций, тем самым вызывая их деформацию. Это приводит также к формированию в них дислокационных скоплений, что вносит вклад в общее деформационное упрочнение. Также это обеспечивает увеличение степени однородности деформации по объему металла и величины  $\varepsilon_f$ , т.е. повышение технологической пластичности.

В целом, описанные выше механизмы деформации алюминия марки 1060 при низких и высоких скоростях нагружения можно представить в виде схематической диаграммы (рис. 13) [8]. Для малых скоростей нагружения характерно формирование дислокационных ячеек, субзерен и полос скольжения в мягко-ориентированных зернах. При этом имеется высокая доля зерен (твердо-ориентированных), которые не испытывают пластической деформации (рис. 13,а). В этих условиях успевают развиться процессы поперечного скольжения и аннигиляции дислокаций в границах ячеек, т.е. протекает возврат и частично полигонизация, что обеспечивает формирование границ субзерен. При высоких скоростях деформации поперечное скольжение и аннигиляция дислокаций протекают в меньшей степени (рис. 13,б), и границы субзерен не успевают сформироваться. В твердо-ориентированных зернах (с S<sub>F</sub><0,4) высокие напряжения, возникающие на их границах, инициируют работу систем скольжения дислокаций, и большее число таких зерен испытывает пластическую деформацию по сравнению со случаем квазистатического нагружения. За счет того, что в большем объеме материала (т.е. не только в мягко-ориентированных, так и в существенной части твердо-ориентированных зерен) происходит скольжение дислокаций, то имеет место повышение степени деформации материала в целом. Кроме того, в большем объеме происходит взаимодействие скользящих дислокаций между собой и с дислокациями леса, что приводит к образованию сложных дислокационных структур, таких как скопления (pile-ups), переплетения и др., и тем самым обеспечивает значительное деформационное упрочнение.



Рисунок 13 – Схема формирования микроструктуры алюминия марки 1060: (а) квазистатическая деформация, (б) динамическая деформация

#### Заключение

В результате исследований определены характеристики пластической деформации и установлены физические причины смены механического поведения алюминиевых сплавов при увеличении скорости нагружения.

1. Для алюминиевых сплавов AA2B06-O и 2024 и алюминия марки 1060 переход от квазистатической деформации растяжения со скоростью ἐ ~ 0,001 – 1 c<sup>-1</sup> к динамической (ἐ ~ 10<sup>3</sup> c<sup>-1</sup>) приводит к одновременному существенному возрастанию показателей прочности и пластичности.

2. В сплаве АА2В06-О при квазистатическом растяжении имеет место гомогенная (нелокализованная на микроуровне) пластическая деформация. В динамическом режиме происходит локализованная деформация: формируются адиабатические микрополосы сдвига, в которых наблюдаются сложные сплетения дислокаций, дипольные и дислокационные структуры, такие как мультипольные конфигурации. Кратковременное тепловыделение при интенсивной пластической деформации может привести к протеканию первой стадии динамической рекристаллизации – формированию зародышей новых зерен.

3. В алюминии марки 1060 при малых скоростях нагружения пластически деформируются в основном зерна, фактор Шмида которых составляет  $0.4 < S_F \le 0.5$ (мягко-ориентированные). При этом формируются дислокационные стенки и плоские границы субзерен, т.е. успевают произойти процессы возврата и частично полигонизации. Также в отдельных зернах формируются полосы сдвига. При высоких скоростях нагружения в пластическую деформацию вовлекается существенная доля твердо-ориентированных зерен, у которых S<sub>F</sub> < 0,4. Процессы возврата протекают в меньшей степени, а полигонизации не происходит. Возле дислокационных стенок образуются упорядоченные скопления дислокаций, а полосы сдвига не формируются. В целом это приводит к более однородной деформации по объему металла, значительноми повышению степени деформации до разрушения εf И деформационному упрочнению в процессе динамической обработки.

Таким образом, динамическое нагружение, характерное для гидроударной штамповки, приводит к изменению физического механизма деформации и обеспечивает существенное улучшение технологической пластичности алюминия и его сплавов.

Перспективной областью применения результатов данных исследований является создание переналаживаемых технологий изготовления малых партий бездефектных деталей сложной формы из листовых металлов, в том числе труднодеформируемых, для авиационной и космической техники.

# Работа была поддержана БРФФИ по совместным белорусско-китайским грантам Т19КИТГ-001 и Т22КИ-017.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Meyers M.A. Dynamic Behavior of Materials. – New York, NY: John Wiley & Sons, 1994. – 856 pp.

2. Степанов Г.В. Упругопластическое деформирование и разрушение материалов при импульсном нагружении. – Киев: Наукова думка, 1991. – 288 с.

3. Ващенко А.П. Экспериментальные методы и механические свойства конструкционных материалов при высокоскоростной деформации (10<sup>2</sup>...10<sup>5</sup> с<sup>-1</sup>) и температурах 77...773 К // Проблемы прочности. – 2002. –№ 3. – С. 55–61.

4. Баландин Вл.Вас., Баландин Вл.Вл., Брагов А.М., Игумнов Л.А., Константинов А.Ю., Ломунов А.К. Высокоскоростное деформирование и разрушение стали 09Г2С // Механика твердого тела. – 2014. – № 6. – С. 78–85.

5. Ubertalli G., Matteis P., Ferraris S., Marciano C., D'Aiuto F., Tedesco M.M., De Caro D. High strain rate behavior of aluminum alloy for sheet metal forming processes // Metals. – 2020. – Vol. 10, No. 2. – Paper 242 (10 pp.).

6. Hopkinson B. A method of measuring the pressure produced in the detonation of high explosives or by the impact of bullets // Philosophical Transactions of the Royal Society of London, ser. A. – 1914. – Vol. 213, No. 497–508. – P. 437–456.

7. Khina B.B., Pokrovsky A.I., Zhang S.-H., Xu Y., Chen D.-Y., Marysheva A.A. Effect of strain rate on the microstructure and mechanical properties of aluminum alloy AA2B06-O of the Al-Cu-Mg system // Russian Journal of Non-Ferrous Metals. – 2021. – Vol. 62, No.5. – P. 545-553.

8. Xu Y., Xia L., Abd Ei-Aty A., Xie W., Chen S., Khina B.B., Pokrovsky A.I., Zhang S.-H. Revealing the dynamic behavior and micromechanisms of enhancing the formability of AA1060 sheets under high strain rate deformation // Journal of Materials Research and Technology. – 2024. – Vol. 28. – P. 2402-2409.

9. Xia L., Zhang S.-H., Xu Y., Chen S.-F., Khina B.B., Pokrovsky A.I. Deformation characteristics and inertial effect of complex aluminum alloy sheet part under impact hydroforming: experiments and numerical analysis // Advances in Manufacturing. – 2023. – Vol. 11. – P. 311-328.

10. Murr L.E., Trillo E.A., Pappu S., Kennedy C. Adiabatic shear bands and examples of their role in severe plastic deformation // Journal of Materials Science. – 2002. – Vol. 37, No. 16. – P. 3337–3360.

11. Хоникомб Р. Пластическая деформация металлов / Пер. с англ. – М.: Мир, 1972. – 408 с.

12. Sendrowicz A., Myhre A.O., Yasnikov I.S., Vinogradov A. Stored and dissipated energy of plastic deformation revisited from the viewpoint of dislocation kinetics modelling approach // Acta Materialia. – 2022. – Vol. 237. – Paper 118190 (13 pp.).

13. Wang Z.Q., Beyerlein I.J., LeSar R. The importance of cross-slip in high-rate deformation // Modeling and Simulation in Materials Science and Engineering. – 2007. – Vol. 15, No.6. – P. 75-690.

# Глава 13. КОМБИНИРОВАННЫЕ МЕТОДЫ ИНТЕНСИВНОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ МАТЕРИАЛОВ

# Иванов А.М., Платонов А.А., Петров П.П.

ФГБУ Федеральный исследовательский центр «Якутский научный центр СО РАН», Институт физико-технических проблем Севера им. В.П. Ларионова г. Якутск, Российская Федерация, iam53@mail.ru

## Введение

Развитие промышленности, как в гражданской сфере, так и в военной отрасли предъявляет комплекс требований к используемым материалам и технологиям их обработки. Разработка комбинированных методов обработки с целью максимального повышения физико-механических характеристик металлов и их сплавов является актуальной научно-технической задачей.

Под комбинированными методами обработки материалов будем принимать использование способов как одной физической природы, например, механических, реализуемых в одном технологическом процессе (возможно даже в одном устройстве), так и различной природы, или в определенной последовательности в разные промежутки времени.

Для улучшения эксплуатационных свойств материалов широко используются термопластические методы. Неоценимый вклад в развитие методов термодеформационной обработки материалов внесли научные школы отечественных ученых: В.Д. Садовского, М.Л. Бернштейна, А.П. Гуляева, В.С. Ивановой и других [1–4 и др.].

Наибольший эффект в повышении физико-механических свойств металлических материалов достигается при использовании методов интенсивной пластической деформации (ИПД), как в индивидуальном порядке, так и в комбинации с термической обработкой (ТО), а также сочетанием различных схем ИПД. Методы ИПД обеспечивают уникальные свойства металлическим материалам [5–9 и др.]. Деформации высокой степени приводят к изменению структуры, прочности, пластичности, микротвердости и других характеристик.

Развитие комбинированных методов обработки вызвано тем, что каждый из методов имеет определенные ограничения по достижению накопленной деформации и изменению структурно-фазового состояния в материале. В свою очередь, комбинирование методов ИПД и ТО, а также различных схем сдвиговой деформации открывает определенные возможности для решения задачи оптимального сочетания высоких характеристик прочности и пластичности металлических материалов [8–12 и др.]. Повышение прочности и хладостойкости конструкционных сталей комбинированием метода РКУП и отжига показано в [13].

В данной работе рассмотрены комбинированные методы ИПД металлических материалов. Представлены различные сочетания методов деформационной обработки: РКУП и кручения под высоким давлением (КВД), экструзии и РКУП, экструзии с винтовым прессованием (ЭВП) и РКУП, а также РКУП и электропластического проката (ЭПП). Приведены данные механических свойств, анализа микроструктуры и изломов разрушенных образцов, рентгеноструктурного анализа (РСА), результаты ударной вязкости при положительной и отрицательной температуре, в том числе с применением термической обработки.

# 1. Равноканальное угловое прессование и кручение под высоким давлением (РКУП + КВД)

Исследуемый материал – низкоуглеродистая сталь ВСт3сп (в % – 0,17 С, 0,2 % Si, 0,54 % Mn, 0,14 % Cr, 0,14 % Ni и 0,25 % Cu, остальное Fe). Химический анализ стали проведен на атомно-эмиссионном спектрометре «Foundry-Master» фирмы «Worldwide Analytical Systems AG (WAS AG)». Исходная микроструктура стали феррито–перлитная.

На первом этапе партия заготовок из стали ВСт3сп размером Ø20×100 мм была подвергнута закалке в воде от температуры 1153 К, остальная часть – РКУП в *n* = 4

прохода по маршрутам *B*<sub>c</sub> (поворот заготовки относительно её продольной оси перед каждым последующим циклом прессования на угол 90°) и *C* (поворот заготовки на угол 180°) при угле пересечения каналов 120° и температуре 673 К.

РКУП заготовок выполнялся с помощью гидравлического пресса «ПСУ 125» типа ЗИМ с максимальным усилием 1250 кН с использованием специальной оснастки с углом пересечения каналов 120° [14]. Заготовка предварительно прогревается в муфельной печи до температуры 673 К, после чего она помещается в технологическую оснастку, нагретую до 673 К с помощью накидной печи. Для уменьшения трения поверхности заготовки об стенки канала матрицы использовалась технологическая смазка «РОСОЙЛ-АНГЕЛИНА» с добавками чешуйчатого графита.

Комбинированное прессование включает в себя процесс РКУП заготовок и последующую деформацию вырезанных заготовок методом КВД (рис. 1).



Рисунок 1 – Схема комбинированной обработки заготовок по схеме РКУП + КВД

Из обработанных РКУ-прессованием заготовок вырезали диски Ø10 мм и толщиной 1,1 мм, и подвергали кручению в N = 0,5 и 4 оборота со скоростью 1 обор/мин в специальном устройстве под давлением с помощью пресса (кручение дисков под высоким давлением выполнено на оборудовании инновационного научнотехнологического центра «Искра» (г. Уфа)) при температуре 293 К. Образец помещался внутрь полости, выполненной в нижнем бойке, и к нему прилагалось гидростатическое давление величиной 6 ГПа. Пластическая деформация кручением образца осуществляется за счет вращения нижнего бойка.

Рентгеноструктурные исследования осуществляли с помощью дифрактометра «ДРОН-3М». Рентгенограммы получены при U = 30 кВ и I = 20 мА с использованием рентгеновской трубки с медным анодом ( $\lambda_{K\alpha}$  = 1,541 Å). Сканирование дифракционной картины проводили в диапазоне 2 $\theta$  = 80 ÷ 85° с шагом  $\Delta\theta$  = 0,02° и скоростью 0,25 °/мин. Дифракционный профиль рентгеновской линии получали от атомных плоскостей отражения (211). Методами рентгеновской дифракции определены изменения плотности дислокаций в зависимости от способов упрочнения. Плотность дислокаций определяли из анализа уширения дифракционных профилей линий [15, 16]. С помощью дифрактометра ДРОН-3М записывались рентгенографические профили линий и определялся фазовый состав.

В результате КВД были получены диски толщиной ~0,15–0,20 мм (рис. 2).



Рисунок 2 – Образцы из стали ВСт3сп после КВД

С упрочнением стали закономерно наблюдается повышение плотности дислокаций (табл. 1), причем и в центральной части дисков-образцов. На расстоянии 3 мм от центра диска плотность дислокаций примерно на 10% выше, чем в центре. Измельчение структуры происходит как в центре, так и на периферии деформированного диска. Измельчение структуры и увеличение плотности дислокаций свидетельствуют о протекании в стали мегапластической деформации. Видно, что изменение плотности дислокаций более заметно по мере увеличения циклов ИПД, например КВД в 4 оборота обеспечивает увеличение плотности дислокаций в 1,65 раз больше, чем КВД в 0,5 оборота. ТО почти не оказывает влияния на изменение плотности дислокаций по сравнению с КВД. С увеличением числа оборотов бойка плотность дислокаций в стали значительно повышается.

1 2011						
N⁰	Режим обработки	(hkl)	ρ <sub>cp</sub> ×10 <sup>13</sup> , м <sup>-2</sup>			
1	Состояние поставки – без ТО и ДО	(211)	0,084			
2	Состояние поставки → КВД ( <i>р</i> =6 ГПа, <i>N</i> =1/2).	(211)	2,511			
	Измерение в центре диска <sup>1</sup> .					
3	Состояние поставки → КВД ( <i>р</i> =6 ГПа, <i>N</i> =4)	(211)	4,138			
4	Закалка → КВД ( <i>р</i> =6 ГПа, <i>N</i> =1/2)	(211)	2,285			
5	Закалка → КВД ( <i>р</i> =6 ГПа, <i>N</i> =4)	(211)	4,284			
6	РКУП ( <i>B</i> <sub>c</sub> , 673 К, <i>n</i> =4) → КВД ( <i>p</i> =6 ГПа, <i>N</i> =1/2)	(211)	8,721			
7	РКУП ( <i>B</i> <sub>c</sub> , 673 К, <i>n</i> =4) → КВД ( <i>p</i> =6 ГПа, <i>N</i> =4)	(211)	10,932			
8	РКУП ( <i>C</i> , 673 К, <i>n</i> =4) → КВД ( <i>p</i> =6 ГПа, <i>N</i> =1/2).	(211)	9,002			
9	РКУП ( <i>C</i> , 673 К, <i>n</i> =4) → КВД ( <i>p</i> =6 ГПа, <i>N</i> =1/2). В 1,5 мм	(211)	9,021			
	от центра диска.					
10	РКУП ( <i>C</i> , 673 К, <i>n</i> =4) → КВД ( <i>p</i> =6 ГПа, <i>N</i> =1/2). В 3 мм от	(211)	9,874			
	центра диска.					

Таблица 1 – Плотность дислокаций в стали ВСт3сп

Примечание: ТО – термическая обработка; ДО – деформационная обработка. <sup>1</sup> Для режимов 2-8.

Как известно, для исходного материала присущи характерные фазы: α-железо – Fe, карбид железа (цементит) – Fe<sub>3</sub>C и оксид марганца (пиролюзит) – MnO<sub>2</sub>. Фазовый анализ показал отсутствие некоторых составляющих исходного материала в образцах с РКУП и КВД. Пропадают линии карбида железа Fe<sub>3</sub>C во всех образцах кроме образцов с закалкой. При тех же режимах отсутствует интерметаллическое соединение FeMn<sub>3</sub>, а FeCr сохраняется. При высоких степенях пластической деформации (КВД в N = 4 оборота, КВД в сочетании с РКУП по маршруту  $B_c$ ) интерметаллическое соединение FeSi не обнаружено (режимы №№ 3, 5, 6 и 7). Оксид марганца MnO<sub>2</sub> сохраняется во всех режимах.

Таким образом, комбинирование методов ИПД (РКУП и КВД) обеспечивает существенное повышение плотности дислокаций, а значит и прочностных характеристик стали, при этом РКУП по маршруту С в сочетании с КВД обеспечивает более высокие прочностные показатели, чем в случае маршрута *B*<sub>c</sub>.

2. Равноканальное угловое прессование и экструзия (РКУП + экструзия)

Комбинированная деформационная обработка выполнялась в следующем порядке [17, 18]. Вначале осуществляли РКУП объемных заготовок Ø20×60 мм из Вст3сп в *n* = 1 проход при температуре 673 К. Затем из выпрессованной заготовки изготавливали другую заготовку Ø12×40 мм и подвергали экструдированию в один проход при такой же температуре. РКУП и экструзию выполняли на гидравлическом прессе ПСУ-125 типа ЗИМ с помощью специальных оснасток. Использованные оснастки обеспечивали степень деформации: 0,64 при РКУП и 0,4 при экструзии. Из упрочненных заготовок изготавливали образцы для механических испытаний

одноосным растяжением. Образцы с рабочим участком размером Ø3×15 мм испытывали на одноосное растяжение на машине UTS-20k фирмы «UTS TestSysteme GmbH» (Lammerweg 29.D-89079 Ulm) при постоянной скорости нагружения ≈3,33·10<sup>-5</sup> м·c<sup>-1</sup> в условиях комнатной температуры и при температуре 213 К. Охлаждение образцов в процессе испытания осуществлялось с помощью температурной камеры и холодильной установки «Noske-Kaeser» типа TEE 52/70Х. Исследования изломов образцов выполнены методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на сканирующем электронном микроскопе HITACHI TM3030 (Япония) в режиме вторичных электронов.

Полученные результаты по характеристикам прочности и пластичности стали ВСт3сп в различных состояниях представлены в таблице 2.

Nº	Состояние стали	$\sigma_{\rm T},$	$\sigma_{\!\scriptscriptstyle B},$	Ψκ,
		МПа	МПа	%
	Температура испытания: 293 К	(		
1	Состояние поставки	324	484	44,93
2	Экструзия, 673 К, <i>n</i> = 1	763	873	23,61
3	РКУП, 673 К, <i>n</i> = 1	754	807	25,14
4	РКУП, 673 К, <i>n</i> = 1 + экструзия, 673 К, <i>n</i> = 1	818	865	25,13
	Температура испытания: 213 К	(		
5	Состояние поставки	370	547	23,98
6	Экструзия, 673 К, <i>n</i> = 1	791	880	25,71
7	РКУП, 673 К, <i>n</i> = 1	773	844	26,70
8	РКУП, 673 К, <i>n</i> = 1 + экструзия, 673 К, <i>n</i> = 1	854	911	28,31

Таблица 2 – Характеристики прочности и пластичности стали ВСт3сп

В результате экструзии предел текучести  $\sigma_{\rm T}$  повысился в 2,4 раза, предел прочности  $\sigma_{\rm B}$  – в 1,8 раз. РКУП и РКУП с экструзией дали следующее повышение: при РКУП –  $\sigma_{T}$  в 2,3 раза,  $\sigma_{B}$  в 1,7 раз; при РКУП и экструзии –  $\sigma_{T}$  в 2,5 раз,  $\sigma_{B}$  в 1,8 раз. Как видно, при экструзии и РКУП получаются сопоставимые значения предела текучести, а предел прочности экструдированной стали незначительно превышает  $\sigma_{\rm B}$  стали, подвергнутой РКУП. В то же время, комбинация РКУП и экструзии незначительно повышает  $\sigma_{\rm T}$  по отношению к экструзии и РКУП, взятых каждый в отдельности. Предел прочности в случае «РКУП + экструзия» практически равен  $\sigma_{\rm R}$ , достигнутой в результате экструзии, но превышает значение данной характеристики для стали, подвергнутой РКУП. Упрочнение стали в исходном состоянии сопровождается понижением её пластичности в 1,8–1,9 раз. Значения относительного остаточного сужения и/к упрочненной по трем использованным режимам обработки стали практически совпадают. Из представленных данных следует, что деформационная обработка значительно повышает прочность и понижает пластичность стали ВСт3сп. но вместе с тем, для рассмотренных схем деформационной обработки при однопроходных режимах получены сравнимые значения  $\psi_{\kappa}$ .

На рисунке 3 в качестве примера представлены графики деформирования некоторых образцов из стали ВСт3сп в различных состояниях при температуре испытаний 213 К.



Рисунок 3 – Диаграммы деформирования стали ВСт3сп при температуре 213 К: 1 – исходное состояние; 2 – после экструзии; 3 – после РКУП; 4 – после РКУП + экструзии

Понижение температуры испытания до 213 К сказывается на некоторое повышение  $\sigma_{T}$  и  $\sigma_{B}$  для стали в исходном состоянии, а для упрочненной разными способами стали понижение температуры на изменение этих характеристик практически не сказывается. Относительное сужение  $\psi_{K}$  образцов из ВСтЗсп в исходном состоянии претерпевает значительное уменьшение при понижении температуры до 213 К, тогда как для упрочненной стали сужение  $\psi_{K}$  практически не испытывает изменений при снижении температуры испытания до 213 К. Отсюда следует, что в рассматриваемом диапазоне температуры испытаний прочностные характеристики и относительное остаточное сужение образцов из упрочненной стали являются параметрами, малочувствительными к снижению температуры.

сравнительного анализа были проведены фрактографические Для исследования изломов образцов, подвергнутых деформационной обработке по различным схемам. Во всех случаях поверхность разрушения образцов состоит из двух основных зон: центральной зоны, в которой зародилось разрушение и произошел рост трещины, и зоны среза. Макрорельеф поверхности разрушения цилиндрических образцов из стали ВСт3сп при одноосном растяжении в условиях комнатной температуры показывает вязкое разрушение с образованием чашечного излома в шейке растянутого образца с утяжкой в зоне локализации деформации и с образованием губ среза. Макроповерхность разрушения неоднородная, матовая. Механизм разрушения образцов определяется образованием ямок путем слияния микропор. Для изломов образцов, разрушенных при температуре 213 К, характерно наличие вязкой и хрупкой составляющей. Отличие заключается в различии размеров ямок и разной степени дефектности в виде микротрещин.

На рисунке 4 представлены микрорельефы (волокнистая зона) изломов образцов стали ВСт3сп в исходном состоянии (рис. 4а, б), а также подвергнутых экструзии (рис. 4в, г), РКУП (рис. 4д, е) и РКУП с экструзией (рис. 4ж, з). Размеры микроямок и ямок охватывают широкий диапазон, что обусловлено значительными колебаниями размеров зерен и дисперсных включений в исследуемой стали. Для упрочненной стали размеры ямок меньше, чем для исходного материала (см. рис. 4а и рис. 4ж).

Наблюдается образование микротрещин путем слияния пор, что, в основном, наблюдается при низкотемпературных испытаниях образцов. Количество микротрещин в разорванных при температуре 213 К образцах из стали ВСт3сп (рис. 4б, е) больше, чем в изломе образцов, испытанных при комнатной температуре. Это может быть связано с тем, что при низкой температуре образование микротрещин происходит скачками с большей скоростью.



Таким образом, обработка заготовок методами РКУП и экструзии обеспечило значительное повышение характеристик прочности низкоуглеродистой стали ВСт3сп.

Рисунок 4 – Микрорельефы (центральная волокнистая зона) изломов образцов из стали ВСт3сп, разорванных при комнатной температуре (а, в, д, ж) и при 213 К (б, г, е, з): а, б – исходное состояние; в, г – после экструзии; д, е – после РКУП; ж, з – после РКУП и экструзии

Понижение температуры испытания до 213 К сказывается на некотором повышении  $\sigma_{\rm T}$  и  $\sigma_{\rm B}$  для стали в исходном состоянии, а для упрочненной разными

способами стали понижение температуры на изменение этих характеристик практически не сказывается. Из вышесказанного можно сделать вывод о том, что в рассматриваемом диапазоне температуры испытаний (293 – 213 К) прочностные характеристики и относительное остаточное сужение образцов из упрочненной стали являются параметрами, малочувствительными к снижению температуры.

3. Экструзия с винтовым прессованием и равноканальное угловое прессование (ЭВП + РКУП)

Деформационная обработка включает в себя экструзию, винтовое и равноканальное угловое прессования, причем первые два метода реализуются в одном устройстве, созданном на основе изобретения [19]. Для выполнения ЭВП и РКУП используют свои оснастки, устанавливаемые при необходимости на опору пресса (рис. 5).



1

Рисунок 5 – Установка (1) для упрочнения металлических материалов со схематично показанными приспособлениями для ЭВП (2) и РКУП (3)

На первом этапе эксперимента методом ЭВП получали винтовой профиль размером □8×86 мм. Из средней части профиля изготавливали заготовку размером Ø6×50 мм, которую вставляли во втулку длиной 50 мм с внутренним и наружным диаметрами 6 и 20 мм, соответственно, также из исследуемого материала. Собранную заготовку подвергали РКУП. Отметим, что ЭВП и РКУП выполняются за один проход. После РКУП заготовку разбирали и из упрочненной заготовки изготавливали образец с рабочим участком размером Ø3×15 мм для механических испытаний одноосным растяжением.

После ЭВП прочность стали 09Г2С повысилась в 1,5 раза ( $\sigma_{\rm B}$  = 793 МПа по сравнению с  $\sigma_{\rm B}$  = 521 МПа в исходном состоянии), после ЭВП + РКУП – в 1,7 раза ( $\sigma_{\rm B}$  = 880 МПа) [20, 21]. В первом случае пластичность снизилась на 43 % ( $\delta_{\rm K}$  = 20,85 % по сравнению с 36,65 % для исходного состояния), во втором – на 48 % ( $\delta_{\rm K}$  = 19,1 %).

Макро- и микрорельефы изломов образцов в исходном состоянии и в состояниях после ЭВП и ЭВП + РКУП практически идентичны. Во всех случаях

наблюдается вязкое разрушение с образованием «чашечного» излома в шейке растянутого образца (рис. 6, а, I, II, III) и наличие ямочного микрорельефа (рис. 6, б, I, II, III).



Рисунок 6 – Макро- и микрорельефы изломов образцов из стали 09Г2С, испытанных при нормальной температуре: I – в состоянии поставки: II – после ЭВП в один проход при 673 К; III – после ЭВП + РКУП в один проход при 673 К; а – общий вид; б – центральная зона *1*; в – периферийная зона *2* 

Структура поверхности разрушения матовая, неровная, видны две основные зоны. Центральная волокнистая зона 1 включает очаг разрушения и участок развития трешины. По периметру поверхности разрушения расположена зона 2 – наклонный срез, образовавшийся от действия касательных напряжений. Для исходного образца и образца, подвергнутого ЭВП, зона 1 образования и развития трещины составляет примерно 70 % общей площади поверхности разрушения. Для образца после ЭВП + РКУП зона 1 уменьшается до 60 %. Образцы разрушились при стабильном росте трещины, о чем свидетельствуют ямки разрушения в волокнистой зоне 1 и ямки сдвига в зоне 2 среза. В зоне 1 вязкое разрушение образца реализуется в результате слияния микропор в квазиравноосные ямки нормального отрыва, разделенные гребнями с острыми краями (см. рис. 6, б, I, II, III). Ямки более сложной формы, чем круглая и эллиптическая, возможно образуются в результате слияния пор близко расположенных включений (см. рис. 6, б, II). В некоторых ямках могут быть частицы включений. На отдельных участках поперечного сечения шейки на гребнях больших ямок от включений можно наблюдать как отдельные, так и выстроенные в цепочку мелкие ямки диаметром порядка 0,5 мкм. Такие микроямки могут образовывать карбиды. Волнистые линии (ступеньки) на внутренней поверхности ЯМОК свидетельствуют о скольжении материала при их увеличении [22]. Ряд ямок (особенно

мелких) (см. рис. 6, а, III) ориентированы преимущественно вдоль главной оси поперечного сечения излома образца, имеющего форму эллипса (см. рис. 6, а, III).

Для разных состояний стали зоны отличаются размером и плотностью ямок, что обусловлено природой материала, его способностью сопротивляться пластическим деформациям и зарождению микротрещин, что в свою очередь зависит от размеров зерен, размеров и плотности включений в материале и других факторов. В зоне 1 излома образца, подвергнутого ЭВП в один проход при 673 К, размер ямок больше (см. рис. 6, б, II), что согласно работе [22] свидетельствует о меньшем числе мест зарождения микропор. Излом в зоне 2 характеризуется вытянутыми ямками сдвига (см. рис. 6, в, I, II, III). Разрыв образца по периферии происходит срезом вдоль полос сдвига. Микроямки присутствуют как в зоне 1, где происходит разрыв перемычек отрывом, так и в зоне 2 разрушения срезом. Большая вытянутость ямок среза для образца, подвергнутого ЭВП, свидетельствует о большей энергоемкости процесса развития трещины в зоне 2 по сравнению с исходным состоянием и состоянием после ЭВП и РКУП (см. рис. 6, в, II). Отметим, что приведенные характеристики изломов образцов имеют качественный характер, поэтому для оценки энергоемкости вязкого разрушения стали по размерам ямок необходимо провести измерения морфологии поверхностей разрушения [23].

Таким образом, сочетание методов ЭВП и РКУП обеспечивает повышение прочности стали при почти двукратном снижении пластичности по сравнению с исходным крупнозернистым материалом.

# 4. Равноканальное угловое прессование и электропластический прокат (РКУП + ЭПП)

Сталь 09Г2С подвергали пластической деформации по следующей схеме [24]. Объемные заготовки размером  $\emptyset$ 20×100 мм из 09Г2С в состоянии поставки подвергали РКУ-прессовании по маршруту  $B_c$ . РКУП заготовок выполняли в технологической оснастке с углом пересечения каналов 120° при числе проходов n = 8 и температуре 823 К. Степень деформации заготовки при РКУП в 8 проходов равна  $\varepsilon_8 = 5,12$ . После РКУП ЭПП призматических заготовок из 09Г2С размером 4×6×100 мм осуществлялся на портативных валках фирмы «Open Automation Machinery» (модель 0120Е6, Италия). Общая деформация после ЭПП составила e = 2,73, e = 2,77 и e = 3,4. Плотность тока  $j = 90 \text{ А} \cdot \text{мм}^{-2}$ , длительность импульса тока  $\tau = 1,6\cdot10^{-4}$ ,  $1,0\cdot10^{-4}$  и  $1,2\cdot10^{-4}$  с, частота тока F = 625, 1000 и 830 Гц, соответственно.

В свою очередь пластины из стали 10кп5 (0,08% C; 0,007% Si; 0,42% Mn; 0,08% Ni; 0,05% Cr; 0,18% Cu, остальное Fe) толщиной 1,5 мм подвергали РКУП в составной заготовке [25] в той же оснастке. Режимы РКУП: маршрут C, температура прессования 673 K, число проходов n = 2. Степень деформации заготовки при РКУП в 2 прохода составила  $\varepsilon_2 = 1,28$ . Заготовки размером  $1,5 \times 10 \times 100$  мм из стали 10кп5 подвергали ЭПП в состоянии поставки и после РКУП. Длительность импульса тока была  $\tau = 1,1\cdot 10^{-4}$  и  $1,2\cdot 10^{-4}$ с, плотность тока j = 80 и 150 А·мм<sup>-2</sup>, частота тока F = 830 и 910 Гц, соответственно. Общая деформация после ЭПП составила e = 1,8-2,1.

Для исследования структуры использовали сканирующий электронный микроскоп (исходная структура) и инвертированный исследовательский **«JEOL** 6480L» металлографический микроскоп «Axio Observer D1» (после РКУП, РКУП и ЭПП). Рентгеноструктурные исследования осуществлялись с помощью дифрактометра «ARL Х'TRA» (Швейцария). Рентгенограммы были получены при U = 40 кВ и I = 40 мА с использованием рентгеновской трубки с медным анодом (λ<sub>кα</sub> =1, 541 Å). Сканирование дифракционной картины проводилось в диапазоне  $2\theta = 40 \div 142^\circ$  с шагом  $\Delta \theta = 0.02^\circ$  и временем экспозиции 1 с. Фазовый анализ выполнялся с помощью пакета компьютерных программ WinXRD (ПО ARL X'TRA) и базы данных PDF-2, а оценка параметров кристаллической решетки – с помощью программы для профильного анализа WinXPOW. Микротвердость по Виккерсу измеряли на микротвердомере LM-700 при нагрузке 0,1 Н и выдержке 15 с. Механические свойства исследовали при растяжении образцов на испытательных машинах «UTS-20k» и «Instron-1195» при постоянной скорости нагружения, равной 3.33 10<sup>-5</sup> м с<sup>-1</sup>.

После РКУП стали 09Г2С в 8 проходов происходит существенное уменьшение размеров зерен, повышение прочности (табл. 3), формируется полосчатая мелкозернистая структура со средним размером зерна ~0,7 мкм (рис. 7б). Структурные составляющие имеют вытянутую форму по направлению прессования. Повышение прочностных характеристик связано с измельчением зерен, повышением плотности дислокаций, образованием дисперсной и термически устойчивой структуры после РКУП. В результате РКУП микротвердость увеличилась в 1,4 раза, а предел прочности почти в 2 раза, предел текучести при этом практически сравнялся с пределом прочности. Пластичность падает в 2,5 раз.

Состояние материала	d,	Hv,	$\sigma_{\mathrm{T}},$	$\sigma_{\!\scriptscriptstyle B},$	δк,
	МКМ	МΠа	МПа	МПа	%
1. Исходное (состояние поставки)	18,5	1800	332	464	23
2. РКУП, <i>B</i> <sub>c</sub> , 823 К, <i>n</i> =8	0,7	2653	_	887	9,2
3.ЭПП (ј=90 А⋅мм⁻² τ=1⋅10⁻⁴ с, F=1000Гц)		2752	900	1050	<1
4. РКУП, <i>B</i> <sub>c</sub> , 823 К, <i>n</i> =8 + ЭПП ( <i>n</i> =31,			1210	1224	25
ј=90 А⋅мм⁻², τ=1,6⋅10⁻⁴ с, F=625 Гц)	1,1	3740	1210	1554	2,5

Таблица 3 – Механические свойства стали 09Г2С



Рисунок 7 – Микроструктура стали 09Г2С: а) состояние поставки; б) после РКУП; в) после РКУП + ЭПП

После комбинированного режима обработки «РКУП + ЭПП» исчезает полосчатость структуры. Формируется структура с более равноосными зернами, окруженными зернами с более мелким размером (рис. 7в). Наблюдаемое изменение структуры 09Г2С, возможно, является результатом совместного действия деформации и импульсного тока. Средний размер зерен составляет ~1,1 мкм.

С увеличением длительности импульса т наблюдается снижение микротвердости (табл. 4) и разупрочнение стали за счет релаксации напряжений. Рост степени деформации при ЭПП повышает микротвердость, поскольку при этом происходит измельчение зерен и некоторое увеличение плотности дислокаций.

Таблица 4 – Изменение микротвердости стали 09Г2С при увеличении длительности импульса при ЭПП (j = 90 А·мм<sup>-2</sup>)

Длительность импульса тока, мкс	<i>Нv</i> , МПа
100	3740
120	3400
160	2910

Рентгеноструктурный анализ стали 09Г2С показал, что ЭПП приводит к измельчению микроструктуры и возникновению микродеформаций кристаллической решетки, о чем свидетельствует значительное уширение рентгеновских пиков на дифрактограмме. Кроме того, происходит изменение характера кристаллографической текстуры, на что указывает изменение соотношения интенсивностей рентгеновских пиков. Также наблюдается уменьшение параметра кристаллической решетки феррита (табл. 5). Аналогичное влияние на характер изменения дифракционных максимумов оказывает РКУП с последующим ЭПП. Особенностью является еще большее перераспределение интенсивности в пользу рефлекса (200). Таким образом, происходит усиление кристаллографической текстуры.

Таблица 5 –	Данные	РСА для	сталей	10кп5	и 09Г2С
			• • • • • • • • •		

Обработка	Плотность	Остаточные	Параметр
	дислокаций	напряжения	решетки
	<i>р</i> ×10 <sup>13</sup> , м⁻²	<i>Σ</i> , МПа	<b>a</b> , Å
	10кп5		
1. Состояние поставки	0.09	- 28.4	2.8671
2. ЭПП	3.78	- 54.3	2.8666
	09F2C		
1. Состояние поставки			2.8683
2. ЭПП			2.8672
3. РКУП + ЭПП			2.8676

С упрочнением материала наблюдается, как и должно быть, повышение плотности дислокаций и уменьшение параметра решетки. Среднее значение параметра решетки упрочненных образцов примерно на 0,02 и 0,04 % меньше, чем у исходного крупнокристаллического образца, что характеризует протекание больших пластических деформаций. Сжимающие напряжения в стали в состоянии поставки, повидимому, связаны с особенностями технологии проката листов. Импульсное воздействие тока при прокатке увеличивает сжимающие остаточные напряжения I рода. Результаты рентгеновского фазового анализа стали 10кп5 показали, что фазовое состояние упрочненных ЭПП образцов качественно не отличается от исходного крупнокристаллического образца.

Для низкоуглеродистой стали ВСт3сп исследование микроструктуры и дефектной структуры, определение ударной вязкости и микротвердости проводились после комбинированного воздействия РКУП и ЭПП [26]. Сталь ВСт3сп обрабатывали по схеме, представленной в таблице 6. Прокатке на одинаковую степень деформации были подвергнуты заготовки размером  $60 \times 40 \times 100$  мм. Параметры ЭПП: плотность тока j = 120 A/мм<sup>2</sup>, длительность импульса тока  $\tau$  = 120 мкс, частота следования импульсов тока F = 825 Гц. Закалку заготовок в воде осуществляли от температуры 1153 К (время выдержки в печи 1 ч), а отжиг при температуре 673 К. РКУП в два прохода выполняли по маршруту *C* при температуре 673 К.

Металлографические наблюдения проводили на инвертированном исследовательском металлографическом микроскопе «Axio Observer D1». Измерения микротвердости проводили по методу Виккерса на микротвердомере LM-700 при нагрузке 0,1 Н и времени выдержки 15 с. Испытания образцов Менаже на ударную вязкость проводили на копре «Amsler RKP-450» при температуре 233 К.

Методами рентгеновской дифракции определены изменения плотности дислокаций в зависимости от способа обработки стальных образцов пластической и электропластической прокаткой. Исследовали образцы, которые до прокатки не обрабатывали (в состоянии поставки), а также образцы, подвергнутые предварительной термомеханической обработке (ТМО), включающей закалку и РКУП (табл. 6).

Плотность дислокаций ρ рассчитывали по уширению дифракционного профиля линии (220) согласно данным работы [16] и др. Исследования проводили с помощью высокоточного порошкового рентгеновского дифрактометра «Ultima IV» фирмы «Rigaku». Излучение кобальтовое, *K*<sub>α</sub> = 1,790255 Å. Съемка проведена по схеме Брегга-Брентано с сцинтилляционным детектором.

На рисунке 8 представлена оптическая металлография образцов стали ВСт3сп при разных режимах обработки. Обработка пластической прокаткой без тока и ЭПП приводит к равномерному распределению перлита по всему объему образца и

уменьшению размера зерен примерно до 4–5 мкм. Также формируется текстура структуры вдоль направления проката (рис. 8б, в).

N⁰	Состояние материала	d,	Hv,	<i>KCU</i> ×10 <sup>4</sup> ,
		МКМ	МПа	Дж·м⁻²
1	Состояние поставки	17	1369	96,6
2	Пластическая прокатка без тока	4-5	2271	68,86
3	ЭПП (ј=120 А·мм⁻², τ=120 мкс, F=825 Гц)	4-5	2231	66,98
4	Закалка в воде от 1153 К + РКУП ( <i>C</i> , 673 К, <i>n</i> =2)	_	_	59,96
5	Закалка в воде от 1153 К + РКУП ( <i>C</i> , 673 К, <i>n</i> =2)	_	_	106,63
	+ отжиг при 673 К			
6	Закалка в воде от 1153 К + РКУП ( <i>C</i> , 673 К, <i>n</i> =2)	1,7	3372	77,49
	+ ЭПП (ј=120 А·мм⁻², τ=120 мкс, F=825 Гц)			
7	Закалка в воде от 1153 К + РКУП ( <i>C</i> , 673 К, <i>n</i> =2)	1,6	3695	81,54
	+ отжиг при 673 К + ЭПП (ј=120 А⋅мм⁻², τ=120			
	мкс, F=825 Гц)			

Таблица 6 – Микротвердость и ударная вязкость стали ВСт3сп в различных состояниях





Рисунок 8 – Микроструктура стали ВСт3сп: а) состояние поставки; б) после пластического проката без тока; в) после ЭПП; г) после закалки, РКУП и ЭПП; д) после закалки, РКУП, отжига и ЭПП

Структура стали, подвергнутой комбинированной обработке (закалка + РКУП + ЭПП), сопровождается образованием мелкодисперсного феррита, выделением цементита вдоль границ остаточного аустенита (рис. 8г). Средний размер зерен феррито-перлитных составляющих – приблизительно 1,7 мкм. Обработка по режиму «закалка + РКУП + отжиг + ЭПП» приводит к уменьшению количества остаточного аустенита и преобладанию феррито-перлитной структуры (рис. 8д) со средним размером зерен приблизительно 1,6 мкм. Такое изменение структуры стали BCт3сп, по-видимому, является совместным действием интенсивной пластической деформации и импульсного тока.

Получение таких видов структур приводит к росту микротвердости до 2,7 раза по сравнению с исходным состоянием (табл. 6). В работе [24] было показано, что повышается прочность и снижается пластичность стали 09Г2С, подвергнутой

комбинированному воздействию РКУП и ЭПП. Повышение микротвердости стали ВСтЗсп связано как с дисперсионным, так и деформационным упрочнениями. Значения ударной вязкости КСU стали ВСтЗсп при прокатке с использованием импульсного тока и без него практически не отличаются и на 30 % ниже, чем для стали в состоянии поставки (табл. 6).

Повышенное значение плотности дислокаций в стали ВСт3сп, подвергнутой пластической прокатке без тока в состоянии поставки, обусловлено исходной структурой материала и протеканием значительных пластических деформаций в поверхностном слое при прокатке (табл. 7).

Nº	Спосоо термомеханической обработки	β×10°, рад	ρ ×10 <sup>++</sup> , M <sup>-2</sup>
1	Эталон	0,255	_
2	Состояние поставки → пластический прокат без тока	1,67	79,57
3	Состояние поставки — ЭПП	1,30	40,08
4	Закалка в воде от 1153 К + РКУП ( <i>C</i> , 673 К, <i>n</i> =2) + ЭПП	1,40	47,57
5	Закалка в воде от 1153 К + РКУП ( <i>C</i> , 673 К, <i>n</i> =2) + отжиг	1,42	52,26
	при 673 К + ЭПП		

Таблица 7 – Данные рентгеноструктурного анализа стали ВСт3сп

Отжиг стали при температуре 673 К после закалки и РКУП значительно повышает ударную вязкость, она становится выше, чем у этой стали в исходном состоянии. Предварительное упрочнение (закалка И РКУП) обеспечивает значительный рост ударной вязкости стали после ЭПП. Но вместе с тем дополнительный отжиг перед ЭПП способствует большему росту ударной вязкости, чем без него. Рост микротвердости стали на 10 % при комбинированной обработке с промежуточным отжигом по сравнению с комбинированным режимом без отжига связано с уменьшением среднего размера зерен. Отжиг приводит к перераспределению дислокаций и снижению остаточных напряжений, что при комбинированной обработке способствует увеличению ударной вязкости.

Анализ рентгеноструктурных экспериментальных данных по плотности дислокаций для образцов в режиме «закалка + РКУП + ЭПП» показывает снижение плотности дислокаций, что характеризует стесненность протекания пластической деформации при такой термомеханической обработке (табл. 7). Незначительное увеличение плотности дислокаций в режиме «закалка + РКУП + отжиг + ЭПП» обусловлено сложными физико-химическими процессами, протекающими в дефектном строении материала. Анализ дифрактограмм выявил, что на всех образцах интенсивность линии α-Fe (220) уменьшилась в четыре раза, а интегральная полуширина линии увеличилась в шесть раз, смещение максимума дифракционной линии (Δ2θ<sub>max</sub>) достигает 0,84° относительно линии эталонного образца, что можно объяснить возникновением текстуры (преимущественной ориентировки кристалловзерен) и протеканием значительных пластических деформаций.

#### Заключение

Комбинирование различных схем ИПД, а также их сочетание с другими методами обработки (ТО и др.) позволяет управлять структурно-фазовым состоянием и обеспечивать оптимальные свойства сталей. Комбинирование методов ИПД обеспечивает измельчение зерен, а значит существенное увеличение плотности границ зерен, что повышает сопротивление материала движению дислокаций и прочностные характеристики сталей. Кроме того, увеличению прочности сталей способствует высокий уровень сжимающих остаточных напряжений I рода.

Разработанные комбинированные методы ИПД могут быть полезны для разработки технологий по обеспечению уникальных физико-механических свойств металлов и сплавов.

# Работа выполнена в рамках проектов 25.7 программы фундаментальных исследований Президиума РАН 25 и III.28.1.1 программы III.28.1 Сибирского отделения РАН.

# СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Иванова, В.С. Новые пути повышения прочности металлов / В.С. Иванова, Л.К. Гордиенко – М.: Наука, 1964. – 118 с.

2. Гуляев, А.П. Структурные изменения при термомеханической обработке стали и их влияние на механические свойства / А.П. Гуляев // Металловедение и термическая обработка металлов. 1965. № 11. С. 9–17.

3. Бернштейн, М.Л. Термомеханическая обработка металлов и сплавов. Т. 1 / М.Л. Бернштейн – М.: Металлургия, 1968. – 596 с.

4. Григорьев, А.К. Термомеханическое упрочнение стали в заготовительном производстве / А.К. Григорьев, Г.Е. Коджаспиров – М.: Машиностроение, Л.О., 1985. – 143 с.

5. Бриджмен, П.У. Исследование больших пластических деформаций и разрыва: Влияние высокого гидростатического давления на механические свойства материалов. Пер. с англ. Изд. 2 / П.У. Бриджмен – М.: Изд-во иностранной литературы, 1955. – 448 с.

6. Сегал, В.М. Процессы пластического структурообразования металлов / В.М. Сегал, В.И. Резников, В.И. Копылов, Д.А. Павлик, В.Ф. Малышев – Минск: Навука і тэхніка, 1994. – 232 с.

7. Валиев, Р.3. Объемные наноструктурные материалы: фундаментальные основы и применения / Р.3. Валиев, А.П. Жиляев, Т.Дж. Лэнгдон – СПб.: Эко-Вектор, 2017. – 479 с.

8. Sastri, Sh.M.L. Formation of submicrocrystalline structure in 10GFT steel with cold equal-channel angular pressing and subsequent heating / Sh.M.L. Sastri, S.V. Dobatkin, S.V. Sidorova // Russian Metallurgy. 2004. No. 2. P. 129–134.

9. Stolyarov, V.V. Features of deformation behavior at rolling and tension under current in TiNi alloy / V.V. Stolyarov // Rev. Adv. Mater. Sci. 2010. V. 25. P. 194–202

10. Ivanov, A.M. Intense plastic deformation of structural steel / A.M. Ivanov, U.H. Ugurchiev, V.V. Stolyarov, N.D. Petrova, A.A. Platonov // Steel in Translation. 2012. Vol. 42. No. 6. P. 495–498.

11. Li, L. Ultrahigh strength steel wires processed by severe plastic deformation for ultrafine grained microstructure / L. Li, J. Virta // Materials Science and Technology. 2011. Vol. 27. No. 5. P. 845–862.

12. Maier, G.G. Annealing behavior of ultrafine grained structure in low-carbon steel produced by equal channel angular pressing / G.G. Maier, E.G. Astafurova, H.J. Maier, etc. // Materials Science and Engineering A – Structural Materials Properties Microstructure and Processing. 2013. Vol. 581. No. 1. P. 104–107.

13. Иванов, А.М. Упрочнение интенсивной пластической деформацией и разрушение конструкционной стали / А.М. Иванов, А.С. Сыромятникова, Н.Д. Петрова // Упрочняющие технологии и покрытия. 2012. № 3. С. 39–42.

14. *Иванов, А.М.* Обработка низкоуглеродистой стали методами интенсивной пластической деформации / *А.М. Иванов, А.А. Платонов* // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2015. Т. 12. №2. С. 188–192.

15. Кривоглаз, М.А. Теория рассеяния рентгеновских лучей и тепловых нейтронов реальными кристаллами. / М.А. Кривоглаз. – М.: Наука, 1967. – 336 с.

16. Горелик, С.С. Рентгенографический и электронно-оптический анализ. / С.С. Горелик, Ю.А. Скаков, Л.Н. Расторгуев – М.: МИСиС, 2002. – 360 с.

17. Иванов, А.М. Равноканальное угловое прессование и экструзия низкоуглеродистой стали / А.М. Иванов // Природные ресурсы Арктики и Субарктики. 2018. Т. 23. № 1. С. 60–66.

18. Ivanov, A.M. The Strength and Ductility of Low Carbon Steel Subjected to Equal Channel Angular Pressing and Extrusion at a Low Temperature / A.M. Ivanov, N.D. Kovalenko // Materials Science Forum. 2019. V. 945. P. 623–627.

19. Патент № 2570271 С1 Российская Федерация. Способ комбинированной интенсивной пластической деформации заготовки / А.М. Иванов, Г.И. Рааб, Н.Д. Петрова МПК В21J 5/6 № 2014133400/02. 2015.

20. Иванов, А.М. Упрочнение низколегированной стали комбинированием экструзии, винтового и равноканального углового прессования / А.М. Иванов // Вестник машиностроения. 2017. № 2. С. 81–83.

21. Ivanov, A.M. Strengthening of Low-Alloy Steel by Extrusion, Helical Pressing, and Equal-Channel Angular Pressing / A.M. Ivanov // Russian Engineering Research. 2017. V. 37. No. 5. P. 420–423.

22. Ярополова, Н.Г. Влияние слабого магнитного поля на пластическую деформацию меди: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. Новокузнецк, 2015. 20 с.

23. Кудря, А.В. Эффективность применения средств наблюдения различной размерности для анализа морфологии вязкого излома улучшаемых сталей / А.В. Кудря, Э.А. Соколовская, А.М. Арсенкин // Деформация и разрушение материалов. 2010. № 1. С. 38–44.

24. Иванов, А.М. Комбинирование методов интенсивной пластической деформации конструкционных сталей / А.М. Иванов, У.Х. Угурчиев, В.В. Столяров, Н.Д. Петрова, А.А. Платонов // Известия ВУЗов. Черная металлургия. 2012. №6. С. 54–57.

25. Патент № 2475319 С2 Российская Федерация. Способ равноканального углового прессования заготовки / А.М. Иванов, С.С. Ващенко. МПК В21С 23/00 № 2011106235/02. 2013.

26. Иванов, А.М. Дефектная структура и ударная вязкость низкоуглеродистой стали, подвергнутой равноканальному угловому прессованию и электропластическому прокату / А.М. Иванов, П.П. Петров, А.А. Платонов, Е.С. Лукин, Н.Д. Петрова // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. 2013. №8. С. 56–60.

## Глава 14. ВЛИЯНИЕ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ НА СВОЙСТВА ВЫСОКОПРОЧНЫХ БИОРЕЗОРИРУЕМЫХ СПЛАВОВ

Мартыненко Н.С.\*, Рыбальченко О.В., Лукьянова Е.А.

Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук (ИМЕТ РАН), Москва, Россия \*nmartynenko@imet.ac.ru

#### Введение

Разработка биоразлагаемых имплантатов является перспективным направлением для создания изделий в ортопедии, а также в челюстно-лицевой и черепно-челюстно-лицевой хирургии для устранения последствий травм, опухолевых процессов, гипоплазии как у взрослых, так и у пациентов детского возраста [1-7]. Биоразлагаемые имплантаты изготавливаются из материалов, которые со временем растворяются и усваиваются организмом, что позволяет избегать необходимости удаления выполнившего свою роль имплантата. В мировой практике биоразлагаемые имплантаты уже активно используются, например, для восстановления костей после переломов. В настоящее время перспективными кандидатами для создания биоразлагаемых имплантатов являются сплавы на основе Mg, Zn и Fe, а также полимеры [1]. Биоимплантаты на основе этих материалов обладают хорошей биосовместимостью с организмом человека и пригодны для длительного пребывания в организме пациента. В идеале эти биоматериалы должны постепенно разлагаться в условиях in vivo без вреда для организма пациента. При этом металлические биоразлагаемые имплантаты чаще всего демонстрируют более высокие механические характеристики по сравнению с полимерами [2]. Кроме того, биоразлагаемые изделия имеют ряд преимуществ, в том числе снижение риска заражения, более щадящие условия заживления травм и уменьшение негативных последствий для пациента, включая аллергические реакции. Ожидается, что в ближайшие годы развитие новых технологий и материалов приведет к большей распространенности биоразлагаемых имплантатов не только в ортопедии, но и в других областях. К таким направлениям могут относиться ортопедическая онкология и челюстно-лицевая хирургия.

Историческая справка. Одним из первых исследований поведения биоразлагаемых металлов было изучение магния как медицинского материала. Его осуществил в 1892 г. австрийский врач Э. Пайр, проводивший комплексные клинические испытания магниевых имплантатов на кроликах и собаках [3]. Спустя несколько лет, в 1906 г., доктор А. Ламботт провел первое клиническое исследование на человеке крепежных изделий для остеосинтеза, разработанных Э. Пайром [4]. Однако вживление магниевой пластины привело к появлению крупных подкожных газовых полостей вблизи имплантата. Это вызвало необходимость удаления разрушенных фрагментов пластины уже на восьмые сутки. Как оказалось, использование в этой работе стальных винтов для фиксации магниевой пластины способствовало усилению деградации магния за счет возникновения гальванических пар между материалами с различным электрохимическим потенциалом. В 1937 году британская компания Magnesium Elektron Ltd., принимая во внимание полученные результаты и опыт Э. Пайра и А. Ламботта, начала разработку магниевых сплавов для ортопедического применения. В этом случае клинические исследования чистого магния, без использования стальных винтов, показали более успешный результат [5]. Однако высокая скорость биодеградации все же приводила к накоплению большого количества водорода в виде подкожных пузырьков газа. В конечном итоге исследования магния как материала для биомедицинских целей компанией Magnesium Elektron Ltd. были прекращены [6]. Кроме того, примерно в это же время был разработан новый тип нержавеющей стали, пригодный для медицины. Разработка данной стали практически остановила исследования магниевых сплавов в качестве материалов для ортопедических имплантатов во всем мире на длительный период.

На рубеже XX и XXI веков учёные вновь заинтересовались биоразлагаемыми сплавами. Первые работы были выполнены на сплавах магния с алюминием и цинком

(серия AZ) и сплавах с редкоземельными металлами (P3M) серии WE (в частности, сплав WE43) в связи с их коммерческой доступностью [7]. Поэтому сплавы серии AZ и WE в настоящее время относятся к числу наиболее изученных. В работах, проведенных в первом десятилетии 2000-х годов, широко изучалось влияние различных легирующих элементов на скорость деградации и биосовместимость магниевых сплавов в условиях *in vitro* и *in vivo*. Данные исследования показали, что помимо сплавов серии AZ перспективными являются сплавы магния с P3M, а также сплавы на основе систем Mg-Ca, Mg-Zn-Ca, Mg-Zn-Mn, Mg-Ag, Mg-Li. Однако, несмотря на обнадеживающие результаты, вопрос, связанный с быстрой деградацией магниевых сплавов и сопровождающим ее процессом выделения водорода, до сих пор остается открытым. Именно поэтому взгляды части исследователей обратились в сторону биоразлагаемых материалов, лишенных этого недостатка.

Сначала такими материалами стали сплавы на основе железа (в частности, система Fe-Mn). Первоначально биоматериалы на основе Fe рассматривались как материалы для создания коронарных стентов [8]. В 2001 г. М. Пеустер и др. провели исследование корродируемых железных стентов (>99,8% Fe), имплантировав их в нативную нисходящую аорту новозеландских белых кроликов. Они пришли к выводу, что эти стенты можно безопасно имплантировать без значительной обструкции стентированного сосуда [9]. Однако скорость деградации чистого железа *in vivo* была слишком низкой для успешного применения в медицине [10]. Поэтому дальнейшие исследования были направлены на изучение возможностей использования материалов на основе железа, в том числе для остеореконструктивной медицины. Такими материалами стали сплавы на основе системы Fe-Mn, которые обладали многообещающими механическими характеристиками, хорошей биосовместимостью и в то же время повышенной скоростью деградации (относительно чистого Fe), хотя все еще недостаточно высокой и значительно меньшей по сравнению с магниевыми сплавами [11].

Самыми «молодыми» биоразлагаемыми материалами являются цинк и его сплавы. Первое упоминание о сплавах на основе Zn в контексте медицинского использования было обнаружено в 2007 году в статье, написанной Вонгом и др. [12]. При этом сплавы на основе цинка рассматривались и как материалы для создания коронарных стентов, и как остеореконструктивные материалы. Несмотря на множество глубоких и всесторонних исследований, проведенных в последние десятилетия, биоразлагаемые металлические материалы все еще интенсивно исследуются. В настоящее время предметом исследований является как разработка новых составов, так и модификации уже существующих сплавов. Перспективность данного направления подтверждена большим количеством исследований, проводимых учеными со всего мира.

Магниевые сплавы. В настоящее время наиболее популярными и широко изученными биоразлагаемыми металлическими материалами являются магний и сплавы на его основе. Магний не только обладает хорошей биосовместимостью и способностью разлагаться в физиологических средах, но также имеет низкую плотность и модуль упругости, схожий с модулем упругости кортикальной кости. Близкие по значению модули упругости позволяют равномерно распределять нагрузку на систему имплантат/кость и избегать таких проблем, как расшатывание имплантата в месте контакта с костной тканью, нарушение процесса заживления тканей, утолщение скелета и хроническое воспаление. Однако производство изделий из чистого магния ограничено из-за его невысоких механических характеристик, неспособных обеспечить приемлемый уровень прочности.

Легирование является одним из основных способов улучшения механических характеристик магния и регулирования скорости его деградации. При этом в медицинских сплавах легирующие элементы должны не только влиять на прочностные и коррозионные свойства, но также обладать хорошей биосовместимостью. Наиболее известными легирующими элементами, используемыми для модификации биоразлагаемых сплавов, являются такие металлы, как Zn, Ca, Mn, Al, некоторые редкоземельные металлы (Y, Gd, Nd, Dy), Ag, Ga, Sr, Li и т.п., обладающие

приемлемым уровнем биосовместимости [13]. При этом наибольшее внимание привлекают легирующие элементы, которые являются важнейшими макро- и микроэлементами, например, Ca, Zn и Mn. К сожалению, легирование такими элементами не способно обеспечить подходящий уровень механических свойств. Поэтому целесообразно сочетать легирование и деформационную обработку, грамотно выбирая режимы деформирования, чтобы не снизить коррозионную стойкость сплавов. Ранее было показано, что методы деформирования, позволяющие получить в сплавах ультрамелкозернистую (УМЗ) структуру, например методы интенсивной пластической деформации (ИПД), являются перспективным способом получить медицинский сплав с заданным уровнем свойств.

Среди наиболее популярных методов интенсивной пластической деформации выделяют кручение под высоким давлением (КВД) и равноканальное угловое прессование (РКУП). Особый интерес в этом случае вызывает РКУП, которое, в отличие от КВД, позволяет получить массивные заготовки, применимые впоследствии при производстве готовых изделий. Принципиальная схема РКУП заключается в многократном продавливании образца через специальную матрицу, состоящую из наклонных каналов одинакового диаметра, угол пересечения которых обычно составляет 90° или 120° [14]. В этом случае деформация осуществляется простым сдвигом в зоне пересечения каналов. Однократное продавливание образца через матрицу позволяет получить в материале определенную степень сдвиговой деформации, в наибольшей степени зависящую от угла пересечения каналов. Увеличивая количество проходов РКУП, можно кратно увеличить степень деформации и, соответственно, получить более дисперсную микроструктуру. РКУП является наиболее используемым методом деформации медицинских магниевых сплавов, позволяющим измельчать их микроструктуру до мелкозернистого (размер зерна 1 – 10 мкм) и ультрамелкозернистого (размер зерна менее 1 мкм) состояний [15]. Однако в случае магниевых сплавов целесообразно изучать не только структурообразование при РКУП, но также и изменения текстуры.

Ограниченное число плоскостей в скольжения гексагональной плотноупакованной (ГПУ) решетке привело к тому, что магниевые сплавы обычно плохо деформируются при комнатной температуре. Известно, что деформация магниевых сплавов происходит путем скольжения по трем системам плоскостей: базисной, призматической, а также пирамидальной. Кроме того, немалый вклад при деформации вносит и двойникование. При этом критическое напряжение сдвига (КНС) при комнатной температуре значительно отличается для разных систем скольжения. Так КНС для базисных плоскостей составляет 0,5 МПа, тогда как для призматических и пирамидальных плоскостей – 78 МПа и 139 МПа соответственно. В случае двойникования ситуация аналогичная: КНС для двойников растяжения составляет всего 2 – 3 МПа, тогда как для двойников сжатия – 76 – 153 МПа [16]. Поэтому в случае деформации при низких температурах легче всего происходит базисное скольжение, что часто приводит к формированию в магниевых сплавах базисной текстуры, которая негативно сказывается на их механических характеристиках и однородности. Для получения оптимального сочетания прочности и пластичности при деформации магниевых сплавов необходимо задействовать другие системы скольжения, то есть активировать не базисное скольжение. Этого можно достичь как подбором режимов деформации, так и добавкой легирующих элементов, приводящих к ослабеванию базисной текстуры.

Одним из направлений работы Лаборатории металловедения цветных и легких металлов ИМЕТ РАН является разработка и модификация биорезорбируемых сплавов. В рамках проводимых работ решаются две основных задачи: повышение прочностных характеристик сплавов на основе магния для их последующего применения в ортопедии и создание сплавов с контролируемой скоростью деградации для создания изделий, обеспечивающих локальное высвобождение лекарств. РКУП рассматривается как один из методов получения материалов с требуемым сочетанием механических и коррозионных свойств. Для достижения данных целей в лаборатории проводилось исследование влияния РКУП на свойства таких магниевых сплавов, как

Mg-1%Zn-0,3%Ca, Mg-(2, 4 и 6%)Ag, Mg-10%Gd и Mg-3,56%Y-2,20%Nd-0,47%Zr<sup>1</sup> (WE43). Все шесть сплавов были обработаны по схожему режиму РКУП, включающему в себя деформирование по маршруту Вс с постепенным понижением температуры деформации и увеличением количества проходов. Угол пересечения входного и выходного каналов матрицы РКУП составил 120°, а общее количество проходов – 12.

Проведенные исследования показали, что влияние РКУП на механические свойства изученных сплавов сильно различалось в зависимости от состава сплава (Таблица 1). В случае всех изученных сплавов после РКУП происходило значительное измельчение микроструктуры. Так в сплавах системы Mg-Ag средний размер зерна после РКУП уменьшался в ~13-23 раза, в сплаве Mg-1%Zn-0,3%Ca – в ~13 раз, в сплаве Mg-10%Gd – в 35 раз, а в сплаве WE43 – в 94 раз (Рисунок 1, Таблица 1). Однако, несмотря на существенное измельчение зерна, в сплавах системы Mg-Ag после РКУП наблюдалось заметное снижение прочностных характеристик. При этом наибольший эффект РКУП оказывал на условный предел текучести ( $\sigma_{0,2}$ ), который уменьшался в 2,8-3,7 раза по сравнению с исходным состоянием, в то время как предел прочности ( $\sigma_{\rm B}$ ) снижался на 6-17%. При этом стоит отметить, что РКУП положительно сказывался на пластичности сплавов Mg-Ag, увеличивая относительное удлинение ( $\delta$ ) сплавов Mg-2%Ag и Mg-4%Ag на ~35-37%, а сплава Mg-6%Ag – на ~91% (Таблица 1).



Рисунок 1 – Микроструктура сплавов Mg-6%Ag (а, г), Mg-1%Zn-0,3%Ca (б, д) и WE43 (в, е) после гомогенизации (а, б, в) и РКУП (г, д, е) [18-20]

Влияние РКУП на механические характеристики сплава Mg-1%Zn-0,3%Ca несколько иное. В данном случае снижения прочностных характеристик после РКУП обнаружено не было, а пластичность сплава возрастала. Несмотря на сильное измельчение зерна, прирост прочностных характеристик (как  $\sigma_{0,2}$ , так и  $\sigma_B$ ) был крайне мал и составлял 10-15% при росте пластичности на ~85%. В случае же сплавов с редкоземельными металлами (Mg-10%Gd и WE43) наблюдался одновременный значительный рост и прочности, и пластичности. Так  $\sigma_{0,2}$  повышался на ~60-70%,  $\sigma_B$  – на ~30-40%, а  $\delta$  возрастало на ~35-45% (Таблица 1).

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Здесь и далее по тексту указаны массовые проценты, если не указано иное

Сплав	Состояние	σ <sub>0,2</sub> , МПа	σ <sub>в</sub> , МПа	δ, %	d, мкм		
	Закалка	147 ± 7	220 ± 3	17,2 ± 2,7	43,1 ± 3,8		
NG-2%Ag	РКУП	53 ± 5	182 ± 7	23,7 ± 0,6	3,2 ± 1,4		
	Закалка	157 ± 6	225 ± 2	20,2 ± 0,3	41,2 ± 3,8		
Mg-4%Ag	РКУП	42 ± 5	204 ± 5	27,3 ± 2,1	2,8 ± 1,3		
	Закалка	162 ± 3	239 ± 1	16,0 ± 0,3	70,9 ± 4,0		
Mg-6%Ag	РКУП	44 ± 6	224 ± 5	30,6 ± 3,0	2-3		
Mg-1%Zn-	Закалка	92 ± 3	194 ± 5	12,8 ± 0,5	106 ± 2,05		
0,3%Ca	РКУП	106 ± 7	215 ± 9	23,9 ± 1,6	8,0 ± 0,18		
	Закалка	123 ± 7	185 ± 4	13,2 ± 1,7	70,8 ± 4,0		
Mg-10%Ga	РКУП	211 ± 1	258 ± 2	18,0 ± 2,6	1-2		
WE43	Закалка	161 ± 2	234 ± 4	9,0 ± 0,5	~65		
₩⊑43	РКУП	260 ± 3	300 ± 2	13,2 ± 0,7	0,69 ± 0,13		

Таблица 1 – Механические свойства и размер зерна (d) магниевых сплавов до и после РКУП [17-20]

Столь неоднозначное поведение сплавов после РКУП связано в первую очередь с различиями в типе формирующейся текстуры (Рисунок 2).



Рисунок 2 – Полюсные фигуры {0004} и {1120} и сечения функций распределения ориентировок (ФРО) продольного направления прутка сплавов Mg-6%Ag (a), Mg-1%Zn-0,3%Ca (б), Mg-10%Gd (в) и WE43 (г) после РКУП. (Обозначения LD, TD и ND соответствуют продольному, поперечному и нормальному направлению соответственно) [17, 19, 20]

В случае сплавов системы Mg-Ag и сплава Mg-1%Zn-0,3%Ca после РКУП формируется острая базисная текстура, наклоненная от центра полюсной фигуры {0004} на угол 85-90° в радиальном направлении. Известно, что формирование такого типа текстуры приводит к улучшению пластичности магниевых сплавов и негативно влияет на их прочность (в первую очередь на предел текучести) [21, 22]. Снижение предела текучести, несмотря на уменьшение размера зерна после РКУП, происходит

потому, что ГПУ-металлы имеют ограниченное количество систем скольжения. Поскольку скольжение при комнатной температуре наиболее активно происходит в базисных плоскостях из-за низкого КНС, поворот значительной части базисных плоскостей в направлениях, подходящих для скольжения во время РКУП, значительно снижает предел текучести. При этом в случае сплава Mg-1%Zn-0,3%Ca, где после РКУП наблюдается небольшой рост  $\sigma_{0,2}$  и  $\sigma_B$ , расчет основных ориентационных факторов показал повышение вероятности призматического скольжения, что, вероятно, и служило причиной повышения прочности [17]. Также стоит отметить, что модификация текстуры также является основной причиной наблюдаемого повышения пластичности сплавов системы Mg-Ag и сплава Mg-1%Zn-0,3%Ca после РКУП из-за облегчённого базисного скольжения. Однако пластичность в этом случае анизотропна и имеет максимальное значение в продольном направлении прутка.

В сплавах с редкоземельными металлами (Mg-10%Gd и WE43) текстура обладает некоторыми особенностями. В сплаве Mg-10%Gd хоть и образуется наклоненная базисная текстура, однако ее интенсивность крайне низкая, а расчет ориентационных факторов показывает повышение вероятности призматического скольжения. В случае же сплава WE43 после РКУП формируется острая призматическая текстура. Ослабевание базисной текстуры связано с наличием в сплавах Y, Nd и Gd. Известно, что добавка Y приводит к усилению в первую очередь системы скольжения <a+c>, за которой следуют пирамидальная I, призматическая, двойниковая и базисная системы. Все системы скольжения демонстрируют монотонное увеличение КНС с увеличением концентрации У, но с разной скоростью [23]. Добавка Gd также может приводить к усилению активности пирамидального <a+c> скольжения [24]. В то же время Nd ослабляет базисную текстуру даже при концентрации 0,4 ат. % из-за его низкой (по сравнению с Y и Gd) предельной растворимости [25]. Основной механизм влияния РЗМ на текстуру заключается в стимулировании динамической рекристаллизации из-за осаждения богатых РЗМ частиц, а также из-за образования сегрегаций РЗМ. Распад магниевого твердого раствора в славах магния с РЗМ в основном сопровождается последовательным образованием фаз  $\beta''$ ,  $\beta'$  и  $\beta$ . Фаза  $\beta''$  имеет упорядоченную D0<sub>19</sub> структуру, а основная упрочняющая фаза β' является орторомбической, частицы которой имеет пластинчатую форму и располагаются большими плоскостями перпендикулярно базисной плоскости гексагональной решетки магния. Такое расположение выделений затрудняет скольжение дислокаций в этой плоскости и ослабляет базисную текстуру. Поэтому в сплавах Mg-10%Gd и WE43 после РКУП благодаря измельчению зерна, а также ослаблению базисной текстуры при активации не базисного скольжения, наблюдался одновременный рост и прочности, и пластичности (Таблица 1).

Исследование коррозионной стойкости сплавов в культуральной среде Dulbecco's Modified Eagle Medium (DMEM), которая является раствором, симулирующим кровь, показало, что РКУП, в целом, приводит к увеличению значения скорости деградации (Рисунок 3). Наибольший вклад в рост скорости деградации обусловлен двумя факторами: увеличением плотности дефектов кристаллической решетки после деформации и выпадением более или менее коррозионностойких частиц по сравнению с матрицей.

гомогенизированном состоянии все исследованные сплавы имели B однофазную структуру. Исключение составлял только сплав WE43, в котором после гомогенизации осталось небольшое количество фазы Mg<sub>41</sub>Nd<sub>5</sub>. РКУП привело не только к измельчению микроструктуры, но также и к распаду пересыщенного твердого раствора в процессе статического и динамического старения. В этом случае исключение составил сплав Mg-1%Zn-0,3%Са, в котором после РКУП выпадения частиц обнаружено не было. При этом в сплавах системы Mg-Ag увеличение содержания серебра в пересыщенном твердом растворе не влияло на его скорость деградации. В то же время после РКУП эффект серебра становился более выраженным: с увеличением содержания Ад от 2 до 6 масс. % скорость деградации увеличивалась с 0,96 ± 0,14 мм/год до 3,74 ± 0,56 мм/год соответственно. Причиной такого поведения, наряду с ростом плотности дефектов кристаллической решетки,

являлось увеличение объемной доли фазы Mg<sub>54</sub>Ag<sub>17</sub>, которая, создавая с магниевой матрицей пару катод-анод, провоцировала микрогальваническую коррозию. Увеличение объемной доли фазы привело к росту количества центров локализации коррозии и, как следствие, средней скорости деградации. В случае сплава Mg-1%Zn-0,3%Ca существенного увеличения скорости деградации после РКУП выявлено не было, хотя была отмечена тенденция к росту значения в пределах погрешности. Вероятно, причиной такого поведения являлся тот факт, что РКУП не привело к выпадению частиц второй фазы из-за достаточно высокой температуры деформации. При этом высокая температура деформации спровоцировала начало процессов возврата и рекристаллизации, сопровождающихся аннигиляцией части дефектов кристаллической решетки. Поэтому совокупность отсутствия склонности сплава к микрогальванической коррозии и аннигиляции дефектов кристаллической решетки привела к тому, что коррозионная стойкость сплава Mg-1%Zn-0,3%Ca после РКУП не изменялась.



Рисунок 3 – Скорость деградации магниевых сплавов до и после РКУП

В сплавах с P3M, Mg-10%Gd и WE43, ситуация с коррозионной стойкостью была схожей со сплавами системы Mg-Ag. В процессе РКУП в сплавах происходило осаждение коррозионностойких частиц Mg<sub>5</sub>Gd (сплав Mg-10%Gd) и Mg<sub>41</sub>Nd<sub>5</sub> (сплав WE43). Данные частицы действовали как микро-катоды по отношению к менее коррозионностойкой магниевой матрице, выполняющей роль анода. что способствовало ускорению процесса деградации [27]. При этом доля частиц Mg<sub>41</sub>Nd<sub>5</sub>, выделившаяся после деформации в сплаве WE43, оказалась невелика. Результатом этого стало небольшое увеличение скорости деградации (на ~40%). В случае же сплава Mg-10%Gd доля выделившихся после РКУП частиц Mg<sub>5</sub>Gd составила 18,6%, что привело к росту скорости деградации практически в 25 раз и сильной неоднородности коррозии [20].

Железные сплавы. В связи с тем, что сплавы на основе железа при достаточно высокой прочности обладают высокой коррозионной стойкостью, основное внимание при их разработке в качестве материала имплантируемого устройства уделяется повышению скорости коррозии. На этапе подбора легирующих элементов учитываются две возможности повышения скорости деградации. Добавление более электроотрицательных металлов повышает восприимчивость матрицы к коррозии, в то время как легирование более благородными металлами ведет к выделению интерметаллидов, которые, образуя с матрицей микрогальваническую пару, увеличивают тем самым скорость коррозии [28]. Представленная стратегия [28] была подтверждена при легировании железа Mn [29-31], а также дополнительным легированием Fe-Mn сплава небольшим количеством Pd [32]. При этом создание немагнитного состояния Fe-Mn сплава при содержании Mn в количестве более 25 масс. % [33] позволяет получить преимущественно аустенитное парамагнитное состояние сплава, что обеспечивает возможность контроля имплантируемого устройства с помощью магнитно-резонансной томографии (MPT).

РКУП применительно к сплавам на основе железа является эффективным инструментом регулирования структурно-фазового состояния. В сплавах с концентрацией 27% Mn и более у раствор становится устойчивым к образованию а фазы и наблюдается только ү→ε превращение, которое напрямую зависит от образования дефектов упаковки (ДУ). В гранецентрированных кубических (ГЦК) металлах ДУ являются одними из важных дефектов, вносимых деформацией. На начальном этапе деформации полная дислокация диссоциирует на частичные дислокации Шокли, а между диссоциированными частичными образуется ДУ. Прохождение частичных дислокаций Шокли по каждой второй плоскости {111} формирует ГПУ структуру (ε-мартенсит), тогда как введение частичных дислокаций Шокли на каждой последующей плоскости {111} приводит к образованию двойника деформации [36, 37]. Предполагается, что в ГЦК сплавах энергия дефектов упаковки (ЭДУ) определяет преобладающий механизм пластической деформации [34, 35]. ЭДУ сплавов можно регулировать путем изменения химического состава [38-41]. С увеличением ЭДУ преобладающий механизм деформации меняется с образования мартенсита на деформационное двойникование и исключительно дислокационное скольжение [42-44]. Предполагая получение двойниковой структуры в ходе деформации, следует учесть, что двойники в ГЦК структуре являются низко энергетичными специальными границами, которые повышают коррозионную стойкость в отличие от высоко энергетичных двойниковых границ магниевых сплавов [45].

Изучая возможности контролируемой модификации структуры железа за счет совместного использования легирования и методов интенсивной пластической деформации были исследованы Fe-Mn сплавы с различным содержанием Mn, а также добавлением C и Pd.

Исследование сплава базового состава Fe-27%Mn после шести проходов РКУП при 300 °C, представленное в работе [46], выявило формирование УМЗ структуры с размером структурных элементов 300 – 500 нм (Рисунок 4 а). Кроме того, было обнаружено формирование небольшого количества ε-мартенсита в преимущественно аустенитной структуре с ДУ, наличие которых подтверждают дифракционные картины [46].



Рисунок 4 – ПЭМ структуры сплавов Fe-27%Mn (a), Fe-27%Mn-0,8%C (б), Fe-22%Mn-0,9%Pd (в) после РКУП при температуре 300°C

Анализ микроструктуры образцов сплава Fe-27%Mn-0,8%C, полученных после четырех проходов РКУП при 300 °C, представленный в той же работе [46], выявляет формирование двух типов структуры: аустенитной УМЗ структуры, с размером структурных элементов порядка ~ 103 ± 8 нм и областей с тонкими двойниками средней толщиной 17 ± 2 нм (Рисунок 4 б). Таким образом, повышая энергию ДУ сплава, углерод приводит к изменению преобладающего механизма пластической

деформации при РКУП с образования є-мартенсита на деформационное двойникование. Измельчение структуры и повышение плотности дислокаций в процессе РКУП сплава Fe-27%Mn-0,8%С ведет к небольшому повышению скорости определенной методом потенциодинамической коррозии. поляризации, С 0,32 ± 0,01 мм/год до 0,37 ± 0,08 мм/год. Большая ошибка в определении скорости коррозии сплава Fe-27%Mn-0,8%С вызнана большой неоднородностью структуры, где наравне с областями со значительной плотностью дефектов, способствующих повышению скорости коррозии, наблюдаются двойники, повышающие коррозионную стойкость сплава. При этом более крупная структура сплава Fe-27% Mn после РКУП обладает большей скоростью коррозии 0,45 ± 0,05 мм/год, что вызвано наличием менее коррозионностойкого є-мартенсита и отсутствием двойников в аустенитной структуре.

С повышением температуры РКУП до 450 °С [47] в сплаве Fe-27%Mn-0,8%C формируется УМЗ структура со средним размером структурных элементов около 100 -250 нм в полосах сдвига с единичными двойниками. Таким образом, повышение температуры деформации сдвигает механизм пластической деформации с деформационного двойникования к скольжению. При этом в ходе деформации происходит выделение частиц α-Mn, что наряду с измельчением структуры приводит к повышению скорости коррозии до 0,63 мм/год. Та же температура деформации 450 °C при четырех проходах РКУП в сплаве Fe-22%Mn-0,9%Pd приводит к формированию субзеренной структуры, в полосах сдвига толщиной 211 ± 35 нм и выделению интерметаллидов Mn<sub>2</sub>Pd<sub>3</sub> размером 26 ± 1 нм, что, несмотря на наличие двойников, повышает скорость коррозии материала до 0,97 ± 0,36 мм/год [48]. В этом сплаве выделение наночастиц Mn<sub>2</sub>Pd<sub>3</sub> менее интенсивно продолжается и при температуре РКУП, равной 300 °С (Рисунок 4 в). При этом, следует отметить, что за выделение интерметаллидов ответственна не только температура, но и используемая схема деформации – 4 прохода РКУП. Например, после ротационной ковки при температуре 300 °C сплава Fe-22%Mn-0,9%Pd выделений интерметаллидов не наблюдали. Таким образом, правильный выбор легирующих компонентов и режима деформации может привести структурно-фазовому состоянию, который поможет усилить к восприимчивость к коррозии и увеличить скорость деградации.

Полученная преимущественно аустенитная УМЗ структура исследуемых сплавов определяет высокий уровень прочностных характеристик (Таблица 2). Очень высокая удельная прочность представленных Fe-Mn сплавов после различных режимов РКУП при невысокой пластичности может показаться необоснованно завышенной. Однако стоит отметить потребность в таких свойствах для некоторых клинических применений. Так, например, согласно общим требованиям для металлических скелетных штифтов (ISO 5838-1) из деформируемой нержавеющей стали, которую призваны заменить биоразлагаемые Fe-Mn сплавы, в зависимости от диаметра изделия предел прочности может достигать более 1400 МПа при минимальном удлинении 3%. Кроме того, высокая удельная прочность сплавов на основе железа позволяет миниатюризировать имплантируемое изделие, тем самым уменьшая негативное воздействие на человеческий организм, а, варьируя его размер (толщину), регулировать скорость биодеградации этого изделия.

			L J	
Сплав	Состояние	σ <sub>в</sub> , МПа	σ <sub>0,2</sub> , МПа	δ, %
Eo 27%/Mp	Отжиг	596 ± 11	201 ± 11	80
	РКУП 300°С (N=6)	971 ± 46	921 ± 32	23 ± 2
	Отжиг	843 ± 20	361	83
Fe-27%IVIN-	РКУП 300°С (N=4)	1613 ± 4	1571 ± 10	9 ± 2
0,0700	РКУП 450 °С (N=6)	1515	1327	12,5
Eo 229/ Mp	Отжиг	643	280	65,5
0.0% Pd	РКУП 300°С (N=4)	1545	1488	8,5
0,370FU	РКУП 450 °С (N=4)	1669	1577	4

Таблица 2 – Механические свойства Fe-Mn сплавов после РКУП [46-48]

Цинковые сплавы. Несмотря на повышенный спрос со стороны медиков к металлическим биоразлагаемым имплантатам на основе Fe и Mg, всё большее внимание уделяется цинку и сплавам на его основе. Zn является одним из важнейших микроэлементов, необходимых для роста и развития мышц, костей, нервной системы и др. [50]. Преимуществом Zn, как биоразлагаемого материала, является его скорость коррозии, занимающая промежуточное значение между быстро деградирующим Mg и медленно деградирующим Fe. Однако, также, как и в случае с Mg, применение Zn в медицине ограничивают его низкие механические свойства.

Улучшение механических характеристик чистого цинка является основной задачей при разработке материалов медицинского назначения, которая может быть решена в первую очередь путем добавок дополнительных компонентов. Наиболее широкое распространение получила система Zn-Mg, так как магний не только повышает прочность чистого цинка за счет образования фаз Zn<sub>2</sub>Mg и Zn<sub>11</sub>Mg<sub>2</sub>, но также обладает хорошей биосовместимостью. Однако высокое содержание Мд в цинковых сплавах приводит к их охрупчиванию из-за увеличения доли хрупкой эвтектики, располагающейся в виде сплошной сетки по границе зерна α-Zn. Поэтому легирование Zn небольшим количеством Mg необходимо сочетать с деформационной обработкой, которая обычно приводит не только к увеличению прочности, но и росту пластичности. Отличительной особенностью медицинских цинковых сплавов является эффект деформационного разупрочнения или так называемый «strain-softening effect» [51]. Проявление этого эффекта заключается в том, что материал имеет достаточные высокие значение полного относительного удлинения при низких значениях равномерного удлинения (до начала формирования шейки). Неравномерная деформация может привести к неожиданной поломке имплантата или существенному снижению его долговечности. Поэтому при разработке медицинских сплавов на основе Zn важно минимизировать проявление эффекта деформационного разупрочнения.

Исследования медицинских цинковых сплавов в ИМЕТ РАН в основном сосредоточены на сплавах системы Zn-Mg с низким (до 2 масс. %) содержанием Mg. При этом, в целях придания сплавам специальных функциональных свойств, например, противоопухолевой или антибактериальной активности, проводится дополнительное микролегирование такими элементами, как Ca, Mn или Dy. В проводимых в ИМЕТ РАН исследованиях изучали влияние маршрута Bc РКУП при 200 °C на структуру и свойства двух потенциальных медицинских сплавов: Zn-1%Mg-0,1%Dy и Zn-1%Mg-0,1%Mn. Исследования показали, что РКУП приводит не только к измельчению зерна α-Zn с ~30 до ~10 мкм, но и к дроблению зернограничной магниевой фазы с образованием отдельных глобулярных частиц размером ~3-5 мкм (Рисунок 5).



Рисунок 5 – Микроструктура сплава Zn-1%Mg-0,1%Dy до (а) и после РКУП (б) [52]

Методом рентгенофазового анализа было показано, что РКУП не влияет на объемную долю, как фаз Zn<sub>2</sub>Mg и Zn<sub>11</sub>Mg<sub>2</sub>, так и мелкодисперных частиц Dy<sub>2</sub>Zn<sub>17</sub> и

 $MnZn_{13}$  [52]. Однако следует отметить, что при одинаковом количестве фаз  $Zn_2Mg$  и  $Zn_{11}Mg_2$  в сплавах Zn-1%Mg-0,1%Dy и Zn-1%Mg-0,1%Mn после РКУП, объемная доля фазы  $Dy_2Zn_{17}$  в 2,5 раза превышала долю фазы  $MnZn_{13}$ .

Изменения, происходящие в структуре сплавов после РКУП, привели к росту как их прочности, так и пластичности (Таблица 3). Так  $\sigma_{0,2}$  и  $\sigma_B$  сплава Zn-1%Mg-0,1%Dy выросли в ~1,7 и ~2 раза соответственно, тогда как в сплаве Zn-1%Mg-0,1%Mn обе прочностные характеристики увеличились в ~2,9 раз. Следует отметить, что в сплавах после РКУП также наблюдался и существенный рост пластичности. При этом, в случае сплава с Mn был отмечен выраженный эффект деформационного разупрочнения, тогда как в сплаве с Dy такого эффекта не наблюдалось (Рисунок 6).

Таблица 3 –	Механические	свойства	сплавов	на	основе	системы	Zn-Mg	до	И	после
РКУП [52]										

Сплав	Состояние	σ <sub>0,2</sub> , МПа	σ <sub>в</sub> , МПа	δ <sub>равн</sub> , %	δ <sub>полн</sub> , %
Zn-1%Mg-	Отжиг	124 ± 18	132 ± 18	~0,8	0,8 ± 0,5
0,1%Dy	РКУП	212 ± 19	262 ± 7	~5	5,7 ± 0,2
Zn-1%Mg-	Отжиг	95 ± 3	100 ± 7	~1	1,6 ± 0,4
0,1%Mn	РКУП	279 ± 4	289 ± 4	~2	4,3 ± 0,5



Рисунок 6 – Механические свойства сплавов на основе системы Zn-Mg до и после РКУП

Положительный эффект РКУП на механические свойства изученных сплавов, вероятно, связан не только с измельчением зерна  $\alpha$ -Zn, но также и с перегруппировкой зернограничной фазы. В исходном состоянии вдоль границ  $\alpha$ -Zn располагалась непрерывная сетка Mg-содержаих фаз, которая после РКУП преобразовалась в отдельные глобулярные частицы. Так ранее было показано, что измельчение частиц фазы Mg<sub>2</sub>Zn<sub>11</sub> в процессе РКУП препятствует движению микротрещин, замедляет разрушение и значительно улучшает пластичность сплавов Zn-1%Cu-0,5%Mg и Zn-3%Cu-0,5%Mg [53]. В сплаве Zn-1,6%Mg после РКУП дробление эвтектической фазы Mg<sub>2</sub>Zn<sub>11</sub>, наряду с совместным воздействием динамической рекристаллизации и формированием наноразмерных частиц MgZn<sub>2</sub>, также приводило к повышению пластичности [54]. При этом большее количество мелкодисперсных частиц Dy<sub>2</sub>Zn<sub>17</sub>, по сравнению с частицами фазы MnZn<sub>13</sub>, способствовало уменьшению эффекта деформационного разупрочнения в сплаве Zn-1%Mg-0,1%Dy.

Улучшение механических свойств исследуемых сплавов после РКУП сопровождалось небольшим снижением скорости коррозии. В сплаве Zn-1%Mg-0,1%Dy после РКУП скорость коррозии уменьшалась с 0,30 ± 0,03 до 0,19 ± 0,05 мм/год, тогда как в сплаве Zn-1%Mg-0,1%Mn – 0,36 ± 0,09 до 0,20 ± 0,03 мм/год. Вероятной причиной

улучшения коррозионной стойкости являлась переориентация зернограничной магниевой фазы после РКУП от сплошной сетки в отдельные глобулярные частицы. Схожую картину наблюдали в сплаве Zn-1,7%Mg-1%Ca после экструзии, где формирование микроструктуры с однородно распределенными внутри цинковой матрицы фазами, богатыми Mg и Ca, обеспечивало снижение скорости коррозии на 2,5% [55]. Более однородное распределение фаз также приводит к более равномерной коррозии и формированию плотной оксидной пленки, замедляющей процесс деградации. Формирование оксидной пленки в сплавах Zn-Mg ранее было детально исследовано в работе [56].

## Заключение

РКУП является перспективным методом обработки биоразлагаемых сплавов на основе Mg, Zn и Fe. Однако при разработке режимов деформации следует принимать во внимание особенности поведения материалов. В случае сплавов на основе Мд в процессе деформации необходимо контролировать изменение текстуры и стремиться к ослаблению ее базисной компоненты. Кроме того, в процессе РКУП магниевых сплавов следует минимизировать долю более коррозионностойких частиц, которые являются местами локализации процесса коррозии и приводят к росту скорости деградации. В сплавах на основе Fe-Mn можно добиться адаптации свойств к существующим требованиям для конкретных применений при создании биодеградируемых имплантатов благодаря использованию комплексного подхода к управлению структурно-фазовым состоянием. Этого можно достичь за счет подбора режимов РКУП и легирующих элементов, которые не только не ухудшают биосовместимость, но и обеспечивают возможность дополнительного регулирования структуры за счет фазовых превращений в ходе последующей деформации. Для цинковых сплавов РКУП позволяет существенно повышать как их прочность, так и пластичность, но необходимо учитывать проявление эффекта деформационного разупрочнения, который приводит к ограничению однородной деформации и увеличивает риск преждевременной поломки изделия.

# Работа выполнена в соответствии с государственным заданием № 075-00320-24-00

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Huang, B. Absorbable implants in sport medicine and arthroscopic surgery: A narrative review of recent development / B. Huang, M. Yang, Y. Kou et al. // Bioactive Materials. 2024. V.31. P. 272-283.

2. Putra, N.E. Multi-material additive manufacturing technologies for Ti-, Mg-, and Febased biomaterials for bone substitution / N.E. Putra, M.J. Mirzaali, I. Apachitei et al. // Acta Biomaterialia. 2020. V. 109. P. 1-20.

3. Payr, E. Beiträge zur Technik der Blutgefäss- und Nervennaht nebst Mittheilungen über die Verwendung eines resorbirbaren Metalles in der Chirurgie / E. Payr // Archiv für Klinische Chirurgie.1900. V.62/S. P. 67-93.

4. Lambotte, A. L'utilisation du magnesium comme materiel perdu dans l'osteosynthese / A. Lambotte // Bulletins et Mémoires de la Societe Nationale de Chirurgie. 1932. V. 28. P. 1325-1334.

5. Verbrugge, J. Le matériel métallique résorbable en chirurgie osseuse / J. Verbrugge // La Presse Medicale. 1934. V. 23. P. 460-465.

6. McBride, E.D. Absorbable metal in bone surgery: a further report on the use of magnesium alloys / E.D. McBride // Journal of the American Medical Association. 1938. V. 111, I. 27. P. 2464-2467.

7. Virtanen, S. Biodegradable Mg and Mg alloys: Corrosion and biocompatibility / S. Virtanen. // Materials Science and Engineering: B. 2011. V. 176. I. 20. P. 1600-1608.

8. Hermawan, H. Developments in metallic biodegradable stents / H. Hermawan, D. Dubé, D. Mantovani // Acta Biomaterialia. 2010. V. 6. I. 5. P. 1693-1697.

9. Peuster, M. A novel approach to temporary stenting: degradable cardiovascular stents produced from corrodible metal—results 6–18 months after implantation into New

Zealand white rabbits / M. Peuster, P. Wohlsein, M. Brugmann et al. // Heart. 2006. V. 86. P. 563-569.

10. Kraus, T. Biodegradable Fe-based alloys for use in osteosynthesis: outcome of an in vivo study after 52 weeks / T. Kraus, F. Moszner, S. Fisherauer et al. // Acta Biomaterialia. 2014. V. 10. I. 7. P. 3346–3353.

11. Hermawan, H. Fe–Mn alloys for metallic biodegradable stents: Degradation and cell viability studies / H. Hermawan, A. Purnama, D. Dube et al. // Acta Biomaterialia. 2010. V. 6. I. 5. P. 1852-1860.

12. Wang, X. Effect of cooling rate and composition on microstructures and properties of Zn–Mg alloys / X. Wang, H. Lu, X. Li et al. // Transactions of Nonferrous Metals Society of China. 2007. V. 17. P. 122-125.

13. Tsakiris, V. Biodegradable Mg alloys for orthopedic implants – A review / V. Tsakiris, C. Tardei, F.M. Clicinschi // Journal of Magnesium and Alloys. 2021. V. 9. I. 6. P. 1884-1905.

14. Valiev, R.Z. Bulk nanostructured materials from severe plastic deformation / R.Z. Valiev, R.K. Islamgaliev, I.V. Alexandrov // Progress in Materials Science. 2000. V. 45. I. 2. P.103-189.

15. Hashemi, M. Recent advances using equal-channel angular pressing to improve the properties of biodegradable Mg–Zn alloy / M. Hashemi, R. Alizadeh, T.G. Langdon // Journal of Magnesium and Alloys. 2023. V. 11. I.7. P. 2260-2284.

16. Wang, L. Review: Achieving enhanced plasticity of magnesium alloys below recrystallization temperature through various texture control methods / L. Wang, Y. Li, H. Zhang et al. // Journal of Materials Research and Technology. 2020. V. 9. I. 6. P. 12604-12625.

17. Martynenko, N. Effect of equal channel angular pressing on structure, texture, mechanical and in-service properties of a biodegradable magnesium alloy / N. Martynenko, E. Lukyanova, V. Serebryany et al. // Materials Letters. 2019. V. 238. P. 218-221.

18. Estrin, Y. The effect of equal-channel angular pressing on the microstructure, the mechanical and corrosion properties, and the anti-tumor activity of magnesium alloyed with silver / Y. Estrin, N. Martynenko, N. Anisimova et al. // Materials. 2019. V. 12. 3832.

19. Martynenko, N. Improving the property profile of a bioresorbable Mg-Y-Nd-Zr alloy by deformation treatments / N. Martynenko, E. Lukyanova, N. Anisimova et al. // Materialia. 2020. V. 13. 100841.

20. Straumal, B. The effect of equal-channel angular pressing on the microstructure, the mechanical properties, and biodegradation behavior of magnesium alloyed with Ag and Gd / B. Straumal, N. Martynenko, D. Temralieva et al. // Crystals. 2020. V. 10. I. 10. 918.

21. Akbaripanah, F. Microstructural homogeneity, texture, tensile and shear behavior of AM60 magnesium alloy produced by extrusion and equal channel angular pressing / F. Akbaripanah, F. Fereshteh-Saniee, R. Mahmudi et al. // Materials & Design. 2013. V. 43. P. 31-39.

22. Agnew, S.R. Enhanced ductility in strongly textured magnesium produced by equal channel angular processing / S.R. Agnew, J.A. Horton, T.M. Lillo et al. // Scripta Materialia. 2004. V. 50. I. 3. P. 377-381.

23. Shi, B. Effects of yttrium and zinc on the texture, microstructure and tensile properties of hot-rolled magnesium plates / B. Shi, R. Chen, W. Ke // Materials Science and Engineering: A. 2013. V. 560. P. 62-70.

24. Wu, W. Microstructure and texture evolution during hot rolling and subsequent annealing of Mg–1Gd alloy / W. Wu, L. Jin, F. Wang et al. // Materials Science and Engineering: A. 2013. V. 582. P. 194-202.

25. Xu, X. Effect of Nd on microstructure and mechanical properties of as-extruded Mg-Y-Zr-Nd alloy / X. Xu, X. Chen, W. Du et al. // Journal of Materials Science & Technology. 2017. V. 33. I. 9. P. 926-934.

26. Nie, J.-F. Precipitation and Hardening in Magnesium Alloys / J.-F. Nie // Metallurgical and Materials Transactions A. 2012. V. 43. P. 3891–3939.

27. Esmaily, M. Fundamentals and advances in magnesium alloy corrosion / M. Esmaily, J.E. Svensson, S. Fajardo et al. // Progress in Materials Science. 2017. V. 89. P. 92-193.

28. Schinhammer, M. Design strategy for biodegradable Fe-based alloys for medical applications / M. Schinhammer, A.C. Hänzi, J.F. Löffler et al. // Acta Biomaterialia. 2010, V.6. I.5. P. 1705-1713.

29. Hermawan, H. Development of Degradable Fe-35Mn Alloy for Biomedical Application / H. Hermawan, D. Dubé, D. Mantovani // Advanced Materials Research. 2006. V. 15-17. P. 107-112.

30. Hermawan, H. Fe–Mn alloys for metallic biodegradable stents: degradation and cell viability studies / H. Hermawan, A. Purnama, D. Dube et al. // Acta Biomaterialia. 2010. V. 6. I. 5. P. 1852-1860.

31. Hermawan, H. Degradable metallic biomaterials: designand development of Fe-Mn alloys for stents / H. Hermawan, D. Dub'e, D. Mantovani // Journal of Biomedical Materials Research. 2010. V. 93A. I. 1. P. 1–11.

32. Moszner, F. Precipitation hardening of biodegradable Fe–Mn–Pd alloys / F. Moszner, A.S. Sologubenko, M. Schinhammer et al. // Acta Materialia. 2011. V. 59. P. 981-991.

33. Youn, S.W. Effect of manganese content on the magnetic susceptibility of ferrous- manganese alloys: correlation between microstructure on X-Ray diffraction and size of the low-intensity area on MRI / S.W. Youn, M.J. Kim // Investigative Magnetic Resonance Imaging. 2015. V. 19. P.76-87.

34. Wagner, C.N.J. Analysis of the broadening and change in position of peaks in an X-ray powder pattern. In: editors J.B. Cohen, J.E. Hilliard. Local atomic arrangement studied by X-ray diffraction / C.N.J. Wagner // New York: Gordon and Breach.1966. P. 219.

35. Warren, B.E. X-ray diffraction / B.E. Warren // New York: Dover Publications Inc. 1990. P. 381.

36. Teutonico, L.J. The dissociation of dislocations in the face-centered cubic structure / L.J. Teutonico // Acta Metallurgica. 1963. V. 11. P. 1283-1289.

37. Christian, J.W. Deformation Twinning / J.W. Christian, S. Mahajan. // Progress Materials Science. 1995. V. 39. P.1-157.

38. Vitos, L. Alloying effects on the stacking fault energy in austenitic stainless steels from first-principles theory / L. Vitos, J.O. Nilsson, B. Johansson. Alloying // Acta Materialia. 2006. V. 54. P. 3821-3826.

39. Schramm, R.E. Stacking fault energies of seven commercial austenitic stainless steels / R.E. Schramm, R.P. Reed // Metallurgical and Materials Transactions A. 1975. V. 6. P. 1345-1351.

40. Yan, J.X. Effects of pressure on the generalized stacking fault energy and twinning propensity of face-centered cubic metals / J.X. Yan, Z.J. Zhang, H. Yu et al. // Journal of Alloys and Compounds. 2021. V. 866. 158869.

41. Yonezawa, T. The effect of chemical composition and heat treatment conditions on stacking fault energy for Fe-Cr-Ni austenitic stainless steel / T. Yonezawa, K. Suzuki, S. Ooki // Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science. 2013. V. 44. P.5884-5896.

42. Lee, T.H. Correlation between stacking fault energy and deformation microstructure in high-interstitial-alloyed austenitic steels / T.H. Lee, E. Shin, C.S. Oh et al. // Acta Materialia. 2010. V. 58. P. 3173-3186.

43. Allain, S. A physical model of the twinning-induced plasticity effect in a high manganese austenitic steel / S. Allain, J.P.P. Chateau, O. Bouaziz // Materials Science Engineering A. 2004. V. 387-389. P. 143-147.

44. Tian, Y. Deformation microstructure and deformation-induced martensite in austenitic Fe-Cr-Ni alloys depending on stacking fault energy / Y. Tian, O.I. Gorbatov, A. Borgenstam et al. // Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science. 2017. V. 48. P. 1-7.

45. Gerashi, E. Effect of crystallographic texture and twinning on the corrosion behavior of Mg alloys: A review / E. Gerashi, R. Alizadeh, T. G. Langdon // Journal of Magnesium and Alloys. 2022. V. 10. I. 2. P.313-325.

46. Rybalchenko, O. Effects of C doping on the Structure and Functional Characteristics of Fe-Mn alloys after Equal Channel Angular Pressing / O. Rybalchenko, N. Martynenko, G. Rybalchenko et al. // Key Engineering Materials. 2023. V. 967. P. 101-106.

47. Rybalchenko, O.V. Dobatkin Effect of equal-channel angular pressing on structure and properties of Fe-Mn-C alloys for biomedical applications / O.V. Rybalchenko, N.Yu. Anisimova, M.V. Kiselevsky et al. // Materials Today Communications. 2022. V. 30. 103048.

48. Rybalchenko, O. Structure optimization of a Fe-Mn-Pd alloy by equal-channel angular pressing for biomedical use / O. Rybalchenko, N. Anisimova, N. Martynenko et al. // Materials. 2023. V. 16. I. 1. 45.

49. Rybalchenko, O. Biocompatibility and Biodegradation in vitro and in vivo of Fe-Mn-5Si Alloy Strengthened by Equal Channel Angular Pressing / O. Rybalchenko, N. Anisimova, N. Martynenko et al. // Applied Sciences. 2023. V. 13. I. 17. 9628.

50. Tapiero, H. Trace elements in human physiology and pathology: zinc and metallothioneins / H. Tapiero, K.D. Tew // Biomedicine & Pharmacotherapy. 2003. V. 57. I. 9. P. 399-411.

51. Huang, H. Recent advances on the mechanical behavior of zinc based biodegradable metals focusing on the strain softening phenomenon / H. Huang, G. Li, Q. Jia et al. // Acta Biomaterialia. 2022. V. 152. P. 1-18.

52. Martynenko, N. Bioactivity Features of a Zn-1%Mg-0.1%Dy Alloy Strengthened by Equal-Channel Angular Pressing / N. Martynenko, N. Anisimova, M. Shinkareva et al. // Biomimetics. 2023. V.8. 408.

53. Liu, H. Evolutions of  $CuZn_5$  and  $Mg_2Zn_{11}$  phases during ECAP and their impact on mechanical properties of Zn-Cu-Mg alloys / H. Liu, L. Ye, K. Ren et al. // Journal of Materials Research and Technology. 2022. V. 21. P. 5032-5044

54. Liu, H. Evolution of Mg–Zn second phases during ECAP at different processing temperatures and its impact on mechanical properties of Zn-1.6Mg (wt.%) alloys / H. Liu, H. Huang, Y. Zhang et al. // Journal of Alloys and Compounds. 2019. V. 811. 151987.

55. Kalhor, A. Microstructure, mechanical properties, and corrosion behavior of a biodegradable Zn–1.7Mg–1Ca alloy processed by KoBo extrusion. / A. Kalhor, K. Rodak, M. Tkocz et al. // Materials Science and Engineering: A. 2023. V. 887. 145771.

56. Liu, S. Effects of deformation twinning on the mechanical properties of biodegradable Zn-Mg alloys / S. Liu, D. Kent, N. Doan et al. // Bioactive Materials. 2019. V. 4. P. 8-16.
## Глава 15. ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ С МИКРОНАПРЯЖЕНИЯМИ

# Малинин В. Г.<sup>1</sup>, Малинина Н.А.<sup>2</sup>, Малинин Г.В.<sup>3</sup>, Малинин В.В.<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Орловский государственный аграрный университет им. Н.В. Парахина, <sup>2</sup>Ухтинский государственный технический университет, г.Ухта, Россия, <sup>3</sup>Московский государственный технический университет

им. Н.Э. Баумана, г.Москва, <sup>4</sup>НТЦ ЯРБ, г. Москва malinina2006@yandex.ru

## Введение

Развитие современных представлений о пластической деформации базируется на понимании взаимосвязанного процесса деформации и разрушения как многоуровневого и иерархического, поэтому требует от исследователей новых подходов, обусловленных необходимостью анализа пластической деформации и эволюции повреждаемости на разных масштабных и структурных уровнях с учетом локализации и неоднородности развития деформации. [1–5].

В реальных конструкциях материал испытывает самые разнообразные сложные нагружения, приводящие к возникновению различных видов и историй изменения напряженно-деформированного состояния. Существенную роль в формировании процесса пластического формоизменения играют структурные концентраторы, процессе изменяюшиеся в деформации И порождающие многоуровневую иерархически организованную эволюционирующую систему внутренних напряжений. Принципиально важный этап в понимании природы пластичности и прочности твердых тел связан с развитием физической мезомеханики материалов [2-5] в основу которой положена концепция иерархии масштабных и структурных уровней деформации твердых тел [2].

Экспериментальными и теоретическими исследованиями [2–5] обосновано положение о том, что рассматриваемый на микроуровне сдвиг, как элементарный акт неупругой деформации, на самом деле сопровождается поворотными модами деформации на более высоком мезоскопическом масштабе. Поворотные моды вовлекают в самосогласованную деформацию всю иерархию структурных уровней нагруженной среды. Нагруженный материал в ходе пластического течения формирует на мезоуровне диссипативные структуры, способные инициировать процесс деформации по схеме «сдвиг + поворот». Деформируемое твердое тело является, таким образом, многоуровневой иерархически самоорганизованной системой, в которой микро, мезо и макроуровни органически взаимосвязаны (рисунок 1).

## Материалы и методы исследования

Для изучения деформационных и прочностных свойств были изготовлены тонкостенные цилиндрические образцы из материалов с некубической кристаллической структурой: цинк, кадмий, пористая нитридкремниевая керамика Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Методика изготовления тонкостенных трубчатых цилиндрических образцов из нитридкремниевой керамики и результаты экспериментальных испытании приведены в [8, 10].

В теоретических расчетах применялись методы структурно-аналитической теории деформации и разрушения поликристаллов с микронапряжениями [1, 6–10].

# Влияние фактора структурной организации на физико-механические свойства поликристаллических материалов

Механическое поведение поликристаллических материалов, испытывающих нестационарное термомеханическое нагружение, включая термоударные и бароциклические воздействия, существенно зависит от структурной организации поликристаллического агрегата на разных структурных и масштабных уровнях [1–5] так, например, монофазные поликристаллические материалы, имеющие кубическую пространственную решетку, деформируются при изменении температуры или гидростатического давления изотропно. Это важное свойство является следствием требования симметрии, и в этом случае, как бы ни был организован поликристалл, его структурные элементы (зерна) деформируются под действием температурного поля или всестороннего равномерного давления с сохранением геометрического подобия.

Совершенно другая ситуация возникает в материалах, структурные элементы которых имеют различные коэффициенты теплового расширения и модули упругой податливости в зависимости от того, как направлены кристаллографические оси. Особое место занимают поликристаллы с некубической пространственной решеткой, обладающие ярко выраженной анизотропией теплофизических и баромеханических свойств. В таких объектах даже незначительное изменение однородного температурного поля или всестороннего давления может порождать особый тип структурных микронапряжений – неориентированные микронапряжения [11]. Они возникают вследствие несовместности вблизи границ зерен, соответственно, упругих и тепловых деформаций. Рассматриваемые структурные микронапряжения могут быть весьма значительными. Так, тепловые микронапряжения в поликристаллическом αуране достигают значений, равных 2,5 МПа<sup>-1</sup>. Неориентированные микронапряжения, при изменении гидростатического давления в таких возникающие средах. пропорциональны приложенному давлению [13]. Названные микронапряжения даже при незначительных тепловых и баромеханических воздействиях могут достигнуть кристаллофизического предела текучести, поэтому, даже при однородном изменении температуры или гидростатического давления, в отдельных зернах инициируются пластические сдвиги. Таким образом, при различных нестационарных термо- и в кристаллических объектах с баромеханических воздействиях некубической кристаллической решеткой генерация поля неориентированных возможна микронапряжений, эволюция которого будет приводить к разнообразным эффектам деформации и разрушения. В частности, в материалах с текстурой в условиях термоили бароциклирования, инициируется макроскопическая деформация, которая в опытах наблюдается в виде характерного теплового или баромеханического формоизменения поликристаллов [14]. Можно отметить много важных эффектов, наблюдаемых при нестационарных термо- и баромеханических режимах нагружения, которые практически определяют свойства рассматриваемых материалов в названных условиях: это температурное и баромеханическое последействие [12, 13], эффект резкого ускорения ползучести при наличии внешних нагрузок и циклического изменения температуры или давления (термо- и бароциклическая ползучесть) [12–14]. Существенно, что микронапряжения обсуждаемого вида инициируют И микроразрушение, обусловливая, например, термическую или баромеханическую усталость второго рода.

## Сценарий иерархии масштабов пластической деформации и разрушения

Пластическую деформацию и разрушение поликристаллического объекта следуя [2-5], будем связывать с потерей его сдвиговой устойчивости, рассматривая данное явление как многоуровневый релаксационный процесс. Учитывая результаты [2,3,15], разработан сценарий основных этапов зарождения и развития работ пластической деформации и разрушения нагружаемого объекта. С целью наглядного и целостного представления об иерархии масштабов пластической деформации и разрушения рассмотрим представленные на рисунке 1 а, б схемы масштабных и структурных уровней потери сдвиговой устойчивости в нагруженном изделии. Согласно физической мезомеханики, ходе представлениям в пластического течения нагруженного твердого тела четко прослеживаются три этапа, каждый из которых

связан с потерей сдвиговой устойчивости на определенном масштабном уровне: микро, мезо и макро. Каждому этапу соответствует свой масштабный уровень концентраторов напряжений И соответствующих структурных напряжений. Микроконцентраторы напряжений рождают дефекты в кристаллической решетке, инициируют в локальных объемах неориентированные микронапряжения различной физической природы. Мезоконцентраторы напряжений инициируют мезополосы деформации, которые распространяются в протяженных мезообъемах образца преимущественно направлению максимальных касательных напряжений ПО кристаллографической независимо от ориентации материала, обусловливая организацию самоаккомодированных деформационных структур и возникновение напряжений. Макроконцентраторы ориентированных структурных напряжений генерируют локализованный по характерному объему поперечного сечения образца сдвиг и сопровождающую его трещину, инициируя появление соответствующих структурных напряжений макроскопического масштаба.

Первоначально потеря сдвиговой устойчивости происходит на микроуровне в локальных областях кристалла. Возникающие на структурных неоднородностях микроконцентраторы напряжений вызывают дислокационные сдвиги в определенных кристаллографических плоскостях и направлениях, инициируя формоизменение, которое с хорошим приближением можно характеризовать трансляционными модами деформации. В процессе пластической деформации плотность дислокаций возрастает и в местах её интенсивного торможения, согласно экспериментальным результатам А.В Степанова [16], возникают большие локальные напряжения, достигающие предела теоретической прочности, способные зародить микротрещину.



Рисунок 1 – Схема масштабных а) и структурных уровней б) потери сдвиговой устойчивости в нагруженном изделии

Существуют десятки конкретных дислокационных моделей разрушения, которые подтверждают идеи А.В. Степанова. Приведенный на рисунке 1 сценарий

эволюции процессов деформации и разрушения основных структурных и масштабных уровней поврежденной среды весьма условен, однако он позволяет в целом правильно представить последовательность и основные этапы моделирования в виде соответствующих связанных определяющих математических соотношений [1,7–10].

Таким образом, естественно предположить, что возникающие в процессе нагружения материала структурные напряжения представляют собой сложную многоуровневую систему эволюционирующих напряженных состояний, которые оказывают значительное влияние на формирование деформационных и прочностных свойств. Особое место в данной проблеме занимают объекты с некубической кристаллической решеткой.

Особенности механического поведения некубических поликристаллов при нестационарных температурных и баромеханических воздействиях

В материалах с некубической пространственной решеткой (цинк, кадмий, уран и др.) при нестационарных термо- или баромеханических воздействиях инициируется внутренняя микроструктурная неупругая деформация, развитие которой (даже при отсутствии внешних напряжений девиаторной природы) приводит при определенных условиях к появлению макроскопической остаточной деформации, возникновению эффекта теплового последействия (рисунок 2а) и эффекта теплового формоизменения (рисунок 2б).



Рисунок 2 – Температурное последействие цинка, а – T= 14° C ↔ 70°C при отсутствии внешних напряжений (τ=0), б –тепловое формоизменение цинка и кадмия (1– цинк, T = 10° C ↔ 200° C; 2 – кадмий, T =10° C – 140° C)



Рисунок 3 – Кривые ползучести 1 в цинке при постоянной T=325 К и последействия 2 при циклически меняющейся температуре T = 325 К *⇒* 280 К,

б – график изменения температуры. Кручение трубчатых образцов при напряжении 6 МПа \* – экспериментальные результаты, сплошные линии – результаты расчета [8]



Рисунок 4 – Экспериментальные кривые термоциклической ползучести цинка (а) и кадмия (б) и кривые рассчитанные теоретически для цинка (в) и кадмия (г), при различных интервалах изменения температуры. Нижняя температура 293 К, верхняя температура 313 К (I), 333 К (2), 353 К (3), 363 К (4). Напряжения 6,7 МПа для цинка и 3,6 МПа для кадмия. Опыт на кручение тонких труб. [8,10]

Гораздо меньше изучена проблема баромеханического формоизменения и баромеханического последействия. Представляют интерес несколько работ названного направления [13]. На рисунке 5(а) приведены экспериментальные данные [17] исследования баромеханического последействия цинка при отсутствии внешних касательных напряжений.



P<sub>1</sub> = 0,1 MΠa, P<sub>2</sub> =250 MΠa, T = 293 K = const, τ=12 MΠa

Сравнивая рисунок 5 (а) и рисунок 4 (а), можно заметить полное качественное соответствие между рассматриваемыми явлениями. Последнее позволяет предположить, что в обоих случаях механизмы формирования свойств теплового и баромеханического формоизменения одни и те же, отличие заключается лишь в причине инициирования неориентированного поля микронапряжений: при теплосменах возникают температурные микронапряжения, а при изменении гидростатического давления – баромеханические. Касательные напряжения от внешних сил при бароциклическом воздействии приводят к резкому увеличению скорости ползучести цинка рисунок 5(б) [13]. При этом характерно появление переходной стадии ползучести как после снижения, так и после увеличения давления (рисунок 5б).

Примечательно, что при нестационарном температурном воздействии наблюдаются аналогичные деформационные эффекты. Обстоятельные и масштабные исследования названных эффектов приведены в [12].

Повреждаемость материала. Термическая и бароциклическая усталость второго рода

Неориентированные микронапряжения температурного, а также и баромеханического происхождения, инициируя мощные микропластические сдвиги, формируют критическую структуру и вызывают микроразрушения. Повреждаемость структуры наблюдается от однократного теплового или гидростатического нагружения и особенно при периодическом их воздействии. В случае термоциклического нагружения наблюдается термическая усталость второго рода.

В работах [12, 13] приведены экспериментальные данные, подтверждающие появление многочисленных признаков разрушения в виде микротрещин, разрушения границ зерен, при термо- и бароциклических воздействиях.

Необходимо также отметить работы, направленные на исследование влияния предварительных термо- и баромеханических воздействий на прочностные характеристики рассматриваемых материалов [12,14,17]. Названные исследования имеют большую практическую ценность, так как позволяют дать оценку остаточному ресурсу службы элементам конструкций, испытывающим нестационарные термо- и баромеханические нагружения.

В настоящее время благодаря проведенным многочисленным масштабным исследованиям на физическом уровне [2, 3] имеются концепции, позволяющие проводить адекватный анализ деформационных эффектов, наблюдаемых в экспериментах при нестационарных температурных режимах воздействий. Менее изучены закономерности формирования физико-механических свойств некубических поликристаллов в условиях нестационарного бароциклического нагружения. Практически отсутствуют публикации по исследованиям деформационных и прочностных свойств некубических поликристаллов в условиях сложного напряженного состояния и нестационарных термо- и баромеханических режимах нагружения. В то же время известно, что сведения об особенностях влияния вида напряженного состояния играют важную роль для создания адекватных опыту инженерных методов прогноза деформационных и прочностных свойств элементов конструкций из названных материалов. Необходимо отметить, что проблема создания аналитических методов прогноза прочностных свойств на инженерном уровне для объектов, где доминирующими факторами являются структурные микронапряжения, весьма актуальна.

Исследование механических свойств пористой конструкционной нитрид кремниевой керамики при сложном нагружении

В настоящее время широкое практическое применение находят неоксидные конструкционные керамические материалы. В то же время в литературе слабо освещены данные о закономерностях механических свойств названных объектов при сложных термомеханических режимах воздействия. В частности, отсутствуют экспериментальные данные о влиянии вида напряженного состояния на прочность этих объектов. Не исследованы закономерности механического поведения рассматриваемых материалов при нестационарных термомеханических режимах нагружения.

Учитывая то, что конструкционные керамические материалы имеют сложную структурную организацию, содержат ярко выраженную многоуровневую систему структурных концентраторов, сильную кристаллографическую анизотропию упругих и температурных характеристик и, как правило, развитую многоуровневую пористость, следует ожидать нетривиальную механическую реакцию рассматриваемых объектов на сложные режимы термомеханического нагружения.

# Ползучесть пористой нитрид кремниевой керамики при сложных режимах термоциклирования

Известно, что конструкционные керамические материалы обладают малой пластичностью при низких температурах [18]. Например, нитрид кремниевая керамика (Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) в условиях изотермического нагружения при температуре 900К имеет после разрушения остаточную деформацию 10<sup>-3</sup>%.

основании этого Ha можно сделать заключение, что объяснение низкотемпературных механических свойств керамик, а также способы аналитического описания должны базироваться на идеях об абсолютно хрупких телах. Однако, как отмечается в [18], в пористой нитридкремниевой керамике наблюдается интенсивное размножение дислокаций при термоциклическом воздействии. Учитывая, что нитрид кремниевая керамика имеет гексагональную кристаллическую решетку с существенной анизотропией упругих свойств и теплового расширения, можно ожидать, что в переменном температурном поле будут инициироваться значительные тепловые микронапряжения, способные вызвать такие эффекты, ускоренная как термоциклическая ползучесть и пониженная термоциклическая долговечность. На основе структурно-аналитической мезомеханики [8, 101 были выполнены аналитические расчеты, которые дали подтверждающий прогноз указанных эффектов. Поставленные опыты убедительно подтвердили результаты теоретического прогноза.

## Методика экспериментального исследования

В процессе построения и экспериментального обоснования основных положений структурно-аналитической мезомеханики материалов, постоянно возникала потребность проведения механических испытаний на разнообразных материалах, включая конструкционные керамики, материалы с мартенситными превращениями и др. Это привело к необходимости создания оригинального испытательного оборудования, методик испытаний, а также соответствующей технологической базы по изготовлению образцов из исследуемых материалов.

Для выполнения опытов нагружения тонкостенных цилиндрических образцов при сложных траекториях в пространстве напряжений на базе отечественной установки УМ-10ТМ был разработан универсальный стенд, позволяющий проводить нагружение осевой силой и крутящим моментом по произвольным траекториям. Оснащение стенда термо- и криокамерами позволило проводить испытания в интервале температур от 163К до 1173К. Специально сконструированные тензометры обеспечивали возможность производить непрерывную регистрацию измеряемых параметров линейной и угловой деформации непосредственно с рабочей части образцов на двухкоординатных потенциометрах H-307. Погрешность измерения деформаций не превышала 0,05%, погрешность измерения температуры – 2 К, силовых параметров не более 1% от максимально измеряемой величины.

Для исследования механического поведения объектов в условиях высокого гидростатического давления (ВГД) был создан оригинальный стенд, позволяющий проводить испытания тонкостенных цилиндрических образцов при различных схемах напряженного состояния: комбинация ВГД и чистого кручения; ВГД плюс осевое растяжение (сжатие); ВГД плюс нагружение по произвольной траектории путем приложения осевой нагрузки и крутящего момента. Возможности барокамеры позволяли автономно изменять давление (с помощью образцового генератора давления) от 0,1 МПа до 1000 МПа, производить баросмены по заданному во времени циклическому режиму. Для измерения напряженно-деформированного состояния использовалась образца, помещенного внутрь барокамеры, специально сконструированная тензометрическая ячейка, которая обеспечивала возможность непрерывной записи силовых параметров на двухкоординатных потенциометрах типа H-307 и КСП-4 без влияния погрешностей, связанных с силами трения в уплотнениях. Точность измерения линейных и угловых деформаций составляла не менее 0,05 %, погрешность измерения силовых параметров не более 1% от максимально измеряемой величины.

С целью исследования ползучести при нестационарных температурных воздействиях и сложном напряженном состоянии были созданы специальные установки для испытания тонкостенных цилиндрических образцов при произвольной комбинации растяжения и кручения. В них использовались аналогичные системы для замера деформаций и контроля температуры. Следует отметить, что для получения однородного температурного поля по длине рабочей части образцов применялись 2-х и 3-х секционные печи сопротивления, которые крепились на образец в виде нихромовых спиралей, навиваемых непосредственно на рабочую часть образца, поверхность которого (при необходимости) покрывалась электроизоляционной лентой. Имея автономные источники питания нагревателей, и подбирая соответствующую теплоизоляцию), добивались практически полного отсутствия градиента температуры по длине образца. При необходимости создания минусовых температур, на поверхность образца подавались пары жидкого азота. Температуру измеряли в трех точках термопарами типа XK, закрепленными специальным устройством внутри полости образца.

В качестве материалов, на которых проводили исследования, цитируемые в данной работе, использовались объекты, имеющие некубическую кристаллическую решетку: анодный цинк и пористая нитридкременивая керамика Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Для изготовления образцов из цинка, анодные пластины переплавляли в цилиндрические болванки диаметром 100 мм и длиной 500 мм, которые затем ковали до получения прутков диаметром 25 мм. Из полученных заготовок вытачивали круглые тонкостенные образцы, которые в рабочей части имели внутренний диаметр 14 мм, а внешний – 18 мм. Длина рабочей части составляла 50 мм, общая длина – 100 мм. Головки образцов были цилиндрическими и имели внутреннюю резьбу для передачи осевой нагрузки, и круглые отверстия диаметром 6 мм для установки штифта, передающего крутящий момент. После изготовления образцы помещали в ампулу с чугунной стружкой и отжигали при 450 К в течение одного часа.

Образцы из пористой нитридкремниевой керамики изготавливали методом термошликерного литья, последующей сушки и реакционного спекания при температуре 1823 К в среде газообразного азота. Для изготовления тонкостенных образцов из пористой нитридкремниевой керамики, была создана технологическая линия и разработана технология получения двух типов тонкостенных цилиндрических образцов: с квадратными головками – для испытаний в условиях активного нагружения при сложном напряженном состоянии, и с круглыми – для испытаний на термоциклическую ползучесть и для баромеханических испытаний. Параметры рабочей части образца: длина – 36 мм, внутренний диаметр – 14 мм, внешний – 16 мм, общая длина – 100 мм. Данная технология позволяла получать образцы с различной исходной пористостью (от 20% до 60%).

Режимы нагружения задавались в истинных напряжениях. Для этого нагрузка, действующая на образец, корректировалась в соответствии с текущими размерами. Компоненты тензора истинных напряжений определялись по формулам:  $\sigma_{33} = P/(\pi D_{cp}h); \ \sigma_{13} = 2M_{sp}/(\pi D_{cp}^2h),$  где h – текущая толщина стенки образца, которая определялась на основании измерения продольной деформации и условия постоянства объема,  $D_{cp}$  – средний диаметр, P – осевая сила,  $M_{кp}$  – крутящий момент.

Керамические образцы в виде тонкостенных трубок нагружали постоянным крутящим моментом и подвергали периодическим нагревам в интервалах температур 300 – 773 К или 323 – 573 К, т. е. испытания проводились в условиях чистого сдвига.

Применяли два типа термоциклов – пилообразный и трапецеидальный. В первом из них, скорости нагрева и охлаждения до заданной температуры подбирали примерно одинаковыми и равными 1,4 К с<sup>-1</sup>. Аналогичные скорости изменения температуры использовали и для трапецеидального цикла с выдержкой верхней и нижней температуры  $\approx$  14 мин. Заметной разницы в поведении материалов для этих двух. режимов обнаружено было. Поэтому испытания не ниже приводятся экспериментальные данные, относящиеся к пилообразному термоциклическому режиму. Основные результаты опытов при термоциклировании от 300 К до 773 К приведены на рисунке 6 и рисунке7.



Рисунок 6 – Термоциклическая ползучесть нитридкремниевой керамики Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> при пилообразном режиме изменения температуры от 300 К до 773 К. а–сдвиговое напряжение равно 8,6 МПа на участке ОА и 12, 9 МПа на участке АВ,

б – при ступенчатом изменении сдвигового напряжения на участке OB – 7,4 МПа, BC–14,7 МПа, CD – 18,4 МПА

На рисунке 6 а показан участок ОА затухающей термоциклической ползучести при сдвиговом напряжении 8,6 МПа. В момент времени, обозначенный точкой А, напряжение было увеличено до 12,9 МПа. Это вызвало резкое ускорение ползучести в образце и в итоге, его полное разрушение при деформации примерно 1,38 % (момент разрушения здесь и далее отмечен крестиком, а составляющая упругой деформации не изображена).

На рисунке 6 б представлены результаты исследования термоциклической ползучести в условиях чистого сдвига. В отличие от опыта, изображенного на рисунке 6а, на первом участке (OB) сдвиговое напряжение было меньше и равнялось 7,4 МПа, а количество термоциклов до момента догрузки напряжением 14,7 МПа было увеличено вдвое. Далее производили повышение напряжения через 100 термоциклов. Обнаружено, что при каждом увеличении напряжения инициировалось значительное ускорение деформации и соответствующие переходные режимы, однако и количество термоциклов до разрушения при этом существенно увеличивалось. Многочисленные повторные испытания подтвердили явление увеличения долговечности керамики, когда на первом участке кривой термоциклической ползучести от 200 до 500 термоциклов действовало небольшое сдвиговое напряжение (5 –7,4 МПа). Последующее периодическое увеличение внешнего напряжения вплоть до разрушения всегда значительно превышало уровень постоянно действующего напряжения на базе 800 – 900 термоциклов практически вдвое.

Следующая иллюстрация термоциклической ползучести пористой (Θ=30%) керамики на основе нитрида кремния приведена на рисунке 7.



Рисунок 7– Кривые термоциклической ползучести пористой (Θ = 30%) нитридкремниевой керамики (б) в условиях чистого кручения (σ<sub>13</sub> = 13МПа) при пилообразном режиме изменения температуры (а) (T = 1,4 K c<sup>-1</sup>) T = 323 ↔ 573 K и изотермическими выдержками материала под нагрузкой при 323K. Символ 12ч указывает момент и интервал времени изотермической выдержки материала при постоянном напряжении σ<sub>13</sub> = 13 МПа



Рисунок 8– Кривые эволюции температурных микронапряжений (а) в условиях термоциклического воздействия (кривая 1) и изотермической выдержки материала (кривая 2). Режим изменения температуры (б) состоит из периодически повторяющихся участков термоциклирования T = T(N) и участков с постоянной температурой T<sub>1</sub>=const.

Анализируя диаграммы термоциклической ползучести (рисунок 7) и кривые эволюции микронапряжений <sub>т</sub>λ<sub>31</sub> (рисунок 8), можно прийти к выводу, что формирование деформационных эффектов на кривых термоциклической ползучести в рассмотренном опыте контролируется кинетикой генерации релаксации И неориентированных микронапряжений. температурных Таким образом, нитридкремниевая керамика в области температур, где она считается хрупкой, действительно способна демонстрировать весьма значительную термоциклическую ползучесть. В целом неизотермические свойства этой керамики аналогичны для таких поликристаллов как цинк и кадмий. И хотя не все опытные факты, полученные при исследовании, поддаются простому объяснению, в общем, они находят разумное объяснение и прогнозируются на основе методов структурно-аналитической мезомеханики [8,10].

# Особенности разрушения нитридкремниевой керамики при пропорциональных траекториях нагружения в пространстве напряжений

Целью экспериментальных исследований, результаты которых описываются ниже, является изучение контура прочности пористой нитридкремниевой керамики при пропорциональных траекториях нагружения в пространстве напряжений.

Контур прочности является аналогом понятия поверхности нагружения и представляет собой плоскую замкнутую линию, соединяющую геометрические точки, характеризующие предельные значения компонент напряжений соответствующих разрушения образца, поле  $\sqrt{3}\sigma_{31} - \sigma_{33}$ плоского моменту в координатном объекта исследования напряженного состояния (рисунок 9). В качестве использовались тонкостенные трубчатые образцы из керамики Si<sub>2</sub>N<sub>4</sub>. Образцы из пористой нитридкремниевой керамики изготавливали методом термошликерного литья, последующей сушки и реакционного спекания при температуре 1823К в среде

газообразного азота. Подробно методика изготовления тонкостенных цилиндрических образцов из нитридкремниевой керамики изложена в [8]. При создании методики испытаний тонкостенных трубчатых образцов из нитридкремниевой керамики особое внимание уделялось строгому контролю соосности образца и осевой силы на всех этапах эксперимента. В опытах, содержащих комбинацию осевого сжатия и кручения, для передачи равномерного сжимающего усилия на рабочую часть через торцевые грани образца использовались тщательно подобранные полимерные прокладки. Специально спроектированная экспериментальная оснастка позволяла контролировать соблюдение соосности в процессе всего эксперимента.

Опыты проводились по восьми программам нагружения. Траектория нагружения задавалась в виде прямой линии в координатном поле  $\sigma_{33} - \sqrt{3}\sigma_{31}$ , и оценивалась коэффициентом K равным:  $K = \sqrt{3}\sigma_{31}/\sigma_{33}$ .

Каждый опыт повторялся на шести образцах, а в некоторых режимах для оценки наиболее характерных особенностей контура прочности использовалось десять образцов. Программа опытов содержала следующие режимы: чистое кручение, чистое растяжение, чистое сжатие, пропорциональное нагружение в условиях комбинации осевого сжатия и кручения. Экспериментальные данные получены для двух постоянных температур: при комнатной температуре T=293 К (контур 2 и 3 на рисунке 9) и при повышенной температуре T=1173 К (контур 1 на рисунке 9).

С целью исследования влияния режима предварительной терморелаксационной обработки для опытов, проводимых при комнатной температуре, были подготовлены две партии образцов. Одна партия образцов без термообработки, что соответствует данным для контура 2 на рисунке 9. Другая партия образцов подвергалась предварительному кратковременному отжигу в свободном состоянии в течение пятнадцати минут при температуре T = 1173 К. Экспериментальные данные для этой партии образцов соответствуют контуру прочности под номером 3, изображенном на рисунке 9.



Рисунок 9 – Контур прочности нитридкремниевой керамики в координатах "нормальное напряжение  $\sigma_{33}$  – касательное напряжение  $\sqrt{3}\sigma_{31}$ " для температуры испытания 1173 К (1) и 293 К (2). Контур (3) относится к керамике, испытанной при 293 К после ее предварительного отжига в течение 15 мин при 1173 К

Характерным признаком экспериментальных данных, полученных для партии тонкостенных образцов, подвергнутых предварительной термообработке, является существенно меньший разброс экспериментальных данных и тот факт, что разрушение происходило, как правило, в средней части тонкостенного цилиндра. В то время, как для партии образцов без термообработки, часто образующаяся макротрещина начинала развиваться в районе верхней или нижней галтели образца. Наиболее интересные результаты относятся к данным, характеризующим контур прочности при комнатной температуре. Анализируя данные, представленные на рисунке 9 можно увидеть характерные вогнутости контура прочности, полученные при нагружении по лучевым траекториям при комбинации осевого сжатия и кручения. Контур прочности при повышенной температуре T = 1173 К имеет сильно вытянутую форму в сторону, сжимающих напряжений (см. контур под номером 1 на рисунке 9).

Представляет интерес анализ влияния вида напряженного состояния при пропорциональных траекториях нагружения на ориентацию и распределение макроскопических трещин. Коротко рассмотрим наиболее характерные признаки. При чистом кручении (траектория нагружения представлена в виде схемы "в" в координатах

σ<sub>33</sub> - √3σ<sub>31</sub>) развивается, как правило, одна трещина (см. рисунок 10, б), наклоненная к оси цилиндра примерно под углом 45°. На образцах без предварительной термообработки наблюдается отклонение от указанного правила, появляются трещины с различным наклоном, а также трещины, ориентированные в направлениях смежных плоскостей (рисунок 10, а). Такой разброс экспериментальных данных говорит о сложной картине структурных напряжений и значительной роли макроконцетраторов напряжений.



Рисунок 10 – Фотографии разрушенных образцов из пористой керамики на основе Si<sub>3</sub>N₄ при кручении: К = √3σ<sub>31</sub>/σ<sub>33</sub> = ∞; а – без предварительной термообработки; б – образцы предварительно выдерживали в вакууме при 1173 К в течение 15 мин

При нагружении в условиях чистого растяжения макротрещины ориентируются перпендикулярно растягивающей нагрузке (рисунок 11 а, б). При чистом сжатии наблюдается множественный характер развития трещин, которые имеют ориентировку, близкую по направлению к оси цилиндра. Учитывая полученные экспериментальные результаты можно с уверенностью отметить существенную и нетривиальную роль вида напряженного состояния на разрушение нитрид кремниевой керамики.

Полученные результаты целесообразно учитывать при построении критерия разрушения рассматриваемого материала.



Рисунок 11 – Фотографии разрушенных керамических образцов при чистом растяжении K = 0



Ориентация и картина распределения макротрещин, при сложном напряженном состоянии (растяжение с кручением), существенно зависит от траектории нагружения.

Рисунок 12 – Фотографии разрушенных керамических образцов при пропорциональном нагружении: К = -1

Анализируя полученные экспериментальные данные по влиянию термообработки на прочность керамических образцов, можно отметить изменение предельных значений напряжений при различных траекториях нагружения для образцов без предварительной термообработки (рисунок 11,а – рисунок 12, а) и для образцов после термообработки (рисунок 11,б – рисунок 12,б).

Контур прочности (рисунок 9) термообработанных образцов более вытянут в направлении сжимающих напряжений, в тоже время, при чистом кручении наблюдаются большие значения предельных напряжений. Характерным признаком экспериментальных данных, полученных для партии тонкостенных образцов, подвергнутых предварительной термообработке, является существенно меньший разброс экспериментальных данных и тот факт, что разрушение происходило, как правило, в средней части тонкостенного цилиндра. В то время, как для партии образцов без термообработки, часто образующаяся макротрещина начинала развиваться в районе верхней или нижней галтели образца.

Наиболее интересные результаты относятся к данным, характеризующим контур прочности при комнатной температуре. Анализируя данные, представленные на рисунке 12 можно увидеть характерные вогнутости контура прочности, полученные при нагружении по лучевым траекториям при комбинации осевого сжатия и кручения.

Экспериментальные данные по наличию вогнутости контура прочности проверялись на дополнительной партии образцов, и оказалось, разброс данных по точке, характеризующей максимальную вогнутость, был самым малым по сравнению с данными по другим траекториям нагружения. Контур прочности при повышенной температуре T = 1173 К имеет сильно вытянутую форму в сторону, сжимающих напряжений (см. конур под номером 1 на рисунке 9).

Представляет интерес анализ влияния вида напряженного состояния при пропорциональных траекториях нагружения на ориентацию и распределение макроскопических трещин. Коротко рассмотрим наиболее характерные признаки. При чистом кручении (траектория нагружения представлена в виде схемы "в" в координатах  $\sigma_{33} - \sqrt{3}\sigma_{31}$ ) развивается, как правило, одна трещина (рисунок 10, б), наклоненная к оси цилиндра примерно под углом 45°. На образцах без предварительной термообработки наблюдается отклонение от указанного правила, появляются трещины с различным наклоном, а также трещины, ориентированные в направлениях смежных плоскостей (рисунок 10, а). Такой разброс экспериментальных данных говорит о сложной картине структурных напряжений и значительной роли макроконцетраторов напряжений.

При нагружении в условиях чистого растяжения макротрещины ориентируются перпендикулярно растягивающей нагрузке (рисунок 11а,б). При чистом сжатии [10] наблюдается множественный характер развития трещин, которые имеют ориентировку, близкую по направлению к оси цилиндра. Ориентация и картина распределения

макротрещин, при сложном напряженном состоянии, существенно зависит от траектории нагружения [10]. Сравнивая данные, изображенные на рисунках 10-12 можно увидеть, как влияет ориентация траектории нагружения в пространстве напряжений на ориентацию возникающих макротрещин, а также на мозаику множественного развития трещин. Учитывая полученные экспериментальные результаты можно с уверенностью отметить существенную и нетривиальную роль вида напряженного состояния на разрушение нитрид кремниевой керамики. Полученные результаты целесообразно учитывать при построении критерия разрушения рассматриваемого материала.

В заключение отметим, что рассмотренные в этой главе задачи ранее решены не были если не считать отдельных попыток аналитического описания свойств ползучести. Между тем, структурно-аналитическая мезомеханика без каких-либо специальных трудно воспринимаемых дополнительных предположений позволяет делать количественное прогнозирование поведения поликристаллов с некубической решеткой как высокопластичных (кадмий, цинк), так и весьма хрупких (нитрид кремниевая керамика) объектов при воздействии на них циклически изменяющегося температурного поля, внешнего давления при различных видах напряженного состояния. Подобный результат был, по нашему мнению, достигнут во-первых, благодаря введению в предмет, теории эффективного поля неориентированных микронапряжений и, во-вторых, благодаря гипотезе о синхронном изменении всех компонент тензора этого поля в процессе релаксации.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лихачев В.А., Малинин В.Г. Структурно-аналитическая теория прочности. – Спб.: Наука, 1993. –471с.

2. Физическая мезомеханика и компьютерное конструирование материалов: в 2–х т. //Под. Ред. Акад. Панина В. – Новосибирск: Наука, 1995.–Т.1–298 с.,Т.2.–320 с

3. Панин В.Е. Основы физической мезомеханики. // Физическая мезомеханика, 1998, –№ 1 – С.5–22.

4. Панин В.Е. Методология физической мезомеханики как основа построения моделей в компьютерном конструировании материалов. // Изв. вузов. Физика, – 1995, – № 11 – С.6–25.

5. Панин В.Е. Современные проблемы пластичности и прочности твердых тел // Изв. вузов. Физика, – 1998, – № 1 – С. 7–34.

6. Малинин В.Г., Малинина Н.А. Структурно-аналитическая мезомеханика деформируемого твердого тела //Физ. Мезомех. 2005. Т.8. №5. С. 31–45.

7. Лихачев В.А., Малинин В.Г., Малинина Н.А. Теория неизотермических свойств поликристаллов с некубической решеткой // Физические основы прочности и пластичности: Меж. вуз. сб. научн.трудов, НГПИ. Нижний Новгород, 1990. С.3-8.

8. Малинина Н.А. Деформация и разрушение поликристаллов с микронапряжениями. / Монография. НовГУ им. Ярослава Мудрого. Великий Новгород, 2003, 160 с.

9. Малинин В.Г., Малинина Н.А. Структурно–аналитическая теория физической мезомеханики // Вопросы материаловедения. 2002. №1 (29). С.123-147.

10. Голенков В.А., Малинин В.Г. Малинина Н.А. Структурно-аналитическая мезомеханика и ее приложения. – М. Машиностроение, 2009, 635 с.

11. Лихачев В.А. Текстурные тепловые напряжения // ФММ, – 1961, Т.12, вып. 6 – С.792–794.

12. Давиденков И.Н., Лихачев В.А. Необратимое формоизменение металлов при циклическом тепловом воздействии. – М.Л. Маштиз, 1962. – 224с.

13. Зайцев В.И. Физика пластичности гидростатисчески сжатых кристаллов. – Киев: Наукова думка, 1983. – 186 с.

14. Лихачев В.А., Малинин В.Г., Малинина Н.А., Овчаренко С.Я., Горшков Г.В., Шляхов С.А. Особенности деформации металлов при баро-и термоциклических воздействиях // Поверхности раздела, структурные дефекты и свойства металлов и

сплавов: Тез. докл. 3-х пос. Всесоюзных сем., 13-17 июня, 1988, Череповец, 1988, С.131-132.

15. Рыбин В.В. Структурно–кинетические аспекты физики развитой пластической деформации // Изв. вузов. Физика. 1991.–№ 3 – С.7–22.

16. Степанов А.В. Основы практической прочности кристаллов. М.: Наука. 1974, – 131 с.

17. Лихачев В.А., Малинин В.Г., Овчаренко С.Я. Баромеханическое последействие и бароциклическая ползучесть цинка//Новгород; Боровический завод «Горизонт» // Материалы с новыми функциональными свойствами: Материалы семинара. Новгород; Боровичи, 1990.– С.93–95.

18. Трефилов В.И., Мильман Ю.В., Фирстов С.А. Физические основы прочности тугоплавких металлов. К.: Наук.думка, 1975, 315 с.

## Глава 16. ЭЛЕКТРОЛИТНО-ПЛАЗМЕННОЕ ПОЛИРОВАНИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ МЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ

# Королёв А.Ю.<sup>1</sup>, Томило В.А.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Научно-технологический парк БНТУ «Политехник» г. Минск, Республика Беларусь, korolyov @park.bntu.by <sup>2</sup>Белорусский национальный технический университет г. Минск, Республика Беларусь, stamila @rambler.ru

## Введение

За последние десятилетия изделия медицинского назначения из металлических материалов стали неотъемлемой частью современной медицины. При этом критически важное значение имеют имплантируемые изделия медицинского назначения (имплантаты) – класс изделий, используемых для вживления в организм, предназначенных для замены, восстановления, поддержания или улучшения функциональности различных тканей и органов человеческого тела. Применение современных изделий медицинского назначения позволило значительно улучшить способы лечения заболеваний, повысить качество и продолжительность жизни. В настоящее время основными металлическими материалами, используемыми при производстве изделий медицинского назначения, являются коррозионностойкая сталь, титан и титановые сплавы, кобальт-хромовые сплавы и никель-титановые сплавы (нитинол).

Требования к структуре и свойствам поверхностного слоя изделий медицинского назначения

Ко всем видам производимых изделий медицинского назначения предъявляются особые требования, связанные с состоянием поверхностного слоя. Структура и свойства поверхности каждого изделия определяется его назначением и областью применения в организме человека. К основным свойствам поверхности изделий медицинского назначения относятся коррозионная стойкость и биосовместимость. Эти параметры зависят не только от состава применяемого материала, но и от состояния поверхностного слоя. Состояние поверхностного слоя характеризуется его структурой, шероховатостью, наличием микро- и макродефектов, инородных включений, примесей, величиной и знаком остаточных напряжений. Необходимая структура и микрорельеф поверхности в зависимости от назначения изделия медицинского назначения обеспечивает его функционирование в различных тканях организма при максимально возможной коррозионной стойкости и биосовместимости [1].

Таким образом, состояние поверхностного слоя оказывает доминирующее влияние на коррозионную стойкость, биосовместимость и усталостную прочность изделий медицинского назначения. Снижение высоты микронеровностей, уменьшение плотности дефектов, примесей и инородных включений в поверхностном слое позволяют минимизировать вероятность негативных последствий имплантации, связанных с возможным коррозионным повреждением, реактогенностью и усталостным разрушением изделия [2]. При этом первостепенное значение повышение качества поверхности имеет при производстве сердечно-сосудистых имплантатов. Снижение шероховатости приводит к формированию гидрофобной поверхности, которая способствует ингибированию адгезии тромбоцитов и снижению тромбогенного риска [3].

Конечные свойства поверхности изделия медицинского назначения формируются за счет выполняемой финишной обработки или за счет свойств покрытий, наносимых после финишной обработки. Финишной обработке предшествуют формообразующие, специальные и предварительные отделочные операции. Для этого при производстве изделий медицинского назначения традиционно применяются следующие виды обработки: лезвийная обработка, шлифование, обработка давлением, лазерная резка, воздушно-абразивная обработка, термическая обработка. В результате промежуточной обработки поверхность приобретает комплекс свойств, отличающихся от свойств основного материала, и оказывающих негативное влияние на эксплуатационные характеристики изделия медицинского назначения. После обработки в поверхностном слое возникают остаточные напряжения, увеличивается плотность дислокаций, формируются поры и микротрещины, в поверхность внедряются продукты износа режущего инструмента, зерна абразива, образуется окисленный слой [4].

С целью надежного и безопасного функционирования, повышения коррозионной стойкости и биосовместимости отрицательные качества, приобретенные поверхностью во время предшествующих операций производства изделий, должны быть устранены. формообразования, термической после операций обработки, Для этого предварительной отделки необходимо применять финишные методы обработки, которые, наряду с повышением качества поверхности, обеспечат удаление дефектных слоев с повышенной плотностью дислокаций, слоев с адсорбированными смазочно-охлаждающих газообразными продуктами, компонентами жидкостей, продуктов износа инструмента, слоя зоны термического влияния, формируемого лазерной резкой.

Недостатки существующих методов финишной обработки изделий медицинского назначения

В качестве финишной обработки при производстве изделий медицинского назначения широко используются механические методы. В случаях, когда при производстве изделий медицинского назначения механические методы финишной обработки затруднены или к состоянию поверхностного слоя предъявляются особые требования, применяются электрохимические методы, важным преимуществом которых, является возможность полирования поверхностей изделий со сложной геометрией, недоступных для механических методов [5].

При электрохимическом полировании обеспечивается контролируемый съем металла и формируется поверхностный слой, свободный от дефектов, характерных для процессов механического полирования [6]. Поэтому метод получил широкое распространение при производстве изделий медицинского назначения. Электрохимическое полирование применяется при производстве сердечно-сосудистых имплантатов, таких как стенты, каркасы искусственных клапанов сердца, каваокклюдеры, зубных имплантатов, травматологических имплантатов, фильтры, хирургических игл и хирургического инструмента. К настоящему времени разработаны составы электролитов и режимы обработки для полирования материалов медицинского назначения, включая коррозионностойкие стали, титановые сплавы, кобальт-хромовые сплавы и нитинол.

Недостатками метода электрохимического полирования являются высокая стоимость применяемых растворов электролитов, их токсичность, взрывоопасность и пожароопасность, коррозия оборудования, необходимость дополнительных операций при промывке изделий, операций нейтрализации и пассивации, затраты на утилизацию. Основой промышленных электролитов, применяемых при электрохимическом полировании, являются кислоты [7]. Для коррозионностойких сталей применяются электролиты, содержащие фосфорную кислоту (45–70%), серную кислоту – 10–40 % и воду [8, 9]. В качестве электролитов для электрохимического полирования кобальт-хромовых сплавов используют растворы с различным содержанием серной, фосфорной и соляной кислот. В ряде случаев в качестве органического растворителя, а также для повышения вязкости электролита дополнительно вводится этиленгликоль. Наиболее благоприятные условия для полирования титановых сплавов создаются в электролите, содержащем серную (50-65 %), азотную (7–16 %) и плавиковую (20–30 %) кислоты [7]. В последнее время для электрохимического полирования изделий из титана и титановых сплавов предложен ряд электролитов, не содержащих токсичной плавиковой кислоты. Например, в работе [10] для повышения качества поверхности изделий из титана, использовался электролит, состоящий из хлорной и уксусной кислот. Для полирования титана Grade 2 в работе [11] использовался состав на основе хлорной кислоты, метанола и этиленгликоля. В работе [12] для полирования титана и титановых сплавов в качестве электролита использовался раствор серной кислоты и метанола. Высокое качество поверхности при обработке нитинола обеспечивается при использовании электролитов, содержащих метанол или этиленгликоль и серную кислоту [13]. Однако сравнительная оценка различных составов электролитов, выполненная в работе [14] показала, что наиболее качественное полирование нитинола с формированием однородной поверхности обеспечивается только при добавлении в такой электролит плавиковую кислоту.

Таким образом использование опасных компонентов для приготовления электролитов является основным недостатком существующих электрохимических методов повышения качества поверхности изделий медицинского назначения. Применение таких электролитов наносит существенный вред производственному персоналу и окружающей среде. Так плавиковая кислота, входящая в состав электролитов, является токсичным веществом второго класса, представляющим высокую опасность для организма и окружающей среды. Хлорная кислота относится к сильнейшим неорганическим кислотам. Электролиты, содержащие хлорную кислоту и уксусную кислоту, являются крайне взрывоопасными [15]. Этиленгликоль является токсичным, и кроме того, горючим веществом. При использовании электролитов, содержащих метанол кроме высокой токсичности другим существенным недостатком, является возможность образования взрывоопасной смеси в процессе обработки. Применение бескислотных электролитов на основе ионных жидкостей обеспечивает очистку с формированием глянцевой поверхности, но при этом значимого сглаживания микрорельефа не достигается.

#### Электролитно-плазменное полирование

В качестве альтернативы существующим методам электрохимического полирования в промышленности широко используется метод электролитноплазменной обработки, предназначенный для полирования (электролитно-плазменное полирование – ЭПП), удаления заусенцев и очистки поверхности металлических изделий [16, 17]. ЭПП по сравнению с механическим и электрохимическим полированием обладает рядом существенных преимуществ: высокая экологическая безопасность за счёт применения электролитов на основе водных растворов солей концентрацией 3-5%; возможность обработки деталей и изделий любой конфигурации; возможность получения зеркальной поверхности с высотой микронеровностей вплоть до Ra = 0.01 мкм; удаление в процессе обработки дефектного поверхностного слоя, что улучшает физико-механические и химические свойства поверхности; короткая продолжительность процесса полирования; существенное снижение ручного труда; обработки возможность высокотвердых вязких материалов [18–22]. И Производительность и экономическая эффективность технологических операций процесса ЭПП в 5-6 раз выше, чем при традиционном электрохимическом полировании в растворах кислот [22].

В процессе ЭПП под действием рабочего напряжения вокруг погруженного в электролит изделия возникает устойчивая парогазовая оболочка и по всей обрабатываемой поверхности происходят импульсные электрические разряды. К возникновению эффекта полирования приводит совместное воздействие на поверхность детали химически активной среды и электрических разрядов. Образование парогазовой оболочки и протекание процесса ЭПП происходит в области напряжений 200–350 В (рис. 1). Плотность тока при ЭПП составляет 0,1–0,4 A/см<sup>2</sup> [23].



Рисунок 1 – Вольтамперная характеристика анодного процесса в электролите (участок BC соответствует режиму электролитно-плазменной обработки)

Процессы ЭПП получили распространение в промышленности за счет их одностадийности, когда не требуется предварительных операций и операций постобработки, низкой стоимости компонентов электролитов и затрат на их утилизацию, доступных способов корректировки электролитов. К настоящему времени разработаны и внедрены в производство процессы ЭПП таких материалов, как низкоуглеродистые и коррозионностойкие стали, алюминиевые и медные сплавы. При этом существующие разработки в области ЭПП материалов медицинского назначения (за исключением коррозионностойких сталей), не позволяют в полной мере использовать их для внедрения в промышленное производство из-за сложности практической реализации или недостаточного качества обработки. Так, например, разработанные к настоящему времени технологические режимы титана и титановых сплавов предполагают применение трех- или четырехкомпонентных электролитов, корректировка которых крайне затруднена в условиях промышленного производства. Кроме того, для этих целей предлагаются сложные многостадийные схемы обработки с многократным погружением и извлечением изделий из электролита при различных значениях напряжения. Существующие приемлемые с точки зрения промышленного производства режимы не обеспечивают возможности обработки всего перечня титановых сплавов, используемых при изготовлении изделий медицинского назначения, в частности двухфазных сплавов. Поиск по доступным литературным источникам и базам данных показывает, что исследования и разработки в области ЭПП нитилола выполняются только в Германии. Однако в представленных работах не приводятся режимы обработки.

Для решения проблемы ЭПП материалов медицинского назначения нами разработан и исследован ряд новых процессов. Применение разработанных процессов на практике показало их высокую эффективность при использовании в качестве финишной операции при производстве изделий медицинского назначения из кобальтхромовых сплавов, титановых сплавов и нитинола.

#### Материалы, оборудование и методы исследований

Для выполнения исследований использовалась специально разработанная экспериментальная установка, включающая рабочую ванну (катод), нагреватель, теплообменник, датчик температуры, систему перемешивания электролита (рис. 2).



а – схема рабочей ванны: 1 – образец (анод); 2 – нагреватель; 3 – система перемешивания электролита; 4 – теплообменник; 5 – датчик температуры; 6 – ванна (катод); б – внешний вид установки

Рисунок 2 – Экспериментальное оборудование для выполнения исследований

Оценка производительности выполнялась по изменению массы образцов в результате обработки. Массу образцов до и после обработки определяли на аналитических весах Ohaus Pioneer PA214. Сила тока измерялась с помощью токовых

клещей UNIT-203. Плотность тока устанавливалась как отношение силы тока к площади обрабатываемой поверхности. Шероховатость поверхности измерялась профилометром MarSurf PS1. Микрофотографии поверхности образцов до и после ЭПП получены с помощью сканирующего электронного микроскопа VEGA II LMU с микроанализатором INCA350. Микроструктура поверхности обработанных образцов оценивалась с помощью светового металлографического микроскопа Altami. Для определения химического состава поверхностного слоя использовался рентгенофлюоресцентный микроанализатор Inca Energy 350 (Oxford Instruments). Коррозионные испытания выполнялись путем снятия поляризационных кривых и определения потенциала питтингообразования.

Для выполнения измерений коэффициента отражения применялись специально разработанные методика и приспособление. Разработанная методика основана на измерении яркости параллельного пучка света, отражённого от исследуемой поверхности. За отражение 100 % принималась поверхность эталонного оптического зеркала. Схема измерения коэффициента отражения представлена на рис. 3.



Рисунок 3 – Схема измерения коэффициента отражения

#### Электролитно-плазменное полирование титана и титановых сплавов

Исследования проводили на плоских образцах технически чистого титана ВТ1-0 (Grade 2) с размерами 30x15x1,5 мм. Образцы предварительно были обработаны шлифовальной бумагой SiC зернистостью Р600. Среднее значение параметра шероховатости поверхности *Ra* исходных образцов составило 0,365 мкм. ЭПП образцов выполняли в водном растворе фторида аммония концентрацией 4 %.

На рис. 4 представлены вольтамперные характеристики процесса ЭПП титана – зависимости плотности тока от рабочего напряжения в диапазоне значений, обеспечивающих формирование устойчивой парогазовой оболочки. Вольтамперные характеристики получены при различных значениях температуры электролита. Из зависимостей видно, что с повышением напряжения плотность тока незначительно уменьшается, что в целом характерно для процессов электролитно-плазменной обработки. Это связано с увеличением энергии, выделяющейся в парогазовой оболочке, которое приводит к росту ее толщины и, соответственно, к повышению сопротивления в цепи электролит-анод.



Рисунок 4 – Вольтамперные характеристики ЭПП титана при различных значениях температуры электролита

Дальнейшие исследования проводились при значении температуры электролита 90 °C, при котором обеспечивается более стабильное протекание электролитно-плазменного процесса, в особенности при обработке изделий сложной формы.

На рис. 5 представлены зависимости удельного съема  $\Delta m_{v\partial}$  от значения рабочего напряжения диапазоне 260-300 B) результате обработки (в В 3 С уменьшается продолжительностью мин. увеличением напряжения Полученные зависимости удельного съема от производительность обработки. напряжения имеют характер, аналогичный характеру вольтамперных характеристик (рис. 4). Таким образом, между удельным съемом и плотностью тока соблюдается соответствует закони Фарадея. При корреляция. что этом vменьшение производительности ЭПП с увеличением рабочего напряжения не приводит к снижению качества формируемой поверхности. Так и из представленных на рис. 6 экспериментальных зависимостей, демонстрирующих динамику снижения параметра шероховатости поверхности *Ra* в процессе обработки продолжительностью от 1 до 5 мин, видно, что с увеличением рабочего напряжения в исследуемом диапазоне (от 260 до 300 В) происходит снижение значений параметра шероховатости поверхности *Ra*. Однако наибольшее сглаживание поверхности достигается при значении рабочего напряжения 300 В, которое обеспечивает минимальный удельный съем (рис. 5). В результате обработки при напряжении 300 В продолжительностью 5 мин шероховатость поверхности снижается с Ra = 0,365 мкм до Ra = 0,091 мкм (рис. 7).





Рисунок 5 – Влияние напряжения ЭПП на удельный съем





а – исходный образец (Ra = 0,365 мкм); б – ЭПП 5 мин (Ra = 0,091 мкм)

Рисунок 7 – Внешний вид исследуемых образцов

Микрофотографии поверхности образцов до и после обработки представлены на рис. 8. Поверхность до ЭПП (рис. 8а) характеризуется наличием продольных полос, задиров и несплошностей, образованных в в процессе предварительного шлифования образцов. В результате обработки продолжительностью 1 мин поверхность существенно сглаживается, присутствуют только следы от наиболее глубоких царапин и отдельные несплошности (рис. 8б). Обработка продолжительностью 3 мин приводит к полному устранению слоя с дефектами, образованными в результате шлифования



(рис 8в). Дальнейшая обработка (5 мин) обеспечивает сглаживание микропрофиля без существенного изменения морфологии поверхности (рис. 8г).

Рисунок 8 – Динамика изменения морфологии поверхности образцов из титана ВТ1-0 в

процессе ЭПП

На основании полученных результатов разработан ряд процессов финишной обработки ряда изделий медицинского назначения из титана BT1-0 (Grade 5) и титанового сплава BT6 (Grade 5), включающих сердечно-сосудистые, черепные и позвоночные имплантаты. Примеры обработки изделий представлены на рис. 9.





Рисунок 9 – Примеры ЭПП изделий медицинского назначения из титана BT1-0 (Grade 2) и титанового сплава BT6 (Grade 5)

# Электролитно-плазменное полирование кобальт-хромовых сплавов

Для выполнения исследований использовался кобальт-хромовый сплав ASTMF75, широко применяемый для изготовления изделий медицинского назначения (табл. 1). Размер образцов составлял около 25х8х5 мм. Полученные образцы предварительно шлифовались шлифовальной бумагой с размерностью Р1200. Исходная шероховатость полученных образцов составляла *Ra* = 0,12 мкм. Внешний вид исходных образцов показан на рис. 10.

Таблица 1 – Химический состав кобальт-хромового сплава ASTMF75							
Элемент	Si	Cr	Mn	Co	Cu	Мо	
% масс.	0,41	26,87	1,19	65,06	0,14	6,34	

. .



Рисунок 10 – Внешний вид исходных образцов

На рис. 11 представлены экспериментально установленные зависимости, характеризующие влияние напряжения на плотность тока в процессе ЭПП кобальтхромового сплава ASTMF75 при различных значениях температуры электролита. Наибольшая плотность тока 0,27–0,32 A/cm<sup>2</sup>, и соответственно, максимальная производительность процесса достигаются при температуре электролита 70 °C. С повышением температуры электролита до 90 °C плотность тока снижается до значений 0,12–0,17 A/cm<sup>2</sup>.



Рисунок 11 – Влияние напряжения на изменение плотности тока в процессе ЭПП кобальтхромового сплава при различных значениях температуры электролита

Фотографии поверхности полученных образцов, обработанных в соответствии с исследуемыми режимами при продолжительности обработки 3 мин, приведены в табл. 2. В результате обработки на всех исследуемых режимах на поверхности образцов наблюдается формирование рельефа в виде сетки выступов, происхождение которых можно объяснить неоднородностью структуры материала, возникающей на стадии получения заготовки литьем. Очевидно, что наличие рельефных выступов оказывает неблагоприятное влияние на шероховатость поверхности. Из полученных результатов видно, что чем выше плотность тока, тем сильнее выражен формируемый в процессе ЭПП рельеф. Так при повышении плотности тока (выше 0,22 A/cm<sup>2</sup>), а также при снижении рабочего напряжения (ниже 300 В) на обработанной поверхности происходит более интенсивное образование рельефных выступов по сравнению с остальными

режимами. Лучшие результаты по состоянию и качеству поверхности достигаются при напряжении 300 В и плотности тока не более 0,22 А/см<sup>2</sup>.

На рис. 12 представлена зависимость шероховатости поверхности *Ra* после обработки образцов кобальт-хромового сплава от плотности тока. С увеличением плотности тока значительно снижается качество поверхности – достигаемое значение параметра шероховатости Ra увеличивается с 0,054 мкм при плотности тока 0,12 A/см<sup>2</sup> до 0,184 мкм при плотности тока 0,32 А/см<sup>2</sup>. Таким образом, для получения минимального значения шероховатости поверхности *Ra* необходимо выполнять обработку с использованием режима, обеспечивающего наименьшее значение плотности тока – 0,12 А/см<sup>2</sup> (напряжение 300 В, температура электролита – 90 °С). использовался режим дальнейшем для исследования Этот в влияния продолжительности ЭПП на качество поверхности.







Рисунок 12 – Влияние плотности тока на шероховатость поверхности *Ra* в процессе ЭПП кобальт-хромового сплава

На рис. 13 представлены фотографии поверхности образцов после обработки с различной продолжительностью. На начальном этапе (до 1 мин) происходит существенное снижение шероховатости поверхности – до *Ra* = 0,031 мкм. Однако после такой обработки визуально все еще различимы царапины, сформированные в результате предварительного шлифования образцов. При дальнейшей обработке происходит сглаживание микрорельефа с постепенным удалением царапин. Полное удаление царапин достигается после обработки продолжительностью 2,0–2,5 мин. При этом на поверхности начинают проявляться рельефные выступы, в результате чего повышается шероховатость поверхности (до *Ra* = 0,061 при продолжительности обработки 2,5 мин).



а – 0,5 мин; б – 1,5 мин; в – 2,5 мин

Рисунок 13 – Состояние поверхности образцов из кобальт-хромового сплава после ЭПП с различной продолжительностью

Зависимости шероховатости поверхности и коэффициента отражения образцов из кобальт-хромового сплава от продолжительности ЭПП, построенные на основании полученных экспериментальных данных, представлены на рис. 14. Как было отмечено ранее, минимальные значения шероховатости поверхности достигаются при обработке с продолжительностью до 1 мин. Наибольший коэффициент отражения имеют образцы после обработки продолжительностью 2–2,5 мин.



Рисунок 14 – Влияние продолжительности ЭПП на изменение шероховатости поверхности и коэффициента отражения

Сопоставление зависимостей на рис. 14 показывает, что для достижения высокого качества ЭПП кобальт-хромовых сплавов необходимая продолжительность обработки составляет 2 мин. При этом обеспечивается формирование гладкой поверхности без присутствия царапин, образуемых в результате предварительного шлифования, и рельефных выступов, а также снижение шероховатости до *Ra* = 0,057 мкм и существенное повышение коэффициента отражения поверхности (до 0,7). Результат ЭПП феморального компонента эндопротеза коленного сустава из кобальт-хромового сплава с использованием установленных режимов обработки представлен на рис. 15.



Рисунок 15 – Результат ЭПП феморального компонента эндопротеза коленного сустава из кобальт-хромового сплава

### Электролитно-плазменное полирование нитинола

На примере стент-элемента из нитинола, входящего в конструкцию стентграфта, исследовалось влияние ЭПП на характеристики поверхности с целью установления технологических параметров, позволяющих достигнуть высокого качества обработки поверхности, коррозионной стойкости при условии сохранения достаточной для его работоспособности радиальной жесткости.

Внешний вид образцов стент-элемента эндоваскулярно имплантируемого стентграфта для брюшного отдела аорты представлен на рис. 16.





а – внешний вид стент-графта; б – стент-элемент стент-графта

Рисунок 16 – Внешний вид эндоваскулярного стент-графта для брюшного отдела аорты и стентэлемент стент-графта

Химический состав материала исследуемых образцов (масс. %) в соответствии со стандартом ASTM-F2063 представлен в табл. 3. Заготовки стент-элементов получали методом лазерной резки. Общая длина стент-элемента составляла 19,5 мм, внешний диаметр – 23 мм, толщина ламелей – 0,45 мм (рис. 16б). После лазерной резки выполнялась термическая обработка. Для удаления шлаков и оксидов металлов, образованных при лазерной резке, проводилось травление поверхности в кислотном растворе.

Таблица 3 – Химический состав сплава согласно ASTM-F2063

Элемент	% (масс.)		
Никель	От 54,5 до 57,0		
Углерод	0,05		
Кобальт	0,05		
Медь	0,01		
Хром	0,01		
Водород	0,005		
Железо	0,05		
Ниобий	0,025		
Азот +	0.05		
Кислород	0,05		
Титан	Остальное		

ЭПП проводили в электролите на основе 4% раствора фторида аммония в воде при температуре 90±3 °C. Образцы обрабатывались при напряжении 300 В и плотности тока 0,15 А/см<sup>2</sup>. Продолжительность обработки образцов составляла 1, 3, 5 и 7 мин. Измерение размеров поперечного сечения ламелей стент-элементов (ширины *A*, толщины *B*) до и после обработки выполняли с помощью металлографического микроскопа Altami. Испытания на радиальную жесткость проводились на машине для измерения усилия радиального сжатия стентов MSI RX550/650. Значение радиальной жесткости рассчитывалось как отношение радиальной силы сжатия к длине стентэлемента (Н/мм).

Электронные фотографии поверхностей исследуемых образцов стентэлементов до и после ЭПП представлены на рис. 17. На поверхностях исходного образца присутствуют риски, полученные в процессе шлифования при производстве заготовки (трубы), грат, образованный при лазерной резке, а также механические загрязнения. В результате ЭПП происходит очистка поверхности, сглаживание микрорельефа, удаление заусенцев, притупление острых кромок. Существенное изменение микрорельефа достигается после обработки продолжительностью 3 мин. В результате обработки продолжительностью 7 мин формируется гладкая поверхность, однако при этом значительно скругляются кромки и уменьшаются размеры изделия изза удаления слоя большой толщины.



а – до обработки; б – ЭПП 1 мин; в – ЭПП 3 мин; г – ЭПП 5 мин; д – ЭПП 7 мин Рисунок 17 – Внешний вид поверхностей стент-элементов до и после ЭПП

Фотографии поверхности, полученные при большем увеличении (рис. 18), показали наличие питтингов на поверхности исходных образцов, образованных в результате предварительного химического травления, а также включений в виде интерметаллидных фаз TiNi<sub>2</sub>O<sub>x</sub> и TiC, которые появляются в структуре нитинола в процессе его производства из-за нежелательных примесей кислорода и углерода [24]. Такие включения оказывают влияние на температуру фазовых превращений в нитиноле при эксплуатации изделий, а также могут быть причиной снижения усталостной прочности из-за повышенного трещинообразования [25, 26].

В результате ЭПП продолжительностью 1 мин удаляется поверхностный слой, содержащий питтинги, образованные в процессе предварительного химического травления. При этом интерметаллидные включения проявляются в большей степени, чем на исходной поверхности (рис. 18б). Дальнейшая обработка (рис. 18в) приводит к тому, что интерметаллидные включения начинают вытравливаются из структуры сплава, а на их месте остаются освободившиеся поры. В результате ЭПП продолжительностью 5–7 мин количество интерметаллидных включений существенно уменьшается, а количество пор, соответственно, увеличивается (рис. 18г, 18д). При этом формируется характерная для электрохимического травления рельефная поверхность с проявлением микроструктуры.



а – до обработки; б – ЭПП 1 мин; в – ЭПП 3 мин; г – ЭПП 5 мин; д – ЭПП 7 мин

#### Рисунок 18 – Состояние поверхностей стент-элементов до и после ЭПП

Ha рис. 19 представлена характеризующая зависимость, изменение поверхности образцов шероховатости ∆Ra исследуемых при увеличении продолжительности обработки t. Наиболее интенсивное сглаживание микронеровностей наблюдается в начальной стадии процесса обработки поверхности при продолжительности до 1 мин. При дальнейшей обработке интенсивность сглаживания значительно снижается. В результате обработки продолжительностью 5-7 мин достигаются предельные значения  $\Delta Ra$ .



Рисунок 19 – Влияние продолжительности ЭПП на изменение шероховатости поверхности

Съем металла в процессе ЭПП пропорционален количеству тока, протекающему через обрабатываемый образец, и зависит, в основном, от температуры электролита, напряжения, глубины погружения. При прочих равных условиях съем металла зависит от продолжительности ЭПП. При обработке исследуемых образцов съем с поверхности ∆*m* составлял от 7,5 % при продолжительности 1 мин до 35,8 % при продолжительности 7 мин. Зависимость съема от продолжительности представлена на рис. 20.



Рисунок 20 – Зависимость съема от продолжительности обработки

Динамику изменения профиля поперечного сечения ламелей исследуемых образцов можно оценить по микрофотографиям на рис. 21. В начальный период обработки (до 1 мин) происходит очистка поверхности, удаление заусенцев, сглаживание наиболее высоких микронеровностей, незначительное скругление кромок до радиуса 20–36 мкм (при исходном значении 3–5 мкм). Измерение формы профиля на этом этапе обработки происходит, в основном, за счет уменьшения его ширины и высоты. При дальнейшей обработке наблюдается значительное скругление кромок. Радиус скругления увеличивается с повышением продолжительности ЭПП с 32–44 мкм при 3 мин до 105–123 мкм при 7 мин.





Рисунок 21 – Изменение поперечного сечения ламелей исследуемых образцов

Радиальная жесткость определяет способность стента обеспечивать каркасную функцию с усилием, достаточным для сопротивления упругому действию сосудов, и не превышающем критического значения, приводящего к разрыву сосуда. Радиальная жесткость зависит, прежде всего, от дизайна стента и режимов термообработки. Существенное влияние на снижение радиальной жесткости оказывает неизбежный съем металла, который происходит в результате технологических операций, выполняемых после лазерной резки стента. Поэтому лазерная резка выполняется с учетом припусков на съем металла с поверхностей стента в процессе как подготовительных операций (дробеструйная обработка, химическое травление), так и непосредственно в процессе полирования. В работах по исследованию процессов электрохимического полирования таких изделий съем достигал 29,7 % [27, 28].

На основании экспериментальных данных установлено, что зависимость радиальной жесткости ∆*k* от съема ∆*m* при ЭПП исследуемых стент-элементов, имеет строгий линейный характер (рис. 22). При величине съема 35,8 % (соответствует продолжительности обработки 7 мин) радиальная жесткость снижается в 2,5 раза относительно исходного состояния (с 0,96 Н/мм до 0,38 Н/мм).



Рисунок 22 – Влияние съема металла на изменение радиальной жесткости

На рис. 23 представлена зависимость потенциала питтингообразования *Е<sub>питт</sub>* поверхности образцов от продолжительности ЭПП, построенная по результатам потенциодинамических испытаний. Средние значения потенциала питтингообразования образцов после ЭПП с различной продолжительностью составляют от 318 до 523 мВ. Среднее значение потенциала питтингообразования исходного образца после термообработки составляет 348 мВ. Наибольшие значения *Е<sub>питт</sub>* достигаются при небольшой продолжительности ЭПП (до 3 мин). При этом максимальное значение 610 мВ было получено в серии измерений для образца. обработанного с продолжительностью 1 мин. Длительная обработка (5 мин и более) приводит к значительному уменьшению потенциала питтингообразования до значений, меньших чем у исходного образца, и, соответственно, к снижению защитных свойств поверхности.



Рисунок 23 – Влияние продолжительности обработки на изменение потенциала питтингообразования

Анализ химического состава поверхности исследуемых образцов показал, что в результате ЭПП не происходит значимого изменения соотношения основных компонентов сплава. Соотношение компонентов Ті/Ni на поверхности исходного образца составляет 45,0/55,0 %, а на поверхности образцов после ЭПП 44,3–45,3/54,7–55,7 %.

Согласно полученным результатам исследований, ЭПП позволяет не только эффективно удалить окалину, образованную в результате термической обработки стент-элементов из нитинола, повысить качество их поверхности, обеспечить сгругление острых кромок, обеспечить однородность поверхности, но также приводит к повышению коррозионной стойкости. Наибольшие защитные свойства поверхности достигаются при небольшой продолжительности обработки (1 мин), когда происходит поверхности, удаление заусенцев, сглаживание наиболее очистка высоких микронеровностей. При такой продолжительности удаляется дефектный слой с питтингами, образованными в результате предварительного химического травления, и на поверхности не формируются дефекты обработки в виде пор, освобожденных от интерметаллидных включений. Далее по мере увеличения продолжительности обработки потенциал питтингообразования снижается и при 5-7 мин достигает значений, сравнимых со значениями исходного образца.

Химический анализ поверхностного слоя показал, что ЭПП не приводит к изменению состава поверхностного слоя. Таким образом повышение коррозионной стойкости на начальной стадии ЭПП (1–3 мин) связано не с изменением соотношения компонентов сплава, а с очисткой поверхности, повышением ее однородности, сглаживанием микропрофиля. Значительное снижение коррозионной стойкости после обработки продолжительностью 5–7 мин, вероятно, обусловлено формированием поверхности с большим количеством пор, образующихся в результате вытравливания интерметаллидных включений, и являющихся центрами питтинговой коррозии.

С одной стороны в результате ЭПП обеспечивается существенное повышение качества поверхности, коррозионной стойкости, удаление инородных включений, очистка от окалины, скругление острых кромок, а с другой стороны при обработке стент-элементов возникает нежелательное явление – снижение радиальной жесткости вследствие съема металла и уменьшения размеров сечения их конструктивных элементов (ламелей). Установлено, что при ЭПП с продолжительностью, превышающей 3 мин, происходит значительное снижение радиальной жесткости исследуемых стент-элементов. Кроме того, после 3 мин ЭПП эффективность обработки, определяемая отношением величины изменения шероховатости к массе удаленного материала, существенно снижается по сравнению с обработкой с небольшой продолжительностью (1-3 мин).

Сопоставление полученных экспериментальных результатов показывает, что наиболее рациональным представляется режим ЭПП продолжительностью 3 мин, при котором обеспечивается высокая интенсивность сглаживания микронеровностей с уменьшением параметра шероховатости Ra на 0,344 мкм с относительно малым съемом металла (13,7 %). При этом размеры сечения ламелей стент-элемента уменьшаются на 26-32 мкм (на 5,0-7,5%) относительно исходного значения, а радиусы кромок увеличиваются до 32-44 мкм, что не вызывает критического снижения радиальной жесткости стент-элемента И не приводит К нарушению его работоспособности. использовании ЭПП При такого режима потенциал питтингообразования увеличивается на 115 мВ (33 %) относительно исходного состояния.

По результатам проведенных исследований разработан ряд процессов ЭПП сердечно-сосудистых имплантатов (рис. 24).



Рисунок 24 – Результаты ЭПП сердечно-сосудистых имплантатов из нитинола

#### Заключение

Разработан и исследован ряд новых процессов электролитно-плазменного полирования материалов медицинского назначения. Применение разработанных процессов на практике показало их высокую эффективность при использовании в качестве финишной операции при производстве изделий медицинского назначения.

Установлены наиболее рациональные режимы электролитно-плазменного полирования, применение которых при обработке изделий медицинского назначения из кобальт-хромовых сплавов, титановых сплавов и нитинола обеспечивает очистку поверхности от окалины, удаление дефектного поверхностного слоя, скругление острых кромок, полирование с уменьшением параметра шероховатости до требуемых значений и повышение потенциала питтингообразования.

Принимая во внимание мировые тенденции по сокращению производственных процессов, использующих опасные электрохимические технологии и замену их на более экологичные и эффективные, разработанные эффективные процессы электролитно-плазменного полирования представляются актуальным и перспективным в практике производства изделий медицинского назначения.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gill P., Munroe N., Pulletikurthi C., Pandya S., Haider W. Effect of manufacturing process on the biocompatibility and mechanical properties of Ti30Ta alloy // Journal Of Materi-als Engineering And Performance. 2011. № 20 (4). P. 819–823.

2. Зеленина Т. Г., Федчишин О. В., Трофимов В. В., Мансурова Л. А., Смолянко Л. Е. Исследование биосовместимых свойств имплантируемых материалов // БМЖ. 2009. №7. С. 93–94.

3. Zhang, W., Li, Z., Xu, C. et al. Surface characteristics of NiTi cardiovascular stents by selective laser melting and electrochemical polishing. Int J Adv. Manuf. Technol. 130, № 1-2, p. 623-634 (2023). https://doi.org/10.1007/s00170-023-12734-x

4. Остаточные напряжения: Учебное пособие./Ж. А. Мрочек, С.С. Макаревич, Л.М. Кожуро и др. – Мн.: УП «Технопринт», 2003. – 352 с.

5. Попилов Л.Я. Электрофизическая и электрохимическая обработка материалов. Справочник – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Машиностроение, 1982. – 400 с

6. Липкин Я.Н., Бершадская Т.М. Химическое полирование металлов. М.: Машиностроение, 1988., 112 с

7. Грилихес С. Я. Обезжиривание, травление и полирование металлов/ Под ред. П. М. Вячеславова. – Изд. 5-е, перераб. и доп. Л.: Машиностроение, Ленингр. отд., 1983. – 101 с.

8. Иванцова Г. В., Остапчук А. К., Овсянников В. Е. К вопросу применения электрохимического полирования для чистовой обработки деталей // Вестник Курганского государственного университета. 2008. №3 (13). С. 94–96

9. Gellér, Zsuzsa & Albrecht, Katalin & Dobranszky, Janos. (2008). Electropolishing of Coronary Stents. Materials Science Forum - MATER SCI FORUM. 589. 367-372. DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.589.367.

10. Acquesta, Annalisa & Monetta, Tullio. (2021). The Electropolishing of Additively Manufactured Parts in Titanium: State of the Art. Advanced Engineering Materials. 23. 2100545 doi:10.1002/adem.202100545.

11. Peighambardoust, N.S., & Nasirpouri, F. (2014). Electropolishing behaviour of pure titanium in perchloric acid–methanol–ethylene glycol mixed solution. Transactions of the IMF, 92, 132 - 139.

12. Piotrowski, O., Madore, C., & Landolt, D. (1998). Electropolishing of titanium and titanium alloys in perchlorate-free electrolytes. Plating and Surface Finishing, 85, 115-119.

13. L. Neelakantan, M. Valtiner, G. Eggeler, A.S.W. Hassel, Surface Chemistry and Topographical Changes of an Electropolished NiTi shape memory alloy. Phys. Status Solidi A 207(4) (2010) 807-811.

14. Simka W. Electropolishing and passivation of NiTi shape memory alloy // Simka, W., Kaczmarek, M., Baron-Wiecheć, A., Nawrat, G., Marciniak, J., Żak, J. / Electrochimica Acta. – Vol. 55(7). – 2010. – P. 2437–2441.

15. Иванов, Д. М. Химия галогенов : учеб. пособие / Д. М. Иванов, М. Г. Иванов. – Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2014. – 84 с.

16. Особенности электролитно-плазменного нагрева при электрохимикотермической обработке стали / Ю.Г. Алексеев, В.С. Нисс, А.Ю. Королёв, А.Э. Паршуто // Наука и техника. – 2013. – №6. – С. 20-24.

17. Electrolyte-plasma treatment of metal materials surfaces / Yuri Aliakseyeu, Aleksandr Korolyov, Angelika Bezyazychnaya // 14 International Scientific Conference «CO-MAT-TECH-2006» - Slovakia, Trnava, 19-20 october 2006. - p.6.

18. Влияние электролитно-плазменной обработки на структуру и свойства поверхностного слоя стали 12Х18Н10Т / И.В. Фомихина, Ю.О. Лисовская, Ю.Г. Алексеев, А.Ю. Королев, В.С. Нисс // Весці Нац. акад. навук Беларусі. Сер. фіз.-тэхн. навук. – 2008. – №3. – С. 24–29.

19. Модель размерного съема материала при электролитно-плазменной обработке цилиндрических поверхностей / Ю.Г. Алексеев А.Ю. Королев, А.Э. Паршуто, В.С. Нисс // Наука и техника. – 2012. – №3. – С. 3–6. (in Russian)

20. Электролитно-плазменная обработка при нестационарных режимах в условиях высокоградиентного электрического поля / Ю.Г. Алексеев А.Ю. Королев, А.Э. Паршуто, В.С. Нисс // Наука и техника – 2017. № 5. – С. 391–399. (in Russian)

21. Смыслов А. М. и др. Многоэтапная электролитно-плазменная обработка изделий из титана и титановых сплавов // Вестник Уфимского государственного авиационного технического университета. – 2009. – Т. 13. – №. 1. – С. 141-145.

22. Амитан Г.Л. Справочник по электрохимическим и электрофизическим методам обработки // Г.Л. Амитан, И.А. Байсупов, Ю.М. Барон и др.; под. общ. ред. В.А. Волосатова. – Л.: Машиностроение. Ленингр. отд-ние, 1988. – 719 с.

23. Куликов, И.С. Электролитно-плазменная обработка материалов / И.С. Куликов, С.В. Ващенко, А.Я. Каменев. – Минск : Беларус. Навука, 2010. – 232 с.

24. J. Mentz, M. Brain. H. P. Buclikremer. and D. Stover, "Improvement of mechanical properties of powder metallurgical NiTi shape memory alloys," Advanced Engineering Materials, Vol. 8, No. 4. pp. 247-252. Apr. 2006. https://doi.org/10.1002/adem.200500258

25. S.-F. Ou. B.-Y. Peng. Y.-C. Chen, and M.-H. Tsai, "Manufacturing and characterization of NiTi alloy with functional properties by selective laser melting," Metals, Vol. 8, No. 5, p. 342. May 2018, https://doi.org/10.3390/met8050342

26. J. Chekotu. R. Groarke. K. O. 'Toole, and D. Brabazon. "Advances in selective laser melting of nitinol shape memory alloy part production," Materials, Vol. 12, No. 5, p. 809, Mar. 2019, <u>https://doi.org/10.3390/nial2050809</u>

27. Z. E. Geller, K. Albrecht, and J. Dobranszky, "Electropolishing of coronary stents," Materials Science Forum, Vol. 589, pp. 367-372, Jun. 2008, https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/msf.589.367

28. Kao, J.-Y., Lin, S.-Y., Chen, and Y.-S., "Surface processing technology for 316LVM stainless steel stents," Journal of Applied Science and Engineering, Vol. 21, pp. 343-350, 2018, https://doi.org/10.6180/jase.201809\_21(3).0005

## Глава 17. СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ В СПЛАВАХ АІ-ПМ-РЗМ ПРИ БЫСТРОМ ЗАТВЕРДЕВАНИИ ИХ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ РАСПЛАВОВ ПОД ВЫСОКИМ ДАВЛЕНИЕМ

# Меньшикова С.Г.<sup>1,2</sup>, Бражкин В.В.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Удмуртский научный центр УрО РАН, г. Ижевск, svetlmensh@udman.ru <sup>2</sup>Удмуртский государственный университет, г. Ижевск, svetlmensh@mail.ru <sup>3</sup>Институт физики высоких давлений РАН, г. Москва, brazhkin@hppi.troitsk.ru

# Введение

Бинарные и многокомпонентные сплавы на основе алюминия типа АІ-ПМ-РЗМ (ПМ - переходный металл, РЗМ - редкоземельный металл) - перспективные материалы для различных отраслей промышленности [1]. Введение небольших добавок ПМ или РЗМ приводит к повышению прочности, коррозионной стойкости и других механических свойств алюминия [2]. Растворимость этих элементов в алюминии при равновесных условия мала, не превосходит десятых долей процента. Повышение растворимости ПМ и РЗМ в алюминии возможно в результате быстрого (~10<sup>3</sup> - 10<sup>6</sup> град/с) охлаждения расплавов, в процессе которого происходит формирование аномально пересыщенных растворов. Последующая термообработка обеспечивает твердых распад растворов с образованием неравновесных твердых наноразмерных частиц алюминидов ПМ и РЗМ, которые стабилизируют зеренную структуру, способствуют улучшению физико - механических свойств сплавов [3].

В условиях сверхбыстрого охлаждения (~ 10<sup>6</sup> град/с), достигаемых, например, в методе спиннингования расплава [4], сплавы AI-P3M и AI-ПМ-P3M формируются в виде аморфных лент толщиной порядка 50 - 60 мкм. Повышение стеклообразующей способности: толщины аморфного слоя и стабильности структуры - одна из серьезных проблем их получения. Алюминиевые сплавы AI-ПМ-P3M, полученные в результате частичной кристаллизации их аморфных лент, обладают высокими коррозионными, механическими, электрическими и др. полезными свойствами. Данные свойства определяются размерами, объемной долей и морфологией наночастиц алюминия, что зависит от состояния исходного жидкого металла перед закалкой, структуры аморфной ленты и, безусловно, условий затвердевания. Изменяя состояние исходного расплава, можно получать нанокристаллические сплавы с требуемыми свойствами [5].

В последнее время все чаще задействованы экстремальные воздействия на твердые и жидкие сплавы [6, 7], в частности, высокие давления [8]. Воздействие высокими давлениями на металлические расплавы с разным исходным состоянием, совместно с высокоскоростной закалкой расплавов, приводит к получению материалов с уникальными структурами и свойствами [9-11]. Поэтому понимание процессов, протекающих в расплавах выбранного типа сплавов в широком диапазоне температур [12, 13], а также исследование влияния высоких давлений и скоростей охлаждения на их затвердевание [14] имеет высокую научную значимость и актуальность.

Цель исследования - изучить особенности формирования структур в бинарных и многокомпонентных сплавах AI-ПМ-РЗМ при быстром затвердевании их высокотемпературных расплавов под высоким давлением.

#### Материалы и методы испытаний

Образцы для исследований подготавливались в камере высокого давления типа «тороид». Внешний вид и схема камеры представлены на рис.1 [15]. Температурный диапазон выбран от ликвидуса сплавов до 2000 К, диапазон давлений - от атмосферного до 10 ГПа. Схема эксперимента: установление давления — импульсный нагрев — выдержка при установленных давлении и температуре — быстрое охлаждение без сброса давления до комнатной температуры — уменьшение высокого давления до атмосферного. Нагрев и плавление осуществлялось пропусканием переменного тока через образец. Расчеты, проведенные с помощью уравнения теплопроводности, показали, скорость охлаждения выбранных для исследований
расплавов АІ-ПМ (ПМ: Ni/Co), AІ-P3M (P3M: Gd/Y), AІ-Ni-Co-P3M (P3M: Gd/Tb) при данных условиях составляет порядка 10<sup>3</sup> град/с.

Фазовый состав образцов определялся методом рентгеноструктурного анализа на установках Дрон - 6 в Си - К<sub>а</sub> и Дрон - 3 в Со - К<sub>а</sub> монохроматическом излучении. Для определения химического, элементного состава, морфологии и размера структурных составляющих сплава использовались методы оптической и электронной микроскопии. Измерения и расчет физико - механических характеристик исследуемых образцов проводился на комплексной системе измерений Nanotest 600.



1 - твердый сплав, 2 - тороидальная полость, 3 - центральная часть в виде чечевицы, 4 - нагреватель и образец, 5 - стальные кольца, 6 - опорные плиты

Рисунок 1 – Камера «тороид»

#### Результаты экспериментов и их обсуждение Сплавы AI-ПМ (AI-Co и AI-Ni)

Сплавы алюминия с 3*d* - металлами находят широкое практическое применение вследствие их оптимальной механической прочности при высоких температурах, небольшому весу, высоких износо - и коррозионной стойкости. При закалке из расплава в данных сплавах могут быть получены квазикристаллические фазы, уникальная структура которых определяет их уникальные свойства и области применения.

# Заэвтектические сплавы АІ<sub>100-х</sub>Со<sub>х</sub> (x=3, 5, 7 ат.%)

В системе AI-Co в твердом состоянии возможно образование соединений: Al<sub>9</sub>Co<sub>2</sub>, Al<sub>13</sub>Co<sub>4</sub>, Al<sub>3</sub>Co, Al<sub>5</sub>Co<sub>2</sub>, [16], AlCo [17]. В области, богатой алюминием, при содержании кобальта 0.68 ат.% и температуре 928 К происходят реакции эвтектического типа  $\mathbb{X} \to (\alpha AI + AI_9 Co_2)$  [16]. Растворимость кобальта в алюминии при эвтектической температуре ~ 0.01 ат.% и уменьшается при понижении температуры [16]. При быстром охлаждении расплава можно получить пересыщенные твердые растворы с содержанием до 3 ат.% кобальта, в зависимости от скорости охлаждения и температуры расплава перед закалкой [18]. Такие растворы устойчивы при высоких температурах обладают повышенными прочностными характеристиками. И Исследования получения пересыщенных твердых растворов для системы Al-Co в области, богатой алюминием, выполнены, в частности, в работах [16, 19, 20]. Выявлена закономерность: с увеличением скорости охлаждения строение сплавов Al-Со в алюминиевой области может быть описано как состоящее из слабо насыщенного твердого раствора Al(Co) и частиц Al<sub>9</sub>Co<sub>2</sub> разных геометрических форм → насыщенного твердого раствора AI(Co) и крупных дендритов Al<sub>9</sub>Co<sub>2</sub> → насыщенного или пересыщенного твердого раствора Al(Co) и мелких дендритов Al<sub>9</sub>Co<sub>2</sub> → состоящее только из пересыщенного твердого раствора.

Лигатуры составами Al<sub>97</sub>Co<sub>3</sub>, Al<sub>95</sub>Co<sub>5</sub>, Al<sub>93</sub>Co<sub>7</sub> получали сплавлением чистых компонентов в печи Таммана в корундовых тиглях при атмосферном давлении. Исходными компонентами при выплавке сплавов служили элементы с содержанием основного металла: алюминий 99.999, кобальт 99.9 масс.%. В расплав алюминия вводили кобальт при 1175 К, затем смесь нагревали до 1770 К, перемешивали, далее подстуживали до 1270 К и выливали в стальную цилиндрическую изложницу

диаметром 14 мм. Результаты химического анализа показали, содержание основных компонентов соответствовало заданному составу. Полученные по данной технологии лигатуры рассматривали в качестве исходных образцов.

Металлографические и рентгеноструктурные исследования показали, особенности структур при заданных условиях затвердевания идентичны для выбранных составов, поэтому рассмотрим структурообразование для одного состава, Al<sub>95</sub>Co<sub>5</sub>.

Микроструктура исходного образца Аl<sub>95</sub>Со<sub>5</sub> (полученного в печи Таммана) первичных кристаллов интерметаллида состоит ИЗ  $Al_9Co_2$ , в форме фрагментированных дендритов (цифра 1 на рис.2), и эвтектики (αAI + Al<sub>9</sub>Co<sub>2</sub>) пластинчато - игольчатой морфологии (цифра 2 на рис.2), с областями веерного расщепления пластинчатого пакета. Средняя толщина интерметаллидов Al<sub>9</sub>Co<sub>2</sub> составляет ~ 70 мкм. Они представляют собой стабильную фазу с моноклинной решеткой со структурным типом P2<sub>1/c</sub>. В образце также присутствуют поры (мелкие темные области на рис.2а). Увеличение скорости охлаждения до 10<sup>3</sup> град/с приводит к измельчению структуры сплава в целом при сохранении фазового состава. В Таблице 1 приведен элементный анализ структурных составляющих сплава. Для анализа взяты области, обозначенные цифрами 1 и 2 на рис.2а. Микротвердость (H<sub>v</sub>) интерметаллида АІ<sub>9</sub>Со<sub>2</sub> составляет 5500 МПа; эвтектики, в зависимости от выбранной области, с большим или меньшим содержанием интерметаллидов, от 230 до 955 МПа. В Таблице 1 приведено среднее значение Н<sub>v</sub>. Усреднение проведено по 20 произвольно выбранным точкам, включающим H<sub>v</sub> интерметаллида и эвтектики.



Рисунок 2 – Микроструктура лигатуры сплава составом Al<sub>95</sub>Co<sub>5</sub>, полученного в печи Таммана при атмосферном давлении (исходный образец) (а) и образцов, полученных в условиях: 2 ГПа, 1800 К (б, в); 10 ГПа, 1800 К (г) (10<sup>3</sup> град/с)

При быстром затвердевании под высоким давлением 2 ГПа фазовый состав и механизм кристаллизации сплава не изменяется, однако структура, по сравнению с

исходным образцом, существенно измельчается (рис.2б,в). Первичные интерметаллиды Al<sub>9</sub>Co<sub>2</sub> представляют собой цепочки длиной и шириной порядка 50 и 2 мкм соответственно (рис.2б,в), состоящие из кубиков размером ~ 2 мкм (рис.2в) и распределены в объеме образце равномерно. Сняты рентгеновские спектры выбранных областей образца: алюминида кобальта (цифра 1 на рис.2в) и эвтектики (цифра 2 на рис.2в), результаты элементного анализа представлены в Таблице 2. Средняя микротвердость образца увеличивается до 1200 МПа.

Таблица 1 – Микротвердость, фазовый и элементный анализ исходного образца (выплавка в печи Таммана при атмосферном давлении)

Структурные составляющие	Элементный состав, ат.%		Фазовый состав	Микротвердость, МПа
	AI	Со	αAl	1100
Al₀Co₂ (ц.1 на рис.2а)	83	17	Al <sub>9</sub> Co <sub>2</sub>	
Эвтектика (ц.2 на рис.2а)	99.8	0.2		

Таблица 2 – Микротвердость, фазовый и элементный анализ образца (2 ГПа 1800 К 10<sup>3</sup> град/с)

Структурные составляющие	Элементный состав, ат.%		Фазовый состав	Микротвердость, МПа
	AI	Со	αAl	1200
Аl₀Co₂ (ц.1 на рис.2в)	81	18	Al <sub>9</sub> Co <sub>2</sub>	
Эвтектика (ц.2 на рис.2в)	97	3		

Таблица 3 – Микротвердость, фазовый и элементный анализ образца

(10 ГПа, 1800 К, 10<sup>3</sup> град/с)

Структурные составляющие	Элементный состав, ат.%		Фазовый состав	Микротвердость, МПа
	AI	Со	αAl	1500
αАІ (ц.1 на рис.2г)	97	3	Al <sub>9</sub> Co <sub>2</sub>	
Эвтектика (ц.2 на рис.2г)	93	7		

Увеличение давления до 7 - 10 ГПа при прочих равных условиях затвердевания, по отношению к предыдущему образцу, приводит к изменению механизма затвердевания сплава: исходно заэвтектический кристаллизуется по принципу доэвтектического. При этом фазовый состав сплава не изменяется, метастабильных фаз не выявлено. В сплаве присутствуют первичные кристаллы αAI твердого раствора в форме тонко разветвленных дендритов, хорошо видны оси первого и второго порядков (рис.2г). Междендритное пространство занимает дисперсная пластинчатая эвтектика, размер эвтектических ячеек ~ 5 мкм (рис.2г, вкладка). Согласно рентгеноспектральному микроанализу, в состав αAI твердого раствора входит 2% Со при затвердевании под давлением 7 ГПа и увеличивается до 3% при затвердевании под давлением 10 ГПа (см. Таблицу 3). Растворимость кобальта в алюминии при эвтектической температуре ~ 0.01 ат.%. Таким образом, с помощью давления можно существенно повысить степень пересыщения αAI твердой фазы кобальтом. Элементный состав эвтектики представлен в Таблице 3. Средняя микротвердость сплава увеличивается до 1400 МПа при 7 ГПа, до 1500 МПа при 10 ГПа.

Бинарная система AI-Co высоко подобна системе AI-Ni. Встречаются работы, в которых тройную систему AI-Co-Ni называют «псевдобинарным» сплавом, тем самым подчеркивая, что атомы кобальта и никеля в алюминиевой матрице практически неразличимы и участвуют в одних и тех же процессах с близкими скоростями реакций [21, 22].

## Заэвтектические сплавы Al<sub>100-x</sub>Ni<sub>x</sub> (x=5, 7, 9 am.%)

В сплавах системы Al-Ni, в соответствии с [16], образуется пять соединений: Al<sub>3</sub>Ni, Al<sub>3</sub>Ni<sub>2</sub>, AlNi(β'), AlNi<sub>3</sub>(α'), Al<sub>3</sub>Ni<sub>5</sub>. Соединение Al<sub>3</sub>Ni имеет постоянный состав,

остальные соединения - существенные области гомогенности. Соединение AINi плавится конгруэнтно, Al<sub>3</sub>Ni<sub>2</sub>, AlNi, AlNi<sub>3</sub> - по перитектическим реакциям. Соединение Al<sub>3</sub>Ni<sub>5</sub> образуется при температуре 973 К и имеет область гомогенности 32 - 36 ат.% Al. Со стороны алюминия имеет место эвтектическое превращение, температура которого ~ 910 К, а концентрация эвтектической точки ~ 3 ат.%. Температура перитектического превращения, при котором образуется соединение Al<sub>3</sub>Ni ~ 1130 К, а концентрация жидкой фазы, участвующей в этом превращении, ~ 15 ат.% Ni. Соединение Al<sub>2</sub>Ni<sub>3</sub> образуется при температуре 1400 К. Растворимость никеля в жидком алюминии при 1127 К составляет 28.4 масс.% и существенно понижается с уменьшением температуры [23, 24]. Растворимость никеля в алюминии в твердом состоянии ограничена: ~ 0.11 ат.% Ni при эвтектической температуре, 0.01 ат.% Ni при 770 К [25]. Быстрая закалка из расплава со скоростями от 10<sup>5</sup> до 10<sup>8</sup> К/с сплава, богатого алюминием, увеличивает предел растворимости никеля в алюминии в твердом состоянии от 0.1 до 7.7 ат.% Ni. Обнаружено, что твердость полученного пересыщенного твердого раствора зависит от состава (увеличивается с увеличением содержания никеля) и становится нестабильной при температуре отжига 420 К. Закалка в паровой фазе повышает растворимость никеля в метастабильном твердом веществе в алюминии до 20.9 ат.%.

Лигатуры составами Al<sub>95</sub>Ni<sub>5</sub>, Al<sub>93</sub>Ni<sub>7</sub>, Al<sub>91</sub>Ni<sub>9</sub> получали сплавлением чистых компонентов в вакуумной печи в корундовых тиглях при атмосферном давлении. Исходными компонентами при выплавке сплавов служили элементы с содержанием основного металла: алюминий 99.999, никель 99.9 масс.%. В расплав алюминия вводили никель при 1170 К, затем смесь нагревали до 1950 К, перемешивали, далее подстуживали до 1270 К, выдерживали 30 минут и охлаждали до комнатной температуры со скоротью 100 град/мин. Результаты химического анализа показали, содержание основных компонентов соответствовало заданному составу. Полученные лигатуры рассматривали в качестве исходных образцов.

Особенности микроструктур при выбранных условиях идентичны для всех выбранных составов, поэтому рассмотрим структурообразование для одного состава, Al<sub>95</sub>Ni<sub>5</sub> (рис.3).



Рисунок 3 – Микроструктура лигатуры сплава составом Al<sub>95</sub>Ni<sub>5</sub>, полученного в вакуумной печи при атмосферном давлении (исходный образец) (а) и образцов, полученных в условиях: 2 ГПа, 1800 К (б, в); 10 ГПа, 1800 К (г) (10<sup>3</sup> град/с)

Структура исходного образца Al<sub>95</sub>Ni<sub>5</sub> (полученного в вакуумной печи) состоит из первичных кристаллов интерметаллида Al<sub>3</sub>Ni в форме дендритов скелетообразной формы (цифра 1 на рис.3а), и эвтектики (αAl + Al<sub>3</sub>Ni) пластинчато - стерженького строения (цифра 2 на рис.3а). Интерметаллиды Al<sub>3</sub>Ni длиной более 500 мкм представляют собой стабильную фазу с орторомбической решеткой со структурным типом Pnma. Размер эвтектического зерна варьируется от 50 до 100 мкм (рис.3а), размер эвтектических стержней Al<sub>3</sub>Ni составляет порядка 1.5 мкм в диаметре (рис.3а, вкладка). В Таблице 4 представлен элементный анализ структурных составляющих сплава. Для анализа взяты области, обозначенные цифрами 1 и 2 на рис.3а. Микротвердость (H<sub>v</sub>) интерметаллида Al<sub>3</sub>Ni составляет 5890 МПа; эвтектики, в зависимости от выбранного участка - от 300 до 600 МПа. В Таблице 4 приведена усредненная по 20 выбранным точкам, включающая значения H<sub>v</sub> интерметаллида и областей эвтектики микротвердость, ~ 1500 МПа.

Таблица 4 – Микротвердость, фазовый и элементный анализ исходного образца (выплавка в вакуумной печи при атмосферном давлении)

Структурные составляющие	Элементный состав, ат.%		Фазовый состав	Микротвердость, МПа
	AI	Ni	αAl	1500
Al₃Ni (ц.1 на рис.3а)	79	26	Al₃Ni	
Эвтектика (ц.2 на рис.3а)	99	1		

Таблица 5 – Микротвердость, фазовый и элементный анализ образца (2 ГПа, 1800 К, 10<sup>3</sup> град/с)

Структурные составляющие	Элементный состав, ат.%		Фазовый состав	Микротвердость, МПа
	AI	Ni	αAl	2000
Фаза 1 (ц.1 на рис.3б)	87	13	Фаза 1 Al <sub>100-x</sub> Ni <sub>x</sub>	
Фаза 2 (ц.2 на рис.3в)	91	9	Фаза 2 Al <sub>100-x</sub> Ni <sub>x</sub>	
Фаза 3 (ц.2 на рис.3в)	78	22	Фаза З Al <sub>100-x</sub> Ni <sub>x</sub>	
αАІ (ц.4 на рис.3в)	99	1		
Эвтектика (ц.5 на рис.3в)	98	2		

Таблица 6 – Микротвердость, фазовый и элементный анализ образца (10 ГПа, 1800 К, 10<sup>3</sup> град/с)

Структурные составляющие	Элементный состав, ат.%		Фазовый состав	Микротвердость, МПа
	AI	Ni	αAl	2500
αАІ (ц.1 на рис.3г)	98	2	Al₃Ni	
Эвтектика (ц.2 на рис.3г)	95	5		

При быстром затвердевании под высоким давлением 2 ГПа структура, по сравнению с исходным образцом, существенно измельчается, но достаточно неоднородная (рис.3б,в). Согласно результатам локального рентгеноспектрального микроанализа, в процессе кристаллизации в данных условиях формируются три типа различных по размеру и форме кристаллов первичных алюминидов никеля (фазы 1, 2, 3 на рис.3б,в) с различным содержанием никеля. Фаза 1 (цифра 1 на рис.3б) представляет собой пластинки и очень близка по составу (см. элементный состав фазы в Таблице 5) к фазе Al<sub>3</sub>Ni. Фаза 2 (цифра 2 на рис.3в) в форме деформированных кубиков размером порядка 2 - 3 мкм содержит меньшее количество никеля (см. Таблицу 5). Черные области на рис.3б, увеличенные и представленные на рис.3в в белом цвете включают в себя фазу 3 (цифра 3 на рис.3в). Ее состав отличен от состава фазы 1 и фазы 2 (см. Таблицу 5). Твердый раствор αAl (цифра 4 на рис.3в) содержит 1 ат.% Ni, т.е. пересыщен никелем. Размер эвтектических колоний не превышает 2 - 3 мкм (цифра 5 на рис.3в). Элементный состав эвтектики представлен в

Таблице 5. Получение такой неравномерной структуры связано с сохранением после плавления микронеоднородного химического состава расплава при небольшом высоком давлении вследствие низкого коэффициента диффузии никеля в жидком алюминии. Средняя микротвердость образца увеличивается до 2000 МПа, что ~ в 1.3 раза больше, по сравнению с исходным образцом.

Увеличение давления до 7 - 10 ГПа, так же как и в случае сплава  $AI_{95}Co_5$ , приводит к изменению механизма затвердевания сплава: исходно заэвтектический кристаллизуется по принципу доэвтектического. При этом фазовый состав сплава не изменяется, метастабильных фаз не обнаружено. Структура однородная по всему объему образца. Видны округлые первичные кристаллы  $\alpha AI$  твердого раствора (рис.3г). Размер этих зерен составляет ~ 5 мкм, размер субзерен - менее 1 мкм. Межзеренное пространство занимает дисперсная эвтектика (рис.3г, вкладка). Отсутствуют дефекты и трещины в образце. Согласно рентгеноспектральному микроанализу, в состав  $\alpha AI$  твердого раствора входит ~ 1.5 ат.% Ni при затвердевании под давлением 7 ГПа и увеличивается до ~ 2 ат.% при затвердевании под давлением 10 ГПа. Таким образом, высокое давление способствует увеличению степени пересыщения  $\alpha AI$  твердой фазы никелем. Элементный состав эвтектики представлен в Таблице 5. За счет твердорастворного и дисперсионного упрочнения средняя микротвердость сплава увеличивается до 2200 МПа при 7 ГПа и 2500 МПа при 10 ГПа.

#### Сплавы AI-P3M (AI-Gd u AI-Y)

В группу редкоземельных металлов (P3M) входят 14 элементов - лантаноидов, а также иттрий, лантан и скандий. Важную роль P3M играют в развитии алюминиевых сплавов. Алюминиевый угол диаграмм состояния с P3M представляет собой эвтектическую систему алюминия с наиболее близким к нему по составу интерметаллидным соединением. Малая взаимная растворимость алюминия и P3M в твердом состоянии обусловлена различием упаковки атомов и атомных радиусов. Атомные радиусы P3M сравнительно мало отличаются друг от друга, однако значительно превосходят по величине атомный радиус алюминия.

Сплавы на основе алюминия с редкоземельными металлами, в частности, системы AI-Gd и AI-Y, являются одними из базовых при получении многокомпонентных аморфно - нанокристаллических композитов на основе алюминия, сочетающих высокие технологические свойства. Известно, что максимальная склонность к аморфизации наблюдается вблизи эвтектических составов. В богатой алюминием области равновесной диаграммы состояний системы AI-Y эвтектическая точка соответствует ~ 3 ат.% иттрия, системы Al-Gd ~ 2 ат.%. В системе Al-Y известно пять стабильных соединений: Al<sub>3</sub>Y, Al<sub>2</sub>Y, AlY, Al<sub>2</sub>Y<sub>3</sub> и Y<sub>2</sub>Al [16]. Соединения Al<sub>2</sub>Y и Al<sub>2</sub>Y<sub>3</sub> плавятся конгруэнтно при 1764 и 1377 К, соответственно. Остальные формируются по перитектическим реакциям: Al<sub>3</sub>Y при температуре 1251 К, AlY при 1402 К и AlY<sub>2</sub> при 1246 К [26]. Соединение Y<sub>2</sub>AI имеет орторомбическую структуру типа Co<sub>2</sub>Si; Al<sub>2</sub>Y<sub>3</sub> тетрагональную типа Al<sub>2</sub>Zr<sub>3</sub>; AlY - орторомбическую типа CrB; Al<sub>2</sub>Y - кубическую типа Cu<sub>2</sub>Mg; Al<sub>3</sub>Y - ромбоэдрическую типа BaPb<sub>3</sub> выше 920 К и гексагональную типа Ni<sub>3</sub>Sn ниже этой температуры. Растворимость иттрия в алюминии при 920, 645, 870 и 770 К составляет 0.051. 0.046. 0.039. 0.024 ат.% соответственно [27]. В системе Al-Gd возможно образование соединений: Gd<sub>2</sub>Al, Al<sub>2</sub>Gd<sub>3</sub>, AlGd, Al<sub>2</sub>Gd и Al<sub>3</sub>Gd [16]. По данным [28] для получения аморфного состояния в выбранных системах наиболее удачным является интервал составов, содержащих 9 - 13 ат.% иттрия и 8 - 12 ат.% гадолиния в алюминии. На основании этих данных, в качестве материалов для исследований выбраны сплавы заэвтектических составов из этих промежутков, с 10 ат.% У и 10 ат.% Gd.

Лигатуры сплавов составами Al<sub>90</sub>Gd<sub>10</sub> и Al<sub>90</sub>Y<sub>10</sub> получали в печи Таммана методом сплавления основных металлов. Исходными компонентами служили элементы с содержанием алюминия 99.999 и гадолиния/иттрия 99.99 масс.%. Технология получения сплавов: нагревание алюминия до 1075 К  $\rightarrow$  введение половины гадолиния/иттрия  $\rightarrow$  нагревание смеси до 1270 К в течение 30 минут, перемешивание корундовым стержнем  $\rightarrow$  охлаждение смеси до 1175 К, с последующим введением в него оставшегося гадолиния/иттрия  $\rightarrow$  повторный нагрев

смеси до 1270 К, выдержка при этой температуре в течение 30 минут → выпуск получившегося расплава в чугунную изложницу диаметром ~ 21 мм. Содержание основных компонентов соответствовало заданным составам лигатур. Полученные лигатуры рассматривались в качестве исходных образцов.

Для сплава Al<sub>90</sub>Gd<sub>10</sub> исследованы микроструктура и объемные физикомеханические свойства (твердость, приведенный модуль упругости, индекс пластичности, упругий параметр восстановления) исходного образца (полученного в печи Таммана) и образцов после термобарических воздействий. Сравнивали с исходным три серии образцов. Первая серия получена путем прессования сплава при высоком давлении 5 ГПа без плавления, вторая серия - при 5 ГПа с плавлением, третья серия - при 10 ГПа. Во второй и третьей серии температура закалки 1800 К.

Структура исходного образца представлена двумя равновесными фазами αAI и Al<sub>3</sub>Gd (рис.4а). Элементный анализ структурных составляющих представлен в Таблице 7. Белые крупные кристаллы Al<sub>3</sub>Gd (цифра 1 на рис.4а) представляют собой стабильную первичную фазу с гексагональной решеткой со структурным типом Р63/mmc. По сравнению с исходным образцом микроструктура всех трех серий образцов измельченная и уплотненная (рис.4б-г). В образце, полученном при 5 ГПа без плавления (рис.4б) формируются три фазы: твердый раствор αAI, стабильная фаза Al<sub>3</sub>Gd и фаза, обогащенная гадолинием [9]. Элементный анализ структурных составляющих представлен в Таблице 8. В образце, полученном при 5 ГПа с плавлением, температура закалки 1800 К (рис.4в), обнаружены, как и в предыдущем образце три фазы: твердый раствор αAl, стабильная фаза Al<sub>3</sub>Gd и фаза, но обогащенная не гадолинием, а алюминием (см. Таблицу 9). В образце, полученном под давлением 10 ГПа, 1800 К фиксируются две фазы αAI и AI<sub>3</sub>Gd, как в исходном образце, однако структура существенно мельче (рис.4г). Основная структурная составляющая образца - сферолитная эвтектика (αAI + Al<sub>3</sub>Gd), первичных кристаллов Al<sub>3</sub>Gd немного, поэтому можно считать структуру, в основном, квазиэвтектической. Особенности морфологии структуры и изменения в фазовом составе образцов, полученных под высоким давлением, приводят к изменению физико - механических свойств сплава [9].



Рисунок 4 – Микроструктура лигатуры сплава составом Al<sub>90</sub>Gd<sub>10</sub>, полученного в печи Таммана при атмосферном давлении (исходный образец) (а) и образцов, полученных в условиях: 5 ГПа без плавления (б) [9]; 5 ГПа, 1800 К (в); 10 ГПа, 1800 К (г) (10<sup>3</sup> град/с)

Таблица 7 – Микротвердость, фазовый и элементный анализ исходного образы	a
(полученного в печи Таммана при атмосферном давлении)	

полутегного в не и таммана при атмосферном давлении;							
Структурные составляющие	Элементный состав, ат.%		Фазовый состав	Микротвердость, МПа			
	AI	Gd	αAl	1000			
Al₃Gd (ц.1 на рис.4а)	68	22	Al₃Gd				
Эвтектика (ц.2 на рис.4а)	97	3					

Таблица 8 – Микротвердость, фазовый и элементный анализ исходного образца (5 ГПа, без плавления, 10<sup>3</sup> град/с)

Структурные составляющие	Элементный состав, ат.%		Фазовый состав	Микротвердость, МПа
	Al	Gd	αAl	1100
Al₃Gd (ц.1 на рис.4б)	70	23	Al₃Gd	
Эвтектика (ц.2 на рис.4б)	96	4	Фаза	
Фаза Gd <sub>100-x</sub> Al <sub>x</sub> (ц.3 на рис.4б)	45	55	Gd <sub>100-x</sub> Al <sub>x</sub>	

Таблица 9 – Микротвердость, фазовый и элементный анализ исходного образца (5 ГПа, 1800 К, 10<sup>3</sup> град/с)

Структурные составляющие	Элементный состав, ат.%		Фазовый состав	Микротвердость, МПа
	AI	Gd	αAl	1300
Al₃Gd (ц.1 на рис.4в)	70	23	Al₃Gd	
Эвтектика (ц.2 на рис.4в)	96	4	Фаза Al <sub>100-</sub>	
Фаза Al <sub>100-x</sub> Gd <sub>x</sub> (ц.3 на рис.4в)	92	8	<sub>x</sub> Gd <sub>x</sub>	

Таблица 10 – Микротвердость, фазовый и элементный анализ исходного образца (10 ГПа, 1800 К, 10<sup>3</sup> град/с)

Структурные составляющие	Элементный состав, ат.%		Фазовый состав	Микротвердость, МПа
	AI	Gd	αAl	1800
Al <sub>3</sub> Gd (ц.1 на рис.4г)	70	23	Al₃Gd	
Эвтектика (ц.2 на рис.4г)	95	5		

В Таблицах 7–10 приведена усредненная по 20 точкам, включающая H<sub>v</sub> интерметаллидов и эвтектики микротвердость исследованных образцов. В зависимости от режима получения, микротвердость образцов изменяется от 1000 до 1800 МПа.

Для сплава  $AI_{90}Y_{10}$  исследованы микроструктура и физико - механические свойства образцов, полученных в зависимости от температуры закалки (до 2000 К) и высокого давления (до 10 ГПа). В структуре исходного образца присутствуют крупные первичные кристаллы  $AI_3Y$  и нерегулярная эвтектика ( $\alpha AI + AI_3Y$ ) (рис.5а). Элементный анализ представлен в Таблице 11. Интерметаллиды в форме стержней длиной порядка 80 мкм (цифра 1 на рис.5а) представляют собой стабильную низкотемпературную фазу с гексагональной решеткой со структурным типом P6<sub>3</sub>/mmc. В образце присутствуют дефекты в виде пор. Микротвердость ( $H_v$ ) интерметаллида  $AI_3Y$  составляет 4600 МПа; эвтектики, в зависимости от выбранного участка - от 350 до 530 МПа. В Таблице 11 приведена усредненная по 20 выбранным точкам микротвердость, ~ 1200 МПа.

В интервале давлений 2 - 5 ГПа при охлаждении от 1800 К сплав кристаллизуется в две стадии. Первоначально формируется стабильная низкотемпературная фаза Al<sub>3</sub>Y в виде компактных кубов размером ~ 5 мкм (цифра 1

рис.5б), далее - регулярная эвтектика (αAI + Al<sub>3</sub>Y) с размером зерна ~ 1.5 мкм (рис.5б, вкладка) [29]. Элементный состав структурных составляющих представлен в Таблице 12. Среднее значение микротвердости увеличивается до 1800 МПа.



Рисунок 5 – Микроструктура лигатуры сплава составом Al<sub>90</sub>Y<sub>10</sub>, полученного в печи Таммана при атмосферном давлении (исходный образец) (а) и образцов, полученных в условиях: 2 - 5 ГПа, 1800 К [29] (б); 7 ГПа, 1800 К (в); 10 ГПа, 2000 К (г) [30] (10<sup>3</sup> град/с)

Повышение давления до 7 ГПа, при тех же температуре и скорости охлаждения, приводит к формированию двух первичных фаз: метастабильной в форме шестиконечных звезд высокотемпературной фазы Al<sub>3</sub>Y\* (цифра 1 на рис.5в) с кубической структурой и низкотемпературной фазы Al<sub>3</sub>Y с гексагональной структурой в форме пластин (цифра 2 на рис.5 в). Элементный анализ структурных составляющих представлен в Таблице 13. При этом в состав эвтектики входит низкотемпературная фаза Al<sub>3</sub>Y. Среднее значение микротвердости не изменяется, по сравнению с предыдущим образцом и составляет 1800 МПа.

Увеличение давления до 10 ГПа и температуры до 2000 К при той же скорости охлаждения приводит к изменению характера кристаллизации сплава. Изначально заэвтектический сплав кристаллизуется по доэвтектическому механизму: формируется структура с аномально пересыщенным αAI твердым раствором (первичные кристаллы) (цифра 1 на рис.5г) и дисперсными алюминидами иттрия высокотемпературной фазы Al<sub>3</sub>Y\* в метастабильной эвтектике (αAl + Al<sub>3</sub>Y\*) [30] (см. рис.5г и Таблицу 14). Наблюдаемое поведение сплава Al<sub>90</sub>Y<sub>10</sub>: исходно заэвтектического, аналогичное доэвтектическому, указывает на неравновесный характер затвердевания твердой фазы в условиях высокого переохлаждения на фронте кристаллизации. При выбранных условиях затвердевания под высоким давлением образец имеет мелкокристаллическую структуру. однородную, плотную, Среднее значение микротвердости увеличивается до 2000 МПа.

Таблица 11 – Микротвердость, фазовый и элементный анализ исходного образца (полученного в печи Таммана при атмосферном давлении)

Структурные составляющие	Элементный состав, ат.%		Фазовый состав	Микротвердость, МПа
	AI	Y	αAl	1200
Al₃Y (ц.1 на рис.5а)	70	22	Al <sub>3</sub> Y	
Эвтектика (ц.2 на рис.5а)	92	8		

Таблица 12 – Микротвердость, фазовый и элементный анализ образцов (2 - 5 ГПа, 1800 К, 10<sup>3</sup> град/с) [29]

Структурные составляющие	Элементный состав, ат.%		Фазовый состав	Микротвердость, МПа
	AI	Y	αAl	1800
АІ₃Ү (ц.1 на рис.5б)	75	25	Al <sub>3</sub> Y	
Эвтектика (ц.2 на рис.5б)	91	9		

Таблица 13 – Микротвердость, фазовый и элементный анализ образца (7 ГПа, 1800 К, 10<sup>3</sup> град/с)

Структурные составляющие	Элементный состав, ат.%		Фазовый состав	Микротвердость, МПа
	AI	Y	αAl	1800
Al <sub>3</sub> Y* (ц.1 на рис.5в)	70	23	Al <sub>3</sub> Y*	
Al₃Y (ц.2 на рис.5в)	74	25	Al <sub>3</sub> Y	
Эвтектика (ц.3 на рис.5в)	94	6		

Таблица 14 – Микротвердость, фазовый и элементный анализ образца (10 ГПа, 2000 К. 10<sup>3</sup> град/с) [30]

Структурные составляющие	Элементный состав, ат.%		Фазовый состав	Микротвердость, МПа
	AI	Y	αAl	2000
αАІ (ц.1 на рис.5г)	98	2	Al <sub>3</sub> Y*	
Эвтектика (ц.2 на рис.5г)	94	6		

# Многокомпонентные сплавы AI-Ni-Co-P3M

Многокомпонентные аморфные и нано - кристаллические сплавы AI-ПМ-РЗМ активно исследуются в последние годы, благодаря их коррозионной стойкости и высоким механическим свойствам (прочности, пластичности, микротвердости). В данном направлении исследований перспективны сплавы AI-Ni-Co-P3M. Подобная комбинация тугоплавких металлов (Ni и Co) и введение РЗМ в алюминиевые сплавы способствует стабильности структуры повышению материала при высокотемпературных технологических процессах. Происходит это как за счет структуре стабильных повышения содержания в высокодисперсных интерметаллических соединений, так и за счет образования сложных фаз, содержащих РЗМ и ПМ. Кроме того, введение РЗМ в высокопрочные сплавы уменьшает их окисляемость при литье и увеличивает стойкость полуфабрикатов против расслаивающей коррозии [31].

Сплавы AI-Ni-Co-P3M с составами AI<sub>86</sub>Ni<sub>4</sub>Co<sub>4</sub>Gd<sub>6</sub>, AI<sub>86</sub>Ni<sub>6</sub>Go<sub>4</sub>Gd<sub>2</sub>Er<sub>2</sub>, AI<sub>86</sub>Ni<sub>2</sub>Co<sub>6</sub>Gd<sub>6</sub>, AI<sub>86</sub>Ni<sub>6</sub>Co<sub>4</sub>Gd<sub>2</sub>Tb<sub>2</sub> получены при атмосферном давлении в печи Таммана методом сплавления чистых металлов в корундовых тиглях. В качестве исходных компонентов использованы элементы с содержанием основного металла не менее 99.99 (масс.%). Полученные слитки рассматривались как исходные образцы.

На рис.6 представлена микроструктура образцов сплавов всех составов: Al<sub>86</sub>Ni<sub>4</sub>Co<sub>4</sub>Gd<sub>6</sub> (a), Al<sub>86</sub>Ni<sub>6</sub>Go<sub>4</sub>Gd<sub>2</sub>Er<sub>2</sub> (б), Al<sub>86</sub>Ni<sub>2</sub>Co<sub>6</sub>Gd<sub>6</sub> (в), Al<sub>86</sub>Ni<sub>6</sub>Co<sub>4</sub>Gd<sub>2</sub>Tb<sub>2</sub> (г). На рис.6а и рис.6б левая часть рисунков - исходные образцы, полученные в печи Таммана методом сплавления чистых компонентов при атмосферном давлении, правая часть образцы, полученные под давлением 10 ГПа (1800 К, 10<sup>3</sup> град/с). Микроструктуры пары сплавов Al<sub>86</sub>Ni<sub>4</sub>Co<sub>4</sub>Gd<sub>6</sub> и Al<sub>86</sub>Ni<sub>2</sub>Co<sub>6</sub>Gd<sub>6</sub>, а также Al<sub>86</sub>Ni<sub>6</sub>Co<sub>4</sub>Gd<sub>2</sub>Tb<sub>2</sub> и Al<sub>86</sub>Ni<sub>6</sub>Go<sub>4</sub>Gd<sub>2</sub>Er<sub>2</sub> идентичны, поэтому на рис.6в и рис.6г при большем увеличении представлены только микроструктуры сплавов Al<sub>86</sub>Ni<sub>2</sub>Co<sub>6</sub>Gd<sub>6</sub> (в) [14], Al<sub>86</sub>Ni<sub>6</sub>Co<sub>4</sub>Gd<sub>2</sub>Tb<sub>2</sub> (г), полученные под давлением 10 ГПа (1800 К, 10<sup>3</sup> град/с). При сравнении левых и правых частей рис.6а и рис.6б видно, что микроструктура образцов, полученных под давлением 10 ГПа более дисперсная, чем образцов, полученных при нормальном атмосферном давлении. Исследования показали также, что образцы, полученные под высоким давлением, однородные, плотные, без усадочных раковин и пор. В Таблице 15 представлен фазовый состав образцов всех сплавов: исходных и полученных под высоким давлением 7 - 10 ГПа (1800 К, 10<sup>3</sup> град/с). Исследования, выполненные методом рентгеноструктурного анализа и рентгеноспектрального микроанализа, показали, в исходных образцах присутствуют только равновесные фазы. В образцах, полученных под высоким давлением 7 - 10 ГПа, обнаружены метастабильные фазы, выделены звездочками. Примечательно, что во всех четырех сплавах фазовый состав метастабильных фаз практически не различается, происходит лишь замена РЗМ (радиусы атомов Gd, Tb и Er очень близки).



На рис.а и рис.б левая часть - исходные образцы, полученные в печи Таммана методом сплавления чистых компонентов при атмосферном давлении, правая часть - образцы, полученные под давлением 10 ГПа (1800 К, 10<sup>3</sup> град/с). Рис.в и рис.г - образцы, полученные под давлением 10 ГПа (1800 К, 10<sup>3</sup> град/с).

Рисунок 6 – Микроструктура образцов сплавов:  $AI_{86}Ni_4Co_4Gd_6$  (a),  $AI_{86}Ni_6Go_4Gd_2Er_2$  (б),  $AI_{86}Ni_2Co_6Gd_6$  (в) [14],  $AI_{86}Ni_6Co_4Gd_2Tb_2$  (г)

Для сплава  $Al_{86}Ni_2Co_6Gd_6$  в работах [8, 14] особенности формирования структур рассмотрены подробнее, кроме того, с помощью численного моделирования показана роль добавок ПМ и РЗМ в алюминий, из-за которых формируются метастабильные фазы. Показано [14], легирующие примеси РЗМ являются катализаторами формирования икосаэдрических кластеров в расплаве. При увеличении давления от 0 до 10 ГПа их количество увеличивается в 8 раз, формируя «сеть» - «перколяционный кластер», повышая стеклообразующую способность расплава. С использованием техники глубокого машинного обучения выполнена оценка зависимости температуры стеклования ( $T_g$ ) от высокого давления: увеличение давления от 0 до 10 ГПа повышает  $T_g$  сплава  $Al_{86}Ni_2Co_6Gd_6$  в 1.3 раза. Настоящие исследования показали, что структурообразование в сплавах  $Al_{86}Ni_4Co_4Gd_6$   $Al_{86}Ni_6Go_4Gd_2Er_2$ ,  $Al_{86}Ni_6Co_4Gd_2Tb_2$  аналогично сплаву  $Al_{86}Ni_2Co_6Gd_6$ , однако, как видно и рис.6, микроструктуры сплавов имеют свои особенности. Цифрами на рис.6а-г указаны структурные составляющие образцов (см. Таблицу 15).

Сплав	Фазовый состав				
	Исходные образцы	Образцы после			
		термобарического воздействия (7 - 10 ГПа. 1800 К. 10 <sup>3</sup> град/с)			
Al <sub>86</sub> Ni₄Co₄Gd <sub>6</sub>	α-Al(Gd) (ц.1 на рис.6а) (куб., cF4/1) Al₃Co₂ (ц.2 на рис.6а) (мнкл., mP22/1)	α-Al(Gd) (ц.1 на рис.6в) (куб., cF4/1) Al <sub>3</sub> Gd* (Ni/Co) (ц.2 на рис.6в) (куб., cP4/2) (по типу Al <sub>3</sub> U)			
	Аі <sub>3</sub> Gu (ц.3 на рис.ба) (гекс., hP8/3) Al <sub>3</sub> Ni (ц.4 на рис.6а) (ортр., oP16/2)	tl26/1) <i>(по типу Al</i> <sub>8</sub> Cr₄Gd)			
Al <sub>86</sub> Ni <sub>2</sub> Co <sub>6</sub> Gd <sub>6</sub>	α-Al(Gd) (куб., cF4/1)	$\alpha$ -Al(Gd) (куб., cF4/1)			
[8, 14]	Аl <sub>9</sub> CO <sub>2</sub> (МНКЛ., MP22/1) Al <sub>2</sub> Gd (гекс_bP8/3)	$AI_3(Gd/Er)$ (NI/CO) (KyO., CP4/2) ( $\pi_0$ mugy $AI_2Er$ )			
	Al <sub>3</sub> Ni (ортр., оР16/2)	Аl <sub>8</sub> (Co/Ni) <sub>4</sub> (Gd/Tb) <sup>**</sup> (тетр., tl26/1) (по типу Al <sub>8</sub> Cr <sub>4</sub> Gd)			
$AI_{86}Ni_6Go_4Gd_2Er_2$	α-Al(Gd) (ц.1 на рис.6б)	α-Al(Gd) (ц.1 на рис.6г)			
	(Ky6., CF4/1)	(Kyb., cF4/1)			
	(гекс. hP8/3)	(KVG CP4/2) (III/CO) (II.2 HA PUC.OI)			
	$AI_{19}Ni_5(Tb/Gd/Er)_3$	Al <sub>8</sub> (Co/Ni)₄(Gd/Tb) <sup>**</sup> (ц.3 на рис.6г)			
	(ц.3 на рис.6б) (орт., оС108/4)	(тетр., tl26/1)			
		(по типу Al <sub>8</sub> Cr₄Gd)			
$AI_{86}Ni_6Co_4Gd_2Tb_2$	α-Al(Gd) (κуб., cF4/1)	α-Al(Gd) (κγδ., cF4/1) Al (Gd/Tb) <sup>*</sup> (Ni/Co) (κγδ., cF4/2)			
	Al₁₀Ni₅(Tb/Gd)₃(opt., oC108/4)	(по типу Al <sub>2</sub> Er)			
		Al <sub>8</sub> (Co/Ni) <sub>4</sub> (Gd/Tb) <sup>**</sup> (тетр., tl26/1)			
		(по типу Al <sub>8</sub> Cr₄Gd)			

# Таблица 16 – Микротвердость сплавов

Сплав	Микротвердость, МПа				
	Исходные образцы	Образцы после термобарического воздействия (7 - 10 ГПа, 1800 К, 10 <sup>3</sup> град/с)			
Al <sub>86</sub> Ni <sub>4</sub> Co <sub>4</sub> Gd <sub>6</sub>	750	1400			
Al <sub>86</sub> Ni <sub>2</sub> Co <sub>6</sub> Gd <sub>6</sub>	750	1450			
Al <sub>86</sub> Ni <sub>6</sub> Go <sub>4</sub> Gd <sub>2</sub> Er <sub>2</sub>	850	1500			
Al <sub>86</sub> Ni <sub>6</sub> Co <sub>4</sub> Gd <sub>2</sub> Tb <sub>2</sub>	800	1500			

В Таблице 16 представлена микротвердость сплавов всех составов исходных образцов и полученных при термобарическом воздействии. Как видно из Таблицы 16, средняя микротвердость после термобарического воздействия увеличивается в 1.5 - 2 раза (по отношению к исходным образцам) и составляет, в зависимости от состава сплава, ~ 1400 - 1500 МПа.

#### Заключение

Нами изучены особенности формирования структур в бинарных AI-ПМ (ПМ: Ni/Co), AI-P3M (P3M: Gd/Y) и многокомпонентных AI-Ni-Co-P3M (P3M: Gd/Tb) сплавах на основе алюминия системы AI-ПМ-P3M при быстром затвердевании их высокотемпературных расплавов под высоким давлением (до 10 ГПа) при фиксированной скорости охлаждения.

В бинарных сплавах AI-ПМ (ПМ: Ni/Co), в основном, формируется двухфазная структура: АІ(ПМ) твердый раствор и алюминиды переходного металла. При затвердевании расплавов под высоким давлением структура существенно измельчается, по сравнению с исходными образцами. При давлениях выше 5 ГПа меняется механизм кристаллизации: исходно заэвтектические сплавы затвердевают по принципу доэвтектических, образование первичных кристаллов интерметаллидов подавляется, одновременно уменьшается дендритный параметр и толщина прослоек интерметаллидных фаз в эвтектике. С повышением давления до 10 ГПа увеличивается содержание ПМ в алюминиевых твердых растворах, формируются аномально пересыщенные твердые растворы, содержание превышает равновесное значение более чем в 50 раз. Таким образом, увеличение давления оказывает такое же влияние на процессы затвердевания, как если бы увеличивалась скорость охлаждения расплавов, увеличивая их переохлаждение. Одновременно установлено, в области давлений от 5 до 10 ГПа изменения структуры сплавов алюминия с никелем и алюминия с кобальтом очень схожи, количественные и качественные изменения структуры при переходе от одного элемента к другому сравнительно невелики.

В бинарных AI-P3M (P3M: Gd/Y) и многокомпонентных AI-Ni-Co-P3M (P3M: Gd/Tb) сплавах при давлениях выше 7 ГПа и температурах порядка 2000 К в сплавах формируются метастабильные соединения, сохраняющиеся в течение длительного времени в нормальных условиях. Установлено, метастабильные соединения формируются только в сплавах, содержащих P3M. В зависимости от состава сплава и режима получения меняется либо механизм затвердевания расплава, либо формируются аномально пересыщенные твердые растворы AI(P3M), либо изменяется стеклообразующая способность сплавов.

Все образцы АІ-ПМ-РЗМ, полученные под высоким давлением, однородные, плотные, без дефектов. Структура образцов мелкокристаллическая с высокими механическими свойствами, обусловленными твердорастворным, дисперсионным и зернограничным упрочнением.

Результаты показывают эффективность влияния экстремальных воздействий, а именно, сочетание высоких давлений, температуры и скорости охлаждения на структуру и свойства получаемых материалов.

Исследования выполнены с использованием оборудования ЦКП "Центр физических и физико - химических методов анализа, исследования свойств и характеристик поверхности, наноструктур, материалов и изделий" УдмФИЦ УрО РАН. Образцы под высоким давлением получены в ИФВД РАН, г. Москва, г. Троицк.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Inoue, A. Fabrications and mechanical properties of bulk amorphous, nanocrystalline, nanoquasicrystalline alloys in aluminum - based system / A. Inoue, H. Kimura // Journal of Light Metals. - vol. 1. - no. 1. - 2001. - pp. 31 - 41.

2. Sidorov, V. Physical properties of AI - R melts / V. Sidorov, O. Gornov, V. Bykov et.al. // Materials Science and Engineering: A. - vol. 449 - 451. - 2007. - pp. 586 - 589.

3. Mochugovskiy, A.G. Annealing induced precipitation of nanoscale icosahedral quasicrystals in aluminum based alloy / A.G. Mochugovskiy, N.Yu. Tabachkova, A.V. Mikhaylovskaya // Materials Letters. - vol. 247. - 2019. - pp. 200 - 203.

4. Мирошниченко, И.С. Закалка из жидкого состояния / И.С. Мирошниченко - М.: Металлургия, 1982. - 168 с.

5. Li, F.C. Amorphous - nanocrystalline alloys fabrication, properties, and applications / F.C. Li, T. Liu, J.Y. Zhang, S. Shuang, Q. Wang, A.D. Wang, J.G. Wang, Y. Yang // Materials Today Advances. vol. 4. - 2019. - 100027.

6. Ри, Э.Х. О влиянии термовременной и электроимпульсной обработок расплава на свойства сплава АЛ9 (АК7ч) / Э.Х. Ри, Р. Хосен, С.Н. Химухин, Г.А. Князев, В.Э. Ри // Металлургия машиностроения. - № 6. - 2013. - С. 38 - 42.

7. Ри, Э.Х. Влияние облучения наносекундными электромагнитными импульсами жидкой фазы литейных сплавов на ее строение, процессы кристаллизации и структурообразования и свойства литейных сплавов: монография. / Э.Х. Ри, Р. Хосен, С.В. Дорофеев, В.И. Якимов. Тихоокеанский гос. ун-т, Ин-т материаловедения ДВО РАН. - Владивосток: Дальнаука, 2008. - 176 с.

8. Menshikova, S.G. Effect of High Pressures on the Formation of New Compounds in the Al<sub>86</sub>Ni<sub>2</sub>Co<sub>6</sub>Gd<sub>6</sub> Alloy / S.G. Menshikova, V.V. Brazhkin // Physics of the Solid State. - vol. 64. - 2022. - pp. 197 - 203.

9. Menshikova, S.G. Microstructure and Physical and Mechanical Properties of the Al<sub>90</sub>Gd<sub>10</sub> Binary Alloy after Barothermal Treatment / S.G. Menshikova, A.A. Sushkov, V.V. Brazhkin // Physics of the Solid State. - vol. 64. - 2022. - pp. 204 - 209.

10. Chtchelkatchev, N.M. Theoretical and experimental study of high-pressure synthesized B20-type compounds  $Mn_{1-x}(Co,Rh)_xGe / N.M.$  Chtchelkatchev, M.V. Magnitskaya, V.A. Sidorov, L.N. Fomicheva, A.E. Petrova, A.V. Tsvyashchenko // Pure and Applied Chemistry. - vol. 91. - no. 6. - 2019. - pp. 941 - 955.

11. Абросимова, Г.Е. Изменение структуры аморфных сплавов под действием высокого давления / Г.Е. Абросимова, А.С. Аронин // Физика твердого тела. - Т. 59. - № 11. - 2017. - С. 2227 - 2234.

12. Lebedev, V.G. About causes of slow relaxation of melted intermetallic alloys / V.G. Lebedev, K.Y. Shklyaev, S.G. Menshikova, M.G. Vasin // Calphad: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry. - vol. 83. - 2023. - 102615.

13. Belyukov, A.L. Role of rare - earth metals (R) in the appearance of relaxation processes in Al-Ni-R metal melts / A.L. Belyukov, S.G. Menshikova, V.I. Lad`yanov // Journal of Physics: Condensed Matter. - vol. 35. - 2023. - 314001.

14. Menshikova, S.G. Solidification of the glass - forming Al<sub>86</sub>Ni<sub>2</sub>Co<sub>6</sub>Gd<sub>6</sub> melt under high pressure / S.G. Menshikova, N.M. Chtchelkatchev, V.V. Brazhkin // Materialia. - vol. 28. - 2023. - 101713.

15. Бражкин, В.В. Влияние высокого давления на затвердевание металлических расплавов (Pb, In, Cu, двойные сплавы на основе меди): дисс. на соискание ученой степени кандидата физ. - мат. наук: 01.04.07 / В.В. Бражкин, науч. рук. д. ф. - м. н. С.В. Попова - М.: МФТИ, 1987. - 150 с.

16. Лякишев, Н.П. Диаграммы состояния двойных металлических систем. Т.1/ Под ред. Н.П. Лякишева - М.: Машиностроение, 1996. - 991 с.

17. Хансен, М. Структуры двойных сплавов / М. Хансен, К.М. Андерко - М.: Металлургия, 1962. - 606 с.

18. Мондольфо, Л.Ф. Структура и свойства алюминиевых сплавов / Л.Ф. Мондольфо - М.: Металлургия, 1979. - 640 с.

19. Suryanarayana, C. Electron micsoscopy of metastable phases in rapid silidified AI - Co alloys / C. Suryanarayana, J. Menon // Bull. Mater. Sci. - vol. 17. - no. 2. - 1994. - pp. 121 - 139.

20. Tandelo, G. Van An electron microscope study of a rapidly solidified Al - 5 wt.% Co alloy / G. Tandelo // J. Mater. Res. - vol. 2. - no. 5. - 1987. - pp. 547 - 556.

21. Ohtani, H. Phase Separation of the  $B_2$  Structure Accompanied by an Ordering in Co - AI and Ni - AI Binary Systems / H. Ohtani, Y. Chen, M. Hasebe // Materials Transactions. - vol. 45. - no. 5. 2004.- pp. 1489 - 1498.

22. Kimura, Y. Microstructure and Mechanical Properties of Two - Phase Alloys Based on the B2-Type Intermetallic Compound CoAl in the Co - Al - Ni Ternary System / Y. Kimura, S. Miura, T. Suzuki, Y. Mishima // Materials Transactions, JIM. - vol. 35. - no. 11. - 1994. - p. 800 - 807.

23. Еременко, В.Н. Кинетика растворения никеля в жидком алюминии / В.Н. Еременко, Я.В. Натанзон, В.П. Титов и др. // Известия АН СССР. - Металлы. - №1. - 1975. - С. 64 - 66.

24. Неверов, В.Н. Взаимодействие никеля с твердым и жидким алюминием / В.Н. Неверов, В.Н. Пименов // Физ. и хим. обработки материалов. - №4. - 1980. - С. 68 - 70.

25. Fink, W.L. Trans. AIME/ W.L. Fink, L.A. Willey. - vol. 111. - 1934. pp. 293 - 303.

26. Kang, Y.B. Critical evaluation and thermodynamic optimization of the AI - Ce, AI - Y, AI - Sc and Mg - Sc binary systems / Y.B. Kang, A.D. Pelton, P. Chartrand, C.D. Fuerst // Calphad. - vol. 32. - no. 2. - 2008.- pp. 413 - 422.

27. Дриц, М.Е. Растворимость редкоземельных металлов в алюминии в твердом состоянии / М.Е. Дриц, Э.С. Каданер, Динь Шоа Нгуен // Изв. АН СССР Металлы. - № 1. - 1969. - С. 219 - 223.

28. Inoue, I. Amorphous, nanoquasicrystalline and nanocrystalline alloys in AI - based / I. Inoue // Progress in Materials Science. - vol. 43. - 1998. - pp. 365 - 520.

29. Menshikova, S.G. Structure of the  $AI_{90}Y_{10}$  Alloy Formed upon Pressure Solidification / S.G. Menshikova, I.G. Shirinkina , I.G. Brodova, V.V. Brazhkin // Russian Metallurgy (Metally). - no. 2. - 2019. - C. 135 - 138.

30. Menshikova, S.G. Features of the  $AI_{90}Y_{10}$  alloy structure during solidification under high pressure / S.G. Menshikova, V.V. Brazhkin, V.I. Lad'yanov, B.E. Pushkarev // Journal of Crystal Growth. - vol. 524. - 2019. - pp. 1 - 3.

31. Gorbunov, J.A. The Role and Prospects of Rare Earth Metals in the Development of Physical-Mechanical Characteristics and Applications of Deformable Aluminum Alloys / J.A. Gorbunov // J. of Siberian Fed. Univ. Eng. & Tech. vol. 5. No. 8. - 2015. pp. 636 - 645.

## Глава 18. НОВАЯ ЭНЕРГЕТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ РАЗРУШЕНИЯ МЕТАЛЛА ПРИ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ В УСЛОВИЯХ ПЛОСКО-ДЕФОРМИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ

# Кожевникова Г.В., Щукин В.Я.<sup>1</sup>, Рудович А.О.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Республиканское инновационное унитарное предприятие «Научно-технологический парк БНТУ «Политехник», <sup>2</sup>ООО «Инженерный центр «АМТинжиниринг», г. Минск, Беларусь, fti@tut.by

## Введение

Теории разрушения металла при пластической деформации являются одним из разделов теории обработки металлов давления. Известны три вида теории разрушения металла: деформационная феноменологическая, энергетическая и эмпирическая [1–8]. Создателем деформационной феноменологической теории является член-корреспондент Академии наук СССР В.Л. Колмогоров [1]. Данная теория получила развитие в работах Г.В. Кожевниковой и В.Я. Щукина [3] и является в настоящее время наиболее совершенной.

Пластическому разрушению металла предшествует пластическая деформация, которая сопровождается потерей пластических свойств металла, ростом количества дислокаций, увеличением размеров и количества микротрещин (и полостей) и уменьшением ресурса пластичности. Окончательному разрушению предшествует объединение микротрещин в одну большую трещину (полость) и окончательное разрушение металла.

Феноменологический деформационный критерий разрушения построен на положении, что разрушение металла происходит после того как накопленная в конкретной материальной точке металла накопленная деформация достигнет предельной (критической) величины  $\Lambda_{\Pi P}$ . В свою очередь эта предельная величина  $\Lambda_{\Pi P}$  зависит от многих параметров деформации: напряженного состояния, температуры и скорости деформации, нелинейности накопления деформации, вида деформации: однонаправленной монотонной, разнонаправленной монотонной, разнонаправленной монотонной.

Феноменологическая деформационная теория \_ это формулировка закономерностей, которые определяют взаимосвязь между различными феноменами (наблюдаемыми явлениями) в соответствии с фундаментальной теорией, но непосредственно из этой теории не вытекающими. Феноменологические теории описывают наблюдаемые свойства объектов и не рассматривают внутренние механизмы их реализации. Связи входных и выходных состояний называют (по англоязычной терминологии) феноменами. Таким образом, феноменологический подход к явлению пластического разрушения металлов – это и не фундаментальная теория и не эксперимент, хотя он создается с участием эксперимента, и результаты не могут быть описаны научными теориями.

Феноменологическая деформационная теория разрушения оперирует параметрами напряженно-деформированного состояния и критерий разрушения определяется:

$$\psi_{\Pi} = \int_{0}^{t} B(\tau) \frac{H(\tau)}{\Lambda_{\Pi P}(\sigma^{*})} d\tau \le 1,$$
(1)

где  $\psi_{\text{Д}}$  – критерий разрушения феноменологической деформационной теории; B(т) – коэффициент, учитывающий влияние истории деформирования; H(т) – интенсивность

скоростей деформации сдвига; Λ<sub>ΠΡ</sub>(σ\*) – предельная пластичность металла при данном напряженном состоянии; т – время.

Существующие на нынешний момент так называемые энергетические теории таковыми не являются в связи с тем, что работа деформации в них представляется как произведение отдельных компонентов тензора напряжений на инвариант тензора деформации. По законам физики это не работа деформации, а некоторая эмпирическая величина. Согласно законам физики работа деформации – это один из инвариантов произведения тензора напряжений на тензор деформаций, так как напряжение и деформации это тензорные величины, а не их отдельные компоненты. Работа – это скалярная величина, поэтому ею могут быть не произведение тензоров, которая также является тензором, а может быть только его инвариант, так как инвариант – это скалярная величина.

Корректная энергетическая теория разрушения находится в стадии создания. Данная глава посвящается этому исследованию, а именно доказательству работоспособности этой теории в условиях плоско-деформированного состояния в процессе пластической деформации металла. Критерий разрушения в энергетической теории записывается:

$$\psi_{\mathfrak{B}} = \frac{\mathfrak{B}_{\mathsf{A}\mathsf{E}\Phi}}{\mathfrak{B}_{\mathsf{P}\mathsf{A}\mathsf{S}\mathsf{P}}} \le 1, \tag{2}$$

где ψ<sub>Э</sub> – критерий разрушения энергетической теории; Э<sub>ДЕФ</sub> – энергия деформации металла в исследуемой линии тока; Э<sub>РАЗР</sub> – энергия разрушения металла при тех же параметрах процесса.

При  $\psi_{\Im}$  < 1 разрушения нет, при  $\psi_{\Im}$  = 1 наступает разрушение.

Энергетическая теория разрушения металла начинается создаваться в настоящее время с участием авторов данной главы.

Эмпирическая теория предполагает экспериментальное определение зависимости разрушения от отдельных параметров процесса. Недостаток этого направления – необходимость постановки эксперимента и требование с одной стороны не пропустить все факторы, влияющие на процессы разрушения, и с другой стороны диапазон экспериментов должен перекрывать диапазон параметров процесса. Эмпирические теории разрушения металлов [6–8] (в литературе они часто ошибочно называются энергетическими) менее точны: ошибки порой достигают 200 % [9]. В этих теориях в качестве критерия разрушения используется произведение накопленных деформаций на отдельные компоненты тензора напряжений, что по законам физики не является энергией или работой деформации.

Авторы данной главы доказывают, что предложенная ими энергетическая теория разрушения хорошо работает в условиях плоско-деформированного состояния при пластической деформации металлов (2D). Авторы продолжают свои исследования для доказательства, что данная теория окажется работоспособной и в условиях объемной пластической деформации (3D).

Целью данной работы является создание новой энергетической теории разрушения, которая может повысить и упростить нахождение ресурса пластичности изделий после пластической деформации. Авторы сделали первый шаг, доказав, что эта теория работоспособна в условиях плоско-деформированного состояния при пластической деформации металлов.

Суть новой теории заключается в следующем: разрушение в металле происходит после того как накопленная частицами материала удельная работа деформации в материальной точке тела достигнет предельной величины при

движении вдоль линии тока в очаге деформации. При этом учитывается, что при движении вдоль линии тока изменяются следующие параметры деформации:

– напряженное состояние;

температура деформации;скорость деформации;

- фазовое состояние материала;

– размеры зерна материала;

– вид деформации: линейная, плоско-деформированная (2D), осесимметричная, объемная (3D);

- количество и направление плоскостей деформации в материале;

- исходный ресурс пластичности;

– нелинейность накопления деформаций в металле.

Работа деформации в материальной точке – величина всегда положительная. Поэтому предложено изменить шкалу напряжений: все компоненты тензора напряжений приняты положительными, в отличие от теории полей скольжения, где сжимающие напряжение – отрицательные, растягивающие – положительные. Это допущение аналогично шкале температур по Кельвину и Цельсию: по Кельвину отрицательных температур не существует. Истинное значение работы деформации может быть определено с помощью поправочного коэффициента К<sub>1</sub>.

Критерий разрушения в энергетической теории разрушения запишется:

$$A_{\Pi P} \ge A. \tag{3}$$

где А<sub>ПР</sub> – предельное значение работы в энергетической теории разрушения; А – значение работы в материальной точки тела при ее движении вдоль линии тока в энергетической теории разрушения.

Ресурс пластичности материала λ в энергетической теории разрушения запишется:

$$\lambda = 1 - \frac{A}{A_{\text{IIP}}}.$$
(4)

В исходном состоянии ресурс пластичности равен единице  $\lambda = 1$ , при разрушении  $\lambda = 0$ .

Истинное значение работы деформации А' и его предельное значение Апр' равны:

$$A' = A \cdot K_1;$$
  

$$A_{\Pi P}' = A_{\Pi P} \cdot K_1,$$
(5)

где К<sub>1</sub> – поправочный коэффициент. К<sub>1</sub> < 1.

Известно, что тензор напряжений Т<sub>о</sub> имеет три инварианта, то есть скалярные величины, не зависящие от системы координат:

$$J_{1}(T_{\sigma}) = \sigma_{X} + \sigma_{Y} + \sigma_{Z} = \sigma_{1} + \sigma_{2} + \sigma_{3} = 3 \sigma \quad \Pi a$$

$$J_{2}(T_{\sigma}) = -(\sigma_{X} \sigma_{Y} + \sigma_{Y} \sigma_{Z} + \sigma_{Z} \sigma_{X}) + \tau^{2}_{XY} + \tau^{2}_{YZ} + \tau^{2}_{ZX} =$$

$$= -(\sigma_{1} \sigma_{2} + \sigma_{2} \sigma_{3} + \sigma_{3} \sigma_{1}) \quad \Pi a^{2};$$

$$J_{3}(T_{\sigma}) = \sigma_{X} \sigma_{Y} \sigma_{Z} - \sigma_{X} \tau^{2}_{YZ} - \sigma_{Y} \tau^{2}_{ZX} - \sigma_{Z} \tau^{2}_{XY} + 2\tau_{XY} \tau_{YZ} \tau_{ZX} =$$

$$= \sigma_{1} \sigma_{2} \sigma_{3} \quad \Pi a^{3},$$
(6)

где  $\sigma_1 \ge \sigma_2 \ge \sigma_3$  – главные нормальные напряжения, Па.

Для построения поверхности пластичности воспользуемся условием пластичности Мизаса [1]:

$$\mathbf{K} = +\sqrt{\left|\mathbf{J}_{2}(\mathbf{D}_{\sigma})\right|} = \mathbf{T} \quad \boldsymbol{\Pi}\mathbf{a}.$$
 (7)

Напряженное состояние в энергетической теории разрушения задается в виде поверхности пластичности [3] – зависимости предельной работы деформации А<sub>ПР</sub> от двух инвариантов тензора напряжений деленных на пластическую постоянную материала К: среднего напряжения  $J_1(T_{\sigma})/K = \sigma/K$  и параметра третьего инварианта тензора напряжений  $\sqrt[3]{J_3(T_{\sigma})}/K$ . Поверхность пластичности для разработанной энергетической теории при поперечной прокатке со скоростью движения подвижной плиты стана V = 0,2 м/с образца с исходным диаметром D = 18 мм из стали 45 (ГОСТ 1050-2013) при температуре T = 1100 °C показана на рисунке 1.



Рисунок 1 – Поверхность пластичности стали 45 в новой энергетической теории разрушения (исходный диаметр образца D = 18 мм; V = 0,2 м/с; T = 1100 °C)

Напряженно-деформированное состояние рассчитывалось численным методом для поперечной прокатки со скоростью движения подвижной клети стана V = 0,2 м/с со степенями обжатия  $\delta$  = 1,05; 1,10; 1,15; 1,20 и приведено в таблице 1.

Таблица 1 – Напряженно-деформированное состояние на оси образца при поперечной прокатке (сталь 45, исходный диаметр D = 18 мм; V = 0,2 м/с; T = 1100 °C), феноменологической деформационная теория разрушения металла [10]

δ	1,05	1,10	1,15	1,20
σ <sub>1</sub> ′/K	+2,18	+1,61	+1,20	+0,74
σ <sub>3</sub> ′/K	+0,18	-0,39	-0,80	-1,26
J <sub>1</sub> (T <sub>σ</sub> )/K=σ/K	+1,18	+0,61	+0,20	-0,26
ε <sub>1</sub>	+0,21	+0,48	+0,80	+1,53
ε <sub>2</sub>	0	0	0	0
<b>ε</b> <sub>3</sub>	-0,21	-0,48	-0,80	-1,53

Поле линии скольжения при поперечной прокатке со степенью обжатия δ = 1,05 для численного расчета напряженно-деформированного состояния на оси образца показано на рисунке 2. Результаты эксперимента также приведены в таблице 2. Пластическая постоянная материала для стали 45 при температуре T = 1100 °C равна K = 5,02 кг/мм<sup>2</sup> [11].



Рисунок 2 – Численно построенное поле линий скольжения при поперечной прокатке (δ = 1,05)

Таблица 2 – 3	начения пр	едельной	работы дес	рормации	А <sub>ПР</sub> и	количество	циклов
нагружения до в	вскрытия пол	пости N на	оси образц	а при попе	речной	прокатке (ст	галь 45,
K = 5,02 кг/мм <sup>2</sup> ;	исходный	диаметр	D = 18 мм	; V = 0,2	м/с; Т	<sup>–</sup> = 1100 °C),	новая
энергетическая	теория разр	ушения ме	талла				

δ	1,05	1,10	1,15	1,20
σ <sub>1</sub> /K	4,12	4,69	5,10	5,56
σ <sub>3</sub> /K	6,12	6,69	7,10	7,56
J <sub>1</sub> (T <sub>σ</sub> )/K=σ/K	5,12	5,69	6,10	6,56
$\sqrt[3]{J_3(T_\sigma)}$ /K	5,05	5,63	6,05	6,51
N	18,8	10,9	6,9	4,1
n	11	18	25	36
ε <sub>1</sub>	+0,21	+0,48	+0,80	+1,53
ε <sub>2</sub>	0	0	0	0
ε <sub>3</sub>	0,21	0,48	-0,80	-1,53
А <sub>⊓Р</sub> , кг∙м	2,20	5,32	9,00	14,91

Метод полей линий скольжения (графический или численно построенный) обладает, несмотря на свою большую информативность, одним существенным недостатком: в реальных процессах отсутствует сдвиг по линии на границах очага деформации. Эксперимент методом муара это великолепно демонстрирует. Линия разрыва скорости на входе и выходе из пластической зоны – это не линия со своими особенностями, а области, что хорошо демонстрирует рисунок 3. Разработчикам метода полей линии скольжения пришлось поменять знак напряжения: сжимающие напряжения считать отрицательными, растягивающие напряжения – положительными, что противоречит принятому положению физики процесса. В итоге два положения в решении посредством линий скольжения – сдвиг по линии с разрывом скорости течения и знак напряжений – не существуют в реальных процессах.



Рисунок 3 – Эксперимент методом муаровых полос по движению металла в очаге деформации при поперечной прокатке (δ = 1,05) [9]

Следует отметить, что теория обработки металлов давления из-за своей реальной сложности часто пользуется упрощенными моделями поведения металла, некорректными по отношению к реальным процессам. Авторы данной главы не избежали подобного подхода при разработке новой энергетической теории. Первое допущение: новая положительная шкала напряжений. Второе допущение: энергия разрушения принята как постоянная часть от энергии всего процесса формоизменения. Последние вызвано сложностью выделения доли энергии, направленной только на разрушение металла.

# Построение поверхности пластичности в энергетической теории разрушения

Рассмотрим как строилась поверхность пластичности на рисунке 1. Исходная информация представлена в таблицах 1 и 2. Первоначально из точек поверхности напряжений с осями  $\sigma/K - \sqrt[3]{J_3(T_\sigma)}/K$  для точки 1 ( $\sigma/K = 5,12$ ;  $\sqrt[3]{J_3(T_\sigma)}/K = 5,05$ ), точки 2 ( $\sigma/K = 5,69$ ;  $\sqrt[3]{J_3(T_\sigma)}/K = 5,63$ ), точки 3 ( $\sigma/K = 6,10$ ;  $\sqrt[3]{J_3(T_\sigma)}/K = 6,05$ ), точки 4 ( $\sigma/K = 6,56$ ;  $\sqrt[3]{J_3(T_\sigma)}/K = 6,51$ ) находились значения предельных значений работы A<sub>ПP</sub> из таблицы 2 и откладывались по третьей оси поверхности пластичности A<sub>ПP</sub>. Для точки 1 значение предельной работы при поперечной прокатке со степенью обжатия  $\delta = 1,10 - A_{ПP} = 5,32$  кгм. Для точки 2 при поперечной прокатке со степенью обжатия  $\delta = 1,10 - A_{ПP} = 9,00$  кгм. Для точки 3 при поперечной прокатке со степенью обжатия  $\delta = 1,20 - A_{ПP} = 14,91$  кгм. В итоге, соединив образовавшиеся точки ломаной линией мы получили часть предельной поверхности пластичности при поперечной поверхности ластичности Адиние в образовавшиеся точки ломаной линией мы получили закать в точки. Эти данные будем сравнивать с экспериментом при поперечной прокатке.

Предельное значение работы по разрушению в новой энергетической теории определялась по формуле:

$$A_{\Pi Pi} = (\sigma_1/K + \sigma_3/K) \cdot K \cdot |\varepsilon_1| \cdot n_i \cdot N \cdot 0,001 \text{ KeV},$$
(7)

где σ<sub>i</sub> – главные напряжения на оси образца; К – пластическая постоянная материала; ε<sub>i</sub> – главные деформации на оси образца; n – количество поворотов образца за один цикл нагружения (1/2 оборота соответствует 180°); N – количество циклов нагружения (1/2 оборота образца при поперечной прокатке); 0,001 – коэффициент перевода мм в м.

Данные для расчёта предельного значения работы по разрушению А<sub>ПР</sub> в новой энергетической теории приведены в таблице 2, и они определялись следующим образом:

– главные напряжения на оси образца  $\sigma_1$  и  $\sigma_3$  – методом численного построения поля линии скольжения;

- пластическая постоянная материала К – из справочника [11];

– главные деформации на оси образца  $|\epsilon_1| = |\epsilon_3|$  – методом численного построения поля линий скольжения;

– накопленные деформации |ε<sub>1</sub>| ·n при повороте образца за один цикл – методом муара и численно методом полей линий скольжения;

- количество циклов нагружения N - экспериментально.

Достоверные результаты эксперимента можно получить по значениям вдоль линии 1-2-3-4 (рисунок 1), по данным таблицы 2. Указанной информации недостаточно для построения точной поверхности пластичности, но с некоторыми допущениями поверхность может быть построена со снижением точностных показателей. С допущениями можно предположить значения предельной работы деформации  $A_{\Pi P}$  по всему полю напряжений. На рисунке 4 представлена часть поверхности пластичности рисунка 1. В точке 1 известно предельная работа деформации  $A_{\Pi P} = 2,20$  кгм, в точке  $2 - A_{\Pi P} = 5,32$  кгм. Необходимо найти значение

предельной работы деформации  $A_{\Pi P}$  в точке 5 ( $\sigma$ /K = 5,12;  $\sqrt[3]{J_3(T_{\sigma})}$  /K = 5,63) и точке 6 ( $\sigma$ /K = 5,69;  $\sqrt[3]{J_3(T_{\sigma})}$  /K = 5,05).



Рисунок 4 – Построение поверхности пластичности стали 45 в энергетической теории разрушения (исходный диаметр образца D = 18 мм; V = 0,2 м/с; T = 1100 °C)

Расстояние от точки A до плоскости напряжений σ/K –  $\sqrt[3]{J_3(T_\sigma)}$ /K идентично расстоянию от точки 1 до этой плоскости и равны A<sub>ΠP</sub> = 2,20 кгм. Тогда расстояние по оси A<sub>ΠP</sub> от точки A (рисунок 4) до точки 2 равно:

Участок от точки A до точки 2 поделим на две части: участок от точки A до точки Б, равный Δх, и участок от точки Б до точки 2, равный Δу:

$$\Delta \mathbf{x} + \Delta \mathbf{y} = 3,12 \text{ Krm.} \tag{9}$$

Далее примем допущение:

$$\Delta y / \Delta x = A_{\Pi P \, i+1} / A_{\Pi P \, i} = 5,32 / 2,20 = 2,42. \tag{10}$$

Из (9) и (10) найдём:

$$\Delta x = 0.91 \text{ krm}; \Delta y = 2.21 \text{ krm}.$$
 (11)

Тогда в точке 2 А<sub>ПР</sub> = 2,20 + 0,91 + 2,21 = 5,32 кгм, что соответствует информации таблицы 2.

Таким образом в точках 5 и 6 значение предельной работы деформации с допущением может быть определено:

Используя допущение (10) определены значение предельной работы деформации  $A_{\Pi P}$  в точках пересечения поверхности пластичности с плоскостями ( $\sigma/K = 5,12; \quad \sqrt[3]{J_3(T_{\sigma})}/K = 5,05-6,51$ ) и ( $\sigma/K = 5,12-6,56; \quad \sqrt[3]{J_3(T_{\sigma})}/K = 5,05$ ), перпендикулярными плоскости напряжений. На рисунке 1 значения  $A_{\Pi P}$  в этих точках

не представлены, так как данные точки поверхности пластичности получены с ошибками от допущения (10).

В итоге получаем на рисунке 1 поверхность пластичности, в которой значение А<sub>ПР</sub> точно определены вдоль линии *1–2–3–4* и неточно в остальных областях поверхности пластичности.

В разрабатываемой энергетической теории новая шкала напряжений определяется по формуле:

$$\sigma_i/K = K_2 - \sigma_i^*/K, \tag{13}$$

где K<sub>2</sub> – коэффициент, который устанавливается чтобы полностью исключить отрицательные значения напряжений  $\sigma_i^*$ , взятых из феноменологической деформационная теории, в данной работе K<sub>2</sub> = 6,3; К – пластическая постоянная материала; значения  $\sigma_i/K$  показаны в таблице 2.

Результаты эксперимента по вскрытию полости при поперечной прокатке образцов из стали 45 показаны на рисунке 5 с температурами нагрева T = 1000; 1100; 1200 °C.



Рисунок 5 – Энергия разрушения в эксперименте по вскрытию осевой полости при поперечной прокатке стали 45 при температурах нагрева T = 1000 °C (кривая 1); T = 1100 °C (кривая 2); T = 1200 °C (кривая 3) (исходный диаметр образца D = 18 мм; V = 0,2 м/с)

Нагрев образцов из стали 45 до температуры 900 °С не применялся в связи с изменением фазового состава стали 45 при температуре 915 °С со структуры решетки объемно-центрированной кубической (ОЦК) (рисунок 6, *б*) переходит на гранецентрированную кубическую (ГЦК) (рисунок 6, *а*).



Рисунок 6 – Основные типы кристаллических решеток металлов: гранецентрированнная кубическая решетка (ГЦК) (*a*); объемно-центрированная кубическая (ОЦК) (*б*) [12]





Рисунок 7 – Ресурс пластичности при поперечной прокатке стали 45 (исходный диаметр образца D = 18 мм;  $\delta$  = 1,05; V = 0,2 м/с; T = 1100 °C)

Точность новой энергетической теории определили путем сравнения значений количества циклов нагружения до вскрытия полости N с результатами аналогичного определения циклов нагружения феноменологической деформационной теории разрушения. Результат оказался неожиданный: эксперимент по определению количества циклов нагружения до вскрытия полости для обеих теорий один и тот же. Точность эксперимента заключается в той мере с какой удаётся в эксперименте поддерживать температуру нагрева заготовки, степень обжатия при прокатке, разброс пластических свойств самого металла. Поскольку эксперимент для определения в обоих теорий одинаков, одинакова и степень точности обоих экспериментов – не более 3 %, и это относится не к различным теориям - это определяет точность самого эксперимента.

Считаем доказанными что точность определения параметра А<sub>ПР</sub> и N в точках 1, 2, 3, 4 одного порядка в экспериментах для энергетической теории и феноменологической деформационной теории разрушения металла.

Установлена зависимость плотности дислокации от вида пластической деформации:

– линейная;

- плоско-деформированная (2D);

– объёмная (3D).

Показатель увеличения пластичности при разнонаправленном немонотонном деформировании [13] определяется формулой:

$$\Omega_{1} = \frac{\ln \Lambda_{\Pi P}^{*}}{\ln \Lambda_{\Pi P}}, \qquad (14)$$

где Ω<sub>1</sub> – показатель увеличения пластичности при разнонаправленном немонотонном деформировании; Λ<sub>ПP</sub> – предельная степень деформации сдвига при однонаправленном монотонном деформировании; Λ<sup>\*</sup><sub>ΠP</sub> – предельная степень деформации сдвига при немонотонном деформировании.

Для подтверждения зависимости (14) нами поставлен эксперимент, в ходе которого в образце в одной плоскости В–В, но в различных направлениях (под углом 90°) осуществляли сдвиговую деформацию (рисунок 8, *a*). Испытания осуществляли следующим образом [14]. Образец зажимали в специальном приспособлении выше и ниже канавки и скручивали эти части относительно друг друга вокруг его оси. Закручивание в образцах, а соответственно, и сдвиг  $\Lambda_1$  производили на различную величину вплоть до разрушения. Затем деформированные таким образом образцы разрушали осадкой вдоль их оси. При этом по тем же цилиндрическим поверхностям происходил сдвиг на величину  $\Lambda_2$ . В каждом случае подсчитывали степень использования запаса пластичности  $\psi_1 = \Lambda_1 / \Lambda_{\Pi P}$  при кручении и  $\psi_2 = \Lambda_2 / \Lambda_{\Pi P}$  при осадке. Зависимость суммарного ресурса пластичности от его использования в одном из направлений (рисунок 8, *б*) показывает, что осуществление сдвига по одной и той же плоскости, но в различных направлениях увеличивает пластичность материала не менее чем на 30 %.



Рисунок 8 – Специальный образец для испытания пластических свойств металлов (для сдвига в одной плоскости В–В и в двух перпендикулярных направлениях) (*a*) и пластичность металлов при разнонаправленной монотонной деформации (*б*)

Следует также установить зависимость степенного показателя от структуры материала, так как последняя связана с количеством и протяжённостью плоскостей сдвига в каждой возможной структуре кристалла (рисунок 6).

#### Развитие энергетической теории разрушения металла

Авторы дальнейшее развитие энергетической теории разрушения металла связывают с исследованием методом определения плотности дислокаций. Использование этого метода без нагрева металла не вызывает сомнений: плотность дислокаций увеличивается с ростом накопленных деформаций, и сложности тарировки этой зависимости не предвидится.

С нагревом металла плотность дислокации растет в зависимости от двух факторов: роста температуры нагрева и накопления деформаций. Увеличение температуры нагрева вызывает рост пластичности (при неизменной структуре металла), накопленные деформации снижают ее. Таким образом, оба фактора (температура и накопленные деформации) одновременно разнонаправленно влияют на плотность дислокаций и выделить воздействие каждого фактора становится сложнее. В литературе отсутствует описание подобных экспериментов и эту закономерность следует изучить.

Дислокация – это в кристаллографии линейный дефект или нарушение кристаллической решети твердого тела. Дислокации делятся на краевые и винтовые, часто они действуют совместно.

Одна из теорий в металловедении предполагает, что если продвижению дислокаций препятствует некоторая преграда, то в этом месте происходит образование микротрещин, что в итоге снижает пластичность металла.

Плотность дислокаций – это, по его основному определению, суммарная протяженность линий дислокаций в единице объема. Согласно [15] плотность дислокаций U<sub>суб</sub> в субзерне определяется как:

$$U_{cy\delta} = \frac{\delta_{cp}}{b \cdot D}, \qquad (15)$$

где δ<sub>ср</sub> – средний угол разориентации субзерен; b – вектор Бюргерса; D – размер субзерна.

Существует второе определение плотности дислокаций: плотность дислокаций равна числу линий дислокаций, пересекающих поверхность кристалла. Результаты по двум вариантам несколько различаются.

Проведен эксперимент по поперечно-клиновой прокатке образца из стали 45 на инструменте с параметрами: степень обжатия  $\delta = 1,61$ , исходный диаметр образца D = 28 мм, угол наклона боковой грани клинового инструмента  $\alpha = 30^{\circ}$ , угол заострения клинового инструмента  $\beta = 9^{\circ}$ , скорость движения подвижной плиты стана V = 0,3 м/с. Результаты эксперимента представлены в таблице 3.

Таблица 3 – Зависимость ресурса пластичности образца от температуры при поперечно-клиновой прокатке (сталь 45; δ = 1,61; D = 28 мм; α = 30°; β = 9°; V = 0,3 м/с)

T, ⁰C	U <sub>д</sub> , x 10 <sup>11</sup> см <sup>-2</sup>	Л* <sub>пР пкп</sub>	∧* <sub>пР пп</sub>	λ
900	0,255	23,21	6,5	0,66
1000	0,282	14,94	5,0	0,47
1100	0,214	43,78	9,5	0,82

Структура стали 45 при температуре 900 °С обеспечила более высокую пластичность, чем в эксперименте со сталью 45 с решеткой ОЦК при температуре 1000 °С. Наиболее высокий ресурс пластичности наблюдался при температуре 1200 °С –  $\lambda = 0,82$ .

#### Заключение

Энергетическая теория разрушения металла, созданная авторами публикации, по трудоемкости и точности метода не уступает феноменологической деформационной теории разрушения и в полной мере может применяться для определения остаточной величины пластических свойств изделий, полученных в условиях плоскодеформированных способов (2D) производства.

Необходимо продолжить исследовательскую работу по доказательству возможности применения новой теории для объемных способов (3D) производства поковок.

При создании энергетической теории разрушения следует изучить, как влияет структура материала на ресурс пластичности.

Если материал с изменением температуры претерпевает фазовое изменение, то при новом фазовом состоянии его свойства относительного накопления дислокаций следует рассматривать как новый материал, в отличие от свойств при предыдущем фазовом состоянии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Колмогоров, В.Л. Напряжения, деформации, разрушение / В.Л. Колмогоров. – М. : Металлургия, 1970. – 230 с.

2. Богатов, А.А. Условие разрушения металла при знакопеременном деформировании с произвольной формой цикла / А.А. Богатов, В.Л. Колмогоров // Изв. вузов. Черная металлургия. – 1973. – № 4. – С. 102–105.

3. Кожевникова, Г.В. Пластические свойства металлов и сплавов: феноменологическая деформационная теория разрушения при пластическом течении / Г.В. Кожевникова, В.Я. Щукин. – Минск: Беларуская навука, 2021. – 277 с.

4. Красневский, С.М. Разрушение металлов при пластическом деформировании / С.М. Красневский, Е.М. Макушок, В.Я. Щукин. – Минск : Наука и техника, 1983. – 173 с.

5. 楔横轧理论与成形技术 / **束学道**, Valery Ya. Shchukin, G. Kozhevnikova, 孙宝寿, 彭 文飞 [Теория и технология формирования поперечно-клиновой прокаткой / Шу Сюэдао, В.Я. Щукин, Г.В. Кожевникова, Сунь Баошоу, Пен Вэньфэй]. – 科学出版社 (Академическая библиотека университета Нинбо, Китайская Народная Республика), 2014. – 314 с.

6. Хеллан, К. Введение в механику разрушения / К. Хеллан, – М. : Мир, 1988. – 364 с.

7. Власов, А.В. О применении критерия Кокрофта – Лэтэма для прогнозирования разрушения при холодной объемной штамповке / А.В. Власов // Изв. Тул. гос. ун-та. Техн. науки. – 2017. – Вып. 11, ч. 1. – С. 46–58.

8. Hallquist, J.O. LS-DYNA Theoretical manual / J.O. Hallquist. – LiVermore Software Technology Corporation, 1998. – 498 p.

9. Кожевникова, Г.В. Теоретические и технологические основы поперечно-клиновой прокатки заготовок из сталей с ограниченной пластичностью: дис. ... докт. техн. наук: 05.02.07: защищена 19.02.15 / Кожевникова Гражина Валерьевна. – Минск, 2015. – 430 с.

10. Кожевникова, Г.В. Развитие энергетической теории разрушения при пластической деформации металла / Г.В. Кожевникова, С.С. Дубенец // Актуальные проблемы прочности / А.В. Алифанов [и др.]; под ред. В.В. Рубаника. – Минск : УП «ИВЦ Минфина», 2022. – Гл. 13. – С. 160–172.

11. Третьяков А.В., Зюзин В.И. Механические свойства металлов и сплавов при обработке давлением: Справочник. – М. : Металлургия, 1973. – 368 с.

12. Физика твердого тела. Том 6 курса системы открытого образования «Физика в техническом университете» [Электронный ресурс] / Б.Е. Винтайкин – Электрон. дан. – М. : МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2002. – Режим доступа: <u>http://fn.bmstu.ru/data-physics/library/physbook/tom6/ch2/texthtml/ch2\_2.htm</u> свободный. – Дата доступа 15.03.2024.

13. Кожевникова, Г.В. Феноменологическая деформационная теория разрушения металлов при пластическом течении / Г.В. Кожевникова, С.С. Дубенец, В.Я. Щукин, Д.А. Кожевников // Кузнечно-штамповочное производство. Обработка материалов давлением. – 2023. – № 3. – С. 3–12.

14. Щукин, В.Я. Тенденции развития поперечно-клиновой прокатки / В.Я. Щукин, Г.В. Кожевникова // Кузнечно-штамповочное производство. Обработка материалов давлением. – 2016. – № 2. – С. 7–13.

15. Задоян, Д.М. Определение плотности избыточных дислокаций по рентгенографическим оценкам размеров кристаллических блоков и разориентировки малоугольных границ / Д.М. Задоян, Л.А. Азизбекян, М.К. Валюженич // Вестн. Сам. гос. техн. ун-та. Сер. Физ.-мат. науки. – СамГТУ, Самара, 2003. – Выпуск 19. – С. 177–179.

## Глава 19. ВЛИЯНИЕ РАДИАЦИОННЫХ ДЕФЕКТОВ НА ДИНАМИЧЕСКИЙ ПРЕДЕЛ ТЕКУЧЕСТИ ОБЛУЧЁННЫХ МЕТАЛЛОВ В УСЛОВИЯХ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ВНЕШНИХ ВОЗДЕЙСТВИЙ

## Варюхин В.Н., Малашенко В.В.

Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина Донецк, Россия, malashenko@donfti.ru

Теоретически проанализировано влияние концентрации радиационных дефектов на величину динамического предела текучести облучённых металлов в условиях высокоэнергетических внешних воздействий, которым такие металлы могут подвергаться в условиях эксплуатации. Анализ выполнен в рамках теории динамического взаимодействия дефектов (ДВД). Получено аналитическое выражение зависимости динамического предела текучести от концентрации призматических дислокационных петель и точечных радиационных дефектов, возникающих в результате облучения. Полученное выражение характеризуется немонотонной динамического зависимостью предела текучести облучённого металла ОТ концентрации точечных радиационных дефектов. Эта зависимость имеет максимум и минимум при высокой концентрации и дислокационных петель. Данный результат является подтверждением условий возникновения экстремумов, полученных в рамках ДВД. Эти условия являются следствием влияния конкурирующих теории взаимодействий на конкретный вид зависимости механических свойств кристалла от его структурных характеристик и скорости деформации. Оценены концентрации дефектов, плотность дислокаций и скорость пластической деформации, при которых возможно существование двух экстремумов зависимости динамического предела текучести облучённого металла от концентрации точечных радиационных дефектов.

**Ключевые слова**: дислокации, радиационные дефекты, дислокационные петли, динамический предел текучести, пластичность. высокоскоростная деформация, динамическое торможение.

## Введение

В процессе эксплуатации изделия из различных металлов и сплавов могут подвергаться воздействию различных видов облучения, которое инициирует возникновение огромного количества радиационных дефектов [1-5]. Такие дефекты оказывают существенное влияние как на структуру, так и на механические свойства функциональных материалов, в частности, пластичность и прочность. Анализ неупругих процессов в облучённых материалах является весьма важной задачей как с научной, так и с практической точки зрения. При облучении функциональных материалов в них возникают как точечные дефекты (вакансии, междоузельные атомы), так и линейные (дислокационные петли). В процессе эксплуатации такие металлы могут подвергаться высоким нагрузкам, в том числе ударным, которые инициируют высокоскоростную деформации облучённых материалов [6-15]. В рамках развитой нами теории динамического взаимодействия дефектов (ДВД) [16-24] было показано, что при формировании механических свойств функциональных металлов огромную роль играют коллективные эффекты в дефектной подсистеме кристалла. Хотя анализу механических свойств облучённых металлов посвящено довольно большое количество работ, однако влияние на них коллективных эффектов изучено недостаточно. В работе [25] была получена скоростная зависимость динамического предела текучести таких металлов. Целью настоящей работы является получение аналитической зависимости динамического предела текучести облучённых металлов и сплавов от концентрации точечных дефектов.

#### Теоретическая часть

Проанализируем динамику ансамбля краевых дислокаций в облучённом металле с высокой концентрацией радиационных дефектов – точечных (вакансии, междоузельные атомы) и призматических дислокационных петель. Точечные дефекты случайным образом распределены по объёму кристалла. Плоскости призматических дислокационных петель параллельны плоскости *XOZ*. Для упрощения вычислений считаем, что все петли имеют одинаковый радиус R и одинаковые векторы Бюргерса **b**<sub>0</sub> =  $(0, -b_0, 0)$ . Все векторы Бюргерса параллельны оси *OY*, а центры дислокационных петель хаотически распределены по кристаллу.

К металлу приложено постоянное внешнее напряжение  $\sigma_{xy}^0$ , которое инициирует надбарьерное скольжение бесконечных краевых дислокаций, преодолевающих динамическим образом (т.е. без помощи тепловых флуктуаций) потенциальные барьеры, создаваемые неподвижными структурными дефектами. Дислокационные линии параллельны оси *OZ*. Дислокации движутся вдоль оси *OX*. Их векторы Бюргерса параллельны оси OX, их модули одинаковы и равны  $|\mathbf{b}| = b$ . Положение дислокации определяется функцией

$$S_{x}(z,t) = vt + S_{x}(z,t) \tag{1}$$

Здесь функция  $s_x(z,t)$  описывает колебания дислокации в плоскости скольжения. При усреднении  $s_x(z,t)$  по случайному распределению структурных дефектов и по длине дислокации её значение становится равным нулю.

В основу теории ДВД положено представление о дислокации как о массивной упругой струне, совершающей надбарьерное скольжение по кристаллу. Уравнение движения дислокации в нашем случае имеет следующий вид

$$m\left\{\frac{\partial^2 S_x}{\partial t^2} - c^2 \frac{\partial^2 S_x}{\partial z^2}\right\} = b_x \left[\sigma_{xy}^0 + \sigma_{xy}^p + \sigma_{xy}^{dis} + \sigma_{xy}^L\right] - B \frac{\partial S_x}{\partial t}$$
(2)

Здесь m – масса единицы длины дислокации, c – скорость звука в металле,  $\sigma_w^p$  – компонента тензора напряжений, создаваемых на линии движущейся дислокации точечными радиационными дефектами,  $\sigma^{dis}_{xy}$  – компонента тензора напряжений, создаваемых там же другими дислокациями, движущимися в своих плоскостях  $\sigma_{rv}^{L}$ скольжения, описывает напряжения, созданные призматическими дислокационными петлями, В – константа, характеризующая фононное торможение дислокации. Как было показано в работе [19], взаимодействие между движущимися дислокациями ансамбля приводит к тому, что каждая дислокация при скольжении по кристаллу находится в потенциальной яме, перемещающейся вместе с ней. Следствием этого является появление щели в спектре дислокационных колебаний, возникающих в результате взаимодействия дислокации с другими структурными дефектами.

При записи уравнения (2) была использована формула Пича-Кёлера для силы, действующей на единицу длины дислокации [26]

$$f_i = \varepsilon_{ikm} \sigma_{kp} b_p t_m \tag{3}$$

Здесь  $\mathcal{E}_{ikm}$  – абсолютно антисимметричный единичный тензор, суммирование выполняется по всем повторяющимся индексам,  $\mathbf{t}$  – единичный вектор линии дислокации. В нашем случае необходима компонента силы  $f_x$ , вектор Бюргерса имеет компоненту  $b_x$ , а единичный вектор  $\mathbf{t}$  – компоненту  $t_z$ .

Теория ДВД базируется на модифицированной струнной модели Гранато-Люкке. Она не является универсальной 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 рамках теории ДВД была объяснена линейная, корневая и *N*-образная зависимость этого концентрации легирующей примеси, немонотонная скоростная предела от максимум, немонотонная зависимость от плотности зависимость, имеющая дислокаций, имеющая максимум и минимум.

Малым параметром в теории ДВД является отношение скорости движения дислокации к скорости распространения поперечных звуковых волн в кристалле. Второй малый параметр – это отношение энергии взаимодействия структурного дефекта с дислокацией к кинетической энергии этой дислокации. В меру малости этого параметра малыми являются и поперечные колебания дислокации в плоскости скольжения, что позволяет нам воспользоваться вторым порядком теории возмущений при определении вклада каждого структурного дефекта в величину динамического предела текучести металла [17, 19]

$$\tau = <\frac{\partial \sigma_{xy}}{\partial X} w > = <\frac{\partial \sigma_{xy}}{\partial X} G \sigma_{xy} >$$
(4)

Здесь *G* – функция Грина уравнения дислокационного движения, Фурье-образ которой описывается следующим выражением

$$G(\omega,q) = \frac{1}{\omega^2 + i\beta\omega - c^2q^2}; \quad \beta = \frac{B}{m}$$
(5)

В рамках теории ДВД вклад каждого типа структурных дефектов, характеризующихся объёмной концентрацией  $n_{\nu}$ , можно вычислить по формуле

$$\tau_{k} = \frac{n_{k}b}{8\pi^{2}m} \int d^{3}q \left| q_{x} \right| \cdot \left| \sigma_{xy}^{k}(\mathbf{q}) \right|^{2} \delta(q_{x}^{2}v^{2} - \omega^{2}(q_{z}))$$
(6)

где  $\omega(q_z)$  – спектр колебаний дислокации,  $\sigma_{xy}^k(\mathbf{q})$  – Фурье-образ компоненты тензора напряжений, создаваемых исследуемым типом дефектов.

Для определения вклада призматических дислокационных петель необходимо вычислить Фурье-образ тензора напряжений, создаваемых петлей такого типа. Воспользуемся результатом работы [26], в которой поле смещений дислокационной петли представлено в виде интеграла по поверхности, опирающейся на контур петли

$$u_{i}(\mathbf{r}) = -c_{jklm} b_{m} \int_{S_{0}} n_{l} \frac{\partial}{\partial x_{k}} G_{ij}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') dS' \quad , \tag{7}$$

где  $G_{ij}(\mathbf{r})$  – тензор Грина уравнений равновесия данной упругой среды. Наиболее простую и наглядную форму это выражение принимает в изотропном случае [26]

$$G_{ij}(\mathbf{r}) = \frac{1}{8\pi\mu} \left( \frac{2\delta_{ij}}{r} - \frac{\lambda + \mu}{\lambda + 2\mu} \frac{\partial^2 r}{\partial x_i \partial x_j} \right),\tag{8}$$

$$c_{jklm} = \lambda \delta_{jk} \delta_{lm} + \mu (\delta_{jl} \delta_{km} + \delta_{jm} \delta_{kl}), \qquad (9)$$

где  $\lambda$  и  $\mu$  – коэффициенты Ляме ( $\mu$  – модуль сдвига).

Фурье-образ нужной нам компоненты тензора напряжений имеет вид

$$\sigma_{xy}(q_x, q_z, y) = -i\pi\mu b_0 a |y| J_1(qa) \frac{\lambda + \mu}{\lambda + 2\mu} q_x \exp(-q|y|), \qquad (10)$$

где  $J_1(qa)$  – функция Бесселя первого рода,  $q = \sqrt{q_x^2 + q_z^2}$  .

Вклад дислокационных петель в величину динамического предела текучести металла определяется величиной силы динамического торможения дислокаций этими петлями. Эта сила имеет некоторые специфические особенности. В работе [27] в рамках теории ДВД был выполнен анализ скольжения краевой дислокации в дислокационные петли. кристалле, содержащем круговые Было получено аналитическое выражение для силы торможения дислокации различными типами дислокационных петель и показано, что эта сила существенно зависит от ориентации векторов Бюргерса неподвижных дислокационных петель относительно линии дислокации. Отношение силы торможения движущейся при параллельном расположении векторов Бюргерса петель и линии скользящей дислокации  $F_{\scriptscriptstyle ||}$  к такой же силе при их перпендикулярном расположении  $F_{\perp}$  определяется следующим выражением

$$\frac{F_{||}}{F_{\perp}} = K \left(\frac{v}{c}\right)^2,\tag{11}$$

где v - скорость дислокационного движения, с - скорость распространения поперечных звуковых волн в кристалле, К – безразмерный коэффициент, по порядку величины равный отношению концентраций петель С параллельной И перпендикулярной ориентацией вектора Бюргерса. Данное соотношение определяет предсказанный нами ориентационный эффект динамического торможения краевой дислокации круговыми дислокационными петлями. Соответственно, и вклад дислокационных петель различного типа в величину динамического предела текучести тоже будет существенно отличаться. В настоящей работе рассматриваются призматические дислокационные петли, т.е. петли, вектор Бюргерса которых перпендикулярен плоскости петли.

Другая особенность динамического торможения дислокаций круговыми дислокационными петлями касается скоростной зависимости этого торможения, которая определяется коллективными эффектами динамического взаимодействия структурных дефектов. Эта зависимость анализировалась в работах [17, 28]. В частности, в работе [28] в рамках теории ДВД анализировалось динамическое торможение краевых дислокаций призматическими дислокационными петлями. Было показано, что возникновение активации в спектре колебаний движущейся краевой дислокации приводит к возникновению эффекта сухого трения. Это значит, что сила динамического торможения дислокации призматическими дислокационными петлями не зависит от скорости дислокационного скольжения, а вклад этого торможения в динамический предел текучести металла не зависит от скорости пластической Выполненные численные оценки показали, деформации. что при высокой концентрации петель влияние данного эффекта на динамику дислокаций может быть весьма существенным.

Чтобы вычислить динамический предел текучести материала, необходимо просуммировать вклад тейлоровского упрочнения  $au_T$ , вклад дислокационных петель  $au_L$ , точечных дефектов  $au_p$  и фононного торможения  $au_f$ 

$$\tau = \tau_T + \tau_L + \tau_p + \tau_f \tag{12}$$

Выражение для вклада  $au_{T}$  хорошо известно [5]

$$\tau_T = \alpha \mu b \sqrt{\rho} \,, \tag{13}$$

где*α* – безразмерный коэффициент порядка единицы, *μ* – модуль сдвига, *ρ* – плотность дислокаций.

Для вклада дислокационных петель после выполнения необходимых преобразований получим следующую формулу

$$\tau_L = \frac{n_L \mu b_0 R}{\eta(n_p) \sqrt{\rho}}; \quad \eta(n_p) = \sqrt{1 + \sqrt{n_p / n_1}}; \quad n_1 = \left(\frac{\rho b^2}{\chi}\right)^2 \tag{14}$$

Здесь  $n_L$  – объемная концентрация дислокационных петель,  $n_p$  – безразмерная концентрация точечных дефектов,  $\chi$  – параметр их размерного несоответствия. Полученное выражение справедливо для скоростей деформации  $\dot{\mathcal{E}}$ , при которых величина динамического торможения краевых дислокаций призматическими петлями не зависит от скорости перемещения этих дислокаций по кристаллу, т.е. имеет характер сухого трения. Сухое трение имеет место при скоростях деформации

$$\dot{\varepsilon} < \dot{\varepsilon}_L = \rho b c \sqrt{\rho b^2 \left( 1 + \sqrt{n_d / n_1} \right)} \tag{15}$$

Вклад точечных дефектов может быть описан следующим выражением

$$\tau_p = \frac{n_p \mu \chi^2 \dot{\varepsilon}}{c b^3 \rho^2 \eta^2(n_p)} \tag{16}$$

Фононное торможение дислокации увеличивает динамический предел текучести металла на величину

$$\tau_f = \frac{B\dot{\varepsilon}}{\rho b^2} \tag{17}$$

Окончательно выражение, описывающее зависимость динамического предела текучести от концентрации точечных дефектов, примет вид

$$\tau = \alpha \mu b \sqrt{\rho} + \frac{n_L \mu b_0 R}{\eta(n_p) \sqrt{\rho}} + \frac{n_p \mu \chi^2 \dot{\varepsilon}}{c b^3 \rho^2 \eta^2(n_p)} + \frac{B \dot{\varepsilon}}{\rho b^2}$$
(18)

Анализ полученного выражения показывает, что концентрационная зависимость облучённого металла является немонотонной и имеет два экстремума: максимум при  $n_p = n_1$  и минимум при  $n_p = n_2$ .

$$n_2 = \sqrt[3]{\left(\frac{n_L b^3 R \rho c}{\dot{\varepsilon} \sqrt{\chi^3}}\right)^4}$$
(19)

Отметим, что положение максимума полученной зависимости не зависит от концентрации дислокационных петель, положение минимума при увеличении их концентрации смещается в сторону больших значений.

#### Заключение

Результат данной работы является ещё одним подтверждением закономерности, выявленной нами при решении других задач дислокационной динамики в рамках теории ДВД. Эта закономерность касается условий возникновения экстремумов зависимости механических свойств материала от его характеристик и условий высокоскоростной деформации, а именно: максимумы имеют место при смене доминирующего влияния на формирование спектра (точнее, на вид спектральной щели), минимумы – при смене доминирующего вклада в силу динамического торможения.

В настоящей работе максимум концентрационной зависимости динамического предела текучести возникает при таких значениях концентрации, при которых доминирующее влияние коллективного взаимодействия дислокаций на формирование спектральной щели сменяется доминированием коллективного взаимодействия Минимум полученной дефектов. зависимости появляется точечных при концентрациях, обеспечивающих превосходство динамического торможения дислокаций дефектами над торможением этих дислокаций точечными призматическими петлями.

Полученная зависимость может иметь место в случае предельно высоких значений плотности дислокаций и концентрации круговых дислокационных петель, возникающих при облучении металла. Поэтому при выполнении численных оценок возьмём  $n_L = 10^{23} \cdot 10^{24} \,\mathrm{m}^{-3}$ ,  $\rho = 6 \cdot 10^{15} \,\mathrm{m}^{-2}$ , для остальных величин используем типичные значения  $b = 4 \cdot 10^{-10} \,\mathrm{m}$ ,  $\gamma = 0.3$ ,  $\chi = 10^{-1}$ , R = 10b,  $c = 3 \cdot 10^3 \,\mathrm{m/c}$ ,  $\dot{\varepsilon} = 10^6 \,\mathrm{c}^{-1}$ . После выполнения вычислений получим значения  $n_1 = 10^{-3} - 10^{-4} \,\mathrm{m/c}$  и  $n_2 = 10^{-1} - 10^{-2}$ .

Результаты настоящей работы могут быть полезными при анализе механических свойств облучённых металлов при эксплуатации в условиях высокоэнергетических внешних воздействий.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Abernethy R.G. Effects of neutron irradiation on the brittle to ductile transition in single crystal tungsten / R.G. Abernethy, J.S.K.-L. Gibson, A. Giannattasio, J.D. Murphy, O. Wouters, S. Bradnam, L.W. Packer, M.R. Gilbert, M. Klimenkov, M. Rieth, H.-C. Schneider, C.D. Hardie, S.G. Roberts, D.E.J. Armstrong // Journal of Nuclear Materials. – 2019. – Vol. 527. – p. 151799.

2. Griffiths M. Effects of neutron irradiation on the Materials / M. Griffiths // Materials. -2021. - Vol. 14(10). - p. 2622.

3. Альтовский И.В. Кинетика накопления точечных дефектов и скорость радиационного распухания в металлах в условиях развитой пористости / И.В. Альтовский // Вопросы атомной науки и техники. Сер. Термоядерный синтез. – 2004. – Т. 2. – С. 3–10.

4. Иванов Л.И. Радиационная физика металлов и ее приложения / Л.И. Иванов, Ю.М. Платов. – М.: Интерконтакт Наука, 2002. – 300с.

5. Хоникомб Р. Пластическая деформация металлов / Р. Хоникомб. – М.: Мир, 1972, – 408 с.

6. 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).

7. 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.

8. Альшиц В. И. Динамическое торможение дислокаций / В. И. Альшиц, В. Л. Инденбом // УФН. – 1975. – Т. 115, № 1. – С. 3– 39.

9. Batani D., Stabile H., A. Ravasio, G. Lucchini, F. Strati, T. Desai, J. Ullschmied, E. Krousky, 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

10. Петушков В. Г. Применение взрыва в сварочной технике / В. Г. Петушков. – К.: Наук. думка, 2005. – 775 с.

11. 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.

12. 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.

13. 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).

14. 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.

15. Batani D. Matter in extreme conditions produced by lasers / D. Batani // Europhysics Letters. – 2016. – Vol. 114. – pp. 65001(1–7).

16. Malashenko V. V. Dynamic drag of dislocation by point defects in near-surface crystal layer / V. V. Malashenko // Modern Phys. Lett. B. – 2009. – Vol. 23, № 16. – P. 2041–2047.

17. Malashenko V. V. Dynamic drag of edge dislocation by circular prismatic loops and point defects / V. V. Malashenko // Physica B: Phys. Cond. Mat. – 2009. – Vol. 404, № 21. – P. 3890–3893.

18. 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.

19. Варюхин В.Н., Малашенко В.В. Динамические эффекты в дефектной системе кристалла // Известия РАН. Серия физическая. 2018.- Т. 82, № 9.- С. 37– 42.

20. Малашенко В.В. Зависимость динамического предела текучести бинарных сплавов от плотности дислокаций при высокоэнергетических воздействиях. 2020. ФТТ. Т. 62. № 10. С. 1683-1685.

21. 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.

22. 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.

23. Малашенко В.В. Особенности высокоскоростной деформации состаренных сплавов. ФТТ. – 2023. – Т. 65, № 8. – С. 1375-1378.

24. Малашенко В.В. Влияние зон Гинье-Престона на неустойчивость высокоскоростной пластической деформации состаренных сплавов. ФТТ. – 2023. – Т. 65, № 10. – С. 1792-1794.

25. Малашенко В.В., Гладкая А.Д., Малашенко Т.И. Особенности высокоскоростной деформации облученных металлов / Физика и техника высоких давлений. – 2021. – Т. 31. – № 4. – С. 108-113.

26. Косевич А.М. Дислокации в теории упругости / А.М. Косевич. –Киев: Наук. думка, 1978. – 220 с.

27. Малашенко В.В. Ориентационный эффект динамического взаимодействия круговых дислокационных петель с движущейся краевой дислокацией / ФТТ. – 2008. – Т. 50, № 10. – С. 1788-1792.

28. Малашенко В.В. Возникновение силы торможения типа сухого трения при динамическом скольжении краевой дислокации в кристалле, содержащем призматические дислокационные петли / ФТТ. – 2011. – Т. 53, № 11. – С. 2204-2208.
### Глава 20. СТРУКТУРА И ПРОЦЕСС ДЕФОРМАЦИИ В АУСТЕНИТНЫХ СТАЛЯХ, ПОЛУЧЕННЫХ С ПОМОЩЬЮ СЕЛЕКТИВНОГО ЛАЗЕРНОГО СПЛАВЛЕНИЯ

### Казанцева Н.В., Ежов И.В., Давыдов Д.И.

Институт физики металлов УрО РАН им. М.Н.Михеева, г.Екатеринбург, Россия, kazantseva@imp.uran.ru

#### Введение

Активно развиваемая в настоящее время технология 3D печати напрямую связана с переходом к ресурсосберегающим, автоматизированным и цифровым изделий. Эти методы подразумевают методам получения использование компьютерных программ для получения изделий с высокой точностью И повторяемостью их размера и формы, что позволяет исключить человеческий фактор и сократить длительность процесса производства. Среди различных методик аддитивного производства, технология получения металлических изделий с помощью лазерных 3D принтеров находится в стадии отладки и совершенствования и уверенно занимает свою нишу в получении изделий сложной геометрической формы. На сегодняшний день в мире опробовано получение образцов методом аддитивной лазерной 3D печатью из большого количества металлов и сплавов, включая жаропрочные интерметаллидные сплавы и высокоэнтропийные материалы. При этом, наибольший интерес научного общества вызывают стали, как наиболее востребованный материал для различных видов индустрии. А именно, мелкосерийное производство стальных изделий сложной формы имеет высокий потенциал для развития. Однако, проведённые научные исследования стальных образцов, непосредственно изготовленных методом селективного лазерного сплавления (СЛС), показали их полное отличие от промышленных аналогов, полученных традиционными методами порошковой металлургии [1].

В данной главе, на примере сталей аустенитного класса, мы постарались проанализировать причины такого отличия и возможные способы их устранения.

# Микроструктурные особенности образцов из аустенитных сталей, полученных с помощью селективного лазерного сплавления

Печать металлических изделий в лазерном 3D принтере имеет свои особенности, зависящие как от инженерных особенностей метода (быстрая скорость охлаждения, наличие температурного градиента, циклический нагрев), так и от выбранных режимов работы принтера. Качество получаемого СЛС изделия также зависит и от качества используемого металлического порошка [2]. В идеальном варианте, используемый порошок должен иметь строгую сферическую форму. Форма частиц порошка и его гранулометрический состав оказывают влияние на текучесть порошка и плотность упаковки частиц в сплавляемом слое. Гранулометрический состав также оказывает влияние на теплофизические свойства порошковой композиции [3]. Кроме того, следует учитывать наличие и размер неметаллических включений в составе порошка и окисной плёнки, покрывающей металлические порошинки [4-6]. Присутствие порошинок неправильной формы в составе основного металлического порошка, используемого для печати, приводит к снижению плотности получаемого образца за счёт неравномерности укладки порошинок в камере 3D принтера. На рисунке 1 показан дефект порошка аустенитной стали 316L.

Другой немаловажной проблемой качества СЛС изделия является чистота исходного порошка. Существует так называемое «металлургическое качество» стальных слитков [7]. Неметаллические включения, к которым относят оксиды и силикаты, сульфиды и нитриды, формирующиеся в стальном слитке в процессе выплавки и разливки, в дальнейшем оказывают существенное влияние на механические свойства и могут опасно их снижать [4-6,8]. Поэтому существует строгий контроль за размером и количеством неметаллических включений (ГОСТ 1778-70) [9]. В процессе печати в камере 3D принтера используется порошок, полученный из



готового сплава. Это обуславливает равномерное распределение легирующих добавок и неметаллических включений в получаемом изделии [10].

Рисунок 1 – Микроструктура порошка аустенитной стали 316L, сканирующая электронная микроскопия

В отличие от продуктов традиционной металлургии, где исходные слитки подвергаются постобработке с удалением значительной части поверхностного слоя, и, тем самым, дополнительно производится очистка металла, поверхность СЛС изделий требует минимальной постобработки, исключающей удаление большой толщины поверхностного слоя. В ряде публикаций сообщается о наличии в поверхностном слое СЛС стальных образцов наноразмерных неметаллических включений (оксидов, силикатов, нитридов) [10 – 13]. Причиной этого является использование не очень качественной заготовки для получения порошка, поскольку, при минимальной поверхностной обработке в структуре СЛС образца сохраняются все загрязнения, полученные при литье исходного металла. Неметаллические включения, наследуемые порошком, вследствие особенности метода лазерной 3D печати, равномерно распределяются в СЛС-материалах, что может объяснять их повышенную прочность и твёрдость, а также, пониженную пластичность [2].

На рисунке 2 показана микроструктура СЛС образца из аустенитной стали 316L с поверхностным включением. Химический состав включения (область А) и основной матрицы (область Б) приведены в таблице 1. Наблюдаемые в образце включения (область А) близки по химическому составу к сложным силикатам типа оливина группы (Me)<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> (оливин - породообразующий минерал). Тефроит - это сложный силикат группы оливина, содержащий марганец и железо (Fe, Mn)<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, при этом железо может быть частично заменено хромом. Включения хрупкого минерала тефроита обнаружены в горных породах железомарганцевых месторождений [14].



Рисунок 2 – Микроструктура и химический состав включения в СЛС образце из аустенитной стали 316L

Таблица 1 – Химический состав различных областей в СЛС образце из аустенитной стали 316L

Элемент,	Fe	O <sub>2</sub>	Si	Мо	Cr	Mn	Ni
ат.%							
Область А	3.81	36.06	26.99	0.40	16.20	16.42	0.11
Область Б	68.06	-	1.08	1.17	18.12	1.54	10.03

Появление тефроита в стальных СЛС образцах связано с процессом приготовления слитка, используемого в дальнейшем для получения металлического порошка для 3D печати. При традиционном способе плавления стали появление кислородсодержащих неметаллических включений (сложных оксиды и силикатов) связывают с процессом раскисления стали или взаимодействием расплава с изложницей [6]. Обычно, включения тефроита наблюдают в промышленных сталях, раскисленных марганцем [15].

Дефектность и загрязнения исходного порошка приводят к появлению дефектов в получаемом СЛС изделии. Кроме того, на появление дефектов влияет правильность выбора режима печати 3D принтера. В целом, в СЛС металлических образцах фиксируют два вида пор: газовые поры, которые имеют округлую форму и возникают за счёт скопления газа внутри порошинки при получении порошка методом газового распыления, и технологические поры, которые имеют неправильную форму и возникают за счёт непроплава порошка.

Образование пор внутри СЛС образца было обнаружено в том случае, когда в состав порошка по размерам входили частицы порошка, размеры которых превышали зазор между рычагом устройства нанесения покрытия и покрываемым материалом [15].

Известно, что порошки для СЛС процесса в основном обрабатываются с помощью технологии газового распыления. Порошок должен иметь сферическую морфологию, хорошую сыпучесть, высокую плотность упаковки. Возникновение газовых пор внутри порошков связано с процессом газового распыления порошка, в результате которого частицы порошка могут содержать аргон [16-17]. Кроме того, если плотность упаковки металлических порошков (насыпная плотность) низкая, например, 50 процентов, то газ, находящийся между частицами порошка, может растворяться в ванне расплава [18]. Таким образом, дефекты, содержащиеся в исходных порошках, повышают вероятность образования пор в СЛС металлах, которые являются причиной концентрации напряжений и приводят к разрушению СЛС образца при деформации. Идеальная цель СЛС метода — получить детали со 100% плотностью, то есть с нулевой пористостью. С другой стороны, высокая пористость может быть полезна для медицинских имплантатов. Управляя режимами работы лазерного 3D принтера, можно создать различную пористость материала. Однако, следует учитывать, что поры в СЛС образцах могут быть заполнены газами. Поэтому может оказаться более полезным спроектировать деталь с заданными размерами пор из материала с высокой плотностью.

На рисунке 3 показана структура СЛС образца аустенитной стали 316L с порами различной формы.



Рисунок 3 – Микроструктура СЛС образца аустенитной стали 316L с порами различной формы (указано стрелками): (а) технологические поры; (б) газовые поры

Высокая скорость охлаждения в процессе печати в лазерном 3D принтере приводит к формированию в получаемом образце неравновесной структуры с высокой плотностью планарных дефектов [1, 19]. Стальные СЛС образцы обнаруживают специфическую ячеисто-дендритную структуру (Рис.4). На рисунке 4а хорошо видны границы зон расплава (указаны пунктиром) и газовые поры округлой и овальной формы (указаны стрелками). На рисунке 3б представлено изображение участка СЛС образца аустенитной стали 316L с высокой плотностью дислокаций, полученное с помощью просвечивающей электронной микроскопии.



Рисунок 4 – Микроструктура СЛС образца аустенитной стали 316L: (а) ячеисто-дендритная морфология и границы расплава, сканирующая электронная микроскопия; (б) дислокации в структуре образца, просвечивающая электронная микроскопия



В отличие от СЛС образцов, структура промышленной аустенитной стали состоит из крупных зерен, размерами до 100 мкм (Рис.5) [20].

Рисунок 5 – Микроструктура образца промышленной аустенитной стали 316L [20]

Образования ячеисто-дендритной структуры не обнаружено. В структуре промышленного аустенитного сплава также возможно сохранение небольшого количества остаточного δ-феррита в виде тонких прослоек по границам аустенитных зерен [21]. δ - Феррит является ферромагнитной фазой и хорошо выявляется магнитными методами, структурными же методами эта фаза практически не обнаруживается в виду небольшого количества [22].

Фазовый состав сталей аустенитного класса может быть рассчитан с помощью диаграммы Шеффлера с использованием отношения содержания хрома к никелю: Creq/Nieq [23] (Рис.6).



Рисунок 6 – Диаграмма Шеффлера (а) и псевдо-бинарная диаграмма Fe-Ni-Cr [23]

В зависимости от отношения Creq/Nieq микроструктура стального образца может изменяться от полностью аустенитной до аустенитно-ферритной с ферритом на границах ячеек и дендритов [23]. Для аустенитной стали 316L отношения Creq/Nieq = 1.71 (Рис.5б), это означает, что при быстром охлаждении возможно сохранение δ-феррита в аустенитной матрице [23].

В сталях аустенитного класса содержание хрома в пределах от 11 до 30 % способствует снижению роста зерна аустенита при нагреве и повышению прокаливаемости. При этом, легирование никелем расширяет аустенитную область при высоких и низких температурах (Рис.6). Кроме основных легирующих элементов (хрома и никеля) для повышения качества аустенитных сталей добавляют марганец и кремния в небольшом количестве. Добавка марганца в количестве выше, чем 0,9 %

приводит к повышению прочности без значительной потери пластичности. Нежелательным легирующим элементом для аустенитных сталей является фосфор, так он вносит отрицательный вклад в свойства - охрупчивает сталь [25-26].

Присутствие небольшого количества остаточного δ-феррита обнаружено и СЛС образцах аустенитной стали 316L [24]. На рисунке 7 показана микроструктура СЛС образца, полученного из порошка стали 316L. δ-Феррит наблюдается в виде тонких прослоек на границах аустенитных областей.



Рисунок 7– Микроструктура СЛС образца, полученного из порошка стали 316L, просвечивающая электронная микроскопия: (а) светлопольнопольное изображение двухфазного (аустенит +δ-феррит) участка; (б) темнопольное изображение в рефлексе δ-феррита; (в) электронограмма к (а)-(б).

Высокая плотность планарных дефектов в СЛС образцах способствует формированию неравновесного состояния и появлению нежелательных фаз, приводящих к резкому снижению механических свойств изделий из аустенитной стали. Такой нежелательной фазой в аустенитных сталях является мартенсит деформации. Эта фаза достаточно хорошо изучена в сталях, полученных традиционными способами [27-28]. Именно по склонности к образованию деформационного мартенсита аустенитные стали разделяют на стабильные и нестабильные. В низкоуглеродистых аустенитных сталях наблюдают образование двух типов мартенсита: парамагнитного ε-мартенсита с гексагональной плотно упакованной (ГПУ) кристаллической решеткой и ферромагнитного α'-мартенсита с объемно центрированной кубической (ОЦК) кристаллической решеткой [24]. В кристаллической структуре ГЦК аустенита введение дефекта упаковки изменяет последовательность чередования атомных слоев от АВСАВСАВС до, например, АВСАСАВСА. Такое нарушение приводит к тому, что даже одиночный дефект упаковки создает тонкий слой фазы с гексагональной упаковкой атомов (САСА), который можно рассматривать как ГПУ зародыш є-мартенсита [29]. Идеальный є-мартенсит растет, если дефекты упаковки регулярно перекрываются на

каждой второй плоскости {111} [30-32]. Похожее перекрытие двух дефектов упаковки на последовательных плоскостях {111} образует сбой в чередовании атомных слоев АВСАСВСАВ, который можно рассматривать как механический двойник. Рост механического двойника происходит путем наложения областей дефектов упаковки друг на друга на последовательных плоскостях {111}. Неравномерное перекрытие вызывает создание области с множественными дефектами упаковки, которую можно рассматривать как дефектный є-мартенсит или дефектный аустенит. Поэтому в аустенитных сталях часто используют общий термин «полоса сдвига» для обозначения плоских дефектов, включая области перекрывающихся дефектов упаковки, εмартенсита и механических двойников [29]. Кристаллографию мартенситного превращения обычно описывают с помощью плоскости габитуса и ориентационных соотношений между мартенситом и матрицей - аустенитной фазой. Плоскость габитуса мартенсита меняется в зависимости от химического состава. Стали с низким количеством углерода имеют габитусную плоскость {557}, аналогичную плоскости {111}, а высокоуглеродистые стали имеют габитусные плоскости {259} или {225} [29]. Мартенситное превращение является бездиффузионным типом превращений и происходит за кооперативного атомного сдвига. Ориентационные соотношения между матрицей и ε-мартенситом следующие [33]:

 $\{111\}_{\gamma} || \{0001\}_{\varepsilon}, <110>_{\gamma} || <12\overline{1}0>_{\varepsilon}.$ 

Для α'-мартенсита и аустенита в малоуглеродистых сталях выполняются ориентационные соотношения Курдюмова-Закса [34]:

 $\{111\}_{\gamma} || \{011\}_{\alpha'}, <110>_{\gamma} || <111>_{\alpha'}.$ 

В металлах наблюдают разнообразие морфологии α'- мартенсита: рейки, линзовидные и тонкие пластины [35-36]. В случае аустенитных сталей из-за низкого содержания углерода чаще появляется реечный или пакетный мартенсит. Деформационно-индуцированный α'-мартенсит вызывает охрупчивание материала, поэтому эта ферромагнитная фаза является нежелательной [27-28]. Участки, содержащие мартенсит деформации, служат источниками напряжений и, фактически, являются участками предразрушения материала [21]. *с*-Мартенсит может служить промежуточной фазой в цепочке превращений аустенит – мартенсит:  $\gamma \rightarrow \varepsilon \rightarrow \alpha'$  и, таким образом, является нестабильной фазой. Также, фазовый переход аустенит мартенсит может происходить и без участия промежуточной фазы: γ→α' [37-38]. Поскольку гексагональную мартенситную прослойку можно получить за счет введения дефектов упаковки в аустенитную матрицу, то появление промежуточной ε-фазы с гексагональной плотноупакованной кристаллической решеткой (ГПУ) связано с энергией дефектов упаковки, которая также зависит от химического состава стали, температуры и скорости деформации [38]. На энергию дефекта упаковки аустенитных сталей влияет снижение размера зерна и увеличение скорости деформации, что препятствует образованию мартенсита деформации [27,38]. Чем выше энергия упаковки, тем выше стабильность аустенита по отношению к образованию деформационного мартенсита. Авторами работы [27] была предложена формула для расчета энергии дефекта упаковки (ЭДУ) в аустенитных хром-никелевых сталях:

ЭДУ 
$$\left(\frac{M\mathcal{H}\mathcal{K}}{M^2}\right) = 53 + 6.2Ni + 0.7Cr + 3.2Mn + 9Mo.$$

Согласно расчетам, полученным в [27], если ЭДУ ниже 20 мДж/м<sup>2</sup>, то это благоприятствует образованию мартенсита деформации, в случае 20 мДж/м<sup>2</sup> < ЭДУ < 50 мДж/м<sup>2</sup>, в структуре стали протекает активное механическое двойникование, а при ЭДУ > 50 мДж/м<sup>2</sup> наблюдается скольжение полных дислокаций. Мартенсит деформации наблюдают в зонах пересечения полос скольжения, состоящих из дефектов упаковки, двойников и областей *ε*-фазы [27,38].

Мартенситное превращение в аустенитных сталях является обратимым: деформационно-индуцированный α'- мартенсит в нержавеющих сталях может превратиться в аустенит при отжиге [39]. В работе [40] было обнаружено, что можно снять напряжение в аустенитной стали AISI304L, вызванное деформационноиндуцированным мартенситом с помощью соответствующей электрохимической обработки. Аустенитная коррозионностойкая сталь 316L (16-18 масс % Cr— 10-14 масс % Ni—2-3 масс % Mo) имеет высокую энергию дефектов упаковки и относится к разряду стабильных сталей по отношению к образованию мартенсита деформации [41]. После деформации растяжением при комнатной температуре в этой стали никакого мартенситного превращения обнаружено не было [41]. После деформации холодной прокаткой при 0 °C, образование мартенсита деформации в обычной стали 316L начиналось только после 30% степени деформации составила всего 0,4% [27]. После деформации сжатием при комнатной температуре до 45%, деформационный мартенсит наблюдали в обычной стали 316L как в литых, так и в пористых образцах [42-43]. В [42] наличие деформационного мартенсита было подтверждено только магнитными исследованиями по появлению петель магнитного гистерезиса в образцах после деформации.

В нестабильной аустенитной стали 304 (российский аналог 03X17H14M3), полученной традиционным методом, мартенсит деформации был обнаружен после деформации прокаткой при комнатной температуре от 16 до 66% [44]. Обнаружено, что в целом в этой стали, объемная фракция мартенсита является функцией уровня напряжения, создаваемого в образце. При растяжении образцов количество мартенсита меньше, чем при прокатке [44]. Температура начала мартенситного превращения M<sub>s</sub>=-219,6°C в этой стали была рассчитана в работе [45].

В отличие от своего промышленного аналога, в стали 316L, полученной методом СЛС, деформационный мартенсит обнаружен после деформации сжатием до 30% при комнатной температуре [46]. Также была исследована устойчивость образцов стали 316L к образованию мартенсита деформации при низкотемпературной деформации растяжением с медленной скоростью 5×10<sup>-5</sup> с<sup>1</sup> в диапазоне 80-300 К [41]. вблизи мартенсита деформации области разрушения Появление образца фиксировали с помощью ферритометра по изменению магнитных свойств. Обнаружено, что процентное содержание мартенсита деформации падало с повышением температуры деформации [41]. При температуре деформации 300 К мартенсит деформации практически отсутствовал, є-мартенсит также не был обнаружен. В работе [47] α'-мартенсит в СЛС образце стали 316L после деформации растяжением при комнатной температуре также не был обнаружен, при этом после деформации при криогенной температуре (-77 К) в структуре СЛС образца были обнаружены оба типа мартенсита (α' и ε).

Согласно приведенной выше формуле расчета энергии дефекта упаковки для стали 316L, ЭДУ ≈180 Дж/м<sup>2</sup>, что означает высокую стабильность аустенита не только к мартенситным превращениям, но и к механическому двойникованию. Однако, в работе [37] было обнаружено присутствие одновременно и α'-мартенсита и ГЦК двойникование в полученных СЛС образцах стали 316L (Рис.8).



Рисунок 8 – α'-Мартенсит (а) и механические двойники (б) в СЛС образце стали 316L после деформации сжатием, просвечивающая электронная микроскопия

Это означает, что энергия дефекта упаковки в СЛС стали 316L значительно снижена. Причиной снижения энергии дефекта упаковки в СЛС материалах может быть изменение химического состава в получаемом СЛС образце за счет качества исходного порошка. Появление мартенситной α'-фазы при повышенной скорости деформации образца, по сравнению с рекомендованной ГОСТ 25.503-97 для испытаний на сжатие металлических образцов при комнатной температуре, было обнаружено в работе [46]. Можно отметить что в промышленных аналогах увеличение скорости деформации не приводит к протеканию мартенситного превращения [27].

# Скоростная зависимость механических свойств СЛС образцов из аустенитных сталей

Одной из серьёзных фундаментальных проблем механики разрушений является появление нестабильности пластического течения металлов и сплавов в условии деформации. Нестабильность пластического течения связывают с протеканием различных процессов в деформируемом материале, что объясняют проявлением эффектом Портевена ле Шателье, эффектом Горского или динамическим деформационным старением (ДДС). В конструкционных материалах эти эффекты могут проявляться как с отрицательной, так и с положительной стороны. Например, в стальных изделиях повышенная хрупкость в определенном температурном диапазоне носит название синеломкости [48]. Ускорение диффузионных процессов в условиях динамического воздействия приводит к образованию нежелательных включений и необратимому снижению эксплуатационных свойств, при этом известно, что в ряде СЛС материалов, при определенных режимах высокоскоростной деформации, возможно значительное повышение пластичности с сохранением высокой прочности [49-50]. При этом, характер скоростной зависимости механических свойств при деформации при комнатной температуре в СЛС аустенитных образцах не зависит от их плотности. Одновременное увеличение прочности и пластичности с увеличением скорости деформации, в диапазоне скоростей деформации ~10<sup>-4</sup> – 10<sup>-2</sup>, было обнаружено в СЛС образцах из аустенитной стали 316L с плотностью 92% [50] (Рис. 9. Таблица 2-3) и для образцов с плотностью 98,8% [51]. Коэффициент скоростной чувствительности (m) для СЛС образцов значительно выше, чем для промышленных аналогов: m=0,02 -0.03 (СЛС), m=0,0061 (промышленный аналог) [51]. В работе [50] было показано, что причина появления скоростной зависимости механических свойств в СЛС образцах из аустенитной стали 316L связана с изменением микромеханизмов деформации. Двойники деформации были обнаружены в СЛС образцах из аустенитной стали 316L после деформации растяжением при комнатной температуре в диапазоне скоростей деформации ~ 10<sup>-4</sup> – 10<sup>-2</sup> [50]. С увеличением скорости деформации количество областей с двойниками увеличивается, и двойникование становится доминирующим механизмом деформации (Рис.10).



Рисунок 9 – Кривые деформации растяжением образцов стали 316L при различных скоростях, (1) - 3 × 10<sup>-4</sup> c<sup>-1</sup>, (2) - 1 × 10<sup>-3</sup> c<sup>-1</sup>, (3) - 8 × 10<sup>-3</sup> c<sup>-1</sup>: (а) –СЛС образцы с плотностью 92%; (б)- промышленные образцы

Скорость деформации, с <sup>-1</sup>	$\sigma_{\rm b,}$ , MPa	<i>σ</i> <sub>0.2,</sub> , MPa	δ, %
$3 \times 10^{-4}$	535	520	1.7
$1 \times 10^{-3}$	554	526	5.0
$8 \times 10^{-3}$	593	562	5.4

Таблица 2 – Результаты механических испытаний СЛС образцов стали 316L с плотностью 92%

Таблица 3 – Результаты механических испытаний промышленных образцов стали 316L

Скорость деформации, с <sup>-1</sup>	$\sigma_{\rm b,}$ , MPa	<i>σ</i> <sub>0.2,</sub> , MPa	δ, %
3 × 10 <sup>-4</sup>	748	618	49
1 × 10 <sup>-3</sup>	746	621	44
8 × 10 <sup>-3</sup>	724	628	34

Легкое скольжение дислокаций в металлах с ГЦК структурой происходит по системам {111}<110>. Плотноупакованная плоскость (111) также является и плоскостью ГЦК двойников: (11-1)[11-2] или (111)[112] [52]. Развитие процесса двойникования связано с повышением критического скалывающего напряжения, необходимого для скольжения двойникующих дислокаций. В СЛС образцах, на процесс двойникования значительное влияние оказывает наличие текстуры (преимущественной ориентации зерен), возникающей в процессе роста образца в камере 3D принтера. В СЛС образцах из аустенитной стали 316L было обнаружено, что варьируя режимы работы 3D принтера можно влиять на текстуру, изменяя её на <100>, <110> или получать бестекстурный образец, что приводит к смене механизмов деформации [49, 53-54]. С увеличением скорости деформации в СЛС образцах аустенитной стали 316L также обнаружено изменение текстуры. Многокомпонентная текстура (011)[100] + (011)[1-11] наблюдалась только при скорости деформации  $8 \times 10^{-3}$  [50].



Рисунок 10 – Развитие процесса двойникования в СЛС образцах стали 316L после деформации с различными скоростями, (а) - 3 × 10<sup>-4</sup> c<sup>-1</sup>, (б) - 1 × 10<sup>-3</sup> c<sup>-1</sup>, (в) - 8 × 10<sup>-3</sup> c<sup>-1</sup>, просвечивающая электронная микроскопия

Низкая плотность СЛС образцов приводит к делокализации пластического течения, при растяжении образцов не образуется шейки. Разрушение СЛС образцов с плотностью 92% происходит по технологическим порам, острые края которых служат концентраторами напряжений. Увеличение скорости деформации приводит к смене характера разрушения образцов: от хрупко-пластического до вязкого (Рис.11). Появление вязкого разрушения является необычным для пористого материала. С увеличением скорости деформации происходит также изменение характера взаимодействия и зарождения пор в СЛС образцах. В этом случае вместо зарождения новых пор не обнаружено наблюдается слияние пор (Рис.11в).





Рисунок 11 – Области разрушения СЛС образцов стали 316L после деформации растяжением с различными скоростями, (а) - 3 × 10<sup>-4</sup> c<sup>-1</sup>, (б) - 1 × 10<sup>-3</sup> c<sup>-1</sup>, (в) - 8 × 10<sup>-3</sup> c<sup>-1</sup>, сканирующая электронная микроскопия

# Критерии получения высококачественных СЛС изделий из аустенитных сталей

Получение высококачественных изделий методами аддитивной лазерной печати является серьёзной научной и технологической проблемой. Сегодня рынок аддитивных технологий предлагает большое разнообразие лазерных 3D принтеров с служебными характеристиками, различными выбор которых обусловлен поставленными задачами: от маленьких зубных, до гигантских принтеров. позволяющих печатать крупногабаритные изделия. Основными проблемами, связанными с качественной печатью, определяются исходным металлическим порошком и режимами работы 3D принтера. Однако, как показано большим количеством исследователей, на качество получаемого изделия влияет еще и особенность изготовления самого принтера, а именно, ноу хау изготовителя. Поэтому существует большой разброс оптимальных режимов на один и тот же материал, но полученный в разных принтерах. Даже выбор одного и того же режима в принтерах

разных изготовителей не приводит к одинаковому результату. Таким образом, для каждого лазерного 3D принтера следует подбирать свои режимы получения высококачественных изделий. Имеющиеся в литературе режимы получения металлических образцов могут служить лишь ориентировочными. Первой, и одной из основных, характеристик качества получаемого с помощью 3D принтера, изделия является его плотность. Например, для аустенитной стали 316L плотность получаемых СЛС образцов варьируется от 98,6% до 99,86% [55-56]. Образец с плотностью 99,86 был напечатан с помощью лазерного 3D принтера SLM 280 HL, в аргоновой атмосфере с подогревом платформы до 200°С. Мощность лазера составила 150W, скорость сканирования - 781 мм/с, расстояние между проходами лазера (h) - 0.08 мм, минимальная толшина слоя сохранялась постоянной 30 мкм [55]. В работе [57] был проведён анализ зависимости плотности получаемых образцов от режимов работы 3D принтера Concept M2 L-PBF (Таблица 4). Толщина слоя 30 мкм, порошок, получен с помощью плазменной атомизации, средний диаметр порошинок 30 мкм. Как можно видеть из Таблицы 4, в данном случае увеличение мощности лазера не приводит к увеличению плотности получаемого образца.

Таблица 4 – Зависимость плотности образцов из стали 316L от режимов 3D принтера [57]

№ образца	Мощность	Скорость сканирования	Плотность, %
	лазера, Вт	лазера, мм/с	
1	150	700	99,5
2	150	900	99,4
3	250	1000	99,4
4	250	1300	99,4
5	350	1400	99,0
6	350	1700	99,2

Более правильно приводить реально измеренную плотность, а не в % от некого эталона, поскольку табличная плотность металлических материалов имеет погрешность измерения, которую авторы работ часто не учитывают.

Другими не менее важными показателями качества получаемого СЛС изделия являются его пластические характеристики, которые компании -изготовители 3D принтеров и исследователи, часто опускают, приводя только прочностные данные, которые для металлических материалов, получаемых методом СЛС выше, чем для их промышленных аналогов. При этом пластические характеристики СЛС материалов зависят как от однородности и качества исходного порошка, так и от режимов изготовления. В работе [50] было показано, что пористость СЛС образцов аустенитной стали 316L влияет на пластичность как при сжатии, так и при растяжении, при этом прочностные характеристики (предел прочности, предел текучести) сохраняют высокие значения.

#### Заключение

Таким образом, для получения высококачественных изделий из аустенитных сталей методом селективного лазерного сплавления необходимо учитывать достаточное большое количество факторов, среди которых: качество исходного порошка, неравновесное состояние материала, полученного сразу после печати в лазерном 3D принтере, наличие наноразмерных неметаллических включений в структуре, и нестабильность пластического течения СЛС металлов. Все это указывает на то, что СЛС аустенитные стали можно рассматривать как новые материалы, значительно отличающиеся от их промышленных аналогов.

Работа выполнена в рамках государственного задания МИНОБРНАУКИ России (тема «Аддитивность», № 121102900049-1) Института физики металлов УрО РАН им. М.Н.Михеева и проекта РНФ № 22-29-01514. СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Fundamentals of Laser Powder Bed Fusion of Metals (Ed.Anton du Plessis), ELSEVIER, 2021. 676 p., ISBN: 9780128240908.

2. N. V. Kazantseva, D. I. Davydov, I. V. Ezhov, A. G. Merkushev, Yu. N. Koemets. Analysis of nonmetallic inclusions in articles from austenitic steel obtained using laser 3D Printing // Metal Science and Heat Treatment. 2023. V. 64. P. 668 – 672

3. М. В. Ильиных, А. Г. Меркушев, Н. В. Казанцева. Дизайн, структура и механические свойства алюминиевых изделий, полученных с помощью лазерной 3D печати // Металловедение и термическая обработка металлов. 2022. V. 8. Р. 58 – 63.

4. L. Zhang. Nucleation, growth, transport and entrapment of inclusions during steel Casting // JOM. 2013. V. 65, Is. 9. P. 1138 –1144.

5. A. Kazakov Nonmetallic inclusions in steel – origin, estimation, interpretation and control // Microsc. Microanal. 2016. V. 22, Is. S3. P. 1938 – 1939.

6. М.И. Виноград. Включения в стали и ее свойства. М: Государственное научно-техническое издательство литературы по черной и цветной металлургии, 1963. 252 с.

7. A. da Costa e Silva. Non-metallic inclusions in steels – origin and control // J. Mater. Res. Technol. 2018. V. 7, Is. 3. P. 283–299.

8. H. Du, A.V. Karasev, P.G. Jönsson. Influence of non-metallic inclusions in 316L stainless steels on machining using different cutting speeds // ISIJ Int. 2021. V. 61, Is. 9. P. 1–9.

9. ГОСТ 1778-70. Металлографические методы определения неметаллических включений. М.: Стандартинформ, 2011. 31 с.

10. Du-Rim Eo, Sun-Hong Park, Jung-Wook Cho. Inclusion evolution in additive manufactured 316L stainless steel by laser metal deposition process // Mater. Des. 2018. V. 155. P. 212–219.

11. N. Kazantseva, P. Krakhmalev, A. Fefelov, et al. Oxygen and nitrogen concentrations in the Ti-6AI-4V Alloy manufactured by direct metal laser sintering (DMLS) process // Mater. Lett. 2017. V. 209. P. 311–314.

12. Menghua Song, Xin Lin, Fenggang Liu et al. Effect of environmental oxygen content on the oxide inclusion in laser solid formed AISI 420 stainless steel // Mater. Des. 2016. V. 90. P. 459–467.

13. X. Yang, F.Tang, X. Hao, Z. Li. Oxide evolution during the solidification of 316L stainless steel from additive manufacturing powders with different oxygen contents // Metall. Mater. Trans. B. 2021. V. 52B. P. 2253–2262.

14. E. Gnos, T. Peters. Tephroite-hausmannite-galaxite from a granulite-facies manganese rock of the United Arab Emirates // Contrib. Mineral. Petrol. 1995. V. 120. P. 372–377.

15. С.И. Губенко, С.П. Ошкадеров. Неметаллические включения в стали. Киев: Наукова думка, 2016. 528 с.

16. J. Karlsson, T. Sjögren, A. Snis, H. Engqvist, J. Lausmaa. Digital image and volume correlation for deformation and damage characterisation of fibre-reinforced composites: A review // Materials Science&Engineering A. 2014. V. 618. P. 456–461.

17. H.-W. Mindt, O. Desmaison, M. Megahed, A. Peralta, and J. Neumann. Modeling of Powder Bed Manufacturing Defects // Journal of Materials Engineering and Performance. 2017. P. 1-12.

18. Bi Zhang, Yongtao Li, Qian Bai Chin. Defect Formation Mechanisms in Selective Laser Melting: A Review // J. Mech. Eng. 2017. V. 30. P. 515–527.

19. Huan Ding, Xiang Xiong. Rutie Liu, Jie Xu. Effects of Heat Treatment Temperature on Microstructure and Mechanical Properties of M2 High-Speed Steel Selective Laser Melting Samples // Preprints 2020, 2020050246 (doi: 10.20944/preprints202005.0246.v1).

20. D. Grabco, O. Shikimaka, C. Pyrtsac, M. Vilotic, et.al. Microstructures generated in AISI 316L stainless steel by Vickers and Berkovich indentations // Materials Science and Engineering A. 2020. V. 805(5). P.140597.

21. M. B. Rigmant, M. K. Korkh, D. I. Davydov, D. A. Shishkin, Y. V. Korkh, A. P. Nichipuruk, N.V. Kazantseva. Methods for revealing deformation martensite in austenitic–ferritic steels // Russian journal of nondestructive testing. 2015. V. 51(11) P. 680 – 691.

22. D. Fofanov, S. Riedner, Magnetic properties of stainless steels: applications, opportunities and new developments / Proceedings of the 2011 World Stainless Steel Conference & Expo, Maastricht, The Netherlands, 29 November–1 December, 2011.

23. R. Saluja, K. Moeed. The emphasis of phase transformations and alloying constituents on hot cracking susceptibility of type 304L and 316L stainless steel welds // International Journal of Engineering Science and Technology. 2012. V.4(5). P. 2206–2212.

24. N. V. Kazantseva, N. I. Vinogradova, Yu. N. Koemets, I. V. Ezhov, D. I. Davidov. Electron Microscope Study of Phase Transformations in 316L Austenitic Steel Produced via Laser 3D Printing // Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics. 2023. V. 87. P. 1438–1442.

25. М.И. Гольдштейн. Специальные стали: учебник для вузов. — 2-е изд., перераб. и дополн. / М.И. Гольдштейн, С.В. Грачев, Ю.Г. Векслер. М. : МИСИС. 1999. 408 с.

26. Ф.Ф. Химушин. Нержавеющие стали / Химушин Ф.Ф. М.: Металлургия. 1976. 798 с.

27. M.J. Sohrabi, M. Naghizadeh, H. Mirzadeh. Deformation-induced martensite in austenitic stainless steels: A review // Archives of Civil and Mechanical Engineering. 2020. V.20. P. 124.

28. I. Meszaros, J. Prohaszka. Magnetic investigation of the effect of  $\alpha$ '-martensite on the properties of austenitic stainless steel // Journal of Materials Processing Technology. 2005. V.161. P. 162 – 168.

29. J. W. Brooks, M. H. Loretto, and R. E. Smallman, Direct observations of martensite nuclei in stainless steel // Acta Metallurgica. 1979. V.27. P. 1839 – 1847.

30. J.A. Venables. Accurate microcrystallography using electron back-scattering patterns // Phil. Mag. 1962. V.7. P. 35 – 44.

31. H. Fujita and S. Ueda. Austenitic stainless steels - microstructure and mechanical properties // Acta Metallurgica. 1972. V. 20. P. 759.

32. J.W. Brooks, M.H. Loretto, R.E. Smallman. In Situ Observations of the Formation of Martensite in Stainless Steel // Acta Metallurgica. 1979. V. 27. P. 1829 – 1838.

33. P.L. Mangonon, JR. and G. Thomas. Structure and properties of thermalmechanically treated 304 stainless steel // Metallurgical Transactions. 1970. V.1. P. 1577 – 1587.

34. G. Kurdjomov and G. Sachs. Über den Mechanismus der Stalhärtung // Z. Phys. 1930. V. 64. P. 325–43.

35. V. Taylan, R. H. Wagoner and J. K. Lee. Formability of stainless steel // Metall. Mater. Trans. A. 1998. V. 29A. P. 2161.

36. T. Maki. Microstructure and mechanical behavior of ferrous martensite // Mater. Sci. Forum. 1990. V.56-58. P.157–168.

37. Н. В. Казанцева, Ю. Н. Коэмец, Н. И. Виноградова, Д. И. Давыдов, И. В. Ежов. Мартенситное превращение в аустенитной стали 316L, полученной аддитивной технологией // МиТОМ. 2023. №12. С. 45 –48

38. Y. Tian, O. Gorbatov, A. Borgenstam, A. Ruban, P. Hedstro<sup>--</sup>m. Deformation Microstructure and Deformation-Induced Martensite in Austenitic Fe-Cr-Ni Alloys Depending on Stacking Fault Energy // Metallurgical And Materials Transactions A. 2017. V. 48A. P. 1–7.

39. L. F. M. Martins, R. L. Plaut and A. F. Padilha. Effect of Carbon on Coldworked State and Annealing Behavior of Two 18wt.% Cr-8wt.% Ni Austenitic Stainless Steel // ISIJ Int. 1998. V.38. P. 572.

40. G. T. Burstein, I. M. Hutchings and K.Sasaki. Electrochemically induced annealing of stainless-steel surfaces // Nature. 2000. V. 407. P. 885-887.

41. J. Man, K. Obrtlik, M. Petrence, P.Beran, M. Smaga, A.Weidner, J. Dlubos, T. Kruml, H. Biermann, D. Eifler, J. Polak. Stability austenitic 316L steel against martensite formation during cyclic straining // Procedia Eng. 2011. V. 10. P. 1279 –1284.

42. M. Gradzka-Dahlke, J. Waliszewski. Analysis of Phase Transformation of Austenitic 316L Implant Steel during Compression // Defect and Diffusion Forum. 2009. V.283-286. P. 285-290.

43. K. Mumtaz, S. Takahashi, J. Echigoya, Y. Kamada, L. F. Zhang, H. Kikuchi, K. Ara, M. Sato. Magnetic measurements of martensitic transformation in austenitic stainless steel after room temperature rolling // Journal of Materials Science. 2004. V.39. P. 85 – 97.

44. M. Calmunger, G. Chai, R. Eriksson, S. Johansson, and J. J. Moverare. Characterization of Austenitic Stainless Steels Deformed at Elevated Temperature // Metallurgical and Materials Transactions A. 2017. P.1–14.

45. G. J. Eichelmann and F. C. Hull: Trans. Am. Soc. Met., 45 (1953), 77.

46. Н.В. Казанцева, Ю.Н. Коэмец, Д.А. Шишкин, И.В. Ежов, Д.И. Давыдов, М.Б. Ригмант, А.В. Кочнев. Магнитное исследование деформированной медицинской аустенитной стали, изготовленной на лазерном 3D принтере //Физика металлов и металловедение. 2022. V. 123. Р. 1210 – 1218.

47. P. Mishra, P. Åkerfeldt, F. Forouzan, F. Svahn, Y. Zhong, Z. J. Shen, M-L. Antti. Microstructural Characterization and Mechanical Properties of L-PBF Processed 316 L at Cryogenic Temperature // Materials. 2021. V. 14 (5856). P. 1 – 14.

48. M. Chernov, B.K. Kardashev, K.A. Moroz. Low-temperature embrittlement and fracture of metals with different crystal lattices—Dislocation mechanisms // Nucl. Mater. Energy. 2016. V. 9. P. 496–501.

49. Z. Sun, X. Tan, S.B. Tor, C.K. Chua. Simultaneously enhanced strength and ductility for 3D-printed stainless steel 316L by selective laser melting // NPG Asia Mater. 2018. V. 10. P. 127–136.

50. N. Kazantseva, Yu. Koemets, D. Davydov, N. Vinogradova, I. Ezhov Analysis of Unstable Plastic Flow in the Porous 316L Samples Manufactured with a Laser 3D Printer // Materials. 2023.V. 16(1). P. 14.

51. Zan Li, T. Voisin, J.T. McKeown, J. Ye, T.Braun, C. Kamath, W.E. King, M.Wang. Tensile properties, strain rate sensitivity, and activation volume of additively manufactured 316L stainless steel // International Journal of Plasticity. 2019. V.120. P. 395– 410.

52. M. El-Tahawy, P. Jenei, T. Kolonits, G. Han, H. Park, H. Choe, J. Gubicza. Different Evolutions of the Microstructure, Texture, and Mechanical Performance During Tension and Compression of 316L Stainless Steel // Met. Mater. Trans. A. 2020. V. 51. P. 3447–3460.

53. C. Donik, J. Kraner, I. Paulin, M.Godec. Influence of the Energy Density for Selective Laser Melting on the Microstructure and Mechanical Properties of Stainless Steel // Metals. 2020. V. 10. P. 919.

54. T. Ishimoto, S. Wu, Y. Ito, Shi-Hai Sun, H. Amano, T. Nakano. Crystallographic Orientation Control of 316L Austenitic Stainless Steel via Selective Laser Melting // ISIJ Int. 2020. V. 60. P. 8.

55. K. Saeidi, X. Gao, Y. Zhong and Z.J. Shen, Hardened Austenite Steel with Columnar Sub-grain Structure Formed by Laser Melting // Materials Science&Engineering A. 2015. V.625. P. 221 – 229.

56. W. M. Tucho, V.H. Lysne, H. Austbø, A. Sjolyst-Kverneland, V. Hansen. Investigation of effects of process parameters on microstructure and hardness of SLM manufactured SS316L // J.Alloys and Comp. 2018. V. 740. P. 910 – 925.

57. Zan Li, T. Voisin, J.T. McKeown ,J. Ye, T. Braun, C. Kamath,W.E. King, Y. M. Wang. Tensile properties, strain rate sensitivity, and activation volume of additively manufactured 316L stainless steels // International Journal of Plasticity. 2019. V.120. P. 395 – 410.

### Глава 21. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СОВМЕЩЕННОГО ПРОЦЕССА НЕПРЕРЫВНОГО ЛИТЬЯ И ДЕФОРМАЦИИ НА ОПЫТНО-ПРОМЫШЛЕННОЙ УСТАНОВКЕ С-САD ОАО «УРАЛЬСКИЙ ТРУБНЫЙ ЗАВОД»

Михалев А.В.<sup>1</sup>, Шевелев М.М.<sup>1</sup>, Платов С.И.<sup>2</sup>, Звягина Е.Ю.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>ОАО «Уральский трубный завод» г. Первоуральск, Россия, <sup>2</sup>Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова, г. Магнитогорск, Россия mialex@mail.ru, 5777799@gmail.com, psipsi@mail.ru, zviagina\_mmf@mail.ru

В настоящее время перед трубной промышленностью стоит задача увеличения объема производства сварных труб повышенного качества и расширения их сортамента с целью надежного обеспечения подобной продукцией предприятий нефтегазового и топливно-энергетического комплексов. Однако опыт изготовления стального листа показывает, что при обжатии крупных непрерывнолитых слябов на станах толстолистовой прокатки в его осевой зоне литая структура недостаточно прорабатывается, полная перекристаллизация не происходит, а неметаллические включения и ликваты трансформируются в осевую ликвационную полосу в направлении прокатки [1-5]. Металл в этой полосе характеризуется отличающимися от основного металла трубной заготовки значениями механических свойств, причём подобная неоднородность наиболее критична при производстве сварных труб на электросварочном стане и часто сопровождается образованием трещин, раскрытий и других дефектов.

За рубежом для получения стальных листов разработана технология непрерывного литья и обжатия роликами зоны вторичного охлаждения тонких слябов, что позволяет уменьшить величину зерна и область осевой ликвации, а также существенно снизить энергетические и эксплуатационные затраты.

Для снижения энергозатрат и улучшения качества листового проката следует отливать тонкие сляба и осуществлять их обжатие с высокой степенью деформации за проход и в заданном узком температурном интервале с последующей термической обработкой.

Технологический процесс производства сортовых заготовок для мелкосортных и проволочных станов сопровождается высокими капитальными, эксплуатационными и энергетическими затратами, поскольку он включает машину непрерывного литья заготовок, нагревательные печи и прокатные станы.

Для достижения поставленных целей применена технология с использованием компактной и ресурсосберегающей установки совмещенного процесса непрерывного литья и деформации C-CAD.

На рисунке 1 представлена модель опытной установки C-CAD для получения полос толщиной 3–22 мм и шириной 220 мм из стали для сварных труб, которая установлена на ОАО «Уральский трубный завод».



Рисунок 1 – Модель опытной установки совмещенного процесса непрерывного литья и деформации C-CAD для производства листов из стали для сварных труб: 1– водоохлаждаемый медный кристаллизатор; 2 – суппорт со стенкой-бойком; 3 – тянущееустройство; 4 – редукторсинхронизатор; 5 – приводной электродвигатель

Установка C-CAD имеет следующие характеристики:

• сечение рабочей полости медного водоохлаждаемого кристаллизатора 60×180 мм.

- высота 800 мм.
- максимальное усилие деформирования 2000 Мпа.
- угловая скорость вращения эксцентриковых валов 110 мин<sup>-1</sup>.
- скорость вытягивания слитка из кристаллизатора 2,5 м/мин.
- мощность приводного электродвигателя 200 кВт.

Следует отметить, что при выполнении исследований на опытной установке, все основные ее параметры, кроме ширины полости медного кристаллизатора, стенокбойков и роликов тянущего устройства, угловая скорость эксцентриковых валов, скорость вытягивания сляба из кристаллизатора и параметры очагов деформации приняты, как для промышленной установки непрерывного литья и деформации C-CAD для производства листов толщиной 3–22 мм и шириной до 2250 мм из стали для сварных труб с производительностью 80 т/ч.

Установка непрерывного литья и деформации C-CAD включает несколько отдельных устройств, работающих совместно и согласованно, а значит, требующих совмещения их работы, как по производительности, так и по обеспечению работоспособности каждого устройства в отдельности. Необходимо выделить установку непрерывного литья металла, обеспечивающую кристаллизацию жидкого металла до образования затвердевшей оболочки с жидкой фазой на выходе из кристаллизатора. На втором этапе в деформирующем устройстве происходит формирование тонкого сляба, его обжатие с высокой степенью деформации и калибровка готового стального листа. Одновременно с деформацией сляба бойки установки обеспечивают его подачу на величину эксцентриситета эксцентриковых валов. Особенности циклического процесса деформации бойками оболочки с жидкой фазой обеспечивают механическое перемешивание жидкого металла на этапе кристаллизации с выдавливанием неметаллических включений из конусажидкой фазы, а высокие сжимающие напряжения в очаге деформации тонкого сляба обеспечивают достаточную проработку литой структуры непрерывно- литого металла и получение однородной и мелкозернистой структуры готового стального листа.

Для обеспечения требуемой производительности установки имеется тянущее устройство, которое во время отхода бойков от сляба удерживает и подает сляб на заданную величину в направлении выхода из установки.

Рассмотрим конструктивные особенности установки непрерывного литья и деформации C-CAD для производства листов из стали для сварных труб. Установка имеет новый водоохлаждаемый кристаллизатор, у которого боковые медные стенки выполнены в виде полукруга с радиусом равным половине расстояния между широкими стенками кристаллизатора, что позволяет снизить уровень растягивающих деформаций в узкой стенке стальной оболочки с жидкой фазой при ее гибке в процессе формирования тонкого сляба.

На специальных направляющих станины установлен кристаллизатор, который с помощью штанг и пружин находится в постоянном контакте с подвижными бойками, благодаря чему совершает вертикальные колебания с частотой, равной угловой скорости эксцентриковых валов установки. Блочная конструкция установки позволяет осуществить быструю смену кристаллизаторов, чтобы получать листы из стали для сварных труб ширинойот 1400 до 2250 мм.

Регулирование толщины листа от 3 до 22 мм путем перемещения бойков выполняется клиновыми механизмами, установленными на суппортах установки. Крепление бойков к суппортам установки осуществляется с помощью соединения «ласточкин хвост» с опорной поверхностью под определенным углом к оси деформации, что позволяет с помощью винтового устройства регулировать конечный размер получаемой полосы без замены бойков.

Тянущее устройство фиксирует положение получаемой полосы и в момент холостого хода осуществляет вытягивание сляба из кристаллизатора.

Высокое качество стального листа обеспечивается:

- исключением продольной разнотолщинности полосы вследствие узкого температурного интервала деформации;

- получением заданной точности полосы и хорошим качеством ее поверхности вследствие наличия калибрующих участков на бойках и возможностью управлять шероховатостью поверхности бойков по длине очагадеформации;

- возможностью обрабатывать малопластичные и труднодеформируемые сплавы вследствие благоприятной схемы напряженного состояния металла в очаге циклической деформации сляба бойками и в узком температурном интервале.

Для освоения и экспериментального исследования опытной установки совмещенного процесса непрерывного литья и деформации C-CAD для получения полос из стали для сварных труб создан участок (см. рисунок 3.1), который состоит из следующих агрегатов:

- индукционная печь 1 GWJ 0,25 – 250 -1 мощностью 250 кВт с одним алюминиевым плавильным узлом с объемом тигля 250 кг и рабочей частотой1 кГц. Время расплавления стали при максимальной загрузке составляет около 60 мин;

 промежуточный ковш представляет собой стальную емкость с внутренней футеровкой из высокоглинозёмных бетонных смесей толщиной 100 мм. Объем промежуточного ковша – 0,06 м<sup>3</sup>. Ковш оборудован системой стопор-моноблок с ручным приводом для выпуска жидкой стали из ковша в кристаллизатор. Диаметр выпускного отверстия стакана дозатора — 14 мм;

- кристаллизатор. Сборный медный кристаллизатор сечением 180х60 мм в форме вытянутого овала. Площадь сечения – 100 см<sup>2</sup>. Длина кристаллизатора

- 700 мм. Имеется независимый контур охлаждения. Устройство качания кристаллизатора имеет привод от ковочной машины.

Установка совмещенного процесса непрерывного литья и деформации C-CAD предназначена для получения стальных полос толщиной 3–22 мм и шириной 220 мм.

Установка имеет медный водоохлаждаемый кристаллизатор с сечениемполости

60×180 мм в форме вытянутого овала. Длина кристаллизатора

700 мм. Движение бойков обеспечивают четыре эксцентриковых вала с величиной эксцентриситета 5 MM. Установка приводится в действие электродвигателем постоянного тока мощностью 200 кВт и номинальной частотой мин<sup>-1</sup> с возможностью регулировки. Номинальный вращения 500 момент электродвигателя 3800 Н·м. Между электродвигателем и машиной установлен редуктор с передаточным числом і=4,5. Данная конструкция ковочной машины обеспечивает усилие деформации сляба бойками величиной 3420 кН. Тянущее устройство установки имеет четыре тянущих вала диаметром 140 мм, два из которых приводные и два холостые [6]. Тянущие ролики приводятся в действие моторредуктором с регулировкой скорости с помощью частотного преобразователя. Номинальная угловая скорость тянущих роликов – 7,2 мин<sup>-1</sup>, номинальный вращающий момент – 5100 Н м. Тянущее устройство может обеспечить скорость движения полосы в диапазоне от 0,63 до 7,93 м/мин. Ролики прижимаются к полосе с помощью нажимных винтов с усилием 50 кН.

При проведении экспериментального исследования установки непрерывного литья и деформации C-CAD проводили замеры значений тока якоря электродвигателей привода эксцентриковых валов и тянущего устройства, а также температуры стенок медного кристаллизатора, полосы и бойков установки.

Крутящий момент электродвигателя главного привода при обжатии сляба определяли расчетным путем, используя коэффициент пропорциональности и значение величины тока якоря, полученное в виде показаний от преобразователя постоянного тока.

Измерение температуры стенки кристаллизатора проводится с помощью термопары HEL-705-T-1-12 с пределом измерений до 260 °C с точностью измерения ±1°C. Три таких термопары встроены в стенки кристаллизатора на разных уровнях. Температура сляба измеряется с помощью пирометра Metis MQ11 с точностью измерения ±4 °C. Температуру контактной поверхности стенки-бойка установки определяли портативным инфракрасным пирометром DT-8859 с точностью измерения ±2 °C.

Усилие вытягивания сляба из медного кристаллизатора рассчитывали по крутящему моменту привода тянущего устройства. Текущее значение момента определялось через величину тока якоря электродвигателя и коэффициент пропорциональности. Величина тока якоря определялась по показаниям преобразователя частоты электродвигателя привода тянущего устройства.

Исследование структуры сляба и листа выполнено с помощью электронного микроскопа OLIMPUS G-X-51 в сертифицированной лаборатории OAO «Уральский трубный завод».

Как показали исследования, выполненные на Уральском трубном заводе [7] в осевой зоне стального листа трубной заготовки из стали 09Г2С наблюдается строчечное расположение сульфидов марганца, что при стыковой сварке труб привело к возникновению неустранимых дефектов и браку (см. рисунок 2). По результатам проведения микрорентгеноспектрального анализа повышение осевой ликвационной неоднородности трубного металла связано с ликвацией серы, фосфора, марганца и углерода. Повышенное содержание этих элементов приводит к увеличению твердости и микротвёрдости металла в зонах ликвации, а превышение твердости свыше значений 250-300 HV10 способствует образованию холодных трещин при стыковой сварке и может привести к коррозионному растрескиванию под напряжением.



Рисунок 2 – Дефекты при высокочастотной стыковой сварке труб

В результате можно сказать, что основной проблемой при производстве стальных листов для сварных труб является обеспечение благоприятной схемы напряженного состояния металла в очаге деформации, исключение

ликвационных зон с повышенной твердостью и получение высоких механических свойств тонколистового проката.

Для решения данной проблемы может быть эффективно использована компактная и ресурсосберегающая установка совмещённого процесса непрерывного литья и деформации, технологические возможности которой предусматривают отливку тонких слябов толщиной 30-40 мм, их обжатие с высокой (до 90%) степенью пластической деформации за один проход в узком температурном интервале и калибровку готовых стальных листов [9].

Для оценки новой технологии поставлена и решена задача определения напряженного состояния металла в очаге циклической деформации и приведены расчеты при получении листовой стали 09Г2С на опытно - промышленной установке непрерывного литья и деформации. Толщина полосы после смыкания широких стенок оболочки с жидкой фазой равна 30 мм., т.е. обжимается тонкий сляб за один проход при температуре внешней поверхности ~ 1200 °C, а в его осевой зоне ~ 1450 °C. Величина эксцентриситета эксцентриковых валов равна 5 мм, а их угловая скорость V=110 мин<sup>-1</sup>. Угол наклона рабочей поверхности бойка составляет 12,5°. Рабочая длина неразъемного кристаллизатора, где происходит затвердевание металла расплава, равно 625 мм, а длина геометрического очага деформации находится в пределах 60,9 мм.

Определение напряженного состояния металла в очаге циклической деформации выполнено методом конечных элементов с использованием пакета ANSYS.

Рассмотрим процесс получения листа сечением 3×2250 мм из стали 09Г2С. Толщина полосы после смыкания широких стенок оболочки с жидкой фазой равна 30 мм, т.е. обжимается тонкий сляб со степенью деформации за проход равной 90 %. Температуру внешней поверхности сляба принимаем 1200 °C, а в его осевой зоне – 1450 °C.

Величина эксцентриситета эксцентриковых валов равна 5 мм, а их угловая скорость – 110 мин<sup>-1</sup>. Угол наклона рабочей поверхности бойка– 12,5°. Ферростатическое давление для оболочки с жидкой фазой принято равным 0,066 МПа, а коэффициент трения между бойком и полосой составил 0,5. Коэффициент трения между медной стенкой неразъемного кристаллизатора и стальной оболочкой с жидкой фазой принят равным 0,5. Для бойка модуль упругости принят равным 210 ГПа, а

коэффициент Пуассона – 0,3.

Выполнен расчет НДС металла очага циклической деформации методом конечных элементов в плоской постановке с учетом силы вытягивания сляба из кристаллизатора установки.

Модель для расчета НДС очага деформации приведена на рисунке 3, где показаны положения заготовки, кристаллизатора и бойка перед началом рабочего хода для обеспечения выхода полосы толщиной 3мм.

Рабочая длина неразъемного кристаллизатора, где происходит кристаллизация металла расплава,  $I_0 = 625$  мм, длина геометрического очага деформации  $I_g = 60,9$  мм. Длина наклонной части бойков  $I_2 = 220$  мм, а калибрующего участка  $I_{\kappa} = 60$  мм (см. рис. 2, 3).



Рисунок 3 – Модель для расчета очага деформации. Толщина полосы навыходе – 3 мм. Положение показано перед рабочим ходом



Рисунок 4 – Положение заготовки и бойка перед началом рабочего ходадля обеспечения выхода полосы толщиной Змм

На рисунке 5 дано положение очага деформации наклонного и калибрующего участка бойка перед началом рабочего хода. Здесь же показано положение точек, необходимых для наглядного представления результатов расчета.



Рисунок 5 – Положение очага деформации, наклонного и калибрующего участка бойка перед началом рабочего хода

Положение точек см. на рисунке 5. Толщина полосы на выходе – 3 мм.

На рисунках 6–11 представлены эпюры распределения осевых, касательных и контактных напряжений при получении листов толщиной Змм и шириной 2250 мм из стали 09Г2С. Так, сжимающие напряжения  $\sigma_x$  в зоне контакта очага деформации с бойком достигают 326 МПа.



На рисунке 10 приведены закономерности распределения касательных напряжений на линии контакта с очагом деформации с бойком, причем их величина достигает 65 МПа, а на рисунке 11 показан характер контактных напряжений на линии контакта очага деформации с бойком.



В таблице 1 приведены значения напряжений и усилия деформации при получении листов толщиной 3 мм и шириной 2250 мм из стали 09Г2С.

Таблица 1 –	Значение	напряжений	иу	силий	обжатия	при	получении	ЛИСТОВ ИЗ	стали
09F2C		-	-			-	-		

Толщина получаемого листа, мм	3	
Максимальное напряжение по оси OX,	по линии 3-9	- 323
МПа	по линии 4-10	- 326
Максимальное напряжение по оси ОУ,	по линии 3-9	- 205
МПа	по линии 4-10	- 205
Горизонтальное усилие на боек, кН	24300	
Вертикальное усилие на боек, кН	220	

В результате установлено, что циклическая деформация бойками тонкого сляба с преобладанием высоких сжимающих напряжений на уровне до 326 МПа способствует достаточной проработке литого строения стали с образованием поликристаллической равномерной нетекстурированной зернистой структуры с улучшенными качеством и технологическими свойствами стальных листов.



Рисунок 12 – Вид полосы, вытягиваемой роликами тянущего устройства

С целью оптимизации режимов технологического процесса при получении стальных полос способом непрерывного литья и деформации C-CAD слитка на опытно-промышленной установке ОАО «Уральский трубный завод» в ходе экспериментальных работ получены полосы разной длины, и толщины из стали 09Г2С (см. рис. 12).

Для проведения комплексных металлографических исследований были подготовлены образцы, вырезанные из полосы толщиной 16 мм и шириной 210 мм. Поперечное сечение полосы и схема вырезки образцов показано на рис. 13.



Рисунок 13 – Поперечное сечение полосы

Как видно, характерной особенностью макроструктуры получаемых полос является наличие более светлой прослойки в центральной части поперечного сечения металла. Детальный металлографический анализ этой зоны по всей длине прослойки показал, что в ней отсутствует строчечное расположение ликватов и не выявлено каких – либо других дефектов, непременно сопровождающих кристаллизацию непрерывно литых заготовок (см. рис.14).



Рисунок 14 – Макроструктура полосы в осевой зоне, ×50

Более того, в осевой зоне не произошло расслоение металла и не образовалась усадочная пористость. Все эти показатели отражают высокое качество металла полосы. Исследование микроструктуры металла проведены на металлографическом микроскопе Olympus BX51 и сканирующем электронном микроскопе Tascan MIRALMV при разной кратности увеличения (см. рисунок 15).



Рисунок 15 – Микроструктура металла полосы в разных зонах сечения: а, б – оптическая металлография, ×150; в, г – растровая микроскопия, ×630

Из представленных данных видно, что в исследуемой стали по всему сечению полосы сформировалась в результате обработки в условиях непрерывного литья и деформации C-CAD поликристаллическая не текстурированная ферритно-перлитная структура с достаточно высокой степенью разнозернистости. В области светлой прослойки разнозернистость выше с размером зерен от 20 до 200 мкм (рисунок 15 б,г).

Ближе к поверхности полосы микроструктура стали также ферритно- перлитная, однако с меньшей степенью разнозернистости и более мелкозернистая с размером зерна в пределах 20-100 мкм. Использование растрового электронного микроскопа в режиме «вторичных электронов» позволило получить контраст и определить расположение разных фаз на поверхности образца. Все это дало возможность надежно идентифицировать сами фазы, а также установить их форму и размер. Зерна феррита, имеющие более гладкие поверхности, легко выявляются в структуре и их суммарная доля детерминирует структуру светлой прослойки как преимущественно ферритную.

Для контроля химического состава стали в разных участках и зонах полосы использовали атомно-эмиссионный спектрометр Spectrotest. Полученные результаты в сравнении со справочными для стали 09Г2С представлены в таблице 2.

					,				
Элементы	С	Si	Mn	S	Р	Cr	Ni	Cu	V
Требования для стали 09Г2С	≤0,12	0,50- 0,80	1,30- 1,70	≤0,035	≤0,030	≤0,30	≤0,30	≤0,30	≤0,12
Место анализа	Результ	аты изм	ерений				L		
Вблизи края 1	0,124	0,75	1,19	0,007	0,018	0,064	0,07	0,09	<0,002
Вблизи края 2	0,124	0,75	1,21	0,008	0,016	0,064	0,07	0,09	<0,002
В середине	0,076	0,70	1,12	0,006	0,009	0,061	0,07	0,08	<0,002

Таблица 2 – Содержание элементов в образцах, массовая доля %

При проведении общего количественного анализа химического состава середины и краевых частей полосы обнаружено, что в середине полосы содержание основных элементов стабильно меньше, чем в остальной ее части: углерода на (31-63) %, серы на (25-33)%, фосфора на (19-89)%, кремния на (5-7)%, марганца на (3-7)%, хрома на (3-9)%, меди на (2-13)%, никеля на (3-5)%. В целом, результаты определения концентрационного соотношения компонентов стали характеризуют состав светлой прослойки как осевую зону полосы с пониженным содержанием легирующих и примесных элементов относительно остальных частей металла.

Измерение твердости, косвенно характеризующее механические свойства сплава, проведено в поперечном сечении полосы и вдоль светлой прослойки с использованием микротвердомера Zwicr ZNV-1M. Полученные результаты приведены в таблице 7.2.

Таблица 3 – Твердость стали в поперечном сечении полосы

Измеряемая		Место проведения измерений и результаты							
величина									
Места проведения измерений и микроструктура показаны на рисунке 4									
№ замера	1	2	3	4	5	6	7		
Микротвердость, HV	161	161 165 162 141 164 161 158							
Место анализа	Основной металл Светлая Основной металл прослойка						ЛЛ		
Среднее, HV		163		141		161			

Значение твердости в светлой прослойке усреднено по 15 замерам вдоль осевой линии полосы. Из полученных данных следует, что твердость светлой прослойки в среднем практически на 15 % меньше твердости основного металла.

Определим механические свойства полосы в разных зонах.

Для основного металла  $\sigma_{B}$ = 51,5 кг/мм<sup>2</sup>, а  $\sigma_{0,2}$ = 45,1 кг/мм<sup>2</sup>. Для материала светлой прослойки  $\sigma_{B}$ = 44,6кг/мм<sup>2</sup>, а  $\sigma_{0,2}$ = 38,9 кг/мм<sup>2</sup>.

Полученные результаты расчета показывают, что прочностные характеристики стали 09Г2С в полосе основного металла близко соответствуют стандартным, в то время как в светлой прослойке имеет место снижение характеристик прочности. Как показано в работе [8], подобное сочетание свойств в листе трубной заготовки весьма полезно при производстве трубы методом высокочастотной стыковой сварки, а также позволяет обеспечить достаточно высокий уровень прочностных характеристик самой трубы при удовлетворительной вязкости и хладостойкости.

Определяющим фактором, обуславливающим пониженные прочностные характеристики в центральной светлой прослойке, является формирование преимущественно ферритной микроструктуры в этой зоне полосы по сравнению с основным металлом и резким снижением здесь концентрации углерода. По-видимому, подобное структурообразование становится возможным на первых стадиях кристаллизации в ходе ковки малоуглеродистой стали, когда затвердевающая первой избыточная фаза высокотемпературного феррита располагается в основном по центру полосы, а сохраняющаяся часть жидкой фазы, обогащенная по углероду, выдавливается по краям и в результате перетектического превращения формирует ферритно-перлитную структуру. Это объясняет и крупный размер первичных ферритных зерен, которые кристаллизуются в условиях повышенных температур. Следует заметить, что размер зерен перлита в светлой прослойке соизмерим с зёренной структурой перлита в основном металле полосы и не образует выделений реечной морфологии, повышающихсклонность стали к хрупким разрушениям.

Выводы по проведенным экспериментам на опытной установке C-CAD:

1. Создана и освоена опытно-промышленная установка совмещенного процесса непрерывного литья и деформации С-САD ОАО «Уральский трубный завод» для производства стальной металлопродукции.

2. Проведены исследования и анализ полученных результатов определения химического состава, микроструктуры и микротвердости полос из стали 09Г2С в экспериментах на установке ОАО «Уральский трубный завод». Установлено, что в середине полосы содержание основных элементовменьше, чем в остальной её части: углерода на (31-63)%, серы на (25-33)%, фосфора на (19-89)%, кремния на (5-7)%, марганца на (3-7)%, хрома на (3-9)%, меди на (2-13)%, никеля – меньше до 5%.

3. Металлографический анализ микроструктуры показал, что в основном металле и в области «светлой прослойки» микроструктура феррито-перлитная с неравноосными зернами феррита. В «светлой прослойке» преобладает крупнозернистая составляющая, с размером зёрен 20-100 мкм. В осевой зоне полосы из стали 09Г2С отсутствует строчечное расположение ликватов, что повышает качество листов для сварных труб.

4. Установлено, что различные области полосы отличаются по величине микротвердости: в основном металле - 157 HV; в «светлой прослойке» твердость ниже и составляет 143 HV. Наиболее низкая микротвердость в «светлой прослойке» обусловлена формированием преимущественно ферритной микроструктуры по сравнению с основным металлом, что сопровождается наименьшим содержанием углерода в этой части полосы.

5. Из результатов электронной микроскопии следует, что в области «светлой прослойки» микроструктура феррито-перлитная с крупнымразмером ферритных зерен по сравнению с остальным металлом.

6. Микроанализ показал, что содержание серы и фосфора вцентральной зоне полосы (светлая прослойка) снижается до значений 0,006 % и 0,009 % соответственно, что будет способствовать повышению механических свойств листов для сварных труб, полученных на установке совмещенного процесса непрерывного литья и деформации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гурова, С.А. О производстве стальных труб / С.А. Гурова, Л.А. Кондратьев // Сталь. 2016. № 7. С. 47-52.

2. Богатов, А.А. Конечно-элементное моделирование процесса толстолистовой прокатки / А.А. Богатов, Д.Ш. Нухов, К.П. Пьянков // Металлург. 2015. № 2. С.14-15.

3. Эфрон, Л.И. Металловедение в «большой» металлургии. Трубныестали / Л.И. Эфрон. М.: Металлургиздат, 2012. 696 с.

4. Салганик, В.М. Особенности формирования напряженнодеформированного состояния раската в черновых проходах применительно к стану 5000 ОАО «ММК» / В.М. Салганик, Д.О. Шмаков, С.А. Пустовойтов // Производство проката. 2009. № 11. С. 10-14.

5. Колбасников, Н.Г. Корректировка методик расчета энергосиловых параметров прокатки толстого листа на стане 5000 ОАО «Северсталь» / Н.Г. Колбасников, И.А. Шилов, А.А. Беляев // Сборник докладов международного научно-технического конгресса «ОМД2014. Фундаментальные проблемы. Инновационные материалы и технологии». Ч.1.М.: Белый ветер, 2014. С. 213-214.

6. Лехов, О.С. Расчет силовых параметров тянущего устройства установки непрерывного литья и деформации / О.С. Лехов, А.В. Михалев, М.М. Шевелев, Билалов Д.Х. // Производство проката. 2019. № 6. С. 3-6.

7. Лехов, О.С. Установка непрерывного литья и деформации для производства стальных листов и сортовых заготовок / О.С. Лехов, А.В. Михалев. Екатеринбург: Изд-во УМЦ УПИ, 2020. 307 с.

8. Казаков, А.А. Современные методы оценки качества структуры материалов на основе панорамных исследований на основе анализатора изображений TXIXOMET. / А.А. Казаков, Д.В. Киселев // Перспективные материалы: учебное пособие, 2013. – том V. – с. 270-329.

9. Лехов О.С., Михалев А.В., Билалов Д.Х. Исследование совмещенного процесса получения сортовых заготовок на установке непрерывного литья и деформации // Вестник Магнитогорского государственного технического университета им. Г.И. Носова. 2020. Т.18. №2. С. 56–61. https://doi.org/10.18503/1995-2732-2020-18-2-56-61.

### Глава 22. ПОЛУЧЕНИЕ ТРУБНОЙ ЗАГОТОВКИ НИКЕЛИДА ТИТАНА МЕТОДОМ ГОРЯЧЕЙ ПРОКАТКИ

### Андреев В.А., Карелин Р.Д., Комаров В.С.

ИМЕТ РАН, Москва, andreev.icmateks@gmail.com

В Главе приведено описание процесса получения трубной заготовки из сплавов с памятью формы (СПФ) на основе никелида титана (TiNi) на примере опытной прокатки в рамках действующего промышленного производства. Даны температурнодеформационные режимы прокатки трубной заготовки диаметром 26-38 мм на 3-х валковом стане винтовой прокатки российского производства. Подробно рассмотрена технология получения и раскатки гильзы никелида титана диаметром 40 мм и толщиной стенки 10 мм до диаметра 26 мм и толщины стенки 3 мм на плавающей оправке. Проанализированы особенности конструкции прокатного стана И применяемого инструмента. Работа содержит принципиальную схему И геометрические параметры прокатного стана, используемого в производстве.

Использование трубчатых исполнительных элементов из СПФ ТіNi широко распространено в различных отраслях промышленности – медицинской, электронной, атомной, строительной и др. В настоящее время в России не производятся трубы из данных сплавов. Ограниченные партии прессованных труб диаметром 50-30 мм производились ОАО «ВИЛС» в 80-х годах прошлого столетия. Небольшие партии кольцевых элементов из сплава TH-1 производились ООО «Промышленный центр МАТЭК-СПФ» путем высверливания гильзы из горячекатаных заготовок диаметром 20 мм. Все эти изделия имели достаточно ограниченную область применения, что было связано с геометрическими размерами и комплексом свойств получаемых полуфабриктов.

Важной задачей на начальном этапе разработки технологической схемы производства труб из СПФ ТiNi было определение способа получения гильз для дальнейшей горячей раскатки на плавающей оправке. После анализа возможных технологических решений – прошивка, высверливание, электроэрозионная резка – было принято решение использовать электроэрозионную резку, так как данный способ является наименее металлозатратным.

Гильзу для проведения последующей раскатки получали методом электроэрозионной резки с использованием двух станков. На первом этапе был составлен рабочий эскиз вырезки гильзы с целью минимизации потерь металла (Рисунок 1). Далее с использованием электроэрозионной супердрели SC 703 (Рисунок 2) с медным электродом диаметром 2,4 мм и длиной 400 мм в заготовки никелида титана диаметром 40 мм и длиной 250 мм было вырезано сквозное отверстие диаметром 3 мм (Рисунок 3).



Рисунок 1 – Рабочий эскиз для вырезки гильзы



Рисунок 2 – Общий вид электроэрозионной супердрели SC 703 в процессе работы

После этого полученную заготовку устанавливали на высокоточный электроэрозионный станок SCT32-ST, работающий с использованием молибденовой проволоки диметром 0,16 мм, где происходила вырезка гильзы по двум контурам для уменьшения брака и соблюдения соосности получаемой гильзы. В результате была получена гильза из никелида титана с внешним диаметром 40,0 мм и толщиной стенки 10,0 мм (Рисунок 3) для последующий раскатки и пруток диаметром 14,5 мм, который можно использовать для последующей обработки давлением с целью получения прутков или проволоки, а также в качестве заготовки для получения гильзы и последующей раскатки с целью производства труб СПФ ТіNi меньшего диаметра. Такая технологическая схема получения гильзы позволяет увеличить коэффициент использования металла и снизить отходы, по сравнению с использованием операции сверления, а также обеспечить высокое качество получаемой гильзы (соосность и профиль).



Рисунок 3 – Общий вид поперечного сечения прутка никелида титана после вырезки гильзы (а), общий вид гильзы из никелида титана с внешним диаметром 40,0 мм и толщиной стенки 10,0 мм (б), общий вид прутка из никелида титана диаметром 14,5 мм (в)

С целью предварительной оценки возможных технологических режимов раскатки вырезанных гильз было проведено компьютерное моделирование в вычислительной среде конечно-элементного моделирования QForm для исследования технологических закономерностей пластической деформации при поперечно-винтовой раскатке полой заготовки из никелида титана.

Процессы трёхвалковой винтовой раскатки моделировали для заготовок из эквиатомного и заэквиатомного по никелю сплавов TiNi с использованием данных о деформационном поведении, полученных в результате проведения пластометрических исследований вместе с результатами, полученными в работах [1, 2]. Диаметр заготовок перед прокаткой составлял 40 мм, толщина стенки 10 мм, длина – 250 мм. Раскатку осуществляли на оправке диаметром 20 мм. Диаметр образуемого в пережиме валками калибра составлял 30 мм. Предварительно в среде автоматизированного компьютерного проектирования SolidWorks сбыли созданы модели заготовок, оправки и валков для моделирования процесса раскатки и оправки, используемые для проведения моделирования в QForm (Рисунок 4). Раскатку моделировали при угле подачи валков 20 градусов и угле раскатки 7 градусов. Диаметр валков в пережиме составлял 120 мм. Скорость вращения валков задавали равной 90 оборотов в минуту. Моделировали процессы раскатки при температуре заготовок 600 °C и 1000 °C. Фактор трения для пар «валок-заготовка» задавали

равным 5, для пары «оправка-заготовка» – 0,1. Теплообмен между валками и заготовкой задавали как «простой» из меню QForm.



Рисунок 4 – Вид модели в QForm после загрузки сборки из SolidWorks: 1 – заготовка; 2,3,4 – валки; 5 – оправка

Для оценки параметров напряжённо-деформированного состояния при проведении раскатки выбрали 6 точек вдоль радиуса деформированной заготовки на установившейся стадии (Рисунок 5).



Рисунок 5 – Точки для трассировки в поперечном сечении деформированной заготовки на установившейся стадии

По результатам моделирования была проведена оценка среднего значений накопленной деформации в объёме раскатанной заготовки и среднеквадратичного отклонения накопленной деформации в объёме раскатанной заготовки (Рисунок 6).



Рисунок 6 – Среднее значение накопленной деформации в объёме деформированных заготовок (а) и среднеквадратичное отклонение накопленной деформации в объёме деформированных заготовок (б)

Согласно Рисунку 6 значения средней накопленной деформации при температурах 600 °C и 1000 °C отличаются не более, чем на 1 %, как для эквиамтоного сплава, так и для заэквиатомного по никелю. При данных температурах сплавы двух составов находятся в однофазной области B2-аустенита и различия связаны с разным содержанием никеля. При этом для обоих сплавов с увеличением температуры происходит уменьшение среднеквадратичного отклонения накопленной деформации: на 50 % для эквиатомного сплава и на 5 % для заэквиатомного по никелю сплава. Учитывая снижение разброса значений накопленной деформации и выявленную взаимосвязь между накопленной деформацией и размером зерна при трёхвалковой винтовой прокатке [3, 4], можно предположить, что увеличение температуры раскатки позволит повысить однородность микроструктуры по размеру и сформировать более равноосные зерна.

Для дальнейшей оценки деформированного состояния заготовок после раскатки были построены траектории перемещения точек (Рисунок 5) и проведена оценка длины полученных траекторий (Рисунок 7).

Согласно Рисунку 8, разность между длинами наибольшей и наименьшей траектории для эквиамтомного сплава при 600 °C составляет 531 мм, при 1000 °C – 518 мм. Учитывая, что при 1000 °C разность на 13 мм меньше, можно предположить увеличение равномерности распределения деформации по сечению заготовки при раскате при 1000 °C. Для заэквиатомного по никелю сплава аналогичные разности составляют 547 мм при 600 °C и 531 мм при 1000 °C. Следовательно, как и для эквиатомного сплава, для заэквиатомного по никелю сплава раскатка при 1000 °C обеспечивает более равномерное распределение деформации в заготовке.



Рисунок 7 – Вид траекторий перемещения точек при раскатке заэкиватомного по никелю сплава при 1000 °C (а), длины траекторий точек при раскатке заготовки из эквиатомного сплава (б) и заэкиватомного по никелю (в) при температурах 600 °C (1) и 1000 °C (2)

Анализ энергосиловых параметров процесса раскатки показал, что для эквиатомного сплава при 600 °C усилие достигает 215 кH, а при 1000 °C – 135 кH, то есть с ростом температуры усилие снижается в 1,6 раз. Для заэквиатомного сплава снижение в 1,8 раза (217 кH при 600 °C и 150 кH при 1000 °C).

Для оценки пластичности материала рекомендуется [5-8] использовать нормализованное среднее напряжение (HCH), которое рассчитывается по формуле:

$$\eta = \frac{\sigma_m}{\sigma_{,\pi}} \tag{1}$$

где  $\sigma_m$  – среднее нормальное напряжение, Па,  $\sigma$  – интенсивность напряжений, Па.

При этом, чем меньше значение HCH, тем больших значений пластической деформации без разрушения можно достичь. Расчет среднего значения HCH за время нахождения точек в очаге деформации представлен на Рисунке 8. Эффективность использования HCH для оценки напряжённого состояния в процессах винтовой прокатки показана в [9-13]. Для двух исследуемых сплавов при повышении температуры раскатки во всех трассируемых точках снижается значение HCH – до 10 % для эквиатомного сплава и до 5 % для заэквиатомного по никелю сплава (Рисунок 8). Учитывая выявленное снижение значений HCH, можно сделать вывод о большей пластичности заготовок обоих сплавов при раскатке при более высоких температурах, что значительно снижает риски их разрушения в процессе деформации.



Рисунок 8 – Среднее значение нормализованного среднего напряжения в трассируемых точках за время их нахождения в очаге деформации при раскатке при 600 °C (1) и 1000 °C (2): а) – эквиатомный сплав, б) – заэквиатомный по никелю сплав

Опытную винтовую прокатку гильзы из никелида титана эквиатомного состава с внешним диаметром 40 мм и толщиной стенки 10 мм проводили на трехвалковом стане винтовой прокатки СВП 70 конструкции ОАО АХК «ВНИИМЕТМАШ ИМЕНИ А. И. ЦЕЛИКОВА». Деформацию проводили при температуре 900 °C. В качестве оправки использовали пруток из нержавеющей стали марки 4Х5МФС диаметром 18,5 мм (Рисунок 9). В качестве смазки для оправки использовали хозяйственное мыло.



Рисунок 9 – Гильза из СПФ ТіNi и две оправки из стали 4X5МФС

Для отработки режимов раскатки на первом этапе были изготовлены гильзы из модельного материала – ст. 3, аналогичные по геометрическим размерам гильзе из никелида титана. Полученные в ходе проведение опытных раскаток гильз ст.3 данные были использованы в ходе подготовки к раскатке гильз из никелида титана.

Маршрут раскатки гильзы СПФ ТіNi и размеры до и после каждого прохода приведены в Таблице 1.

No	Время	D/H/L	۶	d/h/l	
	нагрева,	до прокатки,	0/	после прокатки,	Обозначение
прохода	МИН	MM	70	MM	
1	35	40,0/20,0/250	19	35,7/8,8/340	1
2	15	35,7/8,8/260	15	33,0/6,4/325	2
3	10	33,0/6,4/330	25	28,0/5,3/400	3
				Прокатка на	4.1
			21	оправке:	4-1
4	5	28,5/5,3/300		25,5/3,3/258	
				Редуцирование	4.2
			-	24,0/5,0/140	4-2

Таблица 1 – Режим прокатки гильзы из никелида титана эквиатомного состава.

Процесс раскатки заготовки на стане СВП 70 представлен на Рисунке 10.


Рисунок 10 – Процесс раскатки заготовки СПФ ТіNi на стане винтовой прокатки СВП 70 (а) и общий вид заготовки СПФ ТiNi после первого прохода (б, в)

После каждого прохода от заготовки проводили отбор проб длиной 80-90 мм для проведения исследований сформированной структуры и свойств в процессе раскатки. С целью изучения возможности проведения операции редуцирования (уменьшения диаметра отверстия) трубной заготовки из СПФ ТіNi последний проход проводили на оправке только частично. В результате получили трубную заготовку с различным диаметром и толщиной стенки. Фотографии трубной заготовки СПФ ТiNi последни триведены на Рисунке 11.



Рисунок 11 – Трубная заготовка СПФ ТіNi и образцы, отрезанные после каждого прохода

Следует также отметить, что после последнего прохода на заднем конце трубной заготовки, которая каталась на оправке, появился дефект в виде «треугольника», заключающийся в ужиме по трем сторонам трубной заготовки без образования сквозных трещин. Данный дефект говорит о предельной толщине стенки для прокатки на стане СВП 70 при сохранении технологической пластичности никелида титана (Рисунок 12).



Рисунок 12 – Дефект на заднем конце трубной заготовки СПФ TiNi

После раскатки из полученных заготовок были вырезаны образцы для проведения исследований сформированной структуры и свойств на различных стадиях раскатки. Общий вид образцов приведен на Рисунке 13.



Рисунок 13 – Общий вид образцов СПФ ТіNi до проведения исследований

Результаты измерения твердости образцов СПФ TiNi эквиатомного состава, вырезанных из полученных трубных заготовок, в зависимости от зоны, приведены в таблице. Средние значения твердости в зависимости от прохода представлены на

Рисунке 14. Твёрдость по Виккерсу была измерена на твердомере фирмы LECOM, нагрузка составляла 1H.

Таблица 2 – Резуль-	гаты измерения т	твердости	различных зон	трубной заготовки	1 CΠΦ
ТіNі после каждого п	рохода винтовой	прокатки.			

Образец	№ прохода							
	1	2	3	4-1	4-2			
Внешний диаметр	196	191	224	213	208			
Середина стенки	221	200	230	222	220			
Внутренняя стенка	210	191	224	210	227			



Рисунок 14 – Среднее значение твердости заготовки СПФ ТіNi в зависимости от номера прохода при винтовой прокатке

Анализ полученных результатов говорит о том, что твердость при винтовой раскатке трубной заготовки из СПФ TiNi эквиатомного состава меняется незначительно. Для подавляющего большинства проходов разница в значениях твердости по зонам заготовки находится в пределах доверительного интервала измерения. Так же практически отсутствует разница в среднем значении твердости в зависимости от номера прохода. Это связано с проведением деформации при повышенной температуре и протекании процессов динамической рекристаллизации, которые нивелирует влияния деформационного упрочнения в процессе прокатки.

Результаты рентгенографического исследования образцов трубных заготовок СПФ ТіNi в зависимости от номера прохода представлены на Рисунке 15.



Рисунок 15 – Рентгенограммы образцов трубных заготовок СПФ TiNi в зависимости от номера прохода при винтовой прокатке

При анализе рентгенограмм было определено положение пиков основных линий, а также ширина этих линий на половине высоты. Результаты этих измерений представлены в Таблицах в равнении с исходным состоянием сплава после КО.

Таблица 3 – Положение пиков рентгеновских линий в зависимости от номера прохода при винтовой прокатке.

Номер прохода	110	002	11-1	020	111
0 (КО)	38,171	39,081	41,042	43,974	45,046
1	38,191	39,101	41,220	43,900	45,015
2	38,242	39,101	41,174	43,903	45,015
3	38,191	39,101	41,174	43,954	45,015
4-2	38,343	39,101	41,174	43,903	44,965
4-1	38,090	39,101	41,123	43,853	44,965

Таблица 4 – Ширина рентгеновских линий в зависимости от номера прохода при винтовой прокатке.

Номер прохода	110	002	020	111
0 (KO)	0,560	0,434	0,544	0,503
1(ТН-1 35,1 мм)	0,685	0,549	0,734	0,608
2(ТН-1 32,4 мм)	0,809	0,612	0,761	0,666
3(ТН-1 27,8 мм)	0,708	0,761	0,753	0,658
4(ТН-1 26,0 мм)	0,607	0,983	1,024	0,776
5(ТН-1 23,6 мм)	0,607	0,700	0,880	0,664

Анализ полученных результатов показывает, что проведение раскатки трубной заготовки СПФ ТіNi не приводит к заметному изменению фазового состава сплава при комнатной температуре. Вне зависимости от режима деформации основной фазой является В19'-мартенсит. Возможно также присутствие небольшого количества R-фазы и остаточного B2-аустенита. Заметное смешение положения пиков мартенситных линий наблюдается только после 3 прохода для линии (110)<sub>В19</sub>, а максимальной уширение рентгеновских линий после 4 прохода при прокатке на оправке (4-1). Более высокий деформационный наклеп после данного прохода может быть связан с повышенной накопленной степенью деформации за проход по сравнению с другими проходами, а также более тонкой стенкой трубы, что могло привести к ее более быстрому охлаждению при прокатке.

Изображение сформированной структуры образцов трубных заготовок СПФ TiNi в зависимости от номера прохода, полученные методом оптической микроскопии приведены на Рисунке 16.



Рисунок 16 – Изображение структуры образцов трубных заготовок СПФ TiNi в зависимости от номера прохода при винтовой прокатке. Оптическая микроскопия

Анализ сформированной в процессе деформации структуры не позволяет выявить ее качественные изменения в зависимости от номера прохода. Из-за того, что при комнатной температуре в исследуемых образцах основной фазой является мартенсит, чёткие границы зерен выявить не удается, вывод об изменении размера элементов структуры также сделать не представляется возможным.

Результаты определения характеристических температур мартенситных превращений образцов трубных заготовок СПФ TiNi в зависимости от номера прохода приведены на Рисунке 17 и в Таблице 5. Анализ полученных результатов позволяет заключить что проведение раскатки трубной заготовки СПФ TiNi эквиатомного состава не приводит к резкому смещению температур прямого и обратного мартенситных превращений, а также виду калориметрических кривых, в том числе по сравнению с КО. Прямое и обратное превращение протекают во всех случаях в одну стадию в относительно узком интервале температур. Можно отметить некоторое снижение пиковых температур прямого и обратного превращений после проведения раскатки по сравнению с КО, которое составляет не более 10 °C.



Рисунок 17 – Калориметрические кривые образцов трубных заготовок СПФ TiNi в зависимости от номера прохода

Таблиц 5 – Характеристические	температуры ма	ртенситных	превращений	образцов
трубных заготовок СПФ ТіNі в зав	исимости от номе	ра прохода.		

Номер	Mu	Мпик	Mr	A	Алик	Ar
прохода			ĸ	- 11	11/1K	K
0 (КО)	68	60	48	75	92	98
1	66	51	36	74	83	98
2	66	54	40	74	86	97
3	63	52	40	75	85	96
4-1	61	51	41	74	85	94
4-2	63	52	40	73	85	93

Таким образом, анализ механических и функциональных свойств трубных заготовок СПФ TiNi эквиатомного состава показал, что винтовая раскатка не сопровождается значительным изменением твердости, структурного состояния и характеристических температур мартенситных превращений, что говорит о правильном выборе технологического маршрута прокатки с точки зрения сохранения свойств сплава и возможности последующей дополнительной обработки.

Проведённые опытные работы по горячей прокатке вырезанных гильз из никелида титана эквиатомного состава позволяют с уверенностью утверждать, что данная технология даёт возможность производить трубы из никелида титана. Широкое применение получаемой номенклатуры труб из СПФ возможно в различных областях промышленности – машиностроительной, строительной и др.

По результатам данной работы подготовлена и подана заявка на выдачу патента на изобретение №202410833 от 29.03.2024.

# Исследование выполнено в рамках проекта Российского научного фонда № 23-19-00729, https://rscf.ru/project/23-19-00729/

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1 Komarov, V.; Khmelevskaya, I.; Karelin, R.; Postnikov, I.; Korpala, G.; Kawalla, R.; Prahl, U.; Yusupov, V.; Prokoshkin, S. Deformation behavior, structure and properties of an equiatomic ti–ni shape memory alloy compressed in a wide temperature range. Transactions of the Indian Institute of Metals 2021, 74, 2419–2426. 34.

2 Komarov, V.; Khmelevskaya, I.; Karelin, R.; Kawalla, R.; Korpala, G.; Prahl, U.; Yusupov, V.; Prokoshkin, S. Deformation behavior, structure, and properties of an aging ti-ni shape memory alloy after compression deformation in a wide temperature range. JOM 2021, 73, 620–629.

3 Skripalenko M.M.; Galkin S.P.; Karpov B.V.; Romantsev B.A.; Kaputkina L.M.; Danilin A.V.; Skripalenko M.N.; Patrin P.V. Forming features and properties of titanium alloy billets after radial-shear rolling. Materials 2019, 12, 3179

4 Skripalenko, M. M.; Karpov, B. V.; Rogachev, S. O.; Kaputkina, L. M.; Romantsev, B. A.; Skripalenko, M. N.; Huy, T. B.; Fadeev, V. A.; Danilin, A. V.; Gladkov, Y. A. Simulation of the kinematic condition of radial shear rolling and estimation of its influence on a titanium billet microstructure. Materials 2022, 15, 7980.

5 А.В. Власов, С.А. Стебунов, С.А. Евсюков, Н.В. Биба, А.А. Шитиков. Конечноэлементное моделирование технологических процессов ковки и объёмной штамповки. Москва: Издательство МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2019. – 383 с.

6 Bai Y., Teng X., Wierzbicki T. On the application of stress triaxiality formula for plane strain fracture testing. Journal of Engineering Materials and Technology 2009, 131.

7 Bai, Y. and Wierzbicki, T. A new model of metal plasticity and fracture with pressure and lode dependence. International Journal of Plasticity, 2008, 24(6), pp. 1071–1096.

8 А.А. Богатов, О.И. Мижирицкий, С.В. Смирнов. Ресурс пластичности металлов при обработке давлением. М.: Металлургия, 1984, 144 с.

9 Skripalenko, M. M.; Romantsev, B. A.; Galkin, S. P.; Kaputkina, L. M.; Skripalenko, M. N.; Danilin, A. V.; Rogachev, S. O. Forming features at screw rolling of austenitic stainless-steel billets. Journal of Materials Engineering and Performance 2020, 29, 3889–3894.

10 Skripalenko, M. M.; Galkin, S. P.; Sung, H. J.; Romantsev, B. A.; Huy, T. B.; Skripalenko, M. N.; Kaputkina, L. M.; Sidorow, A. A. Prediction of potential fracturing during radial-shear rolling of continuously cast copper billets by means of computer simulation. Metallurgist 2019, 62, 849–856.

11 Skripalenko, M. M.; Romantsev, B. A.; Galkin, S. P.; Skripalenko, M. N.; Kaputkina, L. M.; Huy, T. B. Prediction of the fracture of metal in the process of screw rolling in a two-roll mill. Metallurgist 2018, 61, 925–933.

12 Skripalenko, M. M.; Romantsev, B. A.; Galkin, S. P.; Skripalenko, M. N.; Danilin, A. V. Comparative analysis of damage criteria for screw rolling using Computer Simulation. CIS Iron and Steel Review 2020, 29–32.

13 Pater, Z.; Tomczak, J.; Bulzak, T.; Wójcik, Ł.; Skripalenko, M. M. Prediction of ductile fracture in skew rolling processes. International Journal of Machine Tools and Manufacture 2021, 163, 103706.

## Глава 23. МИКРОДЕФОРМАЦИИ И СТРУКТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ В ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛАХ ПРИ СВЕРХГЛУБОКОМ ПРОНИКАНИИ МИКРОЧАСТИЦ

Овчинников В.И., Судник Л.В., Рудницкий К.Ф.

ОХП «Научно-исследовательский институт импульсных процессов с опытным производством» государственного научного учреждения «Институт порошковой металлургии имени академика О.В. Романа» НАН Беларуси, г. Минск, Республика Беларусь

e-mail:impuls@bn.by

Введение. Одним из эффективных способов воздействия на свойства кристаллического материала, как показывают многочисленные исследования, является диспергирование структуры, которого можно достичь при больших степенях деформации в результате взрывного динамического нагружения, в том числе в легирования высокоскоростными потоками микрочастиц процессе [1]. В многочисленных экспериментах по динамическому нагружению установлено, что при метании высокоплотных сгустков микрочастиц размерами 10 -100 мкм со скоростями 300 -3000 м/с на металлические преграды образуется структура композиционного материала. В качестве критериев эффективности процесса соударения и проникания мирочастиц в металлическую матрицу принято считать объем зоны микроструктуры, измененной в результате динамического нагружения и глубину проникания. Количество и размер вводимых при микролегировании частиц, их распределение по глубине заготовки определяют функциональные и физико-химические свойства формируемого композита. Изучение процессов, сопровождающих взаимодействие потока высокоскоростных частиц с металлической матрицей, способствует пониманию динамики изменения состояния вещества. Режимы динамического воздействия потока частиц обеспечивают изменение физико-механических свойств металлов и не металлов, эволюции их структуры [2,3].

## Материалы и методика проведения исследований

Для формирования потока микрочастиц использовали порошки карбида кремния и оксида алюминия. Средний размер частиц SiC и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, составлял 55 - 100 мкм Для их разгона применяли кумулятивные ускорители. Навеску порошков из SiC и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, массой 0,11 кг помещали в линзу конической формы, изготовленной из металлической фольги. Обжатие линзы и ускорение микрочастиц производили зарядом 0,1 кг аммонита 6ЖВ. Эксперименты по обработке высокоскоростными потоками микрочастиц проводили на образцах цилиндрической формы из алюминия A7, алюминиевого сплава AK12 и меди, высотой 50 мм и диаметром 40 мм.

Анализ материала до обработки и после производили на шлифах в оптическом "Метам PB-21" и растровом электронном микроскопе (РЭМ) "Cam Scan" с микрорентгеноспектральным анализатором "Links" (Англия). Исследование дислокационной структуры и микродеформации проводили на тонких фольгах толщиной ≤ 1000 А°, полученных из обработанных образцов в просвечивающем электронном микроскопе ЭМ-125.

## Расчет параметров потока микрочастиц

Скорость микрочастицы, зафиксированной на глубине можно определить, по пробиванию фольги из алюминия, исходя из общих энергетических соображений. Кинетическая энергия микрочастицы после пробивания фольги

$$\frac{MV^2}{2} = \frac{MV_r^2}{2} + \Delta E , \qquad (1)$$

где V и V<sub>r</sub> - скорость до удара и после пробивания соответственно,

ΔE - минимальная энергия, затрачиваемая на пробивание, включая собственно перфорацию, тепловые потери, затраты на образование осколков и т.д., М- масса частицы.

Исследования [4,5], где изучалось пробивание алюминиевой и стальной фольги разной толщины твердыми частицами свидетельствуют, что эта величина остается практически неизменной для очень широкой области варьирования V и может быть выражена через баллистический предел пробивания V<sub>min</sub> следующим образом

$$V_{\min} = \frac{MV_{\min}^2}{2},$$
 (2)

Тогда частица, проникшая на глубину I и застрявшая на глубине слоя I<sub>n</sub> должна обладать исходной скорость

$$(l_n - 1)V_{\min}^2 \le V_{l_n}^2 \le l_n V_{\min}^2,$$
(3)

при средней скорости

$$V_{l_n} = \frac{\sqrt{l_n}}{2} V_{\min} \left(1 + \sqrt{1 - \frac{1}{l_n}}\right), \tag{4}$$

Вопросы, связанные с определением V<sub>min</sub> могут решаться как теоретически, так и экспериментально. В [3] приведены данные по определению V<sub>min</sub> для четырех случаев пробивания фольги разной толщины Т частицами одинакового размера, формы и массы. Кроме того, понятно, что для значения T=0 V<sub>min</sub>=0. Выбирая в качестве параметра, характеризующего соударяющиеся объекты

$$x = \frac{\rho ST}{M},\tag{5}$$

где S - миделево сечение частицы,

ρ- плотность фольги, по данным [3] можно построить зависимость V<sub>min</sub>(x), показанную на рисунке 1 сплошной линией. Интерполируя экспериментальную кривую зависимостью типа

$$V_{\min} = V_{\text{unit}} \mathbf{x} \mathbf{m}, \tag{6}$$

и допуская справедливость ее экстраполяции вплоть до значений x=2, которые ограничивают практически используемую нами область изменения величины x, для средней скорости частицы, зарегистрированной в слое I<sub>n</sub>

$$V_{l_n} = \frac{\sqrt{l_n}}{2} (1 + \sqrt{1 - \frac{1}{l_n}}) V_{\min} x^b,$$
(7)

где вычисленные по данным [3] значения V<sub>unit</sub> и m равны 460м/с и 0,42 соответственно ( на рисунке 1а интерполяционная кривая показана штриховой линией).



Рисунок 1 – Зависимости баллистического предела проникания от параметра x (а), удельной массы потока (б) и концентрации вводимого вещества (в) от толщины преграды

Получаемое таким образом значение скорости является приблизительным, а зависимость (6) предполагается уточнять в дальнейшем, по мере поступления новой информации. Однако, уже используя (7) можно оценить энергию потока частиц проникшего на определенную глубину обработанного образца.

$$E_{f} = \frac{\pi}{24} \rho_{u} V_{unit}^{2} \sum \ln_{l} d_{l}^{3} x_{l}^{2b} (1 + \sqrt{1 - \frac{1}{l}})^{2}, \qquad (8)$$

где n<sub>l</sub> - и d<sub>l</sub> число частиц на глубине слоя l и их средний диаметр соответственно, ρ<sub>p</sub>-плотность частиц - включений. Полная масса потока

$$M_{f} = \sum_{l=1}^{n} n_{l} M_{l} = \frac{\pi}{6} \rho_{p} \sum_{l=1}^{n} n_{l} d_{l}^{3}, \qquad (9)$$

Таким образом, можно определить основные параметры, характеризующие поток микрочастиц, проникающих на глубину преграды, соответствующую толщине слоя образца y=L<sub>1</sub> (полное число микрочастиц N<sub>f</sub> равное сумме всех n<sub>l</sub>, масса M<sub>f</sub>, энергия E<sub>f</sub> потока на единицу площади обрабатываемого сечения и распределения микрочастиц потока по скоростям).

Если произвести серию подобных экспериментов для разных значений у (у = L<sub>1</sub>, L<sub>2</sub>, L<sub>3</sub>...), появляется возможность построить экспериментальные зависимости

типа E<sub>f</sub> (y), M <sub>f</sub>(y), d<sub>f</sub>(y) и N<sub>f</sub> (y)<sub>.</sub> Аппроксимируем экспериментальную зависимость кривой

$$M_{f}(y) = M_{f}(0) \exp(\alpha y^{\beta}), \qquad (10)$$

где α и β - аппроксимационные параметры,

M<sub>f</sub> (0) - масса потока через поверхностъ преграды в течение всего процесса нагружения.

По своему смыслу последняя величина - это вся масса потока частиц, отнесенная к единице площади обрабатываемой поверхности. Однако данные численных расчетов параметров потока частиц свидетельствуют, что в результате действия отраженных от поверхности преграды ударных волн, до обрабатываемой поверхности преграды доходит не более 10 % исходного количества частиц. Таким образом, если исходное количество метаемых ускорителем микрочастиц составляет  $m_0$ , а площадь обрабатываемой поверхности St, то на единицу площади приходится

$$M_{f}(0) = 0.1 \frac{m_{0}}{S_{f}}, \tag{11}$$

Смысл M<sub>f</sub>(y) заключается в том, что в течение всего времени процесса через единицу площади сечения на глубине у проходит поток ускоренных микрочастиц соответствующей массы. Ее изменение в тонком слое преграды dy

$$dM(y) = \frac{dM_f}{dy} dy = \alpha \beta y^{\beta - 1} M_f(0) \exp(\alpha y^{\beta}) dy, \qquad (12)$$

Количество микрочастиц по массе на единицу площади обрабатываемой поверхности, введенное между сечениями Lmin и Lmax на глубине L

$$\Delta M = M(L_{min}) - M(L_{max}), \qquad (13)$$

Таким образом, выполнение серии экспериментов с образцами различной толщины и должной статистической обработке распределения частиц по сечению микрошлифов на различной глубине позволяет получить обширную количественную и качественную информацию о результатах реализации эффекта проникания.

#### Влияние проникания микрочастиц на структурные изменения в алюминии

При исследовании в сканирующем микроскопе микрошлифов алюминия, обработанного высокоскоростным потоком частиц, были обнаружены необычные для исходных материалов изменения микроструктуры. Выявлены участки аморфного и микрокристаллического состояния диаметром 5-10 мкм и длинной до нескольких десятков миллиметров. В этих участках, назовем их "канальными зонами", микрорентгеноспектральным анализом, зарегистрировано наличие частиц SiC, окруженных областями с химическим элементным составом вводимого и матричного вещества (рис. 2). В канальных зонах количество вещества микрочастиц составляет 25 - 30 %, остальное – обрабатываемый материал.



а) - исходный образец, б) - после обработки поперечный шлиф,
 в) - после обработки продольный шлиф, x1500.

Рисунок 2 – Микроструктура алюминия АК12 до и после ударно-волновой обработки потоком микрочастиц SiC

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/мм<sup>2</sup>. 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 % [7,8]. Степень деформации зависит от твердости материала: чем ниже твердость материала, тем более значительна степень деформации.

Определено, что в алюминиевой преграде при однократной обработке порошком SiC на глубине до 50 мм средний размер дефектной зоны и плотность регистрируемых включений остаются постоянными, разброс значений по глубине незначителен. Результаты измерений приведены в таблице 1.

Образец	Средний размер дефектов, мкм	Плотность дефектов, шт/мм <sup>2</sup>
А1(А7) исходный		
A1: 100 % SiC	3,5	334
A1: 100'% SiC; однокр. нагр.; 20 - 40мм	4,6	289
A1: 100% SiC; однокр. нагр.; 40 - 60мм	3,8	411
среднее значение	4,2	345
A1: 50 %SiC+50 % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; однокр нагр.; 3,5 - 20 мм	8,0	420
A1: 50 %SiC+50 % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; однокр нагр.; 20 - 40 мм	7,2	416
A1: 50 %SiC+50 % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; однокр нагр.; 40 - 60 мм	7,8	404
среднее значение	7,6	413

Таблица 1 – Результаты расчета структурных элементов в образце алюминия А7

Введение в схему обработки 50 % микрочастиц Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> позволило увеличить размер дефектной зоны в 1,8 раза и плотность включения - в 1,2 раза при сохранении кратности обработки. Результаты структурного исследования образцов алюминия, обработанных частицами 50 % SiC +50 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> представлены на рисунке 3.



а) исходная; б), в) после динамического нагружения; х 200, в) х5000 Рисунок 3 – Микроструктура алюминия А7

#### Структурные изменения в алюминиевом сплаве АК12

Исследование структуры образцов из алюминиевого сплава АК12 на разных расстояниях от поверхности соударения показало, что распределение микрочастиц по глубине характеризуется значительной неоднородностью.

При движении частиц в преграде формируются каналы и примыкающие к ним зоны претерпевают наибольшие изменения. В поверхностном слое каналов не дефектов деформации типа дислокаций обнаружено И микродвойников. Электронограммы свидетельствуют о том, что тонкий поверхностный слой каналов находится в аморфном состоянии (рис. 4). Это объясняется как частичным 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, так и разрушением на уровне кристаллической решетки и получением атомно-вакансинного состояния.



аморфизированная зона в области проникания частицы в алюминий А7, ×100000;
 б) электронограмма 1 – области снятия электронограмм

Рисунок 4 – Микроструктура вблизи канала проникшей микрочастицы SiC

Особенностью ударно-волновых процессов в кристаллах является очень быстрый (за времена порядка 10<sup>-11</sup> - 10<sup>-12</sup> 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.5), прилегающая к аморфной зоне



Рисунок 5 – Ячеистая и дислокационная структура в алюминиевом сплаве AK12 после воздействия высокоскоростным потоком микрочастиц SiC, x60000

В зернах в результате ударного-волнового сжатия возникают большие концентрации дислокаций, которые, как известно, подчиняются закону

$$\rho_D = \frac{3n}{D^2},\tag{14}$$

где *п*-число дислокаций на каждой из 6 граней блока.

При n = 1, используя значения D из таблицы 1, получаем, что плотность дислокаций должна составлять  $10^{10} - 10^{12}$  см<sup>-2</sup>. Такие плотности дислокаций были получены экспериментально при ударно-волновой обработке преград потоком частиц SiC, ускоренных взрывом.

Более подробные исследования влияния воздействия сверхглубокого проникания (СГП) микрочастиц SiC на микроструктуру образцов из сплава AK12 представлены на рисунках 6 и 7.

На рисунке 6а представлена ячеистая дислокационная структура фольги, вырезанной на глубине ~ 15 мм от поверхности образца, после воздействия потоком микрочастиц Известно, что высокоскоростным SiC. 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 6а, 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 66 представлен темнопольный снимок деформационных двойников толщиной 60-120 нм, полученный на продольном срезе образца AI на глубине ~14 мм от поверхности нагружения. Наблюдение неоднородного контраста в двойниках (рис. 66) 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 [7,8] 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.





а) ячеистая дислокационная структура, светлопольное изображение;
 б) пакеты двойников, темнопольное изображение

Рисунок 6 – Микроструктура алюминия АК12 после воздействия потока микрочастиц SiC с размером 50-60 мкм

На рисунке 7 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.7*a*). Внутри некоторых сильно искаженных пластин присутствуют частицы SiC, размеры которых составляют ~30 нм, и более мелкие частицы размерами 5-10 нм (рис. 7*б*). Следовательно, часть области на рисунке 7 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.



а) светлопольное изображение; б) темнопольное изображение частиц SiC в рефлексах 015 SiC и 014 SiC

Рисунок 7 – Участок канала в алюминий после воздействия СГП микрочастиц SiC

В микроструктуре преград из алюминия, после воздействия потоком микрочастиц, 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 меди [9 - 11].

Таким образом, в результате исследования воздействия высокоскоростных потоков микрочастиц на металлическую преграду, установлены общие закономерности дефектообразования и структурных изменений в образцах из алюминиевых сплавов.

# Структурные превращения в алюминиевых сплавах системы AI - Mg - Si (АД31)

Известно, что алюминий - это материал с высокой энергией дефектов упаковки, в котором дислокационные перестройки происходят очень легко. Легирующие элементы (Zn, Mg, Cu, Mn) снижают энергию дефектов упаковки и энергию активации зернограничной диффузии, а находящиеся по границам частицы служат источником блокировки дислокаций, можно считать, что сплав АД31 является модельным материалом, в котором процессы дислокационной перестройки облегчены. Материал подвергали деформационной обработке по схеме кумулятивного ускорения потока частиц со скоростью 500 - 2000 м/с при массе заряда BB 200 г. и одно и трехкратном нагружении (N=1,3). В процессе эксперимента исследовалась эволюция структуры и фазового состава сплавов, подверженных деформации и выявлены характерные механизмы формирования.

В результате соударения и проникания частиц порошка в алюминиевый сплав происходит деформация микроструктуры образца, изменяющаяся по глубине проникания. Степень деформации, определенная по изменению формы зерен, достигает 40 %. При исследовании в сканирующем электронном микроскопе образцов из алюминия АД31, обработанных высокоскоростным потоком частиц, были обнаружены изменения микроструктуры (рис. 8a<sup>°</sup>). Выявлены участки аморфного и микрокристаллического состояния диаметром 5-10 мкм и длиной до нескольких

десятков миллиметров. В этих участках, микрорентгеноспектральным анализом, зарегистрировано наличие частиц SiC окруженных областями с химическим элементным составом вводимого и матричного вещества.

На рисунке 8б показана микроструктура сплава АД31 после взрывной обработки потоком микрочастиц снятая в просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ): наблюдается изменение формы зерен, с увеличением степени деформации: зерна вытягиваются, изменяется их ориентировка, что приводит к образованию текстуры.



a<sup>\*</sup>) область проникания микрочастицы SiC, CЭM; a) микроструктура, б) электронограмма

Рисунок 8 – Микроструктура мишени из алюминия АД31 в области проникания микрочастицы

Ввиду вытягивания зерна площадь его сечения в плоскости, перпендикулярной к направлению вытяжки, уменьшается. Вследствие такого измельчения зерен увеличивается относительная область затрудненной деформации, что приводит к повышению сопротивления деформированию.

Наблюдаются зерна α-твердого раствора и включения нерастворимых фаз (марганцовистой и железосодержащей). При всем многообразии возможных видов воздействий на металлы известны следующие механизмы пластической деформации кристаллитов: скольжение и двойникование.

Ha рисунке 9 представлены фрагменты микроструктуры снятые R металлографическом микроскопе на различной глубине от поверхности обработки потоком высокоскоростных микрочастиц SiC (50 %) +Ni (50 %). Образцы получены методом металлографического шлифования и полирования последовательным снятием слоев в плоскости нормальной направлению движения потока микрочастиц и изучением микроструктуры на заданной глубине от поверхности. На расстоянии 1 мм от поверхности наблюдается измельчение зерна и их вытянутость (текстурирование) структура характерная для материалов с высокой степенью деформации с удалением от поверхности эти эффекты уменьшаются.



а) на глубине 1 мм от поверхности
 б) на глубине 2 мм от поверхности
 Рисунок 9 – Микроструктура деформированного сплава АД31, x250

При исследовании особенностей пластической деформации сплава АД31 выявлено: основным механизмом пластической деформации является скольжение; двойники не обнаружены; наблюдается увеличение числа систем скольжения, а также изменение картины следов скольжения, которые не располагаются в пределах одного зерна, а переходят в магистральные полосы, при этом границы зерен не служат препятствием. По сравнению со статическим нагружением при высокоскоростной деформации инициируется большее число систем скольжения, что приводит к повышению пластичности сплавов в процессе обработки. В работе [6] приведено влияние скорости деформации на пластичность алюминиевых сплавов, при этом скорость деформации изменялась от  $10^{-2}$  до  $10^3$  с<sup>-1</sup>.

#### Структурные превращения в меди под воздействие СГП микрочастиц

Материалом исследования являлись образцы длиной 50 мм и диаметром 40 мм из металлической меди (Cu-99,97%). В качестве микрочастиц использовали порошок SiC+Ni со средним размером ~60 мкм. Скорость потока микрочастиц составляла ~ 1,5 км/с, длительность воздействия-100-300 мкс.

Результаты проведенного микроструктурного анализа медных образцов подвергнутых трехкратной обработке порошком SiC показали, что медь имеет полиэдрическую неравноосную мелкозернистую структуру (рис. 10). Размер зерен - 10-60 мкм, преобладают зерна разменом 20 - 40 мкм. По границам зерен располагается эвтектика Си +СиO, имеющая точечное строение, которая вытравливается под действием реактива и наблюдается пограничная пористость.



а)исходный образец; б) после динамического нагружения, x5000 Рисунок 10 – Микроструктура меди

В исходном материале редко встречаются единичные включения в центре зерен неправильной сферической формы с гладкими краями размером 1 -2 мкм. В обработанных образцах происходит измельчение некоторых зерен, зарождаются новые зерна, структура становится более равномерной. Размер зерен 20 - 50 мкм.

По сравнению с исходным материалом наблюдается резкое увеличение количества включений в центре зерен. Результаты расчета структурных элементов поперечных микрошли-фов из меди с применением программы "Гранулометрия ∨. 1-0" представлены в таблице 2.

номер образца	число объектов	сумма площадей объектов	доля суммы плошадей	а средние значения иы иалей					
		MKM <sup>2</sup>	объектов,	площадь,	Dmax,	Dmin,	Dсредн.,		
			%	мкм <sup>2</sup>	мкм	мкм	МКМ		
1-0	3	1,11	0,31	0,37	0,78	0,54	0,69	8571,43	
1-0	4	1,07	0,3	0,27	0,76	0,51	0,58	11 428,57	
1-0	2	5,82	1,41	2,91	1,94	1,49	1,93	5714,29	
среднее	3,00	2,67	0,67	1,18	1,16	0,85	1,07	8571,43	
2-0	1	0,83	0,23	0,83	1,29	0,91	1,03	2857,14	
2-0	4	0.52	0.15	0.13	0.39	0.36	0.41	11 428.57	
2-1	5	2,29	0,53	0,46	0,81	0,62	0,76	14285,71	
2-1	5	0,95	0,22	0,19	0,57	0,42	0,49	14285,71	
среднее	3,75	1,15	0,28	0,40	0,77	0,58	0,67	10714,29	
3-0	6	5,26	0,12	0,88	0,89	0,77	1,06	17 142,86	
3-1	10	6,42	0,16	0,64	0,78	0,66	0,90	28571,43	
3-2	3	0,25	0,06	0,08	0,4	0,25	0,33	8571,43	
среднее	6,33	3,98	0,11	0,53	0,69	0,56	0,76	18095,24	

Таблица 2 – Результаты расчета структурных элементов в образце Си

Изменения структуры, связанные с воздействием частиц, носят локальный характер, поскольку в сверхглубоком проникании участвует лишь ~1% разогнанных частиц. Внедряясь в материал преграды, частицы формируют в нем систему прерывистых частично залеченных каналов, плотность которых составляет ~1,5x10<sup>5</sup> см<sup>-2</sup>, диаметром 0,1-1,0 мкм [12]. Использование явления сверхглубокого проникания, как способа взрывного легирования, позволяет изменять физико-механические свойства на поверхности и в объеме металлических изделий [13].

Фоновое давление в образцах, подвергнутых действию потока порошковых микрочастиц, составляет 8-12 ГПа [14,15], локальное давление в отдельных участках образцов может достигать еще больших величин. Структурные изменения, вызванные высокоскоростной деформацией: равномерной, действующей во всем объеме, и локализованной, хорошо выявляются при исследовании микроструктуры. После нагружения потоком частиц в структуре медного образца наблюдали высокую плотность дислокаций, ячеистую дислокационную структуру, двойники деформации и области локализованного течения. На рис.11*а* показана ячеистая дислокационная структура, обнаруженная на поперечной фольге на расстоянии ~ 15 мм от поверхности нагружения.



Рисунок 11 – Ячеистая дислокационная структура деформированной меди (а) и пакеты двойников (б) после нагружения потоком микрочастиц (SiC + Ni); x30000. в- электроннограмма

Известно, что по размеру дислокационных ячеек, формирующихся в меди при нагружении ударными волнами, можно судить о величине давления, действовавшего в каждой из рассматриваемой областей. Следовательно, ячеистая структура (размером 0,15-0,3 мкм), приведенная на рис. 11а, образовалась под действием давления 15-20 ГПа, ячейки с размером 0,7 мкм при давлении ~15 ГПа. Поскольку размер ячеек в различных участках медного образца не превышает ~0,7 мкм, такая структура формировалась под действием высокоскоростной деформации. Кроме того, стенки дислокационных ячеек имеют размытый, нечеткий вид, они менее развиты, чем после обычной деформации из-за недостатка времени для приведения дислокаций в более стабильные конфигурации.

Толщина двойников, найденных в меди, составляет от 7 до 120 нм. Внутри двойников присутствует тонкая субструктура, возникновение которой обусловлено действием высоких локальных напряжений. На рис. 116 представлен снимок деформационных двойников толщиной 60-120 нм, найденных в продольной фольге на расстоянии ~14 мм от поверхности нагружения. Наблюдение неоднородного контраста в двойниках (рис.12 б) связано с тем, что двойникование при ударно-волновом нагружении осуществляется кооперативным перемещением дислокаций по параллельным плоскостям, при этом скольжение отдельных дислокаций может быть остановлено, что приводит к нарушению укладки атомов [16]. Было показано, что двойники и субзерна формируются в меди при нагружении ударными волнами с давлениями 17 - 40 ГПа, следовательно, в этих областях локальное давление составляло 17 ГПа.

Дифракционный анализ структуры области, приведенной на рис. 116, показал, что часть пластин представляет собой двойники с осью зоны [552] ГЦК, ось зоны матрицы [112] ГЦК.

Необходимо отметить, что двойникование, так же как и образование ячеистой дислокационной структуры, наблюдалось не во всех зернах исходной медной матрицы, это связано с неоднородностью воздействия потока частиц, а также с различной ориентацией зерен, искривленных из-за локализации деформации. Структурные исследования показали, что эта область переходит в участок сильного локализованного течения (рис.12 *а*). Течение носит преимущественно сдвиговый характер, степень деформации составляет ~60 %.



Рисунок 12 – Область вблизи канала сверхглубокого проникания в меди; x30000

Таким образом, образование отдельных участков с высокой плотностью дислокаций, ячеистой дислокационной структурой (рис.12 б), двойниками деформации и областями локализованного течения обусловлены возникновением локальных напряжений ударного сжатия, наведенных воздействием высокоскоростного потока частиц, создающего давления 8-20 ГПа.

Кроме того, было обнаружено, что размер проникших частиц на два порядка меньше исходных, причем измельчение на один порядок происходит еще до попадания частиц в материал преграды за счет их дробления при взрывной обработке. Результаты исследования проникших частиц и прилегающих к ним участков в что характер взаимодействия большей нагруженной меди показали, части проанализированных частиц с медной матрицей является преимущественно упругим и не приводит к заметной пластической деформации меди. Зачастую в микрообластях, прилегающих к проникшим частицам, окружающая матрица не претерпевает существенных изменений, то есть канал сверхглубокого проникания залечивается полностью. При упругопластическом взаимодействии проникших частиц с медной преградой микрообъемы, примыкающие к каналам проникания частиц, претерпевают значительную пластическую деформацию, а также обогащаются материалом частиц. Дифракционный и темнопольный анализ показал, что проникшие частицы окружены микрообластями, имеющими ориентировку, отличающуюся от ориентировки медной матрицы и содержащими повышенную плотность дислокаций. После прохождения частиц происходит снижение давления в области позади частиц и релаксация напряжений, за счет частичного залечивания канала. Отдельные частицы и группы частиц, проникших в медный образец, были изучены методами спектрального микроанализа. Ha рис.13а представлены результаты локального рентгеноспектрального анализа группы, состоящей из частицы с осколками, проникшими в образец на расстояние ~ 7 мм. Из анализа распределения кремния вдоль линии сканирования, проходящей через частицу и окружающую ее медную матрицу (рис.13а), видно, что количество кремния в самой частице и прилегающих к ней микрообъемах (толщиной ~0,5 мкм) повышено по сравнению с окружающей матрицей. Съемка в Кα излучении кремния также показала присутствие кремния в частице и прилегающих к ней микрообъемах матрицы. Частицы, содержащие никель, рентгеноспектральном анализе не были обнаружены. при локальном Для идентификации частиц карбида кремния в металлической матрице использовался метод комбинационного (Рамановского) рассеяния света (КРС). Спектры КРС исследуемого вещества показаны на рисунке 13б.



 а) – изображение группы частиц с осколками в обратно отраженных электронах и распределение Si вдоль линии сканирования; б) - Спектры КРС, полученные от исходного порошка SiC и четырех частиц SiC, проникших в медный образец содержат характерные линии, что дает возможность провести качественный (а иногда и количественный) анализ исследуемого материала.

Рисунок 13 – Частицы SiC в меди

Анализ выполняли на исходном порошке и на образцах меди после нагружения потоком частиц (SiC+Ni). Образцы были вырезаны вдоль и поперек направления потока на расстояниях от 0 до 8 мм и от 8 до 18 мм от зоны воздействия. Были исследованы от одного до трех шлифов, выполненных на каждом образце, путем последовательного снятия (шлифовкой и полировкой или электрохимическим травлением) слоев толщиной 3-10 мкм. Для большого числа проанализированных частиц в высокочастотной области спектра наблюдались 4 узких линии на частотах 767, 789, 798 и 966 см<sup>-1</sup> (рис.136).

Такие спектры являются характерными для 6Н-политипа карбида кремния, что дает возможность однозначно подтвердить его присутствие. Это согласуется с данными проведенного рентгеноструктурного исследования микрочастиц порошка SiC, использованного в экспериментах для динамического нагружения.

Таким образом, 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 цветных металлов, алюминия и титана.

Заключение. Динамическое взаимодействие потока микрочастиц с металлической матрицей, реализующее проникание, позволяет упрочнять металлические материалы твердыми дисперсными частицами и изменять физико-механи-ческие и эксплуатационные свойства металлов. Процесс упрочнения идет по нескольким механизмам и является многофакторным. Проникающие частицы способствуют дисперсионному упрочнению материала, движения являясь препятствием на пути дислокаций. Происходит армирование материала вследствие возникновения каналов и специфической Упрочняющее действие близлежащей структуры. создает аморфизация микрообластей вблизи стенок каналов и легирование зон элементами проникающих частиц. Субструктурный аспект упрочнения отражен в проявлении дислокационных структур вблизи канальных зон.

Полученные результаты имеют большое практическое значение в области описания механизма пластической деформации, массопереноса, механики структурно неоднородных сред как самосогласованной деформации структурных элементов всех масштабов, материаловедения в целом, технологического применения для легирования и упрочнения материалов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ноздрин, В.Ф. О механизме упрочнения металлов при сверхглубоком проникании высокоскоростных частиц / С.М. Ушеренко, С.И Губенко //ФХОМ - 1991.-N6.- C.19-24.

2. Симоненко, В.А. О проникновении отдельных микрочастиц в прочные преграды при столкновении с ними порошкообразных потоков/ Симоненко В.А., Скоркин Н.А., Башуров В.В. //ФГВ.-1991.-27,N4-С.45-51.

3. Andilevko, S. K. Some Results of the Experimental Investigations of the Super-Deep Penetration / Andilevko S. K., Shilkin V. A., Usherenko S.M. // Shock Waves in Condensed Matter.: Proc. of Int. Conf., St. Petersburg, Russia, July 18–22, 1994. – P. 25.

4. Горобцов, В. Г. Исследование влияния бомбардировки микро-частицами на структурустальной мишени / Горобцов В. Г., Козорезов К. И., Ушеренко С. М. // Порошковая металлургия : сб. науч. ст. / НАН Б ; ред. кол.: П. А. Витязь [и др.]. – Минск, 1982. – Вып. 6.

5. Овчинников, В. И. Использование высокоскоростных потоков порошковых частиц и энергии взрыва в изменении физико-механических свойств материалов / Овчинников В. И., Роман О. В., Калиниченко А. С. // Материалы VIII Международного симпозиума (МС) «Использование энергии взрыва для получения материалов с новыми свойствами». – М., 2006. – С. 96–97.

6. Алексенцева, С. Е. Исследование физических свойств сплава алюминия после обработки потоком высокоскоростных частиц / Алексенцева С. Е., Кривченко А. Л.. – Самара, 1996. – 6 с. – Деп. в ВИНИТИ 12.04.96., № 1192–896.

7. Зильберман, А. Г. Упрочнение деталей с помощью энергии взрыва / Зильберман А. Г., Козорезов К. И. // Металловедение и термическая обработка металлов. – 1977. – № 9. – С. 21–22.

8. Дерибас, А. А. Универсальная зависимость параметров упрочнения металлов от интенсивности ударноволнового воздействия / Дерибас А. А., Нестеренко В. Ф., Тесленко Т. С. // Физика горения и взрыва. – 1982. – Т. 18, № 6. – С. 68–73.

9. Попов, Е. Г., Упрочнение сплавов титана взрывом / Попов В. Г., Куцова В. З., Попова Н. В. // Физика и химия обработки мате-риалов. – 1990. – № 3. – С. 43–48.

10 Алексенцева, С. Е. Особенности процесса обработки титана потоком порошковых частиц / Алексенцева С. Е., Кривченко А. Л.. – Самара, 1997. – 7 с. – Деп. в ВИНИТИ 19.06.97, № 2024-В97.

11. Структурные превращения в меди при высокоскоростной

деформации, происходящей при схождении массивной цилиндри-ческой оболочки под давлением взрыва/ Зельдович, В. И. [и др.]// Физика металлов и металловедение. – 2020. – т. 121, № 5. – С. 494–500.

12. Овчинников, В. И. Применение взрывных технологий в упрочнении поверхности и нанесении защитных слоев на конструкционные стали / Овчинников, В. И. [и др.] // Порошковая металлургия : сб. науч. ст. / НАН Б ; ред. кол.: П. А. Витязь [и др.]. – Минск, 2007. – Вып. 30. – С. 238–244.

13. Губарева, Н. В. Структура и свойства металлов после многократных ударных нагружений / Н. В. Губарева [и др.] // Физические проблемы импуль-сной обработки металлов и сплавов : сб. ст. Куйбышев, 1988. – С. 99–107.

14. Дерибас, А. А. Физика упрочнения и сварки взрывом / Дерибас А. А.// – Новосибирск : Наука, 1972. – 188 с.

15. Козорезов, К. И. Исследование физических параметров, определяющих упрочнение стали Г-13Л ударными волнами/ Козорезов К. И. [и др.] // Теория и практика высокоскоростной деформации металлических материалов: сб. ст. М.: Наука, 1971. С. 30–31.

16. Зворыкин, Л. О. Подвижность атомов в металлах при про-хождении ударных волн/ Зворыкин Л. О. // Применение высоких давлений для получения новых материалов и создания интен-сивных процессов химических технологий : тез. докл. – Москва, 1986. Ч.1. С. 23.

## Глава 24. ДЕФОРМАЦИОННАЯ АККУМУЛЯЦИЯ И ТЕПЛОВАЯ ДИССИПАЦИЯ В МЕТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛАХ ПРИ ИХ ОБРАБОТКЕ МЕТОДАМИ ГОРЯЧЕЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ

Барахтин Б.К., Лебедева Н.В., Маркова Ю.М. НИЦ «Курчатовский институт» - ЦНИИ КМ «Прометей», г.Санкт-Петербург, Россия ckp@crism.ru

#### Введение

Горячая пластическая деформация металлов и сплавов является одним из основных и эффективных способов формирования заданного комплекса эксплуатационных свойств в металлах и сплавах. Скорость пластической деформации – термически активируемый процесс:

$$\varepsilon' = \varepsilon'_0 \cdot \exp\left[\frac{Q - \alpha \cdot \sigma}{kT}\right],$$

где έ<sub>0</sub>, α – постоянные материала, Q – энергия активации диффузии, σ – приложенные напряжения, *k* – постоянная Больцмана, *T* – абсолютная температура.

В современном материаловедении деформируемое тело рассматривается как многоуровневая нелинейная система. Особое внимание уделяется поведению нелинейной системы в условиях внешнего силового и термического воздействия. Решение проблемы видится в рассмотрении особенностей поведения материалов по диаграммам  $\sigma(\epsilon, \epsilon, T)$  с оценкой коэффициента эффективности диссипации (КЭД =  $\eta$ ) в координатах  $\eta(\epsilon, T)$  и  $\eta(\epsilon, \epsilon)$ . Рассмотрению данных вопросов посвящена настоящая работа.

#### Методика экспериментов

Опыты с горячей пластической деформацией выполнялись с помощью деформационного дилатометра DIL 805 A/D при температурах от комнатной до ~ 0,8 от температуры плавления (Τ<sub>пл</sub>) и скоростях пластической деформации έ в диапазоне от 10 до 10<sup>-3</sup> *с*<sup>-1</sup>. Выбранные режимы деформации близки распространенным промышленным технологиям ТМО. Использовались образцы Ø5 мм и высотой 10 мм, которые пластически сжимались до величины  $\varepsilon = 0,3$  с регистрацией диаграмм  $\sigma(\varepsilon)$  в истинных координатах. Полученные диаграммы обрабатывались по реологической модели Прасада [1] с расчетом коэффициентов эффективности диссипации (КЭД ≡ ŋ). Согласно использованной методологии, коэффициент п интерпретируется как относительная скорость производства внутренней энтропии (меры беспорядка). Максимальное значение η = 1 или 100% соответствует упруго-вязко-пластичной среде с полной релаксацией напряжений без фактора упрочнения и указывает на возможность структурного фазового перехода. Во всех остальных случаях величина n>0 характеризует способность адекватной динамической структуры рассеивать подводимую механическую энергию. Считается, что наибольшая величина коэффициента р является технологическим критерием достижения однородного распределения стабильных зерен.

Опыты проводились с железом (ЖС0), конструкционными аустенитными сталями (Х18Н10Т в состояниях поковки и проката, сталью 04Х20Н6) и сплавами на основе алюминия (магналии 1575-1 и 1565). Режимы горячей деформации выбирались с расчетом, чтобы кристаллографические решетки деформируемых образцов характеризовались одной сингонией (ГЦК).

Структура деформированных материалов изучалась с помощью современных зондовых методов анализа (РЭМ, ПЭМ, ДБЭ) [2].

#### Результаты исследований

Согласно цели исследования, из множества проведенных опытов с горячим сжатием металлических образцов в работе рассматриваются данные, в которых при вариации скоростей и температур на диаграммах  $\sigma(\epsilon, T)$  деформация достигала значений  $\epsilon = 0,3$  (рис.1). Напряжения, при которых деформация достигала значений 0,3, отмечены как  $\sigma_{max}$ .



Рисунок 1 – Пример диаграмм σ(ε, T), которые явились исходными данными: а – для стали типа X18H10T, б – для сплава 1575-1

Пластическая деформация образцов выбранных сталей и сплавов, деформированных по режимам ТМО с регистрацией зависимостей σ(ε) и σ(t), позволила обнаружить на графиках некую «волнистость» разной интенсивности и частоты (рис.2, 3). Выявленные артефакты указывают на общее физическое явление, известное как эффект Портевена Ле-Шателье [3], типичный для нелинейных систем.

Причиной возникновения периодических колебаний являются неустойчивости движения и взаимодействия подвижных дислокаций со стопорами различной природы и пространственного масштаба. Например, при диффузионных скоростях деформации стопорами являются примеси и их сегрегации в твердом растворе матрицы. При повышении скоростей до промышленных значений – неподвижные дислокационные образования (мультиполи) деформационной природы. Причем, чем крупнее зерно и выше загрязненность металл, тем дольше поддерживаются колебания напряжений (рис.2).



Рисунок 2 – Примеры зависимостей σ(ε, έ) в опытах сжатия образцов из прутков (а) и поковок (б) стали 08Х18Н10Т с разными скоростями при T = 1200°С.



Рисунок 3 – Примеры экспериментальных зависимостей со скачками напряжений σ(t) и σ(ε): а - в стали 08Х18Н10Т в условиях сжатия при T = 1200°C с έ = 10<sup>-3</sup> с<sup>-1</sup> в образцах с крупным зерном (1) и мелким зерном (2), б - колебания напряжений σ(ε) в стали 10 при T = 1200°C и сжатии со скоростями 10<sup>-1</sup> с<sup>-1</sup> (1) и 10<sup>-3</sup> с<sup>-1</sup> (2).

После перестроения графиков  $\sigma(\epsilon, T)$  в новых координатах  $\sigma_{max}$   $\epsilon$  замечено, что аппроксимация экспериментальных линий в сторону малых ( $\epsilon$ <0,001 c<sup>-1</sup>) «диффузионных» скоростей сводит их в одну точку – полюс (рис.4). Наличие полюса и линейных участков показывает, что акты структурных перестроек обусловлены работой одного механизма - дислокационного.

Полученные данные не противоречат положениям, что генерация и диффузионное движение дислокаций сопровождаются изменением упругой энергии кристалла. Упругая энергия деформируемой среды и положение полюсов однозначно связаны с термодинамическим состоянием тела. Линейная область зависимости  $\sigma_{max}$ - $\acute{\epsilon}$  соответствует процессам деформационной аккумуляции энергии.

При пороговых значениях є́~0,001-0,01с<sup>-1</sup> и последующих отклонениях от линейности с изгибом зависимостей σ<sub>max</sub>–є́ начинается и растет тепловая диссипация механической энергии.





Нелинейность возможна в двух противоположных фазах жизни любой физической системы: преобладания либо **аккумуляции** энергии, либо её **диссипации**. Передача энергии возможна через силовые и потенциальные поля, либо через движение и столкновение. Возможен вариант, когда у препятствия (границы) возникает область, в которой собирается энергия обеих фаз жизни. В этом случае энергия эволюционирует к неравновесным состояниям с последующей диссипацией в кумулятивных формах.

Во взятой за основу модели Прасада поиск наилучших условий горячей пластической обработки металлических материалов основан на оценке эффективности коэффициента диссипации КЭД ≡ η.

Значения η вычисляются по совокупности данных из кривых σ(ε, έ, Τ) [4], построенных в диапазонах температур и скоростей деформации, как η = η(έ, Τ). Полученные карты значений η = η(έ, Τ) позволяют найти промышленные режимы горячей пластической деформации (TMO), удовлетворяющие задачам производства (рис.5).



Сочетание карт η(έ, T) и данных металлографического анализа деформированных образцов позволяет указать вероятные механизмы преобразования нано-, микро-, мезо- и макроструктур. Противоборство деформационной аккумуляции и тепловой диссипации на нано- и микроуровнях структур сопровождается нарастанием хаоса и формированием упорядоченных областей черно-белого ПЭМ контраста (рис.6).

На ПЭМ изображениях максимумы интенсивности свидетельствуют о локализации латентной энергии и высоких уровнях микроструктурных напряжений, вызванных полями изгиба - кручения в кристаллической решетке. Из периодичности в

расположении интерференций следует, что зоны с накопленной деформационной энергией чередуются с областями релаксации. Согласно [5], наблюдаемый дифракционный контраст является результатом прохождения фронта микропластической перестройки дислокаций с плотностью р:

$$d\rho/dt = D(d^2\rho/dr^2) + A_1\rho - A_2\rho^2$$

Перемещение дефектов зависит от коэффициента диффузии *D*, истоко - стоковых слагаемых с коэффициентами *A*<sub>1</sub> и *A*<sub>2</sub>, определяющих кинетику перегруппировки в микрообласти с координатой *r* за время *t*.

В приведенной записи уравнение характеризует кинетику процесса деформационной аккумуляции путем самоорганизации дислокаций вблизи границ субзерен. Малые сдвиги описываются суперпозицией упругопластических волн  $\rho_j^w$  вида:

$$\rho_j^w = \rho_{jo} \exp\left\{ft + \frac{i2\pi r}{\lambda}\right\}$$

где *f* – комплексные частоты, *t* – время, λ - длина волны, которая может рассматриваться как один из характеристических масштабов структуры.

В решении дифференциального уравнения комплексные числа свидетельствуют о том, что искомая функция является колебательной [6].

Одной из особенностей описанного сценария конкуренции деформационной аккумуляции и тепловой диссипации является взаимодействие между атомами на квантовом уровне в объемах наноразмерного масштаба.

В качестве другой особенности можно указать на данные мультифрактального анализа изображений дислокационных структур у препятствий (мультипольных образованиях, границах) (рис.6). Можно дислокационных видеть, что ИЗ мультифрактальных характеристик изображений, рассчитанных по [4] только две (б и К), изменяются. Параметр К, характеризующий однородность и периодичность на изображении, меняет знак. Число б, свидетельствующее об упорядоченности и нарушении симметрии в целом, увеличено почти в 7 раз по мере сгущения контраста. Чем больше значение б (по модулю), тем более соответствует периодической составляющей.

Пользуясь картами эффективности диссипации  $\eta(\hat{\epsilon}, T)$ , можно дополнительно получить информацию о кинетике перехода к доминированию процессов тепловой диссипации. Для этого первоначальные графики  $\eta(\hat{\epsilon}, T)$  следует перестроить в зависимости  $\eta(\epsilon, \hat{\epsilon})$  или  $\eta(\epsilon, \log \hat{\epsilon})$ . Для этого необходимо сделать замену переменных:  $\epsilon \equiv z \, u \, lg \, \hat{\epsilon} \equiv \hat{z}$ .



Рисунок 6 – Иллюстрация мультифрактальной обработки ПЭМ изображения в образце хромоникелевой стали с дислокационными ансамблями у границы с показом положения контраста в разных аналитических рамках размером 256х256 *pcx: а* – исходное изображение, *б* – δ = -0,02, *K* = 0,24, *в* – δ = -0,13, *K* = -0,23

В новой записи осей фазового пространства, рассматриваемые траектории будут характеризовать движение нелинейного осциллятора (рис.7), уравнение которого имеет вид:

 $d^2z/dt^2 + f(z) = 0$  $N_1$  $N_2$ а F ż б Z lgε  $\lambda = 2 \pi / k$ в

Рисунок 7 – Эволюция двумерной консервативной системы *N*<sub>1</sub>↔*N*<sub>2</sub> (a); фазовые траектории на плоскости (*z*, *ź*) при «рассечении» интеграла движения *F*(*z*,*ź*) (б); участки фазового портрета с траекториями «седло» (1) и «центр» (2) (в). Сепаратрисная петля, показанная пунктиром, соответствует солитону.

Если при f(0) = 0, система обладает законом сохранения:

$$(dz/dt)^2/2 + F(z) = E;$$
 где  $F(z) = \int f(z)dz.$ 

В приведенных уравнениях величина *E* имеет смысл энергии, необходимой для поддержания диссипативных структур неравновесного состояния с «кинетической»  $(dz/dt)^2/2$  и «потенциальной» *F*(*z*) составляющими. Наличие состояний равновесия типа «седло» и «центр» характерно для двумерных консервативных систем, например,  $N_1 \leftrightarrow N_2$ , которые активно взаимодействуют между собой с общим интегралом движения

вида F(z, z) = const (рис.7а). На плоскости  $\varepsilon \equiv z$  и *lg*  $\varepsilon \equiv z$  типы траекторий, полученных в результате «рассечения» 3*D* реконструкций плоскостями *F* = *const* (рис.7б), позволяют полагать, что в условиях горячего сжатия вблизи положений равновесия структурным перестройкам свойственны однозначные интегралы движения. Поэтому в выявленных особенностях фазовых траекторий величину коэффициента η можно интерпретировать как относительное изменение потенциала диссипативной функции по почти гармоническому закону со «слабой» нелинейностью.

Рассматривая изменение величины η(έ, ε) или η(lgέ, ε), появляется возможность получить фазовый портрет механизма, ответственного за рассеяние и поглощение энергии при горячем сжатии образца. Новые карты распределений η(lgέ, ε) в виде фазовых плоскостей станут отображать кинетику тепловых диссипативных структур (рис.8), например, для стали 04Х20Н6.



Рисунок 8 – Кинетика тепловой диссипации в стали 04Х20Н6 в координатах КЭД = η(Igέ, ε): a – 900-950°C, б – 1050-1100°C, в – 1200°C

Видно, что при некоторых температурах деформации линии постоянных уровней величины η имеют вид замкнутых траекторий типа «центр», типичных для периодического движения, и сепаратрис, идущих из «седла» в «седло». Наличие траекторий разного типа свидетельствует о том, тепловая диссипация в структурах деформации реализуется по-разному. Там, где наблюдаются траектории прямолинейного вида, носители пластической моды не захватываются мгновенным механическим полем и рассеиваются по объему образца. В расположении овалов с особыми точками типа «центр» признаки периодичности указывают на близкие к гармоническим процессы обмена механической энергией между нагружающим устройством и структурой в образце.

Вблизи сепаратрис нет орбитальной устойчивости, поэтому траектории в форме чередующихся петель можно отнести к моментам возникновения энергетических флуктуаций как предвестников структурно-фазовых переходов. «Захват» значений коэффициентов η(lgέ,ε) в «центр» овальной траектории следует интерпретировать как локализацию актов диссипации энергии в разных морфологических формах.

Например, в диапазоне η < 10 могут быть поры или микротрещины, при η > 30 – активироваться процессы динамической полигонизации, динамической и статической рекристаллизации.



Рисунок 9 – Рождение солитона у препятствия. Стрелка - направление движения дефектов

Для стали 04Х20Н6 обнаруженные «центр» зарегистрированы не только при определенных температурах и скоростях деформации, но и на разных уровнях величины η. Появление на фазовой плоскости «седлообразных» сепаратрис свидетельствует о том, что в деформируемой физической системе могут распространяться стационарные перепады или импульсы с конечной шириной фронта – деформационные солитоны диссипации (рис.9).

## Заключение

По результатам обобщения цикла работ по горячему деформированию сталей и сплавов разного химического состава можно констатировать следующее.

- Начало деформационной аккумуляции определяется химическим составом и упругостью кристаллической решетки металла. Развитие деформационной структуры происходит на нанокристаллическом уровне с диффузионными скоростями.

- В условиях горячего сжатия металлов и сплавов по технологиям TMO эволюция структуры и свойств реализуется конкуренцией между процессами деформационной аккумуляции и тепловой диссипации вводимой энергии.

- В распространенных технологиях ТМО доминируют процессы тепловой диссипации. При этом в металле из объектов деформационной природы у границ зерен формируются ансамбли разной морфологии. В зависимости от режимов ТМО кинетика структурных превращений со сменой статистической упорядоченности может сопровождаться образованием деформационных солитонов диссипации.

- Деформационные солитоны диссипации обнаруживаются на картах Коэффициентов Эффективности Диссипации энергии в координатах η(Igέ,ε).

Экспериментальные исследования выполнены на оборудовании Центра коллективного пользования научным оборудованием «Состав, структура и свойства конструкционных и функциональных материалов» НИЦ «Курчатовский институт» - ЦНИИ КМ «Прометей».

## ЛИТЕРАТУРА

1. Барахтин Б.К., Орыщенко А.С., Малышевский В.А., Варгасов Н.Р., Немец А.М. Методология проведения пластометрических испытаний конструкционных металлов и

сплавов / прав.-метод. рук-во по применению уник. оборудов.- СПб.: Изд-во ФГУП ЦНИИ КМ «Прометей», 2010.- 86 с.

2. Металлы и сплавы. Анализ и исследование. Физико-аналитические методы исследования металлов и сплавов. Неметаллические включения: Справ. / Б.К. Барахтин, А.М. Немец; Под. ред. Б.К. Барахтина — СПб.: НПО «Профессионал», 2006. — 490 с: ил., 8 л. ил.

3. Криштал М.М. Общая теория неустойчивости и мезоскопической неоднородности пластической деформации // Известия РАН. Серия физическая, 2004.т.68,№10.- С.1391-1402.

4. Рудской А.И., Варгасов Н.Р., Барахтин Б.К. Термопластическое деформирование металлов. Исследование и моделирование.- СПБ.: Изд-во Политехн. ун-та, 2018.- 286 с.

5 Панин В.Е., Егорушкин В.Е. Солитоны кривизны как обобщенные волновые структурные носители пластической деформации и разрушения // Физическая мезомеханика, 2013, т.16, №3, с.7-26.

6. Зуев Л.Б. Автоволновая пластичность. Локализация и коллективные моды.- М.: ФИЗМАТЛИТ, 2019.- 208 с.

## Глава 25. ВЛИЯНИЕ ЛЕГИРОВАНИЯ МЕТАЛАМИ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СИЛУМИНОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ПРИ ВЫСОКОСКОРОСТНОМ ЗАТВЕРДЕВАНИИ

Гусакова О.В.<sup>1</sup>, Рубаник В.В.<sup>2</sup>, Шепелевич В.Г.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Международный государственный экологический институт им. А.Д. Сахарова БГУ, Минск, Беларусь, <sup>2</sup>Институт технической акустики Национальной академии наук Беларуси, Витебск, Беларусь,

<sup>3</sup>Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь

## Введение

Сплавы алюминия с кремнием (силумины) при низкой удельной плотности обладают высокой прочностью, хорошими растекаемостью и коррозионной стойкостью, низким коэффициентом линейного расширения, поэтому находят широкое применение различных отраслях промышленности [1, 2]. Основным компонентом, R обеспечивающим твердость силуминов, является кремний. Однако при равновесной кристаллизации кремний затвердевает в виде крупных пластин, которые становятся концентраторами напряжений при деформации, что приводит к растрескиванию. Поэтому улучшение функциональных характеристик силуминов в первую очередь связано с уменьшением размеров и изменением формы включений кремния от пластинчатой к равноосной или разветвленной. Для регулирования формы и размеров включений кремния используются введение в расплав модифицирующих добавок, подбор которых продолжается не одно десятилетие. Применение в качестве модификаторов натрия и фосфора сопряжено с рядом технических трудностей. образованием оксидов алюминия, наводораживанием [3]. Потому исследуются различные добавки в сплав AI-Si, например, редкоземельные элементы, лантониды, дисперсные частицы [4,5]. В тоже время показано, что только стронций натрий и европий обеспечивают переход пластин кремния в разветвленную форму при медленных скоростях затвердевания [6]. Уменьшение размеров пластин кремния наблюдается при снижении размеров первичных дендритов алюминия, чему способствует легирование сплава такими металлами как Сu, Co, Mg, Fe, приводящее к повышению плотности кристаллических зародышей [7]. Однако более эффективным является повышение скорости кристаллизации [8]. Потому большое внимание уделяется производству силуминов при скорости охлаждения расплава порядка 100 К/с [9]. Значительно более высокие скорости охлаждения расплава до 10<sup>6</sup> К/с достигаются в методах получения силуминов в виде дисперсных частиц, при ионноплазменной, электронной, лазерной обработках поверхности, при получении фольги методом сверхбыстрой закалки из расплава [10-14].

В настоящее время показано, что метод сверхбыстрой закалки из расплава обеспечивает измельчение эвтектического кремния до наноразмерных частиц глобулярной или тонкопластинчатой формы [15-16]. Кроме того, дополнительное легирование металлами позволяет улучшить механические свойства быстрозатвердевших силуминов за счет образования включений дисперсных интерметаллидных фаз и повысить твердость α-AI при введении в первичный алюминий легирующих элементов и дисперсных частиц [17-18].

Целью работы являются: исследование структурно-фазового состояния фольги силуминов, полученной высокоскоростным затвердеванием, влияние на её микроструктуру и свойства многокомпонентного легирования металлами, изучение возможности получения материала с хорошими механическими свойствами путем прессования порошка силумина, изготовленного из фольги, и установления эффективности воздействия ультразвука на различных этапах технологии прессования.

#### Материал и методика исследований

В работе представлены результаты исследования двух сплавов. Промышленно выпускаемого сплава АК12оч и эвтектического силумина, легированного металлами. Составы исследованных сплавов приведены в таблице 1.

Образец	Концентрация элементов, мас.%								
	Si	Si Fe Mn Ni Cu Mg Al							
АК12оч	12,5	0,2	-	-	-	-	Остал.		
Al-Si-M	12,3	0,6	0,3	0,7	1,8	1,0	Остал.		

Таблица 1 – Концентрация элементов в исследованных сплавах

Исходная фольга получалась методом сверхбыстрой закалки из расплава (СБЗР). В этом методе небольшой объем исходного сплава расплавляется и выливается на внутреннею поверхность, вращающуюся барабана - кристаллизатора. Расплав растекается тонким слоем и затвердевает в виде фольги. Толщина фольги зависит от состава и объема капли расплава и составляет 50-150 мкм. Скорость охлаждения расплава находится в пределах 10<sup>5 -</sup> 10<sup>6</sup> К/с [19].

Порошок изготовлялся методом сухого помола с использованием планетарной шаровая мельница компании Retsch модель PM100. Для получения массивных образцов использовался ручной пресс с усилием 1,55·10<sup>4</sup> Н. Прессованию подвергались: исходные порошки эвтектического сплава AI-Si (AK12oч) и эвтектического силумина, легированного металлами. Образцы получались при трех режимах: прессование порошка без предварительной обработки (режим 1), прессование порошка, после предварительной обработки ультразвуком в течение 60 минут (режим 2), прессование под воздействием ультразвука (режим 3). Частота ультразвука составляла 20 кГц, амплитуда 10-15 мкм.

Измерения микротвердости проводили на микротвердомере 735MVA по Виккерсу при нагрузке 50 г.

Изучение микроструктуры проводилось с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Элементный состав и распределение элементов определялись методом рентгеноспектрального микроанализа. Зеренная структура устанавливалась методом дифракции отраженных электронов с использованием дифракционной приставки фазового анализа к СЭМ. Для определения фазового состава материалов использовался рентгеновский дифрактометр.

#### Микроструктура фольги сплавов АК12оч и AI-Si-М

На рисунке 1 приведены изображения микроструктуры поперечного сечения фольги сплава АК12оч, полученного на СЭМ в отраженных электронах и карты распределения кремния, полученные с помощью рентгеноспектрального микроанализа.



Рисунок 1 – Микроструктура в поперечном сечении фольги сплава АК12оч и карта распределения кремния в слоях *А* и *В* 

На изображении микроструктуры (рис.1а и 2а) наиболее темные участки соответствуют самому легкому элементу – алюминию. В отраженных электронах контраст между фазами алюминия и кремния слабо различим, поскольку мало отличаются масса их атомов. Потому приведены характерные для различных участков карты распределения кремния, полученные с помощью рентгеноспектрального микроанализа (рис. 16, и 1в) Светлые частицы на изображениях микроструктуры соответствуют включениям, содержащим легирующие металлы.

На рисунке 2 представлено изображение микроструктуры сплава AI-12,3 мас. % - 1,0 мас. % Mg – 0,3 мас. % Mn – 0,6 мас. % Fe – 0,7 мас. % Ni – 1,8 мас. % Cu (AI-Si-M) и карты распределения Si.

Фольга сплава Al-Si имеет слоистую микроструктуру, что обусловлено изменениями термодинамических условий на границе раздела фаз твердое тело – расплав. В нашем описании слой *A* – это слой фольги, прилегающий к кристаллизатору, *B* – слой, прилегающий к свободно затвердевающей поверхности, *C* – промежуточный слой.



Рисунок 2 – Микроструктура в поперечном сечении фольги сплава AI-Si-M и карта распределения кремния в слоях *A*, *C* и *B* 

Исследования концентрации кремния в слоях фольги силуминов, легированных металлами, показали, что концентрация кремния и легирующих элементов не изменяется по толщине фольги [20, 24]. Постоянство состава в слоях свидетельствует об отсутствии ликвации легирующих элементов при высокоскоростном затвердевании эвтектических силуминов.

Затвердевание начинается с образования первичных зародышей на поверхности, прилегающей к кристаллизатору. При высокой скорости охлаждения расплава до начала кристаллизации сплав находиться при глубоком переохлаждении, которое для может достигать десятков и даже сотен градусов [21]. Непосредственный контакт переохлажденной жидкости с холодным кристаллизатором обеспечивает высокий коэффициент теплопередачи и тем самым высокий градиент температуры. При этом скорость кристаллизации может быть выше скорости диффузии легирующего компонента. В этом случае должна протекать безразделительная кристаллизация, заключающаяся в захвате основным компонентом легирующих элементов. Теоретически показано, что такой механизм кристаллизации реализуется и для
эвтектических сплавов. [22, 23]. Поскольку растворимость Si в Al при комнатной температуре составляет сотые доли процента, то в процессе охлаждения расплава кремний выделяется в виде ноноразмерных глобулярных частиц, как показано на рисунке 3а.

Однако в процессе затвердевания термодинамические условия на границе раздела фаз твердое тело – расплав изменяются: выделение скрытой теплоты плавления уменьшает переохлаждение, а образование слоя фольги снижает коэффициент теплопередачи. Это приводит к понижению скорости кристаллизации и потери устойчивости плоской границы фронта затвердевания. Прекращается затвердевание с полным захватом примеси, которое осуществляется в слое фольги прилегающем к поверхности (слой *A* на рис.1 и 2). В среднем слое (слой *C*) при небольшой концентрации кремния наблюдается ячеистый рост [24]. В эвтектическом силумине, содержащем 12 ат.%, в средней слое впервые обнаружены глобулярные области с однородным распределением кремния и легирующих элементов, выделенные окружностью на рис 3б





Рисунок 3 – Изображения микроструктуры слоев сплава AI-Si-M при различных увеличениях: а - слой *A*, б - слой *C*, в и г – слой *B* 

Описание механизма их образования дано в работе [25]. Рост затвердевшего слоя фольги непрерывно уменьшает переохлаждение на фронте кристаллизации и ухудшает теплоотвод. Достигаются условия (слой *B*) когда кристаллизация начинается с образования первичных дендритов α-AI, выделения эвтектического Si в междендритном пространстве в виде тонких нанометровых пластин (рис.3 в-г) В слоях *C* и *B* сплава AI-Si-M легирующие металлы оттесняются к краям глобулярных областей и первичных дендритов α-AI и, при достижении достаточной концентрации, затвердевают по их границам, образуя интерметаллические соединения (показаны стрелками на рис. 3в).

Исследования зеренной структуры сплавов AI-Si методом дифракции обратно отраженных электронов (ДОЭ), показали, что у поверхности фольги, прилегающей к кристаллизатору, размер зерен алюминия сплавов АК12оч и AI-Si-M составляет несколько микрон. На рисунке 4 приведены карты зеренной структуры исследуемых сплавов и схема окраски зерен.



Рисунок 4 – Зеренная структура фольги сплавов зерен: а – АК12оч, б – АІ-Si-M, в – схема окраски зерен

Анализ ориентации зерен свидетельствует об отсутствии преимущественной ориентировки зерен фазы α-Al. Легирование силумина металлами обеспечивает измельчение зеренной структуры, в сплаве AK12оч средний размер зерен составляет 4,8 мкм, а в сплаве Al-Si-M – 3,7 мкм. Легирование металлами повышает плотность малоугловых границ зерен, как показано на гистограмме распределения угла между зернами по размерным группам (рис. 5).





Уменьшение размеров зерна α-AI может быть связано с присутствием в расплаве кластеров легирующих металлов, способных быть центрами образования кристаллических зародышей. Кроме того, в процессе роста первичного дендрита AI атомы примеси оттесняются к границе зерна и при достижении определенной концентрации на границе образуют слой интерметаллических соединений, что прерывает рост зерна и является местом для гетерогенного образования зародыша нового зерна. Важным результатом этого процесса является увеличение объемной доли эвтектической смеси (до 100 % в слое *A* и 65 % в слое *B*) и снижение концентрации Si в междендритном пространстве до 13,4 мас. %. Ранее было показано,

что в эвтектическом сплаве Al-Si-M, полученном при скорости охлаждения расплава 100 К/с, объемная доля первичных дендритов достигает 60 %, а концентрация кремния в междендритном пространстве составляет 23,7 мас. % [26].

Металлы, присутствующие в расплаве, оттесняются к границам зерен α-AI в процессе затвердевания. И при достижении необходимой концентрации образуют интерметаллические соединения. На рисунке 6 приведены по парные распределения легирующих элементов, полученные с помощью рентгеноспектрального микроанализа, при сканировании участка сечения фольги сплава AI-Si-M вдоль линии L – L<sup>1</sup>. Согласно изображению микроструктуры, приведенном на рисунке 6а, формируется практически непрерывный слой включений на границе α-AI. Толщина слоя и размеры отдельных включений на границе α-AI не превышают 1 мкм. Представленные результаты показывают образование включений, содержащих Cu-Ni, Fe-Mn и Mg.



Рисунок 6 – Распределение Cu, Ni, Fe, Mn и Мдполученное при сканировании вдоль линии L - L<sup>1</sup>

С помощью рентгеноструктурных исследований установлено, что в сплаве АК12оч образуется соединение AlFeSi<sub>2</sub>, в сплаве (Al-Si-M) присутствуют соединения Al<sub>17</sub>(FeMn)Si<sub>2</sub>, Mg<sub>5</sub>Si<sub>6</sub>, Al<sub>3</sub>(CuNi)<sub>2</sub>[27].

### Микроструктура порошка силумина, полученного из фольги сплавов АК12оч и AI-Si-M

При изготовлении порошков из фольги силуминов было установлено, что частицы порошка имеют не равноосную, а дискообразную форму. Причиной такой формы частиц является сравнительно высокая пластичность материала при

достаточно высокой твердости. На рисунке 7а приведено изображение частицы фольги в момент расслоения. В результате частицы порошка как сплава AK12оч, так и сплава AI-Si-M имеют форму пластин, средняя толщина которых не превышает 1 мкм.



Рисунок 7 – Микроструктура порошка, сплава AI-S-M: а – микроструктура скола пластины, б – изображение микроструктуры порошка

Расчет распределения по размерным группам сечений пластин и доли занимаемой каждой группой объема приведен на рисунке 8. Установлено, что наибольшую долю по числу частиц занимают частицы порошка, средний размер которых составляют1,5 мкм. Однако объемная доля таких пластин не превышает 2 %.



Рисунок 8 – Гистограмма распределения сечений пластин по размерным группам (1) и их объемной доли (2)

Методом рентгеноспектрального микроанализа, определен состав 20 случайно выбранных частиц. Экспериментально показано, что элементный состав, частиц порошка соответствует составу исходного сплава. В результате нагрева при помоле тонкие пластины эвтектического кремния фольги приобретают в частицах порошка глобулярную форму с размером включений не превышающем 0,5 мкм. Заметна полосатость расположении как кремния, в частиц так И включений интерметаллических соединений, что обусловлено деформацией материала при помоле. Выявлено, что, несмотря на деформационный нагрев, легирующие элементы (Mg, Mn, Fe, Ni и Cu) в частицах порошка сохраняют фазовый состав. На рисунке 9 приведены микроструктура (а), карта распределения кремния (б) и распределение легирующих элементов вдоль линии сканирования L - L<sup>I</sup> в частице порошка.



Рисунок 9 – Изображение микроструктуры (а), карта распределения Si (б) и распределение Ni-Cu и Fe-Mn в частице порошка (в)

#### Микроструктура прессованных образцов сплавов АК12оч и Al-Si-M.

На рисунке 10 приведены изображения микроструктуры в поперечном сечении образцов сплава Al-Si-M, полученных при различных режимах прессования. Образцы, прессованные из порошка без предварительной обработки, имеют неоднородную микроструктуру как у поверхностей, так и в объеме, как показано на рисунке 10а. Причиной такой неоднородности в объеме образца является разделение фракций порошка при хранении и загрузке в камеру для прессования в силу зависимости сыпучести частиц порошка от их размера. Рыхлая структуру у поверхностей образца характерна для материалов, полученных прессованием, и обусловлена пристенным трением. Наиболее макро однородную микроструктуру имеют образцы, прессованные под воздействием ультразвука (рис.10в).



Рисунок 10 – Изображение микроструктуры в сечении образцов сплава Al-Si-M, полученных при различных режимах прессования: а – без обработки, б – предварительная обработка УЗ, в - прессования при воздействии УЗ

Кроме однородного заполнения частицами порошка всего объема, воздействие ультразвука обеспечивает упорядочение расположение дискообразных частиц порошка. На рисунке 11 приведены участки микроструктуры, характерные для образцов, прессованных без предварительной обработки ультразвуком (рис 11а и б) и под воздействием ультразвука (рис.11в). Под воздействием ультразвука частицы располагаются плоскостью диска перпендикулярно направлению сжимающей силы. Кроме того, пластичность тонких частиц порошка позволяет им изгибаться под действием сжимающего давления, огибая друг друга.



Рисунок 11 – Изображение микроструктуры прессованных при различных режимах: а – сплав АК12оч, б – сплав AI-Si-M без обработки ультразвуком, в - сплав AI-Si-M при воздействии ультразвука

Исследована пористость прессованных образцов для различных режимов прессования. На рисунке 12 приведены зависимости доли пор от их размеров для каждого режима прессования порошков сплавов АК12оч и AI-Si-M.



Рисунок 12 – Зависимость доли пор от их размеров для образцов силуминов, полученных при различных режимах прессования:

1-без обработки, 2 – после предварительной обработки УЗ, 3 –под воздействием УЗ; а - сплав АК12оч, б- сплав AI-Si-M

Определенные методом секущих значения объемной доли пор *V<sub>пор</sub>* в образцах и удельная плотность поверхности пор S приведены в таблице 2.

	Режим 1		Режим 2		Режим 3	
Сплав	V <sub>пор</sub> , %	S, 1/мм	V <sub>пор</sub> , %	S, 1/мм	V <sub>пор</sub> , %	S, 1/мм
АК12оч	23	0,23	22	0,23	20	0,0,21
AI-Si-M	21	0,16	20	0,12	16	0,11

Таблица 2 – Параметры пористости прессованных образцов

Согласно полученным результатам доля мелких пор с размерами до 3 мкм в сплаве AK12оч составляет 70 %, что существенно выше, чем в сплаве AI-Si-M (50 %).

Отмечается также отсутствие в сплаве АК12оч пор с размером более 6 мкм. Порошок сплава АК12оч имеет форму тонких вытянутых пластин со средним соотношением длины к толщине 6х1. Его твердость ниже чем твердость легированного сплава AI-Si-M, поэтому при прессовании пластины взаимно изгибаются, что приводит к уменьшению расстояния между ними. Вместе с тем объемная доля пор в образцах сплава АК12оч сравнима с объемной долей пор в образцах сплава AI-Si-M, а удельная поверхность пор выше, поскольку поры меньше. Объемная доля пор зависит от режима прессования. Прессование под воздействием ультразвука обеспечивает снижение объемной доли пор на 20 % что обусловлено упорядоченным расположением дискообразных порошков.

Выявлено, что фазовый состав образцов, прессованных под воздействием ультразвука, соответствует фазовому составу исходного сплава и постоянен по объему образца. Анализ распределения элементов позволил обнаружить повышенную на 20-30 % концентрация микронных частиц фазы Al<sub>17</sub>(FeMn)Si<sub>2</sub> в локальной области промежутков между крупными частицами порошка по сравнению с концентрации этой фазы в объеме частиц порошка.

## Механические свойства фольги и прессованных образцов.

В исследуемых сплавах алюминий занимает самый большой объем и имеет самую высокую пластичность, поэтому процесс деформации будет определятся движением дислокаций в α-AI. Поскольку микроструктура слоев фольги имеет существенные особенности, то должна быть рассмотрена микротвердость каждого слоя.

В слое *А* фольги сплава АК12оч скользящие дислокации преодолевают сопротивление кристаллической решетки алюминия и глобулярных некогерентных матрице недеформируемых включений кремния размером 100 - 120 нм. При взаимодействии с включениями кремния скользящие дислокации их огибают, оставляя за собой кольца Орована [28]. При достижении критической плотности дислокаций в кольцах Орована возникает возможность образования дислокации разных знаков. Дислокационные диполи представляют собой две краевые дислокации разных знаков. Они расположены в соседних плоскостях и образуют устойчивую систему, эффективно препятствующую движению скользящих дислокаций.

В слое *А* фольги сплава AI-S-M кроме включений кремния присутствуют наноразмерные кластеры, содержащие металлы, что повышает сопротивление движению дислокаций. Часть металлов, таких как Си и Mg, растворяются в кристаллической решетке алюминия в виде атомов замещения, что обеспечивает повышение микротвердости за счет твердорастворного механизма упрочнения.

Препятствием для движения дислокаций являются также границы зерен. При накапливании скользящих дислокаций у границы зерна создается напряжение, которое приводит к движению скользящих дислокаций в соседнем зерне. При встрече скользящей дислокации с малоугловой границей зерна возможен непосредственный прорыв дислокаций через границу. Надо отметить, что в слое А на границах зерен не заметно скопления выделений.

Отличительной особенностью микроструктуры слоя *C* фольги является присутствие как дисперсных частиц в объеме, так и их выделение на границах ячеек и зерен. В фольге сплава AK12оч таким выделением является интерметаллическое соединение Al<sub>3</sub>FeSi<sub>2</sub>. В фольге сплава AI-Si-M интерметаллические соединения Al<sub>17</sub>(FeMn)Si<sub>2</sub>, Mg<sub>5</sub>Si<sub>6</sub>, Al<sub>3</sub>(CuNi)<sub>2</sub>. Выделения на границах зерен являются эффективным препятствием передачи напряжения из деформированного зерна в соседнее зерно, снижают подвижность границ зерен, затрудняют развитие деформаций по границам, тем самым повышая микротвердость сплава.

Слой *В* содержит небольшой объем первичных дендритов α-AI. Основной объем занимает смесь тонких разветвлённых пластин AI и эвтектического Si в междендритном пространстве. Пластины Si являются эффективным упрочняющим фактором. Уменьшение размеров зерен в фольге сплава AI-Si-M по сравнению со сплавом АК12оч, приводящее к повышению плотности границ зерен, также является

упрочняющим фактором. Кроме того, показано, что уменьшение размеров зерна α-AI приводит к повышению объемной доли смеси AI и эвтектического кремния.

На рисунке 13 представлены примеры изображения отпечатков на исходной фольге и прессованных образцах сплавов АК12оч (без воздействия ультразвука) и AI-Si-M (прессование под воздействием ультразвука).



Рисунок 13 – Изображения отпечатков пирамиды Виккерса: а – фольга, б – прессованный образец Al-Si-M, в – прессованный образец АК12оч

В прессованных образцах характер деформации, вызванной вдавливанием пирамиды, зависит от состава сплава. В образцах сплава АК12оч при усилии 50 г, наблюдается растрескивание по границам частиц порошка, показано стрелками на рис. 136. Растрескивание обусловлено сравнительно низкой микротвердостью и высокой удельной поверхностью пор. В прессованных под воздействием ультразвука образцах сплава AI-Si-M наблюдается пластическая деформация в участках, подвергнутых давлению пирамиды, что связано с большей твердостью исходного сплава (меньшей глубиной проникновения пирамиды) и плотным прилеганием упорядочено расположенных частиц порошка.

В таблице 3 представлены результаты сравнения значения микротвердости сплавов АК12оч и сплава AI-Si-M, полученных в виде фольги и прессованных образцов с литературными данными для литых образцов.

	Микротвердость, МПа						
Сппав	Фольга			Литой образец	Прессованный		
Onnab	Слой А	Слой С	Слой В		образец		
АК12оч	1100	1050	1060	500 [29]	350		
Al-Si-M	1630	1940	1750	640 [30]	450		

Таблица 1 – Мик	ротверлость быс <sup>.</sup>	трозатвердевши	х силуминов
таолица т тиник	ротвордоотв овю	гробагоордорши	

Таким образом, измельчение микроструктуры сплава АК12оч при высокоскоростном затвердевании приводит к повышению микротвердости в 2 раза по сравнению с литым сплавом. Совокупное влияние легирования металлами и высокоскоростного затвердевания, обеспечивают повышение микротвердости сплавов в 3-4 раза по сравнению с микротвердостью литых сплавов, в том числе получаемых литьем под высоким давлением [29-30]. Для улучшения микроструктуры и повышения

микротвердости прессованных из порошка быстрозатвердевшей фольги планируется проведение спекания по технологии предусмотренной для силуминов в порошковой промышленности.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Попова М.В. Прудников А.Н., Долгова С.В., Малюх М.А. Перспективные алюминиевые сплавы для авиационной и космической техники. Вестник Сибирского государственного индустриального университета, 2017, № 3 (21), с. 18 – 23.

2. Ye Haizhi An Overview of the Development of Al-Si-Alloy Based Material for Engine Applications. JMEPEG. 2003, v. 12, pp. 288 – 297.

3. Марукович Е И., Стеценко В. Ю. Технологические проблемы модифицирования структуры отливок из силуминов. Пути решения. Литье и металлургия. 2019, № 2, с. 14 – 15.

4. Liu Wenyi, Wenlong Xiao, Cong Xu, Maowen Liu, Chaoli Ma Synergistic effects of Gd and Zr on grain refinement and eutectic Si modification of Al-Si cast alloy. Materials Science and Engineering: A, 2017, v. 693, pp. 93 – 100.

5. Hu Kaiqi, Ma Xia, Gao Tong, Xu Qingfei, Qian Zhao, Wu Yuying, Liu Xiangfa Morphological transformation mechanism of eutectic Si phases in Al–Si alloys by nano-AlN. Journal of Alloys and Compounds, 2018, v. 765, pp. 113 – 120.

6. Barrirero Jenifer Eutectic Modification of Al-Si casting alloys. 2019, Sweden LiU-Tryck, Linköping, 82 p.

7. Kayaa Hasan, Aker Aynur. Effect of alloying elements and growth rates on microstructure and mechanical properties in the directionally solidified Al–Si–X alloys. Journal of Alloys and Compounds, 2017, v. 694, pp. 145 – 154. doi:10.1016/j.jallcom.2016.09.19.

8. Darlapudi A., McDonald S.D., Terzi S., Prasad A., Felberbaum M., StJohn D.H.. The influence of ternary alloying elements on the Al–Si eutectic microstructure and the Si morphology. Journal of Crystal Growth, 2016, v. 433, pp. 63 – 73.

9. Стеценко В.Ю., Радько С.Л., Харьков С.А., Джонг Хун Ли, Ки Йонг Чой Повышение эффективности охлаждения отливок из силуминов при литье закалочным затвердеванием. Литье и металлургия, 2016, № 2 (38), с. 128 – 129.

10. Nikanorov S.P., Volkov M.P., Gurin V.N., Burenkov Yu.A, Derkachenko L.I., Kardashev B.K., Regel L.L., Wilcox W.R. Structural and mechanical properties of Al–Si alloys obtained by fast cooling of a levitated melt. Materials Science and Engineering A, 2005, v. 390, pp. 63 – 69. doi:10.1016/j.msea.2004.07.037

11. Zagulyaev Dmitry, Konovalov Sergey, Gromov Victor, Glezer Alexander, Ivanov Yurii, Sundeev Roman. Structure and properties changes of Al-Si alloy treated by pulsed electron beam. Materials Letters, 2018, v. 229, pp. 377 – 380.

12. Takata Naoki, Mulin Liu, Hirohisa Kodaira, Asuka Suzuki, Makoto Kobashi. Anomalous strengthening by supersaturated solid solutions of selectively laser melted Al–Sibased alloys. Additive Manufacturing, 2020, V. 33, art. 101152, 11 p.

13. Klopotov A. A., Petrikova E. A., Ivanov Yu. F., Teresov A. D., Cherenda N. N., Uglov V. V. and Tsvetkov N. A. Structural and Phase Changes in the System Al-Si-Ti-B, Synthesized Using the Electron-Ion-Plasma Treatment Method. IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering, 2017, v. 189 art. 012031, 6 p.

14. Apaydin N. and Smith R. W. Microstructural Characterization of Rapidly Solidified AI-Si Alloys. Materials Science and Engineering, 1988, v. 98, pp. 149 – 152.

15. Gaidarova V. Structure modification of rapidly solidified Al–11 wt% Si alloy by the addition of 2 wt% Fe. 2007, Vacuum, v. 81, pp. 1082 – 1087.

16. Гусакова О. В., Шепелевич В. Г., Александров Д. В., Стародумов И. О. Особенности формирования структуры сплавов AI–12.2Si–0.2Fe при сверхбыстрой закалке из расплава. Расплавы, 2020, № 2, с. 138 – 148.

17. Qing Liu, Maowen Liu, Cong Xu, Wenlong Xiao, Hiroshi Yamagata, Shenghui Xie, Chaoli Ma. Effects of Sr, Ce and P on the microstructure and mechanical properties of rapidly solidified AI - 7Si alloys. Materials Characterization, 2018, v. 140, pp. 290 – 298.

18. Tong X. C. and Fang H. S. Microstructure Characteristics of a Rapidly Solidified Al-Si-Ti-Pb Alloy. Materials Characterization, 1996, v. 37, pp. 95 – 104.

19. Мирошниченко И.С. Закалка из жидкого состояния. М.: Металлургия, 1982. 168 с.

20. Olga Gusakova, Vasiliy Shepelevich, Dmitri Alexandrov, Ilya Starodumov Rapid quenching effect on the microstructure of Al-Si eutectic Zn-doped alloy. Journal of Crystal Growth, 2020, v. 531, art.125333, 4 p.

21. Калиниченко, А.С., Определение глубины переохлаждения расплава и характера структурообразования при закалке из жидкого состояния/ А.С. Калиниченко, Ю.К. Кривошеев //Литье и металлургия. – 2001. – №3. – С. 60-65.

22. Галенко, П.К. Бездиффузионный рост кристаллов в эвтектической системе при высокоскоростном затвердевании/ П.К. Галенко, Д.М. Херлах //ЖЭТФ. – 2006. – Т.130, вып 1(7). – С.171-180.

23. С.Л. Соболев Влияние локальной неравновесности на высокоскоростное затвердевание бинарных сплавов Журнал технической физики, 1998, том 68, № 3 С 45-53.

24. Gusakova Olga, Shepelevich Vasiliy, Alexandrov Dmitri V., and Starodumov Ilya O. Formation of the microstructure of rapidly solidified hypoeutectic Al-Si alloy. Eur. Phys. J. Special Topics, 2020, v. 229, pp. 417 – 425.

25. Olga Gusakovaa Chemically partitionless crystallization in near-eutectic rapidly solidified Al–12, 6Si–0, 8Mg–0, 4Mn–0, 7Fe–0, 9Ni–1, 8Cu alloy Eur. Phys. J. Spec. Top, 2023, v. 232, Is. 8, pp. 1281-1291.

26. О. В. Гусакова, С. В. Гусакова, В. Г. Шепелевич Влияние скорости охлаждения расплава на микроструктуру сплава Al-Si легированного Mg, Mn, Fe, Ni и Сu. Физика металлов и металловедение, 2022, том 123, № 5, с. 533–540.

27. В. Г. Шепелевич, О. В. Гусакова, С. В. Гусакова Влияние скорости охлаждения на структурно-фазовое состояние сплава AI – Si, легированного металлами. ФХОМ, 2023, № 3, с. 63 – 71.

28. Эшби М.Ф. О напряжении Орована // Физика прочности и пластичности. М.: Металлургия. 1972. С. 88–108.

29. ГОСТ 1583-93. Межгосударственный стандарт. Сплавы алюминиевые литейные. Технические условия. ИПК: Издательство стандартов, 2023, 28 с.

30. О. В. Гусакова, В. Г. Шепелевич Микроструктура и микротвердость сплава Al– Si, легированного Mg, Mn, Fe, Ni, Cu, при высокоскоростном затвердевании. Журнал Белорусского государственного университета. Физика, 2024, № 1, С. 65–74.

## Глава 26. РАЗРУШЕНИЕ АТОМНОГО ДАЛЬНЕГО ПОРЯДКА ПРИ ДЕФОРМАЦИИ В УПОРЯДОЧИВАЮЩИХСЯ СПЛАВАХ Си<sub>3</sub>Pd И CuPd СО СВЕРХСТРУКТУРАМИ L1<sub>2</sub>(M) И B2

## Клопотов А.А., Соловьева Ю.В., Старенченко В.А.

Томский государственный архитектурно-строительный университет, Томск, Россия, е-mail: klopotovaa@tsuab.ru

## Введение

Фазовые переходы относятся к сложным явлениям в кристаллических материалах, происходящих при изменении внешних условий (температура, давление, электрические поля и др.). Наличие фазовых переходов приводит к изменению структурно-фазовых состояний и как следствие изменению механических и физических свойств. Сплавы, имеющие тенденцию к образованию упорядочивающихся фаз в результате фазовых переходов (ФП) порядок беспорядок (П-Б) относятся к перспективным конструкционным материалам. Потому является естественным то большое внимание, которое уделено в литературе исследованиям процессам разрушения атомного дальнего порядка ДП при термических и деформационных воздействиях на фазовые переходы П-Б в упорядочивающихся сплавах [1,2,3]. Много работ литературе посвящено исследованиям особенностям структурно-фазовым превращения в сплавах на основе Cu-Pd в области составов Cu<sub>3</sub>Pd и CuPd [3-8]. Большое внимание уделено также кинетическим проблемам образования упорядоченного состояния в сплавах системы Cu-Pd[9-13].В основном представления об упорядоченных состояниях и ФП П-Б связаны с температурными воздействиями. С момента открытия явления атомного упорядочения неоднократно изучали влияние пластической деформации на структурно-фазовые состоянияв упорядоченных сплавах [1, 14-16]. Это воздействие носит многофакторный характер. Во-первых, пластическая деформация способствует разрушениюатомногоДП в упорядочивающихся сплавах. Вовторых, процессы, происходящие при деформировании материала, способствуют появлению дефектов разного типа и которые могут способствовать к повторному восстановлениюатомного ДП. В третьих, возможны индуцированные деформацией структурные превращения. В этом аспекте уникальными являются сплавы системы Cu-Pd, в которых при стехиометрических составахCu<sub>3</sub>Pdи CuPd при пластической деформации наблюдается проявление одновременно всех трех выше перечисленных факторов[17,18]. Не смотря на многочисленные исследования влияния деформации на разрушение атомного ДП вупорядочивающихся сплавов остается ряд не ясных моментов.

В связи с этим в настоящей работе поставлена цель провести методом рентгеноструктурного анализа исследования по влиянию пластической деформации на разрушение атомного дальнего порядка и на изменение структурно-фазовых состояний в упорядочивающихся сплавах Cu<sub>3</sub>Pd и CuPd со сверхструктурами L1<sub>2</sub> и B2 соответственно.

## Материалы и методы исследований

Для исследований были получены слитки в области составов  $Cu_3Pd$  и  $Cu_{60}Pd_{40}$  индукционным сплавлением в атмосфере аргона. Затем из слитков были вырезаны пластинки, в которых при помощи ступенчатых отжигов в течении длительных промежутков времени при постепенно понижающихся температурах с шагом 10 °C в интервале от температуры Курнакова до 100 °C в сплавах были получены упорядоченные фазы. Деформацию образцов проводили холодной прокаткой до разных степенях деформаций. Рентгеноструктурные съемки проводили при комнатной температуре на дифрактометрах ДРОН-1.5 и ДРОН-3 с использованием  $Fe_{K\alpha}$ ,  $Cu_{K\alpha}$  излучениях. Параметр дальнего порядка в сплавах  $\eta$  определяли по отношению интегральных интенсивностей сверхструктурных линий  $I_{cc}$  к интенсивностям основных линий  $I_{ocH}$  с учетом структурных факторов F, фактора повторяемости P, углового множителя Ф [19,20]. В результате было установлено, что эффективный параметр

дальнего порядка  $\eta^*$  в упорядоченной фазе B2 в сплаве Cu<sub>60</sub>Pd<sub>40</sub>: близок к 1 ( $\eta^*$ =0.97±0.05). В сплаве Cu<sub>3</sub>Pd со сверхструктуройL1<sub>2</sub>(M) в результате термической обработки было достигнуто значение параметра порядка  $\eta^*$ =0.94±0.05.

По отношениям интенсивностей основных рефлексов разупорядоченной фазы к основным рефлексам упорядоченной фазы по методике, описанной в [21], определяли объемную долю разупорядоченной фазы.

## Диаграмма состояния в системе Cu–Pd, атомное упорядочение, дальний порядок и типы сверхструктур

В системеСu-Pd в процессе кристаллизации из расплава формируется непрерывный ряд твердых растворов на основе ГЦК кристаллической решетки со структурой А1 (пространственная группа Fm3m) (рис. 1). В этой системе при понижении температуры в области составов Cu<sub>3</sub>Pd и CuPd наблюдается образование целого спектра упорядоченных сверхструктур [22], в которых происходит понижение симметрии относительно разупорядоченного состояния твердого раствора на основе ГЦК решетки [23]. Для этой системы характерно то, что в результате ФП П–Б возможны кристаллической два вида перестройки решетки: «изоструктурное» «неоструктурные» [24], которые отражают различия по энергиям образования и разной вероятностью правильных и не правильных связей между ближайшими соседними атомами в узлах кристаллической решетки. Первый вид перестройки при котором сохраняется класс симметрии – «изоструктурное» превращения L1<sub>2</sub>→A1. Второй вид, при котором класс симметрии меняется, – «неоструктурные» превращения:L1<sub>2</sub>(M)→A1, L1<sub>2</sub>(MM) $\rightarrow$ A1) в области состава Cu<sub>3</sub>Pd; B2 $\rightarrow$ A1 в области состава Cu<sub>60</sub>Pd<sub>40</sub>[22,24]. На диаграмме состояния на рис. 1 стрелками выделены составы исследуемых сплавов.



Рисунок 1 – Диаграмма состояния системы CuPd[22]



На рис. 2 приведены элементарная ячейка структуры A1 разупорядоченного твердого раствора на основе ГЦК решетки и элементарные ячейки сверхструктур, образующихся в результате ФП П-Б в системе Cu-Pd в области составов Cu<sub>3</sub>Pd и CuPd [3]. Одномерные длиннопериодические структуры на основе L1<sub>2</sub>обнаружены на достаточно большом количестве сплавов: AuCu<sub>3</sub>, Au<sub>3</sub>Cu, Ag<sub>3</sub>Mg, Au<sub>3</sub>Cd, Cu<sub>3</sub>Pt, Au<sub>3</sub>Zn, Au<sub>3</sub>Mn,Cu<sub>3</sub>Pd, Pd<sub>3</sub>Mn [3].

#### Сплав Cu₃Pd

В медно палладиевых сплавах в области состава Cu<sub>3</sub>Pdoбразуются сверхструктуры *L1*<sub>2</sub>(M) и *L1*<sub>2</sub>(MM) с периодическими антифазными границами (ПАФГ), наличие которых проявляется на дифрактограммах в расщеплении сверхструктурных рефлексов на ряд отражений, «сателлитов», с дробными индексами интерференции: *h*, *k*, *±n*/2M.



Рисунок 3 – Участки дифрактограмм сплава Cu<sub>3</sub>Pd со сверхструктурой L1<sub>2</sub>(M) в области сверхструктурных рефлексов (100) и (110) (*a*), структурных рефлексов (200) и (002) в сверхструктуре L1<sub>2</sub>(M) и рефлекса (200) от разупорядоченной фазы A1 (б) после разных степеней деформации



Рисунок 4 – Период антифазности M сплавов Cu-Pdв зависимости от температуры: 1 – 25 ат.%Pd; 2–22 ат.%Pd; 3 – 20 ат.% Pd) [25]



При нагреве в упорядоченном состоянии сплава Cu<sub>3</sub>Pd по мере приближения к температуре Т<sub>к</sub> ФП П–Б наблюдается плавное понижение параметра атомного ДП n и при достижении T<sub>к</sub>= ~470°C происходит скачком уменьшение параметра η от значения 0.55 до нуля (рис. 5). При этом период антифазностиМ практически не меняется вплоть до температуры 440°С и увеличение периода антифазностиМ по мере приближения к Т<sub>к</sub> сопровождается понижением параметра порядка η (рис. 5). Как показано в [25], превращение П-Б в сплаве Cu<sub>3</sub>Pd с содержанием палладия 20 и 22 ат.% Pd происходит без образования двухфазных состояний L1<sub>2</sub>(M)+A1. Тогда, как в сплаве стехиометрического состава Cu-25 ат. %Рd в температурной области 460 - 465 °C наблюдается образование сверхструктуры L1<sub>2</sub>(MM) с двумерными периодическими антифазными границами (рис. 2 ж). Такое структурное состояние в упорядочивающемся сплаве стехиометрического состава Cu<sub>3</sub>Pd обусловлено существованием двух конкурирующих процессов: атомного упорядочения и образованием модуляции концентрации компонентов в прилегающих к ПАФГ плоскостях[25]

### Сплав CuPd

Рассмотрим структурные ФП, происходящие в области эквиатомного состава в системе Cu-Pd. На приведенной на рис. 1 равновесной диаграмме состояния в области состава Cu-40 ат.%Pd, наблюдается максимум с куполом. Наличие такого купола на диаграмме состояния характерно для ФП П–Б [26].Сплавы системы Cu-Pd в области эквиатомного состава обладают рядом особенностей. Отметим некоторые из них. Во-первых, максимум купола, характерный для ФП П-Б, на фазовой диаграмме в области эквиатомного состава приходится на ~40 ат.%Pd, а не на стехиометрический состав 50 ат.% Pd. Во-вторых, в концентрационной области 40 ат.% Pd не обнаружено разупорядоченной фазы на основе СЦК решетки. В третьих, температурной области и упорядоченной фазы на основе ГЦК решетки. В третьих, температура Дебая в сплавах CuPd меньше в упорядоченной фазе, чем в разупорядоченной фазе в отличие от других упорядочивающихся сплавов, например, CuPt, Cu<sub>3</sub>Au и др.

При нагреве в упорядоченном состоянии сплава Cu-39.5 ат.% Рd происходит структурный фазовый переход (СФП) B2→A1, который происходит через двухфазную область (B2+A1) [18]. При этом температурная зависимость значений эффективного параметра п\*дальнего порядка в сверхструктуре B2 при ФП B2→A1 представляет собой плавную кривую, характерную для фазового перехода П-Б второго рода (рис. 6 *а*).



Рисунок 6 – Температурные зависимости параметра дальнего порядка в сверхструктуре B2 (*a*) и объемной доли разупорядоченной фазы A1 (*б*) при нагревании упорядоченного сплава Cu-39.5 at.% Pd[18]

Уменьшение параметра ДП в фазе со структурой В2 наступает при нагреве температуре590°С и заканчивается при 630 °С, а образование разупорядоченного твердого раствора (фаза A1) начинается при более низкой температуре (560 °С). Дальнейшее повышение температуры приводит к росту объемной доли разупорядоченной фазы A1(рис. 5 б). По данным [18] СФП В2—A1 является гетерогенным и характеризуется образованием в локальных местах на начальной стадии разупорядоченной фазы на основе ГЦК решеткой со структурой A1 без пониженияпараметра дальнего порядка в упорядоченной фазе на основе ОЦК решетки со структурой B2.

# Влияние деформации на структурно-фазовые состояния в сплавах Cu<sub>3</sub>Pd и CuPd

## Сплав Cu₃Pd

Применение рентгеноструктурных исследований для изучения влияния пластической деформации в упорядочивающихся сплавах позволяет провести изучение характеристик дефектности кристаллических сверхструктур и особенности разрушения атомного ДП в этих сверхструктурах. ФП П–Б приводит к исчезновению дальнего атомного порядка и в результате образуется структурное состояние без атомного ДП. Но сплаве остается ближний порядок (БП) [27]. Реально при ФП П-Б происходит скачкообразное изменение радиуса корреляции от 1/2D<sub>АФД</sub> при T<T<sub>K</sub> при T>T<sub>K</sub>.до ½D микродомена БП. Поэтому строго говоря ФП П–Б надо трактовать как ФП дальний порядок–ближний порядок (ДП–БП) [27].

4.1.1. Не упорядоченный сплав Си<sub>3</sub>Pd

В свете выше сказанного будем полагать, что в результате пластической деформации холодной прокаткой неупорядоченного сплава Cu<sub>3</sub>Pd изменения,происходящие состояний кристаллической решетки сплава, определенное при помощи рентгеноструктурных исследований, отражают образование дефектов кристаллического строения и их взаимодействие, а также и разрушение БП.

На основе анализа уширения структурных линий на дифрактограммах деформированного разупорядоченного слава Cu<sub>3</sub>Pd установлено измельчение областей когерентного рассеяния (ОКР) от 100 до 30 нм (рис. 7, кривая 1).



Рисунок 7 – Зависимости среднего размера областей когерентного рассеяния в сплаве Cu<sub>3</sub>Pd от степени деформации: 1 – разупорядоченный сплав; 2 – упорядоченный сплав[18]

Также одновременно С этим процессом происходит И увеличение микроискажений второго рода кристаллической решетки ∆d/d (рис. 8, кривые 1,2). Рост  $\Delta d/d$  с увеличением  $\varepsilon$  обусловлено накоплением деформационных дефектов (рис. 8, кривые 1.2). Возрастание значений ∆d/d происходит, в основном, при деформациях в интервале от 0.1 до 0.2, при дальнейшей деформации выше значения 0.2 изменение  $\Delta d/d$  практически не растет. Такая функциональная зависимость  $\Delta d/d=f(\varepsilon)$  обусловлена эволюцией дислокационных субструктур в зависимости от деформации [28]. При этом хорошо проявляется анизотропия микроискажений: значения Δd/d, усредненные по всем направлениям, почти в 2 раза больше, чем по направлению (111) (рис. 8, кривые 1,2).



Рисунок 8 – Зависимости микроискажений кристаллической решетки неупорядоченного и упорядоченного сплава Cu<sub>3</sub>Pd от степени деформации: 1, 2 – неупорядоченный сплав: – в направлении <111>, 2 – средние по всем направлениям; 3, 4 – упорядоченный сплав: 3 – в направлении <111>, 4 – средние по всем направлениям

В сплаве Cu<sub>3</sub>Pd в результате упорядочивающегося отжига произошло образование одномерной ДПС на основе сверхструктуре L1<sub>2</sub> [29]. Особенность дифракционной картины ДПС сверхструктуры проявляется в расщеплении сверхструктурных рефлексов на ряд дополнительных отражений (рис. 3 а). На приведенных дифрактограммах хорошо видно, что пластическая деформация, даже, начиная с деформации ε=0.09, приводит к уширению всех основных и сверхструктурных рефлексов и к ослаблению интенсивности сверхструктурных рефлексов. Такая эволюция дифрактограмм обусловлена не только ростом деформационных дефектов в кристаллической решетке сплава, но также к уменьшению размеров термических АФД. При том происходит разрушение атомного ДП, которое подтверждается появлением между линиями тетрагонального дублета появляются рефлексы новой разупорядоченной фазы со структурой А1 (рис. 3 б).

#### 4.1.2. Упорядоченный сплав Cu<sub>3</sub>Pd

На начальном этапе деформационного воздействия на упорядоченный сплав Cu<sub>3</sub>Pd на дифрактограммах не наблюдается существенного изменения, а происходит уменьшение интенсивности и значительное уширение основных и сверхструктурных рефлексов (рис. 3). Наблюдаемыйрост ширины сверхструктурных рефлексов относительно основных рефлексов отражает уменьшение размеров термических АФД (рис. 9). Установлено, что деформация приводит К разному уширению сверхструктурных рефлексов разного типа и это находит отражение в разных зависимостях<D>=f(ε) <D<sub><100></sub>=f(ε)(рис. функциональных И 9). В полностью упорядоченном состоянии усредненные по всем направлениям размеры АФД порядка 150 нм, а в направлении <100> имеют размеры ~ 50 нм. Это свидетельствует о том, что домены можно представить в форме пластин. Деформация сплава в упорядоченном состоянии приводит к измельчению доменов. При достижении деформации до значений ~ 0.15 возможно, что домены трансформируются в стержни. Дальнейшая деформация приводит к уменьшению размеров <D> до значений 4 нм и как следствие при высоких значениях деформация термические АФД становятся изотропными (рис. 9 кривые 1, 2).



Рисунок 9 – Зависимости размера антифазных доменов в сплаве Cu<sub>3</sub>Pd от степени деформации: *1*– усредненный по всем направлениям <D> размер АФД; 2– размер АФД D<sub><100></sub> в направлении <100>

После деформации ε≥0.22 кроме превращения сверхструктурных рефлексов в слабые диффузные максимумы (рис. 3 *a*) наблюдается появление дополнительных рефлексов от разупорядоченной фазы на основе ГЦК решетки со структурой А1 (рис. 3 *б*). Выявленная эволюция дифракторамм в зависимости от степени деформации отражает изменение фазового состояния сплава Cu<sub>3</sub>Pd. Полученные данные подтверждаются данными электронно-микроскопических исследований. В работе [30] обнаружены области разупорядоченной фазы со структурой А1 в деформированном упорядоченном сплаве Cu<sub>3</sub>Pd

Проведенные исследования влияния пластической є в упорядоченном сплава Cu<sub>3</sub>Pd показывают немонотонное изменение размеров OKP (рис. 8). Деформация при достижении значений ~ 0.38 происходит измельчение OKP до 30 нм. На интервале деформаций от 0.38 до 0.64 наблюдается небольшой рост D<sub>OKP</sub>до значений порядка 60 нм. Дальнейший рост деформации приводит к уменьшению D<sub>OKP</sub> до 40 нм (рис. 8, кривая 2).

Также в процессе деформации в упорядоченной фазе Cu<sub>3</sub>Pd наблюдается немонотонное изменение микроискажений решетки (рис. 8, кривая 3). На начальных стадиях деформации до значений ~ 0.18 микроискажения ∆d/d<sub>(111)</sub> в направлении <111> ГЦКрешетки достигают максимального значения 2·10<sup>-3</sup>, а затем уменьшаются и после деформации 0.38 остаются практически неизменными, принимая значения ~ 1·10<sup>-3</sup>. Также были определены усредненные по всем направлениям микроискажения ∆d/d в

интервале деформаций от 0.38 до 0.78 (рис. 8, кривая 4). Установлено, что усредненные по всем направлениям микроискажения  $\Delta d/d$ почти в два раза превышают значения микроискажений в направлении  $\Delta d/d_{<111>}$  и равны ~ 2·10<sup>-3</sup>– 2.3·10<sup>-3</sup> (рис. 8, кривые 3, 4).

Выявленное изменение зависимости  $\Delta d/d$  от  $\epsilon$  через максимальное значение при деформации 0.18 в упорядоченном сплаве Cu<sub>3</sub>Pd с тетрагональной структурой может быть обусловлено рядом особенностей при деформационном процесса воздействии. Основным фактором является то, что деформация приводитк накоплению дефектов и образованию областей разупорядоченной фазы, которые сосуществуют совместно с тетрагонально искаженнымилокальными областями сплава. В результате смесь таких локальных областей в значительной степени повышает напряженность в сплаве, что на ранних стадиях приводит к росту микроискажений. Дальнейшая деформация до значений порядка 0.38 приводит к тому, что в сплаве в основном в локальных местах преимущественно начинает находитсяразупорядоченная фаза со структурой А1. В следствие этого происходит снижение значений микроискажений  $\Delta d/d$ . В исследуемом сплаве переход в разупорядоченное состояние происходит образование структуры А1 на основе ГЦК решетки и как следствие искажений за счет тетрагональности кристаллической решетки становится меньше.

 $D_{OKP}=f(\varepsilon)$  И  $\Delta d/d_{(111)}=f(\varepsilon)$  В Полученные функциональные зависимости упорядоченном сплаве Cu<sub>3</sub>Pd зависят от многих факторов. Согласно литературным данным приведем основные, которые проявляются в упорядоченных сплавах на основе ГЦК решетки со сверхструктурой L1<sub>2</sub> [28,31,32]. Первый фактор обусловлен процессами образования и накоплением деформационных дефектов кристаллической решетки: точечных дефектов, дислокаций разного типа, дефектов упаковки и др. Второй фактор связан с разрушением ДП в сверхструктуре L1<sub>2</sub>(M) и образованием разупорядоченной фазы со структурой А1. Третий фактор связан с эволюцией дислокационных субструктур. Например, в [32] показано, что в процессе деформации в упорядоченном сплаве Pd<sub>3</sub>Fe со сверхструктурой L1<sub>2</sub> происходит смена типов хаотическое дислокационных субуструктур: распределение дислокаций дислокационные скопления →сетчатая дислокационная субструктура ячеисто-сетчатая. Ni₃Fe →разориентированная В упорядоченном сплаве со сверхструктурой L1<sub>2</sub> также установлена сложная последовательность смена типов дислокационных субструктур в процессе деформационного воздействия: хаотическое распределение дислокаций  $\rightarrow$  клубковая дислокационная субструктура  $\rightarrow$  сетчатая субструктура  $\rightarrow$  фрагментированная дислокационная субструктура  $\rightarrow$  формирование сплетений дислокаций, опоясывающих разориентированные относительно друг друга очищенные от дефектов области дислокационной субструктуре, когда происходит формирование сплетений дислокаций, опоясывающих разориентированные относительно друг друга очищенные от дефектов области [32].



Рисунок 10 – Зависимости экспериментально определенного параметра порядка η в упорядоченной фазе (1) и объемной доли разупорядоченной фазы V<sub>A1</sub> со структурой A1 от степени деформации в упорядоченном сплаве Cu<sub>3</sub>Pd со сверхструктурой L1<sub>2</sub>(M)

что деформация приводит к разрушению атомного ДП Известно, в упорядочивающихся сплавах [1,3]. В исследуемом сплаве разрушение атомного ДП от деформации представлено на зависимости параметра ДП η от ε в упорядоченной фазе со сверхструктурой L1<sub>2</sub>(M) (рис. 10, кривая 1). Из анализа зависимости η от ε следует, что в пределах погрешности измерений деформация не приводит к значительному разрушению атомного ДП в упорядоченной фазе со сверхструктурой L1<sub>2</sub>(M). По отношению интенсивностей основных рефлексов разупорядоченной фазы к основным рефлексам упорядоченной фазы определяли объемную долю разупорядоченной фазы в зависимости от деформации (рис. 10, кривая 2). Видно, что наиболее интенсивное образование разупорядоченной фазы со структурой А1 происходит в интервале деформаций от 0.1 до 0.3. Затем объемная доля разупорядоченной фазы с увеличением деформации медленно растет идостигает насыщения при деформации ~ 0.75. Из приведенных данных на рис. 9 следует, что в упорядоченном сплаве Cu<sub>3</sub>Pd состояние упорядоченности при деформации прокаткой уменьшается в основном в результате образования и роста разупорядоченной фазы со структурой А1.

#### 4.2. Сплав Си<sub>60</sub>Pd<sub>40</sub>

Методом рентгеноструктурного анализа были получены данные по влиянию структурно-фазовое пластической деформации прокаткой на состояние упорядоченном сплаве Cu-39.5ат.%Pd. Известно, что деформация прокаткой сплава CuPd, находящегося в упорядоченном состоянии, приводит к деформационному ФП В2-А1 [18]. На основе рентгеноструктурного анализа было установлено, что в исходном состоянии образец имел упорядоченную структуру со сверхструктурой В2на основе ОЦК решетки. На основе отношений интенсивностей сверхструктурных рефлексов к основным в сверхструктуре В2 был определен эффективный параметр ДП n\*=0.97±0.5, стандартной методике [19,20]. По полуширине по основныхи сверхструктурных рефлексов были определены значения ОКР и АФД, которые имели значения более 1000 нм. Исследование образцов, продеформированных прокаткой до разных степеней деформации, позволило выявить структурный фазовый переходом В2→А1. Были получены функциональные зависимости эффективного атомного ДП п\* от степени деформации (рис. 11 кривая 1) в упорядоченной фазе со сверхструктурой В2 и объемной доли разупорядоченной фазы со структурой А1от степени деформации (рис. 11 кривая б). Видно, что на начальном этапе деформация не интенсивно разрушает дальний порядок, а интенсивное разрушение дальнего порядка начинается со значений деформации 0.12. С этих же значений деформации начинается интенсивное изменение фазового состава с образованием разупорядоченной фазы со структурой А1, которое заканчивается на 0.28 и дальше практически не идет. Объемная доля разупорядоченной фазы со структурой А1не меняется, но при этом продолжается интенсивное разрушение атомного ДП в упорядоченной фазы со сверхструктурой В2.



Рисунок 11 – Зависимости эффективного атомного ДП параметра порядка (1) и объемной доли разупорядоченной фазы со структурой А1 (2) от степени деформации сплаве Cu–39.5ат.%Pd.

структурных Анализ уширений сверхструктурных И рефлексов на дифрактограммах от упорядоченной фазы В2 и структурных рефлексов В разупорядоченной фазе А1 позволил по стандартным методикам [19, 20] разделить вклады в уширения рефлексов от измельчения ОКР, АФД и микроискажений второго рода Δd/d. Результаты измерений зависимостей значений D<sub>OKP</sub>, D<sub>AФД</sub> и Δd/d для упорядоченной и разупорядоченных фаз представлены на рис. 11 и 12. Пластическая деформация прокаткой на начальном этапе упорядоченного сплава Cu-39.5 ат. %Pd приводит к очень интенсивному измельчению блочной и доменной структур в упорядоченной фазе В2. Такое изменение размеров термических АФД отражает рост плотности антифазных границ (АФГ). При деформации ~0.08 средние размеры D<sub>окр</sub>достигают значений порядка 150 нм, а D<sub>АФл</sub>~ 120 нм. На этом этапе деформационное воздействие на сплав в упорядоченном состоянии приводит к слабому разрушению атомного ДП в фазе В2, которое сопровождается появлением на дифрактограммах слабых структурных рефлексов от разупорядоченной фазы А1. Это свидетельствует о том, что сдвиговая деформация при прокатке упорядоченных образцов сплава Cu-39.5 ат. % Pd приводит к структурному ФП B2->А1 (упорядоченная ОЦК-разупорядоченная ГЦК).Эти результаты коррелируют с данными электронномикроскопических исследований, полученных в [16]. Затем при достижении деформации значений ~0.12 средние размеры ОКР и АФД практически не меняются и остаются в пределах ~25 и ~15 нм соответственно (рис. 12а).



Рисунок 12 – Зависимости размеров ОКР (*1*) и размеров АФД (*2*) в упорядоченной фазе В2 (*a*) и размеров ОКР в фазе А1 от степени деформации.

На основе анализа ширины структурных линий разупорядоченной фазы A1, образовавшейся в результате структурного ФП В2→A1 были определены средние размеры ОКР в разупорядоченной фазе (рис. 12*б*). Видно, что D<sub>OKP</sub> разупорядоченной фазы на основе ГЦК решетки равны ~15 нм и не меняются при дальнейшем росте деформации не зависят от степени деформации сплава. На интервале деформаций от 0.12 до 0.38 размеры D<sub>OKP</sub> разупорядоченной фазе совпадают с размерами ОКР упорядоченной фазы В2 (рис. 12).

На интервале значений деформации от 0.08 до 0.28 наблюдается интенсивное изменение фазового состава, которое проявляется в существенном росте объемной

доли разупорядоченной фазы A1 от значений 0.1 до 0.5 (рис. 11). На этом же деформационном интервале происходит интенсивное уменьшение параметра ДП в упорядоченной фазе B2 и имеет место не зависимость размеров ОКР и АФД от деформации (рис. 12). После деформации выше значений 0.28 наблюдается рост объемной доли разупорядоченной фазы A1, которая достигает значения 0.5, которое остается постоянным при дальнейшем увеличении деформации.

Установленное небольшое уменьшение атомного дальнего порядка в упорядоченной фазе В2 при деформации до 0.08 обусловлено измельчением доменной и блочной структур в упорядоченной фазе В2. Дальнейший рост деформации выше значения 0.08 приводит к интенсивному уменьшению параметра ДП уже внутри АФД. Уменьшение параметра ДП в фазе В2 обусловлено генерацией дефектов кристаллической решетки: точечных дефектов, дислокаций, дефектов упаковки, АФГ. Очевидно, что разупорядоченная фаза, образовавшееся в результате деформационного структурного ФП В2→А1, содержит высокую концентрацию дефектов кристаллической решетки. Это хорошо согласуется с полученными значениями D<sub>OKP</sub> ~ 0.15 нм в разупорядоченной фазе А1 (рис. 12 б) и определенными микроискажениями второго рода ∆d/d в разупорядоченной фазе А1, которые линейно увеличиваются с повышением степени деформации (рис. 13).



Рисунок 13 – Зависимости микроискажений второго рода в фазах B2 (*1*) и A1 (*2*) от степени деформации сплаве Cu-39.5 ат.% Pd

На приведенной зависимости ∆d/doтɛдля упорядоченной фазы В2 видно, что приращение микроискажений второго рода в фазе В2 с деформацией меньше, чем во вновь образовавшейся разупорядоченной фазы А1 и эта зависимость имеет два линейных участков с изломом при ε=0.30. Точка излома на зависимости ∆d/d от εот упорядоченной фазы В2 совпадает с окончанием роста объемной доли разупорядоченной фазы А1.

В работе [16] методом электронной микроскопии установлены особенности деформационного структурного ФП В2→А1 упорядоченном сплаве CuPd при деформации дисков методом сдвига под давлением. Показано, что при таком деформационном воздействии на начальном этапе деформационного структурного превращения происходит образование полос деформации. Во внутренних областях в этих полосах в локальных местах наблюдали деформационный структурный ФП В2→А1 при сохранении упорядоченной фазы вне полос. Здесь необходимо отметить, что даже при достижении высоких степеней деформации ε≈3 по методу сдвига под давлением полного исчезновения упорядоченной фазы В2 не происходит. Только при более интенсивной пластической деформации ε≈6.5 во всем объеме образца формируется нанокристаллическая разупорядоченная структура с размером кристаллитов от 5 до 100 нм[16].

Выявленное в упорядоченном сплаве Cu-39.5ат.% Pd деформационное структурное ФП B2→A1 соответствует известному в литературе положению, что высокий уровень локальных внутренних напряжений при деформационных воздействиях, который проявляются в микроискажениях второго рода ∆d/d, способствуют переводу кристаллической решетки сплава в область фазовой

нестабильности, и тогда наличие измельченной структуры позволяет реализоваться деформационному структурному ФП [33,34,35].

Особенностью исследуемого деформационного структурного ФП В2→А1 является то, что разупорядоченная фаза А1 является высокотемпературной относительно упорядоченной низкотемпературной фазы В2 (рис. 1) и деформация при комнатной температуры упорядоченной низкотемпературной фазы В2 переводит ее через деформационный структурный ФП в разупорядоченную высокотемпературную фазу А1. В литературе такие прецеденты известны и описаны в ряде работ [36-38], в которых показано, что в металлах и сплавах с размером зерна меньше 15 нм возможна стабилизация высокотемпературной фазы при низких температурах и индуцирование деформацией структурных переходов.

В работе [16] методом электронной микроскопии установлены особенности деформационного структурного ФП B2—A1 в упорядоченном сплаве CuPd при деформации дисков методом сдвига под давлением. Показано, что при таком деформационном воздействии на начальном этапе деформационного структурного ФП происходит образование полос деформационный структурный ФП B2—A1 при сохранении упорядоченной фазы вне полос. Здесь необходимо отметить, что даже при достижении высоких степеней деформации  $\varepsilon \approx 3$  по методу сдвига под давлением полного исчезновения упорядоченной фазыВ2 не происходит. Дальше только при более интенсивной пластической деформации  $\varepsilon = 6.5$  во всем объеме образца формируется нанокристаллическая разупорядоченная структура с размером кристаллитов от 5 до 100 нм[16].

Выявленное в упорядоченном сплаве Cu-39.5ат.% Pd деформационное структурное ФП B2→A1 соответствует известному в литературе положению, что высокий уровень локальных внутренних напряжений при деформационных воздействиях, который проявляются в микроискажениях второго рода △d/d, могут перевести кристаллическую решетку сплава в область фазовой нестабильности, и тогда наличие измельченной структуры может привести к структурному ФП [33,34,35].

Особенностью исследуемого деформационного структурного ФП В2→А1 является то, что разупорядоченная фаза А1 является высокотемпературной относительно упорядоченной низкотемпературной фазы В2 (рис. 1) и деформация при комнатной температуре упорядоченную низкотемпературную фазу В2 переводит за счет деформационного структурного ФП в разупорядоченную высокотемпературную фазу А1. В литературе такие прецеденты известны и описаны в ряде работ [36-38], в которых показано, что в металлах и сплавах с размером зерна меньше 15 нм возможна стабилизация высокотемпературной фазы при низких температурах и индуцирование деформацией структурного ФП.

В литературе известно, что дефекты упаковки (ДУ) играют важную роль при пластической деформации и структурных ФП. Образование ДУ связано с различными явлениями в кристаллических телах: расщеплением полных дислокаций, релаксацией внутренних напряжений при структурных превращениях [39,40]. Это связано с тем, что ДУ содержат планарные области с измененной кристаллической структурой относительно исходной. В результате скопление ДУ может создать благоприятные условия для зарождения в локальных местах новой фазы [41].

В рентгеноструктурном анализе в качестве параметра, характеризующего количество ДУ, используют параметр  $\alpha$ , который связывают с вероятностью (плотностью) образования ДУ [21,40]. Этот параметр соответствует доли дефектных плоскостей в кристаллической решетке. Согласно классическим работам Уоррена Б.И. [40,42] по теории дифракции рентгеновских лучей в основе определения плотности ДУ  $\alpha$  и плотности двойников  $\beta$  в металлах и сплавах с ОЦК–структурой используется анализ анизотропии уширения структурных рефлексов [43]. Для этого обычно используют определение отклонения ширины структурных рефлексов от линейной зависимости в построении Вильямсона–Холла (рис. 14). Видно более значительное уширение рефлексов (200) и (310) по сравнению с рефлексами (110) и (220), что

свидетельствует о наличии ДУ [40,42]. Выявленная анизотропия уширения рефлексов линий связана с накоплением ДУ (увеличение вероятности ДУ α).

Подобная анизотропия уширения рефлексов обнаружена при напиливании порошка из упорядоченного сплава CuPd [44]. При таком деформационном воздействии происходит деформационный ФП В2→А1, во время которого сильно возрастает концентрация ДУ типа 1/8<111>(110) в упорядоченной фазеВ2.Согласно литературным данным [45], закономерное уширение рефлексов (200) и (310) можно объяснить возрастанием с деформацией вероятности образования дефектов упаковки (ДУ) типа 1/8<110>(110).





Рисунок 14 – Построения Вильямсона—Холла для упорядоченной фазы со структурой В2 при различных степенях деформации: *a*-ε=0.13; *б*-ε=0.20; *e*-ε=0.38

Рисунок 15 – Зависимость вероятности образованияДУα в упорядоченной фазе B2 от степени деформации

На основе анализа анизотропии в уширении рефлексов (рис. 14) по методике [40,45] была получена зависимость вероятности образования ДУ α от деформации (рис.16). На приведенной зависимости вероятности образования ДУ от деформации можно выделить две стадии. Первой стадии (ε от 0 до 0.18) соответствует линейная зависимость роста вероятности образования ДУ от деформации. На второй заключительной стадии (ε от 0.18 до 0.28) интенсивность роста вероятности образования ДУ от деформации.

Как следует из данных, приведенных на рис. 15 и рис. 11, наблюдается корреляция между вероятностью образования ДУ 1/8<110>(110) и объемной долей образовавшейся при деформации ГЦК–фазы. То есть, увеличение вероятности образования ДУ способствует росту плотности мест для зарождения в локальных местах новой фазы. В результате наблюдается увеличение объемной доли разупорядоченной фазы А1. Отсюда следует, что при создании механизма деформационного структурного ФП В2→А1 необходимо учитывать важную роль ДУ [39,44-46].

## Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема № FEMN-2023-0003).

## Выводы

Методом рентгеноструктурного анализа изучено влияние деформацией прокаткой на изменение структурно-фазового состава в упорядочивающихся сплавов двух составов Cu<sub>3</sub>Pd и Cu<sub>60</sub>Pd<sub>40</sub>.

Показано что:

1. Пластическая деформация прокаткой разрушает атомный ДП в процессе деформационного разупорядочения сплава Cu<sub>3</sub>Pd со сверхструктурой L1<sub>2</sub>(M) и ФП П-Б происходит гетерофазно по схеме: L1<sub>2</sub>(M)→L1<sub>2</sub>(M) + A1→A1.

2. В сплаве Cu<sub>60</sub>Pd<sub>40</sub> со сверхструктурой B2 на основе ОЦК решетки деформация прокаткой приводит одновременно к двум процессам: разрушению атомного ДП в упорядоченной фазе B2 и к структурному ФП с образованием разупорядоченной фазы A1 на основе ГЦК решетки по схеме: B2→B2 + A1→A1.

3. Установлена корреляция между увеличением вероятности образования ДУ 1/8<110>(110) в упорядоченной фазе со сверхструктурой В2 и ростом объемной доли разупорядоченной фазы А при пластической деформации прокаткой

4. Полученные в работе разные функциональных зависимостей  $\eta=f(\epsilon)$ , и  $V_{A1}=f(\epsilon)$ ,  $D_{OKP}=f(\epsilon)$  и  $\Delta d/d=f(\epsilon)$  в упорядочивающихся сплавов  $Cu_3Pd$  и  $Cu_{60}Pd_{40}$  хорошо отражает разную природу механизмов разрушения атомного дальнего порядка в сверхструктурах  $L1_2(M)$  и B2 соответственно.

ЛИТЕРАТУРА

1. Попов Л.Е., Козлов Э.В. Механические свойства упорядоченных твердых растворов. М.: Металлургия. 1970. 216 с.

2. Старенченко В. А., Соловьева Ю. В., Старенченко С. В., Ковалевская Т. А. Термическое и деформационное упрочнение монокристаллов сплавов со сверхструктурой L1<sub>2</sub>. Томск: НТЛ. 2006. 292 с.

3. Старенченко С. В., Козлов Э.В., Старенченко В.А. Закономерности термического фазового перехода порядок - беспорядок в сплавах со сверхструктурами Ll<sub>2</sub>, L1<sub>2</sub>(M), L1<sub>2</sub>(MM), D1<sub>a</sub>. Томск: НТЛ. 2007. 268 с.

4. Волков А.Ю., Новикова О.С., Антонов Б.Д. Формирование упорядоченной структуры в сплаве Си□49 ат. % Pd// Неорганические материалы. 2012. Т. 48. № 12. С. 1325-1333.

5. Волков А.Ю., Казанцев В.А., Коуров Н.И., Кругликов Н.А. Особенности формирования структуры и свойств сплавов Cu–Pd в процессе А1–В2-фазовых превращений// ФММ. 2008. Т. 106. № 4. С. 355-366.

6. Антонова О.В., Волков А.Ю. Микроструктура упорядоченного сплава Сu-40 ат. % Pd. //ФММ. 2009. Т. 108. № 4. С. 395-405

7. Гохфельд Н. В. БуйноваЛ. Н., ПушинА. В., Пушин В. Г. Структурно-фазовые превращения и свойства атомноупорядочивающегося сплава Cu<sub>3</sub>Pd, подвергнутого мегапластической деформации и отжигу // Известия вузов. Физика. 2019. Т. 62, № 12. С. 119–125.

8. Буйнова Л. Н., . ГохфельдН.В., КоуровН.И. и др. Особенности упорядочения при отжиге наноструктурных сплавов систем Cu-Pd и Cu-Au, полученных в результате деформации кручением под высоким давлением // Деформация и разрушение материалов. 2013. Т. 10. С. 40–46.

9. Новикова О.С., Волков А.Ю. Кинетика атомного упорядочения сплава Cu–49ат.% Рd после интенсивной пластической деформации// ФММ. 2013. Т. 114. № 2. С. 179-186.

10. Волков А.Ю., Бараз В.Р., Новикова О.С., Половникова Е.И. Кинетика превращения беспорядок → порядок в сплаве Cu–47 ат.% Pd// Известия вузов. Физика. 2012. Т. 55. № 11. С. 17-23.

11. Новикова О.С., Волков А.Ю. Кинетика фазовых превращений А1↔ В2 в сплавах Cu-Pd. Известия Российской академии наук. Серия физическая// 2014. Т. 78. № 8. С. 973-981.

12. Новикова О.С., Волков А.Ю. Кинетика атомного упорядочения сплава Си–49 ат. % Рd после интенсивной пластической деформации// ФММ. 2013. Т. 114, № 2. С. 179-186.

13. Антонова О.В., Новикова О.С., Волков А.Ю. Микроструктура эквиатомного сплава CuPd после мегапластической деформации и последующего упорядочения //Diagnostics, Resourceand Mechanics of Materials and Structures. 2015. № 5. С. 133-138.

14. Антонова О.В., Новикова О.С., Антонов Б.Д., Волков А.Ю. Эволюция Микроструктуры и механических свойств сплава Cu□47Pd (ат. %) в процессе атомного упорядочения после интенсивной пластической деформации// ФММ. 2015. Т. 116. № 4. С. 424-431.

15. Антонова О.В., Волков А.Ю., Пацелов А.М. Особенности микроструктуры упорядоченного сплава CuPd при деформации сдвигом под давлением// Физическая мезомеханика. 2006. Т. 9. № 6. С. 91-102.

16. Матвеева Н.М., Козлов Э.В. Упорядоченные фазы в металлических системах. М.:Наука. 1989. 247 с.

17. Потекаев А.И., Клопотов А.А., Морозов М.М. и др. Структурные особенности бинарных систем со слабоустойчивыми состояниями. – Томск: НТЛ. 2014. 304 с.

18. Горелик С.С., Расторгуев Л.Н., Скаков Ю.А. Рентгенографический и электроннооптический анализ. М.: Металлургия. 1970. 368 с.

19. Джеймс, Р. Оптические принципы дифракции рентгеновских лучей /Р. Джеймс. М: ИЛ. 1950.-572 с

20. Лысак Л.И., Николин Б.И. Физические основы термической обработки стали. Киев:Техника, 1975, С.131-134

21. Subramanian.P. R. Laughlin Cu-PdD. E. (Copper-Palladium)// J. Phase Equilibria. 1991. Vol. 12, No. 2. P. 231-243

22. ХачатурянА.Г. Теория фазовых переходов и структура твердых растворов. М.: Наука. 1974. 284 с.

23. Скаков Ю.А., Глезер М.А. Упорядочение и внутрифазовые превращения. Итоги науки и техники. Металловедение и термическая обработка М.: ВИНИТИ. 1975. С.5-72.

24. Тайлашев А.С., Мейснер Л.Л., Козлов Э.В. Превращение порядокбеспорядок в сплаве с периодическими антифазными границами // ФММ. 1992. №10. С.112-119.

25. Смирнов А.А. Молекулярно-кинетическая теория металлов. М.: Наука. 1966. 488 с.

26. Иверонова В.И., Кацнельсон А.А. Ближний порядок в твердых растворах. М.: Наука. 1977. 256 с.

27. Конева Н. А., Козлов Э. В. Физическая природа стадийности пластической деформации// Структурные уровни пластической деформации и разрушения/ Под ред. Панина В. Е. Новосибирск: Наука, 1990. С.123–186.

28. Watanabe D., Ogawa S. On the Superstructure of the Ordered Alloy Cu<sub>3</sub>Pd. I. Electron. Diffraction Study // J. Phys. Soc. Jap. 1956. V. 11, № 3. P. 226-239.

29. Сюткина В.И., Волков А.Ю. Формирование прочностных свойств упорядоченных сплавов // ФММ.1992.№2.С.134-146.

30. Тришкина Л.И., Клопотов А.А., Черкасова Т. В. и др. Влияние температуры отжига на эволюцию дислокационной и доменной структуры сплава Pd<sub>3</sub>Fe в разупорядоченном и упорядоченном состояниях// Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2022. Т. 19. № 1. С. 58–68.

31. Конева Н.А., Лычагин Д.В., Жуковский С.П., Козлов Э.В. Эволюция дислокационной структуры и стадии пластического течения поликристаллического железо–никелевого сплава// ФММ. 1985. Т. 60. Вып.1. С. 171-179.

32. Ещенко Р.Н., Елкина О.А., Пилюгин В.П. Формирование мультифазной дисперсной структуры в титане с водородом при сдвиге под давлением // ФММ. 1999. Т. 88. № 2. С. 80-85.

33. Тюменцев А.И., Литовченко И.Ю., Пинжин Ю.П. и др. Новый механизм локализации деформации в аустенитных сталях. 1. Модель неравновесных фазовых превращений в полях высоких локальных напряжений // ФММ. 2003. Т. 95. № 2. С. 86-95.

34. Корзникова Г.Ф., Носкова И.И., Коренева А.В., Корзников А.В. Структура и механические свойства магнитотвердых сплавов системы Fe–Cr–Co, подвергнутых интенсивной пластической деформации // ФММ. 2004. Т. 98. № 1. С. 119-127

35. Rong Y. Phase transformations and phase stability in nanocrystalline materials // Curr. Opin.Solid State Mater.Sci. 2005. V. 9. P. 287-295.

36. Owen E.A., Jones D.M. Effect of grain size on the crystal structure of cobalt // Proc. Phys. Soc. B. 1954. V. 67. P. 456-466.

37. El-Danaf E., Kalidindi S.R., Doheny R.D. Influence of grain size and stacking-fault energy on deformation twinning in fee metals// Metal. Mat. Trans. A. 1999. V. 30. P. 1224-1230.

38. Штремель М.А. Прочность сплавов. Часть I: Дефекты решётки. М: МИСиС. 1999. 384 с.

39. Уоррэн, Б.И. Рентгенографическое изучение деформированных металлов // Успехи физики металлов. Т. 5. М.: Металлургиздат. 1963.С 172-237.

40. Bauer R., Jagle E.A., Baumann W., Minemeijer E.J. Kinetics of the allotropic hcp–fcc phase transformation in cobalt// Phil. Mag. 2011. V. 91, № 3. P. 437-457

41. Warren B.E. X-ray diffraction. N.Y.: Dover Publications, 1990. 381 p.

42. Мирзаев Д.А. ШтейнбергМ.М., Гойхенберг Ю.Н. Дифракция рентгеновских лучей на дефектах упаковки в структуре с ОЦК решёткой // Физика металлов и металловедение. 1969. Т. 28. Вып. 4. С. 593-602.

43. Ahmand M.J., Mohanty G.P. a/8[110](110) faulting in  $\beta$ -CuPd in prestrain-induced transformation stage //Scr.Met. 1972. V.6. N2. P.131-134.

44. Скороходов В.В., Солонин Ю.М. Дефекты упаковки в переходных металлах. Киев: Наукова думка. 1976. 176с.

45. Волосевич Л.А. Энергия дефекта упаковки и ее трактовка в практике дифракционной электронной микроскопии//УФЖ. 1981. Т.26. №7. С.1155-1159.

## Глава 27. ЗАРЯДОВАЯ АКТИВНОСТЬ МЕХАНОАКТИВИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ

## Григорьева Т.Ф., Эйсымонт Е.И., Овчинников Е.В.

ГрГУ им. Янки Купалы, Гродно, Беларусь ИХТТиМХ СО РАН, Новосибирск, Россия ovchin@grsu.by

Механохимическая активация материалов различной природы для придания им специфических эксплуатационных характеристик имеет ряд преимуществ в сравнении с традиционными химическими подходами к твердофазному синтезу органических веществ. Прежде всего, исключаются стадии растворения, что позволяет избежать контактирования с «третьим» телом который не несет функциональной нагрузки при проведении химических реакций, а является растворителем либо разбавителем того или иного химического соединения, применяемого для синтеза органического вещества.

Особое значение твердофазный органический синтез с использованием метода механохимической активации (МА) имеет для проведения реакций, которые вообще невозможно осуществить в жидкофазном варианте и методами традиционной химии. К таким реакциям относятся, в частности, поверхностные реакции относительно инертных с точки зрения образования химических связей в обычных условиях носителей с полимерными материалами. Подобные реакции являются весьма перспективными для получения композиций на базе полимерных матриц, силикатными модифицируемых нанофазными частицами. Введение механоактивированных частиц силикатов с привитым полимерным слоем позволит достичь более высокой термодинамической совместимости материалов в композиции, что в свою очередь приведет к увеличению значений физико-механических характеристик композиционного материала [1-6].

Одними из основных характеристик, определяющими многие эксплуатационные свойства изделий, изготавливаемых из полимерных материалов, являются теплофизические характеристики. Теплофизические характеристики полимерных материалов изучаются с применением методов дериватографии, основным из которых дифференциально-термический анализ (DTA) термическая является или спектроскопия. Суть данного метода состоит в измерении тепловых эффектов, сопровождающих нагревание или охлаждение исследуемого материала, в зависимости от температуры. Наблюдаемые в полимерах превращения, происходящие при изменении температуры, возможно, разделить на два основных класса:

- к первому классу относятся тепловые процессы, происходящие в полимерах при нагревании (эндотермические реакции - сопровождающиеся поглощением тепла; экзотремические реакции - выделением тепла; переходы второго рода (стеклование), происходящие без изменения энтальпии, но с резким изменением удельной теплоемкости);

- ко второму классу относятся физические и химические реакции, происходящие в полимерах при нагревании.

Применение термической спектроскопии позволяет изучить ряд особенностей структуры и физико-химических характеристик полимерных материалов и композиций на их основе: температуру плавления и температурный интервал плавления; теплоту плавления; отжиг и явления релаксации; понижение температуры плавления; степень кристалличности; стереорегулярность; идентифицировать состав смесей полимеров [49-56]. Представляет интерес изучить теплофизические характеристики полиамида, механоактивированного при различных режимах. Наличие в его структуре ненасыщенных связей, не симметричность строения, что обуславливает его полярность и должно позволить активно вступать в механохимические реакции, представляет интерес при формировании композиционных материалов на основе полиамидов с повышенными эксплуатационными свойствами.

В качестве объектов исследований использовали порошки полимеров и силикатов. Порошок полиамида 6 получали методом криогенным измельчением гранулированного ПА6-210/310 (ОАО «Химволокно»), охлажденного до температуры жидкого азота. Дисперсность порошков, применяемых для нанесения покрытий, находилась в пределах от 80 до 200 мкм.

Механоактивацию проводили в шаровой мельнице планетарного типа марки АГО-2. Время механоактивации составляло от 6 до 60 с при ускорении 60 g. Полимерные частицы подвергались механоактивированию совместно с ультрадисперсным SiO<sub>2</sub> и каолинитом. Дисперсность силикатных частиц составляла от 5 до 60 мкм, в зависимости от вида модификатора. Определение теплофизических характеристик, а также фазовых переходов исследуемых веществ проводили на термическом анализаторе SDT Q600, скорость нагрева образца составляла 5 °C/мин.

Согласно имеющихся в литературе данных [7], термограммы полиамидов характеризуются четко выраженными максимумами. Температуры плавления, определенные исходя из положения пиков, хорошо согласуются с данными, имеющимися в литературе. На рисунке 1 представлена термограмма порошкообразного поли-*є*-капроамида, полученного из капролактама. Наблюдаемый изгиб на всех термограммах в области 50 °C соответствует температуре стеклования.

В случае, если в процессе криогенного измельчения происходят структурные изменения, сопровождающиеся ориентацией кристаллитов в определенном направлении, то перед плавлением образца должна наблюдаться их дезориентация и на термограмме полиамида в области плавления материала возникает дублет. Первый экзотермический пик соответствует процессу дезориентации, за которым следует плавление полимера. Если образец, имеющий внутреннюю текстуру, нагреть до температуры дезориентации и за тем медленно охладить до комнатной температуры, то термограмма, полученная от этого образца, будет характеризоваться наличием одного пика, соответствующего температуре плавления образца полиамида 6 до его нагревания.



Рисунок 1 – Дифференциально-термический анализ дисперсных частиц полиамида 6

Согласно данных DTA-анализа, в термограмме дисперсных частиц полиамида 6 в области температур 128 °C – 205 °C наблюдается наличие экзотермического пика, соответствующего интенсивному окислению полиамида 6 в твердом состоянии. Эндотермический пик, находящийся в области 205 °C – 232 °C, соответствует плавлению кристаллической составляющей полиамида 6. Эндотермические пики, находящиеся в области 299 °C – 390 °C и 391 °C – 407 °C, соответствуют дальнейшему окислению полимера и его деструкции, сопровождающейся пиролизом полимера с увеличением температуры нагрева.

Исходя из типа термограммы, возможно предположить, что в исследуемых криогенно измельченных порошкообразных образцах полиамидов для кристаллической составляющей соответствует α-форма моноклинной и триклинной модификации (рисунок 22) [7]. Для блочных образцов ПА 6 началу первого пика экзотермической реакции, отвечающего за окисление образца на воздухе, соответствует температура 180 °C, тогда как у порошкообразного криогенно измельченного образца окислительный процесс начинается при 128 °C. Возможно предположить, что в процессе криогенного измельчения происходят деструкционные процессы с образованием ненасыщенных связей, которые при нагревании вступают во взаимодействие с кислородом воздуха и смещают начало окислительных реакций в полиамиде в низкотемпературную область.

Проведение механоактивации полиамида 6 в течение 30 с приводит к изменению начала протекания окислительных процессов в полиамиде 6. В области температур 151 °C – 212 °C наблюдается наличие экзотермического пика, соответствующего интенсивному окислению полиамида 6 в твердом состоянии (рисунок 2).



Рисунок 2 – Дифференциально-термический анализ дисперсных частиц полиамида 6, механоактивированных в течение 30 с

Эндотермический пик, находящийся в области 212 °C – 223 °C, соответствует плавлению кристаллической составляющей полиамида 6. Эндотермические пики, находящиеся в области 270 °C – 319 °C, 339 °C – 355 °C, 376 °C – 388 °C, соответствуют дальнейшему окислению полимера на воздухе и его деструкции, сопровождающейся пиролизом полимера с увеличением температуры нагрева. Возможно предположить, что для механоактивированного полиамида 6 кристаллической части данного полимера соответствует метастабильная псевдогексагональная у'-форма. Считается, что у'-форма полиамида 6 является более стойкой к термическому окислению, чем α-форма. При более упорядоченной структуре, какой является α-форма, количество мономера в межсферолитных областях должно быть больше, чем при наличии ү'-формы. Поэтому при термическом воздействии на lphaформу выделяется большее количество мономера, который активно окисляется на воздухе при повышенных температурах.

Необходимо отметить, что метастабильность γ'-формы ПА 6 не исключает возможности перехода их α-форму в процессе термического анализа. Методом рентгеноструктурного анализа показано, что при нагревании до определенных температур образцов полиамидов с исходной γ'-формой со скоростью 5 °С/мин происходит частичная рекристаллизация γ'-формы в α-форму. Однако полного превращения γ'→ α форму не происходит [7].

На различное поведение γ'- и α-форм полиамида при термоокислении оказывают влияние два основных фактора, возможно различающихся в начале

эксперимента или неидентично изменяющихся в ходе окисления: степень кристалличности в рамках одной кристаллической модификации и полиморфные превращения полимерной микроструктуры в другую кристаллическую форму, являющуюся или менее доступной кислороду (диффузионные аспекты), или менее реакционно способной ввиду изменения других физико-механических факторов (изменения количества Н-связей, их расположение, экранирование функциональных групп, эффекты поля и др.). При полиморфном переходе из одной термодинамически неравновесной модификации в другую, более совершенную, совокупность указанных факторов накладывается, и определить это влияние в чистом виде не всегда представляется возможным [7].

Проведение совместной механоактивации криогенно измельченного порошкообразного полиамида 6 с каолинитом приводит к увеличению температуры плавления исследуемого образца, что может свидетельствовать о возрастании степени кристалличности или молекулярной массы (рисунок 3). В области температур 193 °C – 214 °C наблюдается наличие экзотермического пика, соответствующего интенсивному окислению механоактивированной смеси полимера и алюмосиликата. Эндотермический пик, находящийся в области 214 °C – 231 °C соответствует плавлению кристаллической составляющей полиамида 6. Эндотермические пики, находящиеся в области 280 °C – 337 °C, 359 °C – 369 °C, 369 °C – 389 °C, соответствуют дальнейшему окислению полимера на воздухе и его деструкции, сопровождающейся пиролизом полимера с увеличением температуры нагрева.



Рисунок 3 – Дифференциально-термический анализ смеси механоактивированных частиц полиамида 6 (80 мас. %) и каолинита (20 мас. %) при 60 g в течение 360 с

Как и в случае механоактивации полиамида 6, основой кристаллической части полимера является γ'-форма. Совместная механоактивация полиамида 6 и каолинита уменьшает интенсивность протекания термоокислительных процессов в композиции и смещает их начало в высокотемпературную область. Каолинит относится к глинистым минералам из группы водных силикатов алюминия следующего химического состава: Al<sub>4</sub>[Si<sub>4</sub>O<sub>10</sub>](OH)<sub>8</sub>, и содержит 39,5 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 46,5% SiO<sub>2</sub>, 14% H<sub>2</sub>O. Данная структура позволяет предположить высокую активность при реакциях с полимерами, протекающих при внешних воздействиях. Установлено, что в структуре каолинита содержатся ультрамелкие шестигранные кристаллы, размер которых близок к нанодиапазону. В основе кристаллической структуры каолинита лежат слои из тетраэдров Si-O<sub>4</sub>, имеющих три общих кислорода и связанных попарно через свободные вершины алюминием и гидроксидом. Эти слои соединены между собой слабыми связями, что обусловливает весьма совершенную спайность каолинита и возможность различного наложения одного слоя на другой, что также сказывается на активности данного минерала.

Таким образом, при совместной механоактивации каолинита и полиамида 6 происходит взаимодействие радикальных групп и ненасыщенных связей полиамида с активными центрами на поверхности кристаллов каолинита, что в свою очередь повышает термооксилительную стабильность данной композиции. Замена каолинита ультрадисперсным силикатом (аэросилом) в композиции с полиамидом 6 приводит к несущественному изменению теплофизических характеристик композиционного материала (рисунок 4). Начало окислительных процессов в композиции наблюдается при 165 °C, однако увеличивается интенсивность данного процесса, температура плавления соответствует значениям, как и для порошкообразного полиамида 6. Окислительные процессы в расплаве полимера начинаются с 240 °C, что свидетельствует о низкой термоокислительной стабильности данной композиции.



Рисунок 4 – Дифференциально-термический анализ смеси механоактивированных частиц полиамида 6 (80 мас. %) и аэросила (20 мас. %) при 20 g в течение 30 с

Проведены исследования реологических характеристик композиций на базе полипропилена, модифицированного механоактивированными наноразмерными частицами (рисунки 5-8).



Рисунок 5 – Показатель текучести расплава полипропилена







Рисунок 7 – Показатель текучести расплава композиции «полипропилен+ 1 % оксиды металлов»



Таким образом, установлено, что основной структурной составляющей кристаллической части криогенноизмельченного полиамида 6 является

γ'-форма. Проведение механоактивации дисперсных частиц криогенно измельченного полиамида 6 приводит к увеличению стойкости полимера к термоокислению. Совместное механоактивирование дисперсных частиц полиамида 6 с силикатными частицами различной природы приводит к неоднозначным результатам по изменению теплофизических характеристик полиамида. Введение в композицию каолинита улучшает стойкость к термоокислительной деструкции, в то время как применение аэросила ухудшает стойкость исходного полимера к воздействию окислительной среды.

Многочисленные опыты и наблюдения показывают, что каким бы богатством граней ни обладал кристалл, выросший под влиянием внешней среды, можно выделить грани и комбинации форм, которые упорно проявляются при любых условиях роста. Поэтому особый интерес при изучении кристаллов данного вещества имеет форма роста, которая «выводится» из его кристаллической структуры. Только на изучения этих форм можно успешно и правильно толковать все основе закономерности влияния внешней среды на форму кристалла. Согласно современным представлениям форма, которую принимает кристалл, в процессе формирования является структурно-чувствительным параметром и зависит условий кристаллизации. Условия кристаллизации оказывают также влияние на морфологию поверхности и отражают на механизме роста. Если речь идет об искусственном выращивании кристаллов, то исходя из формы роста, возможно судить об условиях образования и корректировать параметры кристаллизации. Существующие представления о кинематике процесса формирования кристалла и влияния на форму, кристалла разработаны достаточно хорошо. Считается, что полиэдрическая форма образуется, когда скорость роста зависит только от ориентации поверхности и одинакова (в среднем) для всех ее точек: V = V (n). Показано, что стационарная форма роста в описанных выше условиях определяется по правилу Вульфа с помощью функции V (n) точно так же, как равновесная форма с помощью удельной поверхностной энергии α(n) [8-15]. Аналитически стационарная форма роста описывается огибающей семейства плоскостей, задаваемых уравнением

$$\mathbf{n}, \mathbf{r}) = \mathbf{V}(\mathbf{n})\mathbf{t},\tag{1}$$

получающимся из (1) путем замены  $\alpha(n) \rightarrow V(n)$ ,  $2\Omega/\Delta\mu \rightarrow t$ , где *t*— время от момента зарождения кристалла. Выражение (1) предполагает, что кристалл разрастается подобно себе в течение всего времени роста. При выполнении этого последнего условия форма не изменится, даже если скорость роста будет зависеть от времени — надо лишь заменить правую часть (1) на *Vdt*.

Уравнение огибающей семейства (1) может быть записано в виде

$$(1/R_1 (V + \partial^2 V/\partial \phi_1^2) + (1/R_2) (V + \partial^2 V/\partial \phi_2^2) = \text{const},$$
 (2)

где постоянная в правой части не зависит от координат, но пропорциональна времени. Для ориентаций, отвечающих сингулярным поверхностям, функция V (n), или, что то же  $V(\varphi_1, \varphi_2)$ , имеет острые минимумы, где первые производные  $\partial V/\partial \varphi_1$  и ∂*V/∂*<sup>2</sup><sub>2</sub> разрывны, а вторые производные, входящие в (1), бесконечны. Следовательно, на участках поверхности кристалла с сингулярными ориентациями радиусы кривизны поверхности и Д2 также должны быть бесконечны. Последнее означает, что сингулярные поверхности должны быть представлены в облике кристалла макроскопически плоскими гранями. Существование на них вицинальных холмиков отвечает притуплению сингулярного минимума в пределах малых **УГЛОВ**. Превращение атомно гладкой поверхности в шероховатую означает округление острого минимума зависимости V (n). Округлому минимуму V (n) отвечают конечные вторые производные в (2) и, следовательно, конечные радиусы кривизны. Последнее означает, что атомно шероховатые, нормально растущие поверхности представлены на стационарной форме роста округлыми участками. Таким образом, возможно

судить об атомном механизме формирования по макроскопической форме образования кристалла [8-15].

Размер той или иной грани или протяженность округлого участка с тем или иным набором ориентаций на форме роста определяется в соответствии с аналогом (1) правила Кюри-Вульфа. Из геометрической процедуры построения огибающей Вульфа следует, что чем выше скорость роста грани (или округлого участка), тем меньше должен быть ее размер на стационарной форме роста. При описании форм необходимо, прежде всего, установить кристаллографические индексы граней и их относительные размеры, т.е. облик (габитус) кристалла. Современные представления дают возможность достаточно точно указать качественно последовательность размеров наиболее вероятных граней при росте из газовой фазы и с меньшей определенностью при росте из растворов и расплавов [8-15].

В соответствии с правилом Кюри-Вульфа в форме (1) наиболее развитыми на поверхности кристалла будут грани с наименьшими скоростями роста. Таких наименьших скоростей следует ожидать для граней, параллельных максимальному числу цепей наиболее сильных связей, т.е. для атомно гладких F-граней. Рост таких граней требует либо преодоления потенциального барьера для образования двумерных зародышей, либо наличия дислокаций или других дефектов для генерации ступеней. Оба упомянутых процесса генерации идут тем медленнее, чем выше удельная линейная энергия ступеней. Эта энергия в свою очередь тем выше, чем более сильные ПЦС пересекают торцы всевозможно ориентированных ступеней на данной грани, т.е. параллельны данной грани. Далее, при росте за счет поступления частиц из адсорбционного слоя на ступени скорость роста тем выше, чем больше плотность этого слоя. Плотность слоя экспоненциально растет с увеличением энергии связи строительной частицы с поверхностью т.е. опять-таки должна быть наименьшей для граней, пересекаемых наименьшим числом наиболее энергичных ПЦС. Исходя из выше изложенного, наблюдается адекватность предложений теории ПЦС, развитой Хартманом и Пердоком, состоящее в том, что скорость роста грани тем меньше, чем меньше цепей сильных связей пересекает эту грань. Для поверхностной энергии такая зависимость есть следствие самого определения энергии, а для скоростей роста она может считаться лишь приближенной. В частности, скорости роста различных граней по-разному зависят от переохлаждения и температуры при данном переохлаждении, что уже не укладывается в рамки теории ПЦС. Тем не менее, эта теория во многих случаях хорошо описывает наиболее общие черты габитуса кристаллов. Указанная выше корреляция поверхностной энергии и скорости роста есть следствие структуры кристаллов, определяющей обе величины для любых ориентаций. В частности, угловая зависимость скорости роста имеет минимумы для тех же граней, что и угловая зависимость поверхностной энергии. Наиболее глубокие минимумы V (n) отвечают наиболее глубоким минимумам α (n). Отсюда следует, что относительные размеры граней на форме роста и равновесной форме в данных условиях должны быть близкими. Вывод о том, что поверхностная энергия и скорость нарастания граней обратно пропорциональны ретикулярным плотностям граней во многих случаях подтверждается статистическими данными. Но систематические отклонения в развитии форм некоторых кристаллов от их «теоретической» последовательности заставляют полагать, что правило Бравэ не может быть применено непосредственно в этом виде. У кварца первое место по ретикулярной плотности занимает сетка пинакоида, однако грань пинакоида на кристаллах кварца наблюдается редко. Попытку расширить закон Бравэ с чисто геометрической точки зрения, заменив «голую» решетку совокупностью элементов симметрии пространственной группы, сделали Х. Доннэй и Д. Харкер, показавшие, что создаваемые симметрией добавочные узлы, рассматриваемые наравне с узлами решетки, резко изменяют ретикулярную плотность всех граней, перпендикулярных винтовым осям и плоскостям скользящего отражения, и снижают морфологическое значение таких граней. При этом принимаются во внимание лишь те винтовые оси и плоскости скользящего отражения, которые не входят в состав примитивной трансляционной решетки и не зависят от нее. Для символов граней, перпендикулярных винтовым осям и плоскостям скользящего

отражения, и граней в центрированных решетках Доннэй предложил ввести усложненные индексы, при использовании которых в формуле для расчета ретикулярных плотностей представляется возможность сразу же вычислить их значение с учетом дополнительных узлов. Доннэй и Харкер дают следующую формулировку расширенного и обобщенного закона Бравэ: «Морфологическое значение грани кристалла обратно пропорционально площади элементарного параллелограмма сетки в нецентрированной решетке, при условии отсутствия винтовых осей и плоскостей скользящего отражения в пространственной группе». Эффект центрировки решетки, а также винтовых осей и плоскостей скользящего отражения может быть учтен заменой в формуле для площади элементарного параллелограмма индексов грани индексами, увеличенными в 2, 3, 4, 6 раз.

значение имеет учет плоскостной Большое симметрии граней. рассматриваемых как конечные многоугольники. Физические свойства отдельных граней в ряде случаев подчиняются именно этой симметрии (форма фигур травления, штриховка и т.д.). С учетом плоскостной симметрии каждая из 47 простых форм кристаллографически может иметь несколько разновидностей. Две одинаковые простые формы будут физически различными в том случае, если они различаются элементами симметрии или расположением элементов симметрии относительно граней. Наблюдения показывают, что частота встречаемости граней падает с повышением симметрии. Но если принять во внимание относительную величину граней на кристаллах, то преобладающее значение имеют грани с высокой плоскостной симметрией. В редких случаях грани с высокой величиной симметрии не будут габитусными. П. Ниггли впервые отметил необходимость перехода от чисто геометрических воззрений к новым понятиям, связанным с реальными структурами. Он предложил учитывать не ретикулярную, а «физическую» плотность сеток, учитывая атомные веса, приходящиеся на площадь элементарного параллелограмма сетки. Ясно, что необходимо считаться с анизотропией химических связей, особенно в случае ионных структур. Учитывая это, B.C. Соболев придал правилу Бравэ смысл: «Наиболее важные габитусные кристаллохимический грани (пояса) развиваются параллельно направлению наиболее прочных химических связей в кристаллической решетке». П. Гартман и В. Пердок выдвинули положение, согласно которому огранение кристалла должно определяться цепями сильных связей. Эффективный период такой цепи связи назван «вектором цепи связи» или PBCвектором («Periodic bond chain vector»). Выявляя эти векторы, грани кристалла можно разделить на три группы: Р-грани (плоские сетки), которые проходят параллельно двум или более РВС-векторам; S-ступенчатые грани, проходящие параллельно только одному вектору; К-грани, образованные вершинами, которые не параллельны ни одному РВС-вектору. Удалось показать, что среди граней, определяющих форму роста, преобладают F-грани, К-грани встречаются редко, S-грани занимают промежуточное место.

Из всех возможных форм кристалла равновесная форма лучшим образом отражает его внутреннее строение. Напомним, что равновесной называется форма с минимальной поверхностной энергией, возникающая при равновесии между кристаллом и окружающей средой. Предложено несколько экспериментальных и теоретических методов определения равновесной формы, основанных на использовании связи между формой роста и равновесной формой. Связь эта сводится к тому, что только грани, принадлежащие к равновесной форме, могут появляться в качестве G-граней, граней с зеркально гладкой поверхностью. В крупных кристаллах наблюдается не сама равновесная форма, а только отдельные ее грани. Экспериментально по формам роста можно определить огранение, но не габитус равновесной формы. Теоретически равновесные формы устанавливаются двумя способами: по методу Гиббса-Вульфа, основанному на расчете минимума свободной энергии, и методом Странского-Каишева, в основе которого лежат представления о молекулярной работе отрыва (средней работе отрыва). Так теоретически определены равновесные формы для веществ с гомеополярными и гетерополярными связями между составляющими структуру атомами (ионами). Равновесные формы кристаллов

кубической сингонии состоят из одной простой формы: для кристаллов со структурой типа NaCl – куб, для типа CsCl – ромбический додекаэдр, для CaF<sub>2</sub> – октаэдр, для NaNO<sub>3</sub> – ромбоэдр, близкий к кубу. Такие кристаллы вырастают из чистых водных растворов. Изучение их позволило Странскому сделать замечание, что влияние молекул воды, по-видимому, качественно не меняет ход процесса. На образовании других граней сказывается, по-видимому, чередование роста и растворения. У кристаллов с гетерополярными связями при выращивании из газообразной фазы всегда наблюдаются только G-грани, теоретически предсказываемые для идеального случая. Для неполярных кристаллов априорно рассчитанные равновесные формы сложны. Они сравниваются с формами кристаллов, полученных из шаровых затравок медленным нарастанием в парах. Равновесная форма металлического вольфрама, имеющего объемоцентрированную решетку, составлена гранями ромбического додекаэдра в комбинации с кубом, тригонтриоктаэдром и октаэдром. На практике у вольфрама возникают ромбического кристаллов грани додекаэдра, куба, тригонтриоктаэдра и не появляются грани октаэдра. Для некоторых типов структур принадлежащие к равновесной форме G-грани были определены по методу Гартмана и Пердока. Для ряда кубических структур они идентичны G-граням. Возможность экспериментального получения равновесной, формы следует из зависимости давления пара, растворимости; химического потенциала от размеров кристалла. За величину кристалла условно принимают радиус г вписанного в кристалл шара, при более точном анализе она определяется с учетом ширины граней или их расстояния (h<sub>i</sub>) от центра:

$$\sigma_i/h_i = const,$$

где  $\sigma_i$  — поверхностная энергия i-той грани.

Зависимость давления пара или растворимости от величины кристалла показана в уравнении Томсона-Гиббса:

Как следует из этого уравнения, а также из экспериментальных, данных, давление насыщенного пара у всех граней кристалла, имеющего макроскопическую протяженность, почти одинаково. Равновесную же форму кристалла можно определить только с помощью процессов роста и растворения, что обусловливается различием в давлении пара или растворимости. Следовательно, чтобы обнаружить разницу в давлении паров, нужно исследовать грани самого малого размера, грани, которые обнаруживаются и на больших кристаллах с кажущейся огранкой, состоящей из одного типа граней. При помещении такого кристалла в замкнутый сосуд при постоянной температуре за счет разности давлений паров над субмикроскопическими и макроскопическими гранями первые начнут растворяться и увеличиваться в размерах, в связи с чем выравнивается давление пара над кристаллом. Вскоре разность давлений становится незначительной, процесс растворения прекращается до того, как будет достигнута равновесная форма. На малых кристаллах при соответствующих условиях будет происходить не только образование граней, принадлежащих к равновесной форме, но может возникнуть сама равновесная форма. К сожалению, такие работы связаны с большими экспериментальными трудностями, так как пространство, занятое паром или раствором, должно быть настолько малым, чтобы объем насыщенной фазы лишь незначительно превосходил объем самого кристалла (в системе газ-кристалл должно быть устойчивое равновесие). Работы по получению равновесных форм небольших отрицательных кристалликов осуществлены Леммлейном. Отрицательный кристалл — это незаполненный кристаллическим веществом многогранник, окруженный твердой монокристальной средой [9-15]. Весьма распространен метод получения равновесных форм кристаллов кристаллизацией шаров, впервые предложенный Е.С. Федоровым. Шарообразные кристаллы можно изготовить различными способами, проще всего механической обточкой, причем разрушенные части поверхности удаляются растворением и травлением. Другой
способ состоит в том, что капле расплава при соблюдении особых предосторожностей дают затвердеть в полушарообразный или линзовидный кристалл. Округленные кристаллы получаются также по способу Наккена-Кирапулоса. С учетом атомной структуры кристалла монокристаллический шар в действительности является полиэдром с чрезвычайно большим числом граней. Из всех таких граней только немногие растут повторимо, оставаясь гладкими, все остальные грани огрубляются. Так как огрубленные грани (на рисунке они показаны волнистыми линиями) растут быстрее, чем гладкие, последние начинают образовывать плоские сечения шара, размеры которых непрерывно увеличиваются. При дальнейшем росте кристалла площадь гладких граней увеличивается до тех пор, пока сначала отдельные, а потом все грани не пересекутся в ребрах. В результате образуется полиэдр, габитус которого зависит от скоростей роста отдельных граней. Кристаллы с искусственно приданной формой исследовались с помощью метода колебаний температуры. Кристаллы различных исходных форм вместе с запасом вещества помещались в насыщенный раствор. Вся система подвергалась колебаниям температуры, причем одновременно производилось перемешивание или встряхивание раствора. В таких условиях равновесные формы кристаллов алюмо-калиевых квасцов получала М.П. Шаскольская. Я.И. Френкель высказал предположение, что поверхность кристалла в состоянии равновесия образована не одними только основными гранями, но и гранями, близкими к основным. Последние возникают вследствие флуктуации. Поэтому при температурах выше абсолютного нуля естественные грани кристалла должны обладать шероховатостью, которая обусловлена ступеньками из атомных слоев. Ширина ступеньки изменяется с течением времени путем присоединения или удаления отдельных атомов, перемещающихся по ступенькам независимо друг от друга. Вследствие таких перемещений атомов форма кристалла изменяется. Существует мнение, что образование равновесной формы может осуществляться двумя путями: или при помощи многократного испарения и конденсации, или вследствие диффузии поверхностных атомов. Последнее более вероятно, так как теплота активации явления диффузии значительно меньше, чем теплота испарения. Для количественной оценки параметра габитуса возможно применение понятия фактор формы. В данном случае под понятием фактор формы будем понимать отклонение формы внешнего контура объекта от окружности.

В ходе исследований изучались силикатные частицы различной природы и технологии формирования: кремень, трепел, отходы стекольного производства (дисперсные частицы стекла), а также частицы совместно механоактивированных силикатов и полимеров. Проводилось изучение габитуса частиц отходов металлургического производства. Наноразмерные частицы оксидов металлов представляют собой отходы металлургического производства, улавливаемых из дымов на фабриках ЗАО «Северсталь» (Кировочепецк, РФ). Состав оксидов металлов приведен в таблице 1.

Согласно данным электронной растровой и атомной силовой микроскопии, размер единичных наночастиц продуктов металлургического производства не превышает 10-15 нм, а кластеров – не более 80-100 нм. Показатель рН водной вытяжки продуктов не менее 10-11 ед., что свидетельствует об их щелочной реакции, повышающей устойчивость в кислых средах.

Другим классом исследуемых зарядовых частиц является трепел тонкопористая опаловая осадочная горная порода, рыхлая или слабосцементированная, с низким удельным весом. По физико-химическим характеристикам трепел подобен диатомиту, но содержит незначительное количество органических остатков. Трепел состоит преимущественно из мелких сферических опаловых, иногда халцедоновых частиц, глобул с линейным размером 0,01 – 0,02 мм. Обычно в трепелах присутствует некоторое количество глинистого вещества, зёрна глауконита, кварца, полевых шпатов. Плотность трепела 2000 – 3000 кг/м<sup>3</sup>; пористость 60,2 % – 64 %. Цвет от белого и сероватого до бурого, красного и черного. Содержание SiO<sub>2</sub> в трепелах составляет 60 % – 75 %, обычно трепелы содержат также 3 % – 10 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, примеси карбонатов и 6 % – 8 % химически связанной воды. Залежи трепела

известны среди морских отложений мела, реже – среди палеогеновых и каменноугольных ископаемых. Происхождение, вероятно, биохимическое.

Подобно диатомиту, трепел применяют как изоляционный, фильтровальный, абразивный, строительный материал, а также используют в качестве поглотителя, катализатора, наполнителя, адсорбента в различных технологических процессах. В качестве объекта исследований, также был выбран кремень, относящийся к классу слоистых силикатов и представляющий собой композиционную систему в которой, преобладающей минеральной фазой является α-кварц, а также α-тридимит. Согласно имеющихся данных в кремнях содержится Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> до 1,6 %; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> до 0,6 %; CaO до 1 %; Ni – 11 г/т, Cu – 7,7 г/т, Ti до 120 г/т, Mn – 51 г/т, Ba – 65 г/т, Zr – 12г/т, B – 97 г/т.

В качестве объекта исследований брали также механоактивированные частицы на базе ультрадисперсного SiO<sub>2</sub> – аэросила. Проводили совместную механоактивацию силикатных частиц С полимерными материалами. такими как полиамид. Механоактивацию проводили в шаровой мельнице планетарного типа марки АГО-2. Время механоактивации составляло 30 с при ускорении 60 д. Зарядовую активность нанокомпозиционных частиц определяли по интенсивности токов в заданном диапазоне температур с применением установки TCT-анализа ST-1 производства ОДО «Микротестмашины» (Беларусь) согласно ГОСТ 25209 [16]. Фактор формы определяли методом оптической микроскопии с использованием программного пакета «AutoScan 3 Studio» производства ЗАО «Спектроскопические системы».







Г









а – отходы металлургического производства, б – кремень, в – дисперсные частицы стекла, г – трепел, д –механоактивированная частицы аэросил+полиамид 6

б

Рисунок 9 – Габитус частиц, полученных механическим диспергированием и механоактивацией

Результаты определения фактора формы и ориентации для дисперсных частиц, представленных на рисунках 10-13, приведены в таблице 1.



Рисунок 10 – Зависимость остаточного заряда механоактивированных частиц от фактора формы



Рисунок 11 – Зависимость времени релаксации остаточного заряда механоактивированных частиц от фактора формы







Рисунок 13 – Зависимость энергии активации процесса релаксации заряда от фактора формы

Наименование исследуемого образца	Трепел	Кремень	Диспер- сные частицы стекла	Отходы металлурги- ческого производства	Механоактиви- рованные частицы аэросил+полиамид 6
Значения фактора формы	0.5288	0,3441	0,384	0,6086	0.11
Значения угла ориентации	167	134	36	159	14

Таблица 1 – Значения факторов, определяющих габитус зарядовых частиц

Исходя из представленных на рисунках 10-13 данных, установлена взаимосвязь между основными параметрами, характеризующими зарядовую активность частиц и внешней формы частицы. Зависимости остаточного заряда, времени релаксации остаточного заряда; энергии активации процесса релаксации заряда; заряда, оставшегося в момент достижения максимума тока, в общем случае описываются кубическим уравнением.

Введение исследуемых модификаторов стабилизирует реологические характеристики полипропилена при многократной переработке. При превышении трех

технологических переработок полипропилена модификаторы, введенные в полимер, оказывают незначительное влияние на реологические характеристики полимера.

Полученные результаты свидетельствуют, что механоактивированные модификаторы оказывают упорядочивающее действие на полимерную матрицу, увеличивая степень кристалличности и формируя квазикристаллические области в аморфной части связующего. Установлено, что в периферии механоактивированной частицы формируется упорядоченный переходной слой достаточно больших размеров, обусловленный действием слабых электромагнитных полей, генерируемых вследствие наличия нее приобретенного частицей y или собственного нескомпенсированного заряда. Механоактивированные частицы, статистически распределяясь в объеме композиционного материала, обуславливают образование своеобразных узлов физической сшивки макромолекул, благодаря их адсорбции на активных центрах модификатора.

Показана перспективность применения смесей механоактивированных частиц при модифицировании полимерных материалов. Синергические смеси данных частиц оказывают существенное пролонгированное воздействие на физико-механические характеристики получаемых механоактивированных композиционных материалов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРНЫХ ИСТОЧНИКОВ.

1 Механохимический синтез дисперсных слоистых композитов на основе каолинита и высших карбоновых кислот / Т.Ф. Григорьева [и др.] // Доклады Российской академии наук. – 1995. – Т. 341, № 1. – С. 66-68.

2 Механохимический синтез дисперсных слоистых композитов на основе каолинита и ряда органических и неорганических кислот. Исследование методом ИКспектроскопии / Т.Ф. Григорьева [и др.] // Неорганические материалы. – 1996. – Т. 32, № 2. – С. 214-220.

3 Взаимодействие в системе каолинит-аминоуксусная кислота при их совместной активации. / Т.Ф. Григорьева [и др.] // Неорганические материалы, 1997. – Т. 33, № 8. С. 997-1000.

4 Механохимическое взаимодействие в системах с биологически активными веществами. / И.А. Ворсина [и др.] // Химия в интересах устойчивого развития, 2000. – Т. 8. С. 679-684.

5 Механохимическое получение препаратов янтарной кислоты. / И.А. Ворсина [и др.] // Химия в интересах устойчивого развития, 2000. – Т. 8, № 6. – С. 783-788.

6 Механическая активация смесей каолинита с оксидами металлов. / Т.Ф. Григорьева [и др.] // Неорганические материалы, 1997. Т.33, № 8. с.993-997.

7 Рабек, Я. Экспериментальные методы в химии полимеров. / Я. Рабек, под ред. В.В. Коршака. – М.: Мир, 1983. – С. 171-202.

8 Вайнштейн, Б.К. Современная кристаллография. / Б.К. Вайнштейн. - М.: Наука, 1979. - 383 с.

9 Хонигман, Б. Рост и форма кристаллов./ Б. Хонигман. – М.: Изд-во иностр. литер., 1961. – 209 с.

10 Брэгг, У. Кристаллическая структура минералов. / У. Брэгг, Г. Кларингбулл. М.: Мир, 1967. - 390 с.

11 Mason, B.H. Principles of Geochemistry. / B.H. Mason. – NewYork: Wiley, 1958. - 310 c.

12 Победимская Е.А. Сравнительная кристаллохимия силикатов и сульфидов / Е.А. Победимская // Итоги науки и техники. Серия Кристаллохимия. -Т. 25. - М.: ВИНИТИ. - 1991. - С. 3-40.

13 Грим, Р. Минералогия и практическое использование глин. / Р. Грим, пер. с англ. Под ред. В.П. Петрова. □ М.: Мир, 1967. - 405 с.

14 Чухров, Ф.В. Коллоиды в земной коре. / Ф.В. Чухров. - М.: Изд-во АН СССР. - 1955. - 671 с.

15 Розенгарт, М.И. Слоистые силикаты как катализаторы / М.И. Розенгарт, Г.М. Вьюнова, Г.В. Исагулянц //Успехи химии. - 1988. - Т.57, № 2. - С. 204.

16 Пластмассы и пленки полимерные. Методы определения поверхностных зарядов электретов: ГОСТ 25209-82. – Введ. 01.07.1983. – Москва: Государственный комитет СССР по стандартам: Издательство стандартов, 1982. – 14 с.

17 Овчинников Е.В. [и др.] Композиционные механоактивированные полимерные материалы машиностроительного назначения // Технологическое обеспечение и повышение качества изделий машиностроения и авиакосмической отрасли : сб. науч. ст. 14-й Междунар. науч.-техн. конф., посвящ. 50-летию Брянской научной школы технологов-машиностроителей, Брянск, 5–7 окт. 2022 г. – Брянск : БГТУ, 2022. – С. 228–232.

18 Овчинников Е.В. Механоактивированные модификаторы для реактопластичных полимеров // Порошковая металлургия: инженерия поверхности, новые порошковые композиционные материалы. Сварка. В 2 ч. Ч. 1 : сб. докладов 13-го Междунар. симпозиума, Минск, 5-7 апр. 2023 г. – Минск : Беларуская навука, 2023. – С. 152-155.

19. Е.В.Овчинников Функционализированные полимерные нанокомпозиционные материалы // Прогрессивные технологии и системы машиностроения. – 2021 –Т.72 - №1 – с.58-64

### Глава 28. КИНЕТИЧЕСКОЕ И МЕХАНИЧЕСКОЕ РАЗРУШЕНИЯ

#### Махмудов Х.Ф.

Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе РАН, г.Санкт-Петербург, Россия h.machmoudov@mail.ioffe.ru

## Введение

Используемые в настоящее время в технике методы диагностики разрушения опираются на его механическую концепцию (основы которой были заложены еще Галилеем). Постулируется, что разрушение тела наступает, как только в некоторой его точке определенная комбинация компонент тензора напряжений и деформаций достигнет критического значения (предела прочности). При этом природа самого разрушения не рассматривается. В механической концепции предел прочности имеет статус физической характеристики (константы) материала. Указанные представления лежат как в основе сопромата (рассматривающего сплошную среду), так и механики разрушения (рассматривающей неустойчивость нагружаемой среды с трещиной).

С 1940-х годов в связи с использованием полимерных материалов стали накапливаться данные, указывающие на то, что механическая концепция чисто силового разрушения противоречит экспериментальным результатам, свидетельствующим о зависимости предела прочности от времени испытания. В том числе было установлено, что разрушение может произойти при любом (не слишком малом) постоянном уровне напряжении, если нагрузка действует достаточно долго.

Систематические исследования, проведенные С. Н. Журковым с сотр. [1-5] для широкого круга материалов, обладающих различным характером межатомных связей, над атомной и дефектной структурой показали, что временная зависимость прочности – общее свойство явлений разрушения твердых тел позволили обосновать новую, кинетическую концепцию разрушения. Ее суть заключается в утверждении: разрушает время, а не сила. В кинетической концепции основной характеристикой сопротивления материала разрушению является время до разрушения при заданном уровне напряжения (долговечность), а предел прочности утрачивает смысл критериальной величины, становясь вспомогательной характеристикой.

Основой кинетической концепции явилась эмпирическая формула С. Н. Журкова [1] (формула С. Н. Журкова) для долговечности  $\tau$  (времени до разрушения).

В широком интервале значений одноосно растягивающего напряжения  $\sigma$  и температуры T установлено, что:

$$\tau = \tau_0 \exp \frac{U_0 - \gamma \sigma}{kT}$$

где величина  $\tau_0$  порядка дебаевского периода атомных колебаний,  $U_0$  близка к энергии сублимации,  $\gamma$  - структурно чувствительный параметр порядка  $10-10^3$ атомных объемов. Формула С. Н. Журкова справедлива для самых различных материалов: металлов и сплавов, галоидных и полупроводниковых кристаллов, стекол, полимеров, композитов, горных пород. Исследование столь широкого класса материалов позволило утверждать, что временная зависимость – общее свойство явления разрушения нагруженных твердых тел.

Ответ на вопрос о том, каким образом воздействие времени вызывает разрушение, содержится в эмпирическом выражении для долговечности (формула С. Н. Журкова). Его характерная температурная (аррениусовская) зависимость однозначно показывает, что явление разрушения имеет термофлуктуационную природу. В его основе лежит переход через энергетический барьер, который снижается приложенным напряжением, но осуществляется посредством тепловой флуктуации. Время ожидания тепловых разрушающих флуктуаций определяет долговечность. Здесь вскрывается смысл кинетической концепции: тело разрушают флуктуации теплового режима, возникновение которых требует времени, а не приложенное напряжение, которое играет роль параметра, влияющего на величину времени ожидания разрушающих флуктуаций.

Исследования кинетического процесса деградации нагруженного тела показали, что в течении практически всего времени жизни под нагрузкой идет подготовка материала к макроразрушению, связанная термофлуктуационной генерацией стабильных нарушений сплошности (трещин) и их накопления. Это позволяет поставить задачу о прогнозировании времени до разрушения. В рамках механической концепции такая возможность отсутствует.

В самом деле, с позиций представления о пределе прочности, как характеристики материала, тело под нагрузкой может находится только в двух состояниях: исходном или разрушенном. Создание «не разрушаемых» конструкций при этом сводится к расчету действующих напряжений с тем, чтобы они не превосходили предела прочности конструкционного материала, определенного на основании лабораторных испытаний. Прогнозировать здесь можно только вероятность нагрузок. Обеспечение разрушающих запредельных надежности конструкций достигается заданием им «запаса прочности», т.е. эксплуатацией при напряжениях, в несколько раз меньше предела прочности. Такой подход оправдывает иногда себя, когда можно задать большой запас прочности. Но даже в этих случаях при длительной эксплуатации накапливаются трещины, и наступает разрушение.

Термофлуктуационная природа разрушения приводит к принципиально иной постановке задачи о его прогнозировании. Рассматривать два состояния объекта – исходное и разрушенное – недостаточно. Необходимо учесть, что в нагруженном теле тепловые флуктуации приводят к локальным нарушениям сплошности - трещинам – и разрушение тела предстает как возникновение неустойчивости на критической стадии трещинообразования. Генерация трещин, связанная с ожиданием разрушающих термофлуктуаций, протекает во времени, т.е. является кинетическим процессом. Таким образом, возникает возможность прогнозирования времени до разрушения путем оценки меры трещинообразования и скорости ее приближения к критическому значению. Реализация этой возможности требует детальной разработки механизмов зарождения, развития трещин и разрушения [2-3].

#### Описание разрушения

В настоящее время существуют четыре основных подхода к описанию разрушения. Два из них: сопромат и механика разрушения в своей основе опираются на механическую концепцию и, оперируя понятием предельного напряженного состояния, не содержат времени. В последнее время в механике разрушения все больше внимания уделяется построению феноменологической кинетике роста одиночной макротрещины. Однако, за исключением хрупкого разрушения, рост трещины не лимитирует долговечность.

Третий подход явился реакцией на обнаружение в различных материалах множественного трещинообразования, указавшего на недостаточность рассмотрение уже имеющейся в теле макротрещины (идущей от Гриффита механики разрушения), что стимулировало введение в теорию нового понятия – «поврежденности» материала под нагрузкой. Поврежденность призвана охарактеризовать структурные изменения (подразумевается и трещинообразование), происходящие в нагруженном теле. В простейшем варианте она описывается скаляром  $\psi(t) \in [0.1]$  и определяется как фактор уменьшения «живого сечения», так что номинальное напряжение  $\sigma$  увеличивается при поврежденности  $\psi$  до величины  $\sigma/(1-\psi)$ . Кинетическое уравнение развития поврежденности постулируется по аналогии с распространенным степенным выражением для скорости деформации при ползучести:

$$\psi = B\left(\frac{\sigma}{1-\psi}\right), \psi(0)=0$$

а долговечность  $\tau$  определяется из уравнения  $\psi(\tau) = 1$ .

Видно, что концепция накопления поврежденности носит чисто описательный характер. Она не оперирует с параметрами трещин и не направлена на изучение кинетических, статистических и термодинамических свойств процесса термоактивированного трещинообразования [3,4].

#### Механизм трещинообразования

Теоретические и экспериментальные исследования зарождения и развития *VCTановить* две трешин позволили характерные стадии в процессе трещинообразования. На первой стадии происходит делокализованное (хаотическое) накопление стабильных одиночных трещин в объеме тела, приводящее вследствие концентрационных флуктуаций к образованию кластера начальных трещин – очага Вторая стадия определяется локализованным ростом разрушения. очага, заканчивающимся появлением магистральной трещины и разрушением (распадом на части объекта). Смена стадий контролируется достижением критической концентрации трещин (концентрационным критерием кластеризации). Вторая стадия коротка (порядка от 10 до 1%) по сравнению с первой и потому имеет смысл пред разрывного состояния.

Имеющаяся совокупность экспериментальных данных подтверждает справедливость двухстадийной модели для трещины различного начального размера (определяемого структурным иерархическим уровнем разрушения), материалов как природного, так и искусственного происхождения, в режиме, как постоянного напряжения, так и изменяющегося со временем произвольным образом, независимо от вида напряженного состояния и длительности подготовки разрушения.

Величина критической концентрации соответствует образованию кластера критического размера  $i_e$ , при переходе через который скорость локализованного роста становится больше, чем за счет спонтанных концентрационных флуктуаций.

$$i_e \approx \left(\frac{kT}{2\gamma\sigma}\ln\frac{V}{r^3}\right)^2$$

где *r* - размер начальных трещин, *V* - объем тела.

Значению  $i_e$  отвечает напряжение  $\sigma_e$ , локальное превышение, которого приводит к локализации трещинообразования. При наличии в теле n начальных трещин число кластеров размера i составляет

$$n_i = \frac{n_*}{i} \left(\frac{e}{k}\right)^i, \qquad n_* = \frac{V}{(er)^3}$$

где  $k = c^{-\frac{1}{3}}r^{-1}$  - среднее относительное расстояние между трещинами. Отсюда следует, что осуществляющий смену стадий критический кластер, содержащий  $i_e$  начальных трещин, образуется по статистическому закону, когда безразмерный параметр кластеризации становится равным

$$k_e = e \left(\frac{n_*}{i_e}\right)^{\frac{1}{i_i}}$$

Этот результат, который может быть назван критерием кластеризации (укрупнения) трещин, позволяет оценить критическую концентрацию, контролирующую смену стадий. Критической является концентрация

$$c_e = (k_e r)^{-3}$$

Величина  $c_e$  устанавливает предел объемного трещинообразования в нагруженном теле. Накопление трещин с концентрацией выше вследствие спонтанной статистической кластеризации невозможно.

Как видно, при достаточно большой величине  $i_e \rightarrow \infty$  концентрационный критерий кластеризации  $k_e$  утрачивает зависимость от размера кластера  $i_e$  (и, следовательно, от условий нагружения) и становится равным числу e (основанию натуральных логарифмов).

В настоящее время делокализованное множество трещинообразование хорошо изучено на опыте. Параметры ансамбля начальных трещин измеряются с помощью различных физических методов, использующих три основных свойства трещин: выделение запасенной упругой энергии при зарождении и росте (в форме тепла, звуковых и электромагнитных волн), способность отражать и рассеивать падающие волны (свет, рентгеновские лучи, звук, электроны), изменение характеристик материала (плотность, модуль упругости и др.). Разнообразие методов позволило исследовать различные классы твердых тел: полимеры, металлы, горные породы. Оказалось, что разрыв характеризуется определенной концентрацией  $c_F$  трещин в объеме, зависящей лишь от их регистрируемого размера r. Использование различных материалов, масштабов объектов и методов исследования позволили варьировать величину r в диапазоне 12 порядков. При этом величина  $c_F$  варьировала в диапазоне свыше 35 порядков. Однако, несмотря на эти гигантские диапазоны, между зафиксированным размером r трещин и средним предельным расстоянием между ними  $c_F^{-\frac{1}{3}}$  обнаруживается линейная связь  $c_F^{-\frac{1}{3}} = k_F r$ , причем значение практически

постоянно и близко к значению *e* ≅ 3. Справедливость представлений о двух стадиях трещинообразования и концентрационном критерии кластеризации подтверждается также и результатами компьютерного моделирования разрушения двух и трехмерных объектов.

Вообще, наличие аналогичных концентрационному критерию пороговых характеристик присуще и ряду других физических явлений в сильно неоднородных средах: переносу (электропроводности пленок металлов и аморфных полупроводников), фазовым переходам 2-го рода (например, ферромагнетизму). Их возникновение подобно протеканию (перколяции) жидкости требует формирования кластера связей [3-5].

# Прогнозирование исходного ресурса элемента конструкции

Установление кинетической природы разрушения открывает принципиально новую возможность его временного прогнозирования, состоящую в оценке ресурса долговечности нагруженной конструкции в заданных условиях эксплуатации. В рамках механической концепции, рассматривающей разрушение как вневременный акт, наступающий под действием силы, такая возможность отсутствует.

При оценке ресурса традиционным является использование эмпирических выражений типа формулы С. Н. Журкова и их экстраполяция. Такой путь требует длительного набора экспериментальных данных для установления функциональных зависимостей и определения параметров, в связи с чем малоэффективен.

Выяснение физического механизма развития трещин приводи к новому подходу при расчете традиционных характеристик сопротивления материалов разрушению. В рамках двухстадийной модели время жизни  $\tau$  (долговечность) лимитируется длительностью первой стадии, на которой с течением времени t идет делокализованное накопление объемной концентрации c(t) стабильных трещин до критической величины  $c_e$ . При этом величина  $\tau$  находится из уравнения

 $c(\tau) = c_e$ 

Здесь структура выражения в левой части задается кинетикой термоактивированного трещинообразования и зависит от характера нагружения. При нестационарном нагружении приведенное выше уравнение принимает вид

$$\int_{0}^{\tau} \frac{dt}{\tau_{CT}(t)} = 1$$

Это выражение соответствует известному эмпирическому принципу Бейли суммирования повреждаемости, позволяющему при расчете долговечности осуществлять переход от статики к произвольным нестационарным режимам нагружения. Для этого используется формула Журкова для статической долговечности, в которой постоянное значение  $\sigma$  заменяется на заданную Функцию  $\sigma(t)$  и соответствующая долговечность находится из интегрального уравнения.

Рассмотрим в качестве иллюстрации общего подхода динамическое нагружение, при котором напряжение в образце  $\sigma = \sigma t$ ,  $\sigma$  - скорость нагружения. Такой режим позволяет определять прочность  $\sigma_*$  и является одним из основных при

испытании материалов. При кинетическом подходе  $\sigma_* = \sigma \tau$ , где  $\tau$  - долговечность при динамическом нагружении. При динамическом нагружении концентрация трещин c через t есть

$$c(t) = c_0 \int_0^t \frac{dt}{\tau_0} \exp \frac{V_0 - \gamma \, \sigma t}{kT} = c_0 \frac{\tau_0 \exp\left(\frac{t}{\tau_0}\right)}{\tau_0 \exp\left(\frac{U_0}{kT}\right)} \quad \text{при} \quad t \ge \tau_0 = \frac{kT}{\gamma \, \sigma},$$

а расчет долговечности, согласно уравнению  $c(\tau) = c_e$ , приводит к уравнению для прочности в виде

$$\sigma_* = \frac{1}{\gamma} \left( U_0 - kT \ln \frac{\tau_{,s} c_0}{\tau_0 c_e} \right)$$

В излагаемом подходе величина исходного ресурса – долговечность (длительность первой стадии) закономерно задается параметрами трещинообразования, которые могут быть измерены уже на ранней стадии нагружения. Тем самым возможно индивидуальное неразрушающее прогнозирование долговечности.

Приведем в качестве иллюстраций пример прогнозирования прочности. Оно требует знания величин  $U_0$  и  $\gamma \left( \ln \frac{\tau_s c_0}{\tau_0 c_e} \cong 30 \right)$ . Существенно, что в серии однотипных образцов значений  $U_0$  является постоянным, а  $\gamma$  варьируют, отражая индивидуальность дефектной структуры отдельного образца. Поэтому величина  $U_0$  может быть найдена однократно для всей серии и индивидуальный прогноз сводится к оценке единственного параметра  $\gamma$ . При динамическом нагружении значение  $\gamma$  можно найти, измеряя наклон графика c(t) в полулогарифмических координатах. Этот наклон

$$\frac{d\ln c}{dt} = \frac{1}{\tau_2} = \frac{\gamma \sigma}{kT}$$

Отсюда при известных значениях  $\sigma$  и T находится величина  $\gamma$  [2-6].

# Прогнозирование времени до разрушения

В двухстадийном процессе трещинообразования вторая стадия (локализованный рост очага разрушения) коротка по сравнению с первой и потому имеет смысл пред разрывного состояния. В этом аспекте прогнозирование остаточного ресурса долговечности разбивается на два этапа:

1. Фиксация смены стадий, как перехода к сравнительно быстрому разрушению;

2. Оценка ресурса долговечности объекта, находящегося на второй стадии (в пред разрывном состоянии).

В настоящее время названные задачи решаются методами регистрации энерговыделения и статистики пауз в потоке трещины [2].

### Метод энерговыделения

Нагрузка переводит тело в метастабильное состояние и трещинообразование является формой релаксации (ее «жесткой молодой», лимитирующей процесс при исчерпании более «мягкой моды» – пластической деформации). При зарождении и росте трещин происходит сброс упругой энергии, что и обуславливает их причинность. Образование трещины размера *r* в среде под напряжением *о* приводит к энерговыделению

$$u \approx \frac{\sigma^2 r^3}{E}$$

где Е – модуль упругости.

Сравним энерговыделение на двух стадиях трещинообразования. Зарождение начальных трещин отвечает выделение энергии (отражающее уровень напряжений, размер трещин и упругость материала). На первой стадии эта величина примерно одинакова. На второй стадии, в очаге разрушения действуют повышенные напряжения  $\sigma_c \geq \sigma$ , что при генерации новых трещин приводит к энерговыделению  $u_c \geq u$ , причем

величина  $\frac{u_c}{u}$  непрерывно растет. Таким образом, регистрация энерговыделения (его изменения) позволяет фиксировать смену стадий и обнаружить переход к пред

разрывное состояние, а линейная экстраполяция измеренной зависимости  $\frac{u_c}{u}$  на нуль

времени дает нижнюю оценку остаточного ресурса долговечности ∆*τ* решая обе, поставленные выше задачи прогнозирования (диагностирования) [4-6].

## Исследованы аппараты воздушного охлаждения (АВО) газа.

Разрушение нагруженного тела является процессом сложным [7-9], чтобы исследовать (прочность аппаратов воздушного охлаждения газа и определения продление ресурса) этот процесс, его закономерности, характерные стадии, последовательность стадий, в развитии (степени опасности) дефектов и учитывая особенность материала и эксплуатации объекта АВО, применены различные методы [10-13]. Контроль производился приборами (толщиномер ультразвуковой БУЛАТ 1М, твердомер 54-359М, дефектоскоп ультразвуковой А1214 ЭКСПЕРТ. Также при проведении обследования, с целью оценки состояния основного металла и металла сварных соединений АВО газа применены следующие методы неразрушающего контроля [14-16] : визуально-измерительный контроль (ВИК); акустико-эмиссионный контроль (АЭ); ультразвуковая толщинометрия (УЗТ); измерение твердости (ТД); капиллярный контроль (ПВК) с возможностью замены на магнитопорошковый контроль (МПК); ультразвуковой контроль (УЗК). С целью диагностирования разрушения в отдельных элементах важно изучить и проанализировать зависимость активности и амплитуды сигналов АЭ от времени нагружения, величины нагрузки в системе АВО газа (см фото). Также рассмотрим возможность и важность применения метода акустической эмиссии для диагностирования и оценки срока (ресурса) безопасной эксплуатации конкретных систем АВО газа.



Фото. Общий вид теплообменника-испарителя АВО газа

#### Методы неразрушающего контроля

а) Визуально-измерительный контроль (ВИК) поверхности элементов АВО газа, сварных соединений и основного материала в околошовной зоне выполняется в соответствии с РД 03-606-03 с целью выявления недопустимых поверхностных дефектов и отклонений по взаимному расположению свариваемых деталей.

Визуальный контроль аппарата проводится для выявления следующих дефектов, возникших при эксплуатации:

- видимые деформации элементов - вмятины, гофры, нарушение целостности оребрения труб; трещины; коррозионный и эрозионный износ элементов и сварных швов. Особое внимание обращается на швы приварки штуцеров и фланцев, места пересечения швов, а также на неоребрённые части труб. При осмотре используются лупы с пяти - десятикратным увеличением.

При визуальном контроле учитываются возможные дефекты изготовления: подрезы, наплывы, прожоги, незаплавленные кратеры, свищи, пористость, наличие окалины; смещение и взаимный увод кромок стыкуемых деталей.

В случае обнаружения локально деформированных зон или общей остаточной деформации проводится измерение их протяженности и конфигурации. При осмотре аппарата должно быть также установлено: соответствие обследуемого аппарата проанализированной технической документации; наличие сведений о поверке контрольно-измерительной аппаратуры, работоспособность предохранительных клапанов и запорной арматуры в соответствии с требованиями безопасности, установленными на предприятии-владельце АВО.

б) Акустико-эмиссионный контроль (АЭК) выполняется в соответствии с ГОСТ Р 52727-2007[9], ГОСТ 27655 – 88, ПБ 03-593-03 [15], РД 03-299-99, РД 03-300-99, МР 1998 с целью обнаружить развивающиеся дефекты (по параметрам сигналов АЭ) и определить области их вероятного расположения с целью последующей идентификации.

В случае наличии повышенных коррозионных повреждений, трещин или после использования открытого огня проводятся металлографические исследования.

д) Капиллярный (ПВК) с возможностью замены на магнитопорошковый контроль (МПК) основного металла и сварных соединений элементов АВО газа выполняется в соответствии с РД 13-06-2006 (ПВК) и РД 13-05-2006 (МК) с целью выявления поверхностных дефектов типа трещин, прокатных плен и закатов, а также для дублирования (подтверждения) наличия несплошностей, выявленных методом ВИК.

е) Ультразвуковой контроль (УЗК) выполняется в соответствии с ГОСТ 14782 – 86, ОСТ 28 – 2044 – 83 с целью выявления внутренних дефектов сварных соединений, а также после АЭ контроля для уточнения дефектных участков и определения характера дефектов, которые могут развиваться в сварных швах и основном материале элементов АВО газа, как с наружной, так и с внутренней поверхности. Результаты проведенных обследований каждым из указанных методов неразрушающего контроля оценено отдельно согласно методике [11, 17-19]. Также проведен объем контроля сварных соединений, в зависимости от результатов анализа техдокументации, визуального контроля, акустико-эмиссионного контроля определяют объём диагностирования сварных соединений. При этом обязательному контролю методами УЗК, ПВК (МК) подвергались сварные швы в местах проведения ремонта и обнаруженных при визуальном осмотре дефектов [11].

### Эксперименты и обсуждения

Наиболее полную и прямую информацию о развитии (степени опасности) дефектов в материале эксплуатируемых объектов рис 1 (a, b, в) можно получить на современном этапе методом акустической эмиссии (АЭ) [19]. АЭ контроль может применяться в качестве определяющего для выработки критериев состояния различных сооружений и допуск к дальнейшей эксплуатации промышленных объектов, расположенных в этих сооружениях (обеспечивая при этом необходимый уровень безопасности на время их работы), поскольку при АЭ контроле дефект может быть обнаружен на ранней стадии развития [20]. При применении метода АЭ с целью разработки технологии контроля конкретных объектов необходимо решать сложные вопросы, связанные с явлением формирования упругих волн от развивающихся трещин и трансформации этих волн при распространении от трещин до датчиков. Если разрушение нагруженного тела является процессом, то необходимо исследовать этот процесс, основные его закономерности, характерные стадии, последовательность стадий [21] чтобы выявить прогностические признаки макроскопического разрушения а в нашем случи развитии (степени опасности) дефектов в материале эксплуатируемых объектов [22-23], необходимо измерить одновременно несколькими методами [24, 25], но заключении возможно только после того как применен метод акустической эмиссии (рис 1 (а, б, в)).





Рисунок 1 – Схема АВО газа с расположением АЭ датчиков: а) - Общий вид АВО газа; б) – расположение 1-го, 2-го, 3-го, 4-го, 5-го и 6-го АЭ датчиков при горизонтальном расположении на входной камере АВО газа; в - Вертикальный вид (вид, с другой стороны).

Приведем пример успешного применения метода АЭ контроля технологических трубопроводов, работающих под давлением, в эксплуатационном режиме. При АЭ контроле технологического трубопровода (рис. 2) на одной из компрессорных станций (KC) OAO «Газпром». При испытаниях трубопровода, которые проводились технологическим газом с увеличением давления не превышающем рабочее, в сварном шве обнаружен критически активный источник АЭ (рис.2, красная стрелка). На рис. 3., приведены графики результатов АЭ контроля сварного шва при нагружении. А на рис. 4 приведены результаты локации источника АЭ на трубопроводе, которые указали на конкретный участок сварного шва (помечен стрелкой на рис.2). Затем, наличие в сварном шве недопустимых дефектов подтверждено методами ультразвукового контроля (УЗК). На рис.5, приведена фотография этого сварного шва с дефектами на участке трубопровода, вырезанном при ремонте. Для сравнения на рис. 6, приведены результаты АЭ контроля сварного шва с активным источником (не критически активный) АЭ.



Рисунок 2 – Участок технологического трубопровода с выявленным критически активным источником АЭ в сварном шве (красная стрелка).



Рисунок 3 – Графики результатов АЭ контроля сварного шва с критически активным источником АЭ при нагружении.



Рисунок 4 – Локация участка трубопровода с критически активным источником АЭ (красная стрелка).



Рисунок 5 – Дефекты сварного шва с выявленным критически активным источником АЭ (подтверждены УЗК и РК) после вырезки "катушки"



Рисунок 6 – Графики результатов АЭ контроля в сварном шве с активным источником АЭ.

Таким образом за один раз 8-ми канальной системой АЭСД-8 [времени регистрации 1 час можно было проконтролировать (трубопровод) [11] участок с длиной 35-40 м.

Основными АЭ характеристиками контроля труб являлись число сигналов N, зарегистрированных за время контроля, средняя амплитуда сигналов <A>, среднеквадратичное отклонение амплитудного распределения S и параметр S<sub>0</sub> - отношение величины Sk пороговому уровню регистрации амплитуд сигналов АЭ

Пороговый уровень Sк, регистрации определялся уровнем акустических шумов на конкретном участке контролируемого объекта. При АЭ контроле трубой обвязки нагнетателей в эксплуатационном режиме основные шумы исходили от сосредоточенного источника акустических помех - транспортируемого газа и от работающих нагнетателей. В условиях разрушенного уровня помех при АЭ контроле нагнетателей, менялась следующая классификация дефектов:

- А при N < 10, если S<sub>0</sub> < 2 незначительный дефект;
- В при  $10 \ge N < 100$ , если  $S_0 < 2$  пассивный дефект;
- BV при N ≥ 100, если S<sub>0</sub> < 3 пассивный дефект при высоком уровне акустических помех;
- D при 4 > N < 100, если S<sub>0</sub> ≥ 3 активный дефект;
- DV при N ≥ 100, если S<sub>0</sub> > 3 активный дефект при высоком уровне акустических помех;

Выводы: Аппараты предназначены для охлаждения технологического газа. Использованная методика акустической эмиссии (АЭ) показала наиболее полную и прямую информацию о развитии (степени опасности) дефектов в материале эксплуатируемых объектов. АЭ контроль может применяться в качестве определяющего для выработки критериев состояния различных сооружений и допуска к дальнейшей эксплуатации промышленных объектов (обеспечивая при этом необходимый уровень безопасности на время их работы), поскольку при АЭ контроле дефект может быть обнаружен на ранней стадии развития.

При применении метода АЭ с целью разработки технологии контроля конкретных объектов решены сложные вопросы, связанные с явлением формирования упругих волн от развивающихся трещин и трансформации упругих волн при распространении от трещин до датчиков. Минимально допустимые значения толщин элементов выбраны согласно методики определения остаточного ресурса АВО газа, эксплуатируемых на компрессорных станциях РАО «Газпром» и расчета по СНиП 2.05.06-85.

В качестве примера применения можно привести расчет на прочность по ГОСТ 14249-89 (СНиП 2.05.06-85). Расчет выполнен с помощью пакета прикладных программ [11] расчета на прочность элементов сосудов, аппаратов и трубопроводов PVP Design. Элемент: Гладкая цилиндрическая обечайка, работающая под действием внутреннего давления. Гидравлическое испытание



Исходные данные

Материал обечайки 09Г2С, Расчетная температура T = 20 °С, Расчетное давление P = 8.37 MPa, Внутренний диаметр обечайки D = 3000 mm, Толщина стенки обечайки 60 mm, Прибавка на коррозию S = 3mm, Прибавка – минусовый допуск C<sub>1</sub> = 0 mm, Прибавка технологическая C<sub>2</sub> = 0mm, Коэффициент прочности продольного сварного шва  $\phi_p$  = 1, Допускаемое напряжение [P] = 272 MPa.

Результаты расчета

Расчетная толщина стенки обечайки от действия давления

$$S_p = \frac{pD}{2[\sigma] - p} = 46.88mm$$

Расчетная толщина стенки обечайки от действия давления с учетом прибавки

$$S \ge S_p + C = 49.88mm$$

Допускаемое внутреннее давление

$$[p] = \frac{2[\sigma]\phi_p(S-C)}{D+(S-C)} = 10.14 \text{ MPa}$$

Обечайка отвечает условиям прочности в соответствии с требованиями ГОСТ 14249-89.

В нижнем кольцевом сварном шве АВО газа в одном (ст.№201) обнаружен дефект, других дефектов в металле сварных соединений обследованных аппаратов АВО, препятствующих их дальнейшей эксплуатации, не выявлено. Заключение о возможности дальнейшей эксплуатации аппарата, сделано по результатам обследования АВО газа методом АЭ. Обнаружено, что сигналы и соответствующие этим сигналам дефекты включая микротрещины, возникают уже на ранней стадии нагружения их развитие, локализация и ведет в конечном итоге к макроразрушению.

Амплитудный и спектральный анализ зависимости сигналов АЭ от времени действия нагрузки и деформации позволил выявить прогностические признаки перехода к макроразрушению.

Исходя из анализа кинетических закономерностей разрушения нагруженных образцов и модели трубопровода, проведена оценка времени жизни, и на этой основе показана возможность продления срока безопасной эксплуатации реальных объектов.

## Заключение.

Рассмотрены три основные области: кинетическая природа прочности, микромеханика разрушения гетерогенных материалов и диагностирование макроскопического разрушения. Несмотря на то, что эти направления к настоящему времени развиты достаточно хорошо, тем не менее имеется еще очень много проблем как научных, так и практических. По каждому направлению рассмотрим некоторые проблемы [24], которые предстоит решать в будущем.

### По кинетической проблеме прочности.

Некоторые ограничения формулы С. Н. Журква. Здесь отметим следующее: пока очень слабо развита кинетика разрушения при одновременном воздействии механического поля и других факторов, влияющих на процесс разрушьния. Особенно важным является влияние окружающей среды, особенно агрессивных сред и СВЧ микроволн [24]. Мы прекрасно знаем, что практически все конструктивные материалы старятся даже без воздействия механического поля. Это старение резко ускоряется, когда материалы находятся в нагруженном состоянии. Кроме термических флуктуации и в дефектах протекают различные процессы, в частности электрохимические, которые резко изменяют поверхность содействия с агрессивной средой. В принципе эти процессы являются также термоактивационными. Кроме научной важности этой проблемы она имеет огромную; экономическую значимость.

Кроме того, имеется многих конструкционных материалов достаточно хрупких, на которых

$$\tau = \tau_0 \exp \frac{U_0 - \gamma \sigma}{kT}$$

формула С. Н. Журкова не выполняется, мнения причин также является важной научной и практической задачей.

### По микромеханике разрушения твердых тел.

Пока что микромеханика разрушения твердых тел наиболее успешно была развита для полимерных материалов. Отдельные ее элементы были подтверждены для некоторых других материалов, таких как металлы и горные породы. Тем не менее, в настоящее время имеется огромный спектр различных материалов особенно новых конструкционных, в том числе композиционных материалов. Это огромное поле научной и практической работы в будущем. Тем не менее, есть основные постулаты микромеханики разрушения и, в частности, двухстадийной модели разрушения окажутся применимыми и для более широкого круга материалов.

#### Относительно прогнозирования макроскопического разрушения.

Это направление является наиболее молодым из отмеченных трех. Оно появилось как естественное следствие в развитии первых двух направлений. И в принципе не могло быть без развития кинетического направления о науке прочности. Реальной физической основой прогнозирования макроскопического разрушения явилась двухстадийная модель разрушения, как следствие развития микромеханики разрушения. Потребность же прогнозирования макроскопического разрушения огромно. Прогнозирование аварий в шахтах, туннелях, мостах, а также на атомных электростанциях и других важных стратегических объектах требует решения этой проблемы [18].

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Разрушение [Текст]: [В 7 т.] / Ред. [и авт. предисл.] Г. Либовиц; Перевод с англ. А. С. Вавакина [и др.]. - Москва: Мир, 1973-. - 22 см.

2. С. Д. Виноградов, К. М. Мирзоев, Н. Г. Саломов. Исследования сейсмического режима при разрушении образцов / Отв. ред. чл.-кор. АН СССР Ю. В. Ризниченко ; АН Тадж ССР, Ин-т сейсмостойкого стр-ва и сейсмологии, Ин-т физики Земли АН СССР. - Душанбе: Дониш, 1975. - 117 с. : ил.; https://search.rsl.ru/ru/record/01006914102

3. Куксенко В.С., Ляшков А.И., Мирзоев К.М., Негматуллиев С.Х., Станчиц С.А., Фролов Д.И. Доклады Академии наук СССР. 1982. Т. 264. № 4. С. 846.

4. Регель В.Р., Слуцкер А.И., Томашевксий Э.Е. Кинетическая природа прочности твердых тел, М.Наука, 1974, 560с.

5. Тамуж В.П., Куксенко В.С. "Микромеханика разрушения полимерных материалов", Рига, Зинатне, 1978, 294с.

6. Mogi K (1962) Study of the elastic shocks caused by the fracture of

heterogeneous materials and its relation to earthquake phenomena. Bull Earthquake Res Inst 40:125–173

7. Савельев В. Н., Махмудов Х. Ф. ЖТФ, 90, 143-148, 2020 DOI: 10.21883/JTF.2020.01.48676.74-19.

8. Makhmudov Kh.F., Menzhulin M.G., Zakharyan M.V., Sultonov U., Abdurakhmanov Z.M. Diagnostics of the loss of stability of loaded constructions and the development of the sites of breakdown during the action of seismic explosion and air shock waves. Technical Physics. The Russian Journal of Applied Physics. 2015. T. 60. № 11. C. 1651-1657.

9. Kuksenko V.S., Makhmudov K.F., Mansurov V.A., Sultonov U., Rustamova M.Z.Changes in structure of natural heterogenous materials under deformation. Journal of Mining Science. 2009. T. 45. № 4. C. 355-358.

10. Алимов С. В., Лифанов В. А., Миатов О.Л. Аппараты воздушного

охлаждения газа: опыт эксплуатации и пути совершенствования //. Газовая промышленность. 2006. №6. С.54-57.

11. Makhmudov, K. Strength of upstream and downstream chambers, collectors, heat exchange tubes of gas aerial cooler apparatus, and assessment of life extension / K. Makhmudov, V. Saveliev // Journal of Physics: Conference Series, Saint Petersburg, 19–23 октября 2020 года. – Saint Petersburg, 2020. – P. 012066. – DOI 10.1088/1742-6596/1697/1/012066.

12. Прочность аппаратов воздушного охлаждения газа и определения продление ресурса / Х. Ф. Махмудов, У. Султонов, В. Н. Савельев, К. Е. Нигинаев // Ученые записки Худжандского государственного университета им. академика Б. Гафурова. Серия: Естественные и экономические науки. – 2021. – Т. 58, № 3. – С. 22-28.

13. Гуменюк В.А., Иванов Ю.Г., Сульженко В.А., Яковлев А.В. Анализ сигналов АЭ от трения берегов полуэллиптической усталостной трещины. - Техническая диагностика и неразрушающий контроль. Киев. Наукова Думка. 1989, № 3, стр.31-36.

14. Савельев, В. Н. Модель и математический аппарат для оценки и слежения за развитием процессов проявления горного давления в подземных сооружениях / В. Н. Савельев, Х. Ф. Махмудов // Перспективные материалы и технологии: Сборник материалов международного симпозиума, Брест, 27–31 мая 2019 года / Под общей редакцией В.В. Рубаника. – Брест: Витебский государственный технологический университет, 2019. – С. 189-192.

15. Справочник по теплообменникам. В 2 т. Т.2 / Пер. с англ. под ред. О. Г. Мартыненко и др. – М.: Энергоатомиздат, 1987. - 352 с

16. В.Б.Кунтыша, А. Н. Бесонного. Основы расчета и проектирования теплообменников воздушного охлаждения/ Под ред. - СПб.: Недра, 1996. – 510 с.

17. Аршакян И. И., Тримбач А.А. Повышение эффективности работы

установок охлаждения газа / Газовая промышленность. 2006. №12. С. 52-55.

18. Kuksenko V.S., Makhmudov K.F. Racture in heterogeneous materials: experimental and theoretical studies. Russian Geology and Geophysics. 2017. Т. 58. № 6. С. 738-743.Геология и геофизика. 2017. Т. 58. №6. С. 915-923.

19. Махмудов, Х. Ф. Методические аспекты изучения параметров упругих волн и контроль эталонной формы акустической эмиссии в полевых условиях / Х. Ф. Махмудов // Журнал технической физики. – 2022. – Т. 92, № 12. – С. 1869-1874. – DOI 10.21883/000000000.

20. Jeong JH, Kim LS, Ha MY, Kim KS, Co JR (2008) various heat heat exchangers used in gas turbines to increase efficiency performance-ment. Int J Air Cooling 16(1): 30-36.

21. McDonald CF, Wilson DG (1996) use of recovered and regenerated engine cycles for high-efficiency gas turbines efficiency in the 21st century. Appl The rm Eng 16 (8/9): 635-653.

22. Burkert (2004) GE supplies the LMS100 for mid-ground power. tour-bio machinery international. January / February, pages 20-21English CR (2003) gas turbine WR-21 intercooled recuperated engine-integration into future warships. Materials international gas turbine Congress, Tokyo. IGTC2003Tokyo OS-203.

23. Carman BG, Kapat JS, Show LC, All (2002) impact ceramic micro-channel heat exchanger on a micro-turbine. AMERICAN SOCIETY of MECHANICAL ENGINEERS Turbo Expo, June, Amsterdam, GT-2002-30544.

24. Махмудов, Х. Ф. Механизмы трансформации электромагнитных волн и некоторые критерии неустойчивости образца при расходовании СВЧ энергии / Х. Ф. Махмудов // Актуальные проблемы прочности / Институт технической акустики НАН Беларуси. – Минск: УП"ИВЦ Минфина", 2022. – С. 445-459.

25. Носов, В. В. Связь акустической эмиссии упруго нагруженных заготовок и качества проката из них / В. В. Носов, Х. Ф. Махмудов // Вестник Тамбовского университета. Серия: Естественные и технические науки. – 2016. – Т. 21, № 3. – С. 1195-1198. – DOI 10.20310/1810-0198-2016-21-3-1195-1198.

## Глава 29. НАПРЯЖЕННО-ДЕФОРМИРОВАННОЕ СОСТОЯНИЕ СТАЛЬНЫХ ОБРАЗЦОВ ПОСЛЕ ТЕРМООБРАБОТКИ ДВИЖУЩИМСЯ ИСТОЧНИКОМ НАГРЕВА

## Веремейчик А.И., Нерода М.В., Хвисевич В.М., Холодарь Б.Г.

УО «Брестский государственный технический университет», г. Брест, Беларусь

Введение. Использование лазерного, плазменного и других высокоэнергетических методов термообработки позволяет улучшить многие эксплуатационные показатели материалов. При этом вдоль обрабатываемой дорожки в металле возникают зоны измененной структуры материала - зона целевого воздействия и окружающая ее зона термического влияния, в которых ввиду локальности и объемной неравномерности нагрева имеют место значительные изменения фазового и структурного состояния металла. Высокие скорости нагрева определяют особенности протекания фазовых превращений как при нагреве, так и при охлаждении, а наличие градиента температур и напряжений – различие в процессах фазовых и структурных превращений по глубине обработанной области. Результаты исследований [1–4] показывают, что в зоне термического влияния структура заметно отличается как от структуры зоны обработки, так и от исходной структуры. В широко представлены литературных источниках данные ПО измерениям микротвердости поверхностной зоны материалов, ее износостойкости [5-8], но данные о механических свойствах материала в этих областях (модуль упругости, коэффициент Пуассона, пределы прочности и текучести) ограничены, однозначных аналитических зависимостей между ними не существует, что вызывает неопределенность в их конкретных значениях и, в свою очередь, затрудняет прогнозирование поведения термообработанного объекта в условиях эксплуатации.

В литературных источниках также недостаточно внимания уделено вопросам влияния различий механических характеристик зон материала, возникших после сосредоточенного высокоэнергетического воздействия, на напряженнодеформированное состояние (НДС) деталей и возможных границах его изменения сравнительно со случаем отсутствия такого воздействия [9–13]. В настоящей работе представлены результаты исследований НДС обработанных образцов при их растяжении для случаев, когда сечение дорожки представляет собой прямоугольник, полукруг или сегмент круга различной высоты.

Постановка задачи. Для исследования влияния различий модуля упругости и коэффициента Пуассона двух новообразованных зон образца по сравнению с характеристиками основного материала проведено конечно-элементное моделирование задачи о растяжении стержня с зоной обработанного материала (рисунок 1, а).



Рисунок 1 – Образец и выделенный элемент

Рассматриваются два случая длины дорожки – непрерывной по длине образца и укороченной для учета влияния ее торцевой области. При расчетах варьировались геометрия зон, число дорожек и расстояния между ними. Длина укороченного участка дорожки составляла 5/11 длины рассматриваемого участка стержня. При термообработке в зависимости от режимов толщина промежуточного слоя может изменяться, поэтому расчеты проводились для различных значений этого параметра. Ввиду симметрии задачи при моделировании рассматривалась выделенная четверть образца.

Анализируются две формы зоны структурообразования – прямоугольного (0,8×0,4 мм) и сегментовидного сечения с зоной обработанного материала в виде полукруга радиусом 0,4 мм или сегмента. В качестве расчетного пакета для модели с прямоугольным сечением зоны использован программный комплекс MSC NASTRAN, для зоны с криволинейной границей – ANSYS Workbench.

Конечно-элементная модель образца при наличии одной дорожки показана на рисунке 2. Ввиду симметрии задачи при моделировании рассматривается выделенная четверть образца (рисунок 1, б).



Рисунок 2 – Конечно-элементные модели: а) прямоугольная, б) сегментовидная

Левый верхний угол занимает область обработанного материала, окруженного переходной зоной. Толщина обработанного материала варьировалась в пределах *h*=0,1÷0,4 мм, переходной зоны – *s*=0,05÷0,2 мм. Остальной объем занят исходным (основным) материалом. Габаритные размеры модели *a*×*b*×*c*=2,0×2,6×4,4 мм.

Граничные условия задавались в виде ограничения перемещения в направлении оси *Oy* ( $V_y=0$ ) в точках верхней грани тела, в направлении оси *Oz*( $W_z=0$ ) по задней торцевой грани, *Ox* ( $U_x=0$ ) – по левой грани. На правой продольной грани задавались граничные условия 2-х видов:  $U_x \neq 0$  – стержневой образец или  $U_x=0$  – имитация стесненной деформации, что справедливо, например, для пластин. Нагружение осуществлялось заданием перемещения передней торцевой грани на величину  $W_z=0,0044$  мм, которая определена из условия равенства осевых напряжений  $\sigma_z=200$  МПа для однородного стержня.

Модуль упругости исходного материала принимался равным  $E = E_{bas} = 200 \ \Gamma \Pi a$ , коэффициент Пуассона  $\mu = \mu_{bas} = 0.3$ . Модули упругости промежуточного и обработанного слоев и их коэффициенты Пуассона варьировались, но принято, что после обработки материал тела во всех его точках остается в упругой области работы при одинаковой температуре.

Расчет НДС в моделях образцов проводился в диапазоне отношений модулей упругости и коэффициентов Пуассона обработанного материала к характеристикам исходного материала  $K_E = E_{pr}/E_{bas}$ ,  $K_{\mu} = \mu_{pr}/\mu_{bas}$  в пределах 0,6÷1,4. При расчетах принималось:  $E_{int} = \frac{E_{bas}+E_{pr}}{2}$ ,  $\mu_{int} = \frac{\mu_{bas}+\mu_{pr}}{2}$ . Индексы «bas», «int», «pr» относятся соответственно к исходному материалу, промежуточному слою и обработанному объему. НДС материала далее представлено через эквивалентные напряжения по Мизесу  $\sigma_{3KB}$  и продольные напряжения  $\sigma_z$ .

Исследование влияния свойств материала зон прямоугольного и сегментовидного сечения на НДС. Проведено исследование НДС образцов с зонами измененной структуры материала прямоугольного и сегментовидного сечений для различных граничных условий, количества и размеров зон, характеристик материала.

На рисунке 3 приведено распределение эквивалентных напряжений  $\sigma_{_{3KB}}$  по объему тела для рассмотренных характеристик материала и условий, касающихся геометрии обработки. Сравнивая их, можно определить направление изменения НДС материала в зависимости от этих параметров. Расчетные значения напряжений являются средними в соответствующих элементах. Их величины в угловых точках элементов не используются, так как в виду малости размеров конечных элементов сравнительно с габаритными размерами тела максимальные значения в них достаточно близки к средним. Главные напряжения  $\sigma_1$  в данной задаче близки к продольным напряжениям  $\sigma_z$ , поэтому их уровни не выведены отдельно.



I – зона прямоугольной формы



а, г, ж, к)  $E_{bas} = 200$  ГПа;  $E_{int} = 250$  ГПа;  $E_{pr} = 300$  ГПа;  $\mu_{bas} = \mu_{int} = \mu_{pr} = 0,3$ б, д, з, л)  $E_{bas} = E_{int} = E_{pr} = 200$  ГПа;  $\mu_{bas} = 0,3$ ;  $\mu_{int} = 0,36$ ;  $\mu_{pr} = 0,42$ в, е, и, м)  $E_{bas} = E_{int} = E_{pr} = 200$  ГПа;  $\mu_{bas} = 0,3$ ;  $\mu_{int} = 0,24$ ;  $\mu_{pr} = 0,21$ 

Рисунок 3 – Распределение эквивалентных напряжений по критерию Мизеса при свободной (а–в, ж–и) и закрепленной (г–е, к–м) правой грани, толщина промежуточного слоя s=0,2 мм Результаты проведенных расчетов показывают, что любое отклонение от исходных параметров ведет к изменению распределения напряжений по объему. Их максимум может реализоваться как в обработанном слое, так и в основном материале, промежуточном слое или на границах слоев. Для укороченной зоны наибольшие напряжения возникают в области примыкания обработанного материала к основному. При возрастании модуля упругости обработанного слоя над модулем исходного материала всегда имеет место и возрастание максимальных напряжений  $\sigma_{_{3KB}}$  и  $\sigma_z$ , в то время как возникающие на границе переходной зоны и основного материала минимальные напряжения этой закономерности не подчиняются. При уменьшении модуля упругости обработанной к модулю упругости основного материала концентрация напряжений возникает в основном материале, вследствие чего максимальные напряжения близки к номинальным. Основное отличие для зон с криволинейной границей – максимум напряжений возникает на оси симметрии сегмента.

Установлено, что влияние коэффициента Пуассона на напряжения нелинейно. Его отклонение для обработанной зоны от коэффициента для исходного (основного) материала в любую сторону ведет к возрастанию максимальных напряжений, но поразному может сказаться на уровне минимальных. При изменении коэффициента Пуассона исходного материала построения на этих рисунках также определенным образом изменятся. Указанные замечания относительно влияния коэффициентов Пуассона соответствуют [14].

На рисунках 4–7 приведены значения коэффициентов концентрации напряжений  $K_{\sigma} = \frac{\sigma_z^{max}}{\sigma_N}$  как отношения максимальных продольных напряжений  $\sigma_z^{max}$  к значению номинальных продольных напряжений, соответствующему случаю  $K_E = K_{\mu} = 1$ , в зависимости от отношений  $K_E$  или  $K_{\mu}$ . Рисунки 4, 5 иллюстрируют случай прямоугольной формы зоны структурообразования, рисунки 6, 7 – формы полукруга. Светлые значки на рисунках 4, 5 относятся к случаю свободной правой грани  $U_x \neq 0$  (случай стержня), а темные – к случаю закрепленной грани  $U_x = 0$  (стесненное деформирование).



о ● длинная дорожка; □ ■ – укороченная дорожка; промежуточный слой толщиной 0,2 мм
 Рисунок 4 – Влияние модуля упругости (а) и коэффициента Пуассона (б) на продольные напряжения



, □ – свободная правая грань; •, ■ – закрепленная правая грань





Рисунок 6 – Зависимость коэффициента концентрации напряжений от *K<sub>E</sub>* (а) и *K<sub>µ</sub>* (б) для образца с дорожкой полукруглого сечения по всей длине



Рисунок 7 – Зависимость коэффициента концентрации напряжений от *K<sub>E</sub>* (а) и *K<sub>µ</sub>* (б) для образца с укороченной дорожкой полукруглого сечения

При стесненной деформации напряжения во всех рассмотренных случаях выше, чем при свободной. Коэффициенты концентрации напряжений для прямоугольной и полукруглой зон измененной структуры отличаются несущественно, причем значения для прямоугольной зоны выше.

Для схемы с укороченной дорожкой при обнулении толщины промежуточного слоя изменение коэффициента Пуассона относительно значения для исходного материала приводит к незначительному снижению концентрации напряжений.

Проведено определение НДС образцов с двумя параллельными дорожками сегментовидного сечения по всей длине при варьировании расстояния между ними и характеристик материала зон дорожек. На рисунке 8 приведена типичная зависимость коэффициента концентрации напряжений от характеристик материала зон измененной структуры при расстоянии между ними 0,4 мм.





Рисунок 8 – Зависимость коэффициента концентрации напряжений от *K<sub>E</sub>* (а) или *K<sub>µ</sub>* (б) для образца при расстоянии между дорожками 0,4 мм

Характер изменения коэффициента концентрации напряжений при варьировании механических характеристик обработанного слоя и промежуточной зоны для образца с двумя дорожками по всей длине аналогичен образцу с одной дорожкой по всей длине (рисунок 6).

Зависимости продольных напряжений от расстояния между зонами приведены на рисунке 9.

Результаты расчетов показали несущественное влияние расстояния между параллельными дорожками на продольные напряжения. Лишь при расстоянии  $\delta$ =0 для образца со свободной правой гранью с модулем упругости обработанной зоны на 10 % выше, чем у основного материала, наблюдается увеличение продольных напряжений на 3,5 МПа по сравнению с образцом, у которого  $\delta$ >0. На образцы со стесненной деформацией с модулем упругости обработанного материала, наблюдается материала выше, чем у основного материала, наблюдается увеличение продольных напряжений на 3,5 МПа по сравнению с образцом, у которого  $\delta$ >0. На образцы со стесненной деформацией с модулем упругости обработанного материала выше, чем у основного материала, изменение расстояния между зонами с измененной структурой материала не оказывает влияния на продольные напряжения.





Рисунок 9 – Зависимость продольных напряжений  $\sigma_z$  от расстояния между дорожками

Проведены исследования влияния расстояния между дорожками на продольные напряжения для различных коэффициентов Пуассона материала

обработанной зоны. Результаты показали изменение продольных напряжений в диапазоне расстояний 0,1...0,6 мм, не превышающее 0,5 %. Для всех образцов, кроме образца с модулем упругости обработанной зоны выше модуля упругости основного материала, находящегося в условиях стесненной деформации, при увеличении расстояния h от 0 до 0,1 мм продольные напряжения снижаются, причем наиболее значительно (почти на 4 МПа) – для образца с рассмотренными выше граничными условиями, для которого  $\mu_{pr} < \mu_{bas}$ .

Исследования влияния расстояния между дорожками на эквивалентные напряжения показали отсутствие влияния расстояния для образцов с  $E_{pr} > E_{bas}$  для обоих рассмотренных случаев граничных условий и незначительное влияние для других сочетаний механических характеристик зон. Следует отметить, что при стесненной деформации эквивалентные напряжения при увеличении  $\delta$  от 0 до 0,1 мм уменьшаются на 2–3 %, для свободного образца – растут на 2,5–4 %, на остальном диапазоне расстояния изменение не превышает доли процента.

Рассмотрен также случай наличия по всей длине образца трех параллельных дорожек прямоугольного сечения, расположенных симметрично на расстояниях δ=0–6 мм друг от друга. На рисунке 10 показано распределение эквивалентных напряжений по Мизесу для случая, когда расстояние между дорожками составляет 0,2 и 0 мм.







Результаты расчетов указывают на незначительное влияние расстояния  $\delta$  на напряженное состояние материала, что иллюстрируется рисунком 11, где показаны значения коэффициента концентрации продольных напряжений  $K_{\sigma}$ , который практически не отличается от его значений для одиночной дорожки. Объяснением этому факту служит то обстоятельство, что в данном случае максимум продольных напряжений  $\sigma_z$  и близких им главных напряжений  $\sigma_1$  возникает вблизи угловых точек сечения дорожки внутри тела детали. Таким образом, суждение о влиянии изменения механических и геометрических параметров материалов при воздействии высокоэнергетической струи на напряженно-деформированное состояние тела можно осуществить из рассмотрения результатов для одиночной дорожки.



Рисунок 11 – Зависимость коэффициента концентрации продольных напряжений *K*<sub>σ</sub> от расстояния δ между дорожками

Возникающие в процессе нагружения поперечные напряжения  $\sigma_x$  зависят от геометрических условий и от отличий в параметрах E и  $\mu$ , возрастая с ростом отношений  $E_{pr}/E_{bas}$  и  $\mu_{pr}/\mu_{bas}$ . Основную роль играет наличие стесненности деформаций. При ее отсутствии ( $U_x = var$ ) напряжения незначительны, изменяются от нуля до нескольких единиц МПа и могут возникать как в самом обработанном слое, так и под ним на границе с основным материалом. При наличии нескольких дорожек  $\sigma_x$  могут быть в обработанном слое как положительными ( $\mu_{pr}/\mu_{bas} > 1$ ) так и отрицательными ( $\mu_{pr}/\mu_{bas} < 1$ ) независимо от расстояния между дорожками. Их максимальный уровень в расчетах составил 3,82 МПа.

Если  $U_x = 0$ , то напряжения  $\sigma_x$  в обработанном слое растягивающие. При  $\mu_{pr}/\mu_{bas} < 1$  они несколько ниже уровня  $\sigma_z/3$ , но увеличиваются при  $\mu_{pr}/\mu_{bas} > 1$ , оставаясь ниже значения  $\sigma_z/2$ . В случае нескольких дорожек их максимум зависит от расстояния между ними ( $\delta = 0.2$  мм,  $\sigma_{max} = 11.82$  МПа при  $\sigma_z = 25.42$  МПа,  $\mu_{pr} = 0.42$ ).

Уровни поперечных напряжений  $\sigma_x$  для образцов с сегментовидной формой структурообразования как в качественном, так и в количественном отношении соответствуют случаю зоны прямоугольной формы и приведены на рисунке 12.



Рисунок 12 – Зависимость поперечных напряжений  $\sigma_x$  и их отношений к максимальным продольным напряжениям  $\sigma_z$  для случая полукруглой зоны при *E*=*var* (1) и  $\mu$ =*var* (2)

**Исследование влияния размеров зоны измененной структуры.** На рисунке 13 показаны распределения эквивалентных по критерию Мизеса напряжений  $\sigma_{_{экв}}$  по объему материала для разных геометрических условий закрепления при высоте сегмента обработанной зоны 0,3 и 0,2 мм для предельных из рассматриваемых значений модуля упругости и коэффициента Пуассона.



) 
$$E_{bas} = 200 \text{ FTa}$$
,  $E_{int} = 240 \text{ FTa}$ ,  $E_{pr} = 280 \text{ FTa}$ ,  $\mu_{bas} = \mu_{int} = \mu_{pr} = 0.3$   
B)  $E_{bas} = E_{int} = E_{pr} = 200 \text{ FTa}$ ,  $\mu_{bas} = 0.3$ ,  $\mu_{int} = 0.24$ ,  $\mu_{pr} = 0.18$   
r)  $E_{bas} = E_{int} = E_{pr} = 200 \text{ FTa}$ ,  $\mu_{bas} = 0.3$ ,  $\mu_{int} = 0.36$ ,  $\mu_{pr} = 0.42$ 

Рисунок 13 – Распределение эквивалентных напряжений в образце

На рисунках 14, 15 приведены зависимости наибольших эквивалентных напряжений в модели образца от  $K_{_E}$  и  $K_{_{\!H}}$ .



Рисунок 14 – Зависимость наибольших эквивалентных напряжений от  $K_{\scriptscriptstyle E}$ 



Рисунок 15 – Зависимость наибольших эквивалентных напряжений от К<sub>и</sub>

Расчеты показывают, что при варьировании размеров ядра h обработанного материала максимальные напряжения могут возникать как в обработанном слое, так и в основном материале или промежуточной зоне. При свободной правой грани влияние размеров зоны обработанного материала на напряжения значительно ниже, чем при стесненной деформации. Толщина h зоны прямого воздействия практически не влияет на эквивалентные напряжения при варьировании модуля упругости (рисунок 14). С ростом  $K_E$  при  $K_E > 1$  эквивалентные напряжения  $\sigma_{
m _{3KB}}$  линейно возрастают. При свободной правой грани (рисунок 15, а) в диапазоне  $K_{\mu} = 0,6 \dots 1,0$  эквивалентные напряжения практически не изменяются (уменьшаются на 4 %), а для  $K_{\mu} > 1$ незначительно возрастают. При этом на всем диапазоне К<sub>и</sub> эквивалентные напряжения выше для меньших толщин h обработанного материала. В случае стесненной деформации картина распределения эквивалентных напряжений иная – при  $K_{\mu}$ =0,6÷1,4 эквивалентные напряжения у образца с ядром сечения в форме полукруга выше, чем у образца с ядром сегментовидного сечения, а при  $K_{\mu}$ >1 эквивалентные напряжения возрастают у образцов с небольшой толщиной обработанного материала (рисунок 15, б).

На рисунке 16 приведены зависимости коэффициента концентрации напряжений  $K_{\sigma} = \frac{\sigma_z^{max}}{\sigma_N}$  в зависимости от отношений  $K_E$  или  $K_{\mu}$  для случая закрепленной правой грани (в случае свободной правой грани различия между коэффициентами концентрации напряжений при варьировании  $K_E$  и  $K_{\mu}$  незначительны).



Рисунок 16 – Зависимость коэффициента концентрации напряжений от *K<sub>E</sub>* (а) и *K<sub>µ</sub>* (б) для случая стесненной деформации при *s*=0,2 мм

Исследовано влияние толщины промежуточного слоя на характер распределения напряженного состояния. Расчет проведен для различных толщин промежуточной зоны *s* и различных размеров ядра обработанного материала. Характер влияния толщины *h* однообразен и мало влияет на уровень напряжений. Результаты показывают, что при изменении  $K_E$  толщина промежуточного слоя *s* практически не влияет на уровень  $\sigma_{3\kappa B}$  и  $\sigma_z$ . образцов, а при изменении  $K_{\mu}$  зависимость эквивалентных напряжений от *s* более заметна и для различных соотношений коэффициентов Пуассона материалов зон показана на рисунках 17, 18.





Рисунок 17 – Зависимость эквивалентных напряжений от толщины промежуточного слоя при различных  $K_{\mu}$ ,  $E_{bas}=E_{int}=E_{pr}=200$  ГПа



в) *h*=0,4 мм

г) *h*=0,3 мм



Рисунок 18 – Зависимость продольных напряжений от толщины промежуточного слоя при различных  $K_{\mu}$ ,  $E_{bas} = E_{int} = E_{pr} = 200$  ГПа

Наибольшее влияние толщина промежуточного слоя оказывает на эквивалентные напряжения в случаях, когда коэффициент Пуассона обработанного слоя выше аналогичного параметра основного материала, причем изменение эквивалентных напряжений имеет нелинейный характер и с ростом толщины промежуточного слоя уровень напряжений снижается. Установлено незначительное изменение продольных напряжений при изменении размеров промежуточной зоны.

Более наглядно влияние изменения механических характеристик материала в зоне обработки высокоэнергетическими потоками может быть представлено через коэффициенты концентрации напряжений. На рисунке 19 показано влияние толщины промежуточного слоя *s* на коэффициенты концентрации напряжений при изменениях  $K_{\mu}$  для полукруглой формы сечения обработанной зоны (для сечений в форме сегмента она выражена в меньшей степени). Различие в модулях упругости практически не изменяет  $K_{\mu}$ 



Рисунок 19 – Зависимость коэффициента концентрации напряжений образца с полукруглым сечением от *К*<sub>µ</sub> для различных толщин промежуточного слоя



Рисунок 20 – Зависимость эквивалентных напряжений от *К*<sub>µ</sub> при различных значениях толщины промежуточного слоя

Как видно из рисунков 19, 20, наибольшие эквивалентные и продольные напряжения возникают при наименьшей толщине *s* промежуточной зоны, причем при *s*>0,1 мм продольные напряжения для образца с обработанной зоной в форме полукруга практически не зависят от толщины. Зависимость напряжений в интервале  $0,6 \le K_{\mu} \le 1,0$  линейная, при  $K_{\mu} > 1,0$  графики имеют нелинейный характер.

На рисунке 21 показано распределение эквивалентных напряжений для дорожки прямоугольного сечения при толщинах ядра *h*=0.3 мм и *h*=0.1 мм.





a, г) 
$$E_{bas} = 200$$
 ГПа,  $E_{int} = 250$  ГПа,  $E_{pr} = 300$  ГПа,  $\mu_{bas} = \mu_{int} = \mu_{pr} = 0,320$   
б, д)  $E_{bas} = E_{int} = E_{pr} = 200$  ГПа,  $\mu_{bas} = 0,3$ ,  $\mu_{int} = 0,36$ ,  $\mu_{pr} = 0,42$   
в, е)  $E_{bas} = E_{int} = E_{pr} = 200$  ГПа,  $\mu_{bas} = 0,3$ ,  $\mu_{int} = 0,24$ ,  $\mu_{pr} = 0,21$ 

Рисунок 21 – Распределение эквивалентных напряжений по критерию Мизеса при свободной (а–в) и закрепленной (г–е) правой грани

Из рисунка 21 видно, что максимальные напряжения могут возникать во всех трех зонах материала. Изменение модуля упругости зоны ядра *E*<sub>pr</sub> ведет к пропорциональному изменению максимальных напряжений.

На рисунках 22, 23 показаны графики коэффициентов концентрации продольных напряжений при варьировании модуля упругости и коэффициента Пуассона для различных толщин ядра прямоугольной формы.



а) свободная правая грань; б) закрепленная правая грань

Рисунок 22 – Влияние модуля упругости на продольные напряжения,  $K_E = E_{pr}/E_{bas},$  $K_{\mu} = \mu_{pr}/\mu_{bas}$ 



Рисунок 23 – Влияние коэффициента Пуассона на продольные напряжения,  $K_E = E_{pr}/E_{bas}$ ,  $K_\mu = \mu_{pr}/\mu_{bas}$ 

Из графиков наглядно видно, что НДС зависит от глубины проникновения зон трансформированной структуры внутрь образца и от характера изменения основных механических характеристик материала, что естественно соответствует физическому смыслу рассматриваемого вопроса, а также от направления изменения этих величин в большую или меньшую сторону.

Заключение. В широком диапазоне размеров и механических характеристик материала проведены исследования напряженно-деформированного состояния образцов с зонами с трансформированной структурой материала при растяжении. Построено распределение нормальных и эквивалентных напряжений для различной формы и характеристик материалов зон с измененной структурой. Для различных размеров поперечного сечения образцов получены зависимости напряжений и коэффициентов концентрации напряжений от модуля упругости, коэффициента Пуассона и размеров промежуточного слоя.

Установлено, что НДС образца зависит от глубины проникновения зон трансформированной структуры внутрь образца и характера и направления изменения основных механических характеристик материала.

Наибольшие напряжения (продольные и эквивалентные) изменяются нелинейно и достигают наибольших величин при максимальных значениях коэффициентов  $K_E$  и  $K_{\mu}$ , кроме случая эквивалентных напряжений при свободной правой грани образца, когда они соответствуют минимальному исследованному значению  $K_{\mu} = 0,6$ . Любое отклонение от исходных параметров ведет к изменению распределения напряжений по объему образца. Максимальные напряжения возникают как в обработанном слое, так и в основном материале, промежуточном слое или на границах слоев.

Резкое отличие напряженного состояния и коэффициентов концентрации при  $K_{\mu} < 1$  и  $K_{\mu} > 1$  можно объяснить увеличением сдвиговой жесткости при уменьшении коэффициента Пуассона. Поэтому при малых значениях  $\mu$  обработанной зоны сравнительно с  $\mu$  основного материала эффекты проявления сдвиговых деформаций уменьшаются и напряженное состояние становится более однородным по объему тела. При этом одновременно возрастает и хрупкость материала обработанных слоев [12–14] и всего тела в целом.

Полученные результаты соответствуют и конкретизируют результаты, приведенные в работах [9–11, 13–15], и подчеркивают важность проведения исследований по определению механических характеристик материалов в зоне измененной структуры, а также необходимость дальнейших исследований свойств материалов при наличии их обработки высокоэнергетическими струями в целях более точного прогнозирования работоспособности элементов конструкций.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Гуляев, А. П. Металловедение / А. П. Гуляев. – М. : Книга по требованию, 2020. – 542 с.
2. Иванциевский, В. В. Управление структурным и напряженным состоянием поверхностных слоев деталей машин при их упрочнении с использованием концентрированных источников нагрева и финишного шлифования: дис. ... докт. техн. наук: 05.16.09 / В. В. Иванциевский. – Новосибирск, 2012. – 425 с.

3. Гулаков С. В. Компьютерное моделирование напряженно-деформированного состояния элементов составных конструкций при воздействии локального источника нагрева / С. В. Гулаков, С. В. Щербаков, Н. Г. Заварика // Вісн. Приазов. держ. техн. унту. – 2004. – Вип. 14. – С. 223–226.

4. Мищирук, О. М. Влияние режимов лазерной закалки на свойства стали 40Х13 / О. М. Мищирук [и др.] // Вес. Нац. акад. Наук Беларусі. Сер. фіз.-тэхн. навук. – 2023. – Т. 68, № 2. – С. 103–112.

5. Safonov, E. N. Plasma hardening of medium carbon steels / E. N. Safonov, M. V. Mironova // Journal of Physics Conference Series 1353(1): 012065 (2019). DOI:10.1088/1742-6596/1353/1/012065

6. Шарапова, Д. М. Эволюция структуры и свойств конструкционных низколегированных сталей при кратковременных локальных термических воздействиях концентрированными источниками тепла : дис. ... канд. техн. наук : 05.16.09 / Д. М. Шарапова. – Санкт-Петербург, 2018. – 140 с.

7. Войтович, О. Н. Исследование влияния параметров лазерной термообработки на свойства упрочненных поверхностных слоев / О. Н. Войтович, И. Н. Сокоров // Вестник Белорусско-Российского университета. – 2013. – № 2. – С. 6–14.

8. T. G. Fadara, O. Y. Akanbi, D. A. Fadare Effect of Heat Treatment on Mechanical Properties and Microstructure of NST 37-2 Steel // Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering, Vol. 10, No.3, pp.299-308, 2011.

9. Verameichyk AI, Neroda MV, Holodar BG. The influence of the altered structure zone characteristics after the material jet treatment on the samples stress state during tensility. Materials Physics and Mechanics. 2023;51(4): 130-141. DOI: 10.18149/MPM.5132023\_12.

10. Веремейчик, А. И. Исследование напряженно-деформированного состояния образцов с серповидными зонами измененной структуры материала при осевом растяжении / А. И. Веремейчик // Механика. Исследования и инновации / Белорус. гос. ун-т транспорта. – Гомель, 2022. – Вып. 15. – С. 37–49.

11. Веремейчик, А. И. Влияние глубины зоны обработки материала высокоэнергетическим воздействием на его напряженно-деформированное состояние / А. И. Веремейчик, М. В. Нерода, Б. Г. Холодарь // Перспективные материалы и технологии: материалы международного симпозиума, Минск, 21 – 25 августа 2023 г. / под. ред. В. В. Рубаника. – Минск : ИВЦ Минфина, 2023. – С. 282–284.

12. Расчеты на прочность в машиностроении / под ред. С. Д. Пономарева. – Том I. – М. : ГНТИ машиностроительной литературы, 1956. – 884 с.

13. Холодарь, Б. Г. Критерий максимального формоизменения как условие перехода материала в пластическое состояние / Б. Г. Холодарь // Деформация и разрушение материалов, – М. : «Наука и технологии», 2016. – № 3. – С. 2–5.

14. Холодарь, Б. Г. Максимальное формоизменение в точке тела и критерий текучести материала / Б. Г. Холодарь // Теория и практика исследований и проектирования в строительстве с применением систем автоматизированного проектирования (САПР) : материалы междунар. научно-техн. конф., Брест, 30–31 марта 2017 г. – Брест, 2017. – С.169–174.

15. Мусхелишвили, Н. И. Некоторые основные задачи математической теории упругости / Н. И. Мусхелишвили. – М. : Наука, Главн. ред. физ.-мат.лит., 1966. – 708 с.

16. Веремейчик, А. И. Исследование влияния глубины закаленной зоны образца на его напряженно-деформированное состояние / А. И. Веремейчик, Б. Г. Холодарь, М. В. Мазырка // Фундаментальные основы механики. – Санкт-Петербург: НИЦ МС, 2023. – № 12. – С. 113–116. https://doi.org/10.26160/2542-0127-2023-12-113-116.

## Глава 30. АНАЛИЗ ПРИЧИН ОБРАЗОВАНИЯ ДЕФЕКТОВ ОТЛИВОК, ПОЛУЧАЕМЫХ В РАЗОВЫХ ПЕСЧАНЫХ ФОРМАХ

Марукович Е.И.<sup>1</sup>, Николайчик Ю.А.<sup>2</sup>, Хоу Ябо<sup>2</sup> Ассоциация литейщиков и металлургов Республики Беларусь, г. Минск, maruko46@mail.ru, Белорусский национальный технический университет, г. Минск, yuni@bntu.by

В литейном производстве получение отливок надлежащего качества является одним из главных критериев его эффективности. Вместе с тем сложность технологических процессов и операций, изменения в составе исходных шихтовых и формовочных материалов, а порой нарушения технологических инструкций ведут к вспышкам брака, что в свою очередь приводит к увеличению удельных затрат на производство годных отливок, включающих затраты на устранение дефектов. В итоге растет себестоимость изготовления отливок и снижается конкурентоспособность производства. Вместе с тем понимание причин образования дефектов, четкое соблюдение предписанной технологии, а также использование методов и способов профилактики дефектов позволяет в большинстве случаев решить поставленные задачи и обеспечить высокое качество отливок.

Согласно ГОСТ 15467-79 [1] дефект – это каждое отдельное несоответствие продукции установленным требованиям. Для литейного производства основным видом продукции являются отливки, которые могут быть признаны бракованными в случаях если как минимум один из установленных показателей их качества не соответствует допустимым значениям. На практике в зависимости от количества и видов дефектов, а также степени поражения дефектами отливок различают четыре группы: годные, условно годные, исправимый брак и окончательный брак. Отливки полностью отвечающие всем установленным требованиям технической документации и стандартов относятся к категории годным; условно годные - это отливки, имеющие небольшие отклонения от установленных требований (малозначительные дефекты), не оказывающие существенного влияния на эксплуатационные показатели детали или изделия в целом; исправимый брак - отливки, имеющие один или несколько устранимых дефектов, после исправления которых они могут быть допущены к дальнейшей обработке и использованию по назначению; неисправимый или окончательный брак - отливки, имеющие такие дефекты, исправление которых технически невозможно или экономически нецелесообразно, либо качество исправления которых невозможно проконтролировать [2].

ГОСТ 19200-80 [3] устанавливает применяемые в науке, технике и производстве термины и определения основных понятий дефектов отливок из чугуна и стали. Согласно документу [3] дефекты отливок разделены на пять основных групп – это несоответствие геометрии, дефекты поверхности, несплошности в теле отливки, включения и несоответствие по структуре (рисунок 1).



Рисунок 1 – Классификация дефектов в соответствии с ГОСТ 19200-80

С точки зрения разработки мероприятий по предупреждению дефектов отливок из стали и чугуна, особенно изготавливаемых с использованием разовых форм и стержней, определение дефекта, а также отнесение его к определенной группе в ряде случаев является недостаточным для нахождения эффективных приемов и методов их профилактики. Это обуславливается тем, что в процессе изготовления отливок многокомпонентные термохимические, теплофизические происходят И процессы, гидрогазодинамические природа кинетика которых определяет И формирование бездефектной отливки. Недостоверная или недостаточная информация о процессах, протекающих при изготовлении отливок из стали и чугуна в разовых песчаных формах и стержнях может приводить к неточной, либо неправильной идентификации того или иного дефекта, а также определению метода его устранения или предупреждения. С другой стороны анализ и успешное изучение таких сложных процессов может быть реализовано путем выделения и раздельного изучения механизмов участия компонентов системы в различных видах взаимодействия по зонам отливки и литейной формы (стержня) с учетом структурных параметров таких зон, а также с учетом всех внутренних и внешних связей, взаимозависимости и соподчиненности отдельных элементов всей системы «отливка-литейная форма».

В рамках настоящей работы предпринята попытка сгруппировать и классифицировать наиболее распространенные дефекты на основе анализа и изучения процессов, протекающих при изготовлении отливок в разовых песчаных формах и во взаимосвязи именно с литейной формой, то есть с позиции того, что литейная форма не только составляющая системы, которая определяет будущую конфигурацию отливки, но и как основополагающая единица системы «отливка-литейная форма», определяющая получение бездефектной и высококачественной отливки. Также рассмотрены некоторые виды брака из группы «дефекты поверхности».

Предварительный анализ показывает, что значительная часть дефектов, указанных на рисунке 1 может вызвана недостаточным вниманием к качеству литейной

формы (в широком смысле этого слова). Так как получение качественной литейной формы (стержня) связано не только с процессом формовки на формовочных и стержневых участках, а изначально определяется процессом выбора самой технологии формообразования, в том числе использованием тех или иных исходных формовочных материалов, проектирование ее геометрии, включающей определение плоскостей разъема, мест подвода расплава, конфигурации литниковой системы, использование различных видов прибылей, холодильников, применением различных видов покрытий и других технологических инструментов, имеющихся в арсенале литейщиков, и определяющих интенсивность физико-химических процессов в периоды заливки, кристаллизации и затвердевания отливки.

В источнике [4] приводится разделение дефектов отливок на четыре большие группы такие как пористости, дефекты поверхности, дефекты вызванные превращения в кварцевом песке при его нагреве, а также включения. По нашему мнению, такая классификация наиболее близко отражает истинную природу дефектов отливок и основана на физико-химических процессах взаимодействия отливки и литейной формы (стержня) и может быть представлена следующим образом (рисунок 2).



Рисунок 2 – Классификация дефектов в зависимости от литейной формы

Как уже было отмечено, что успешное выявление конкретных физикохимических процессов, приводящих к образованию дефектов отливок возможно путем выделения конкретных зон взаимодействия отливки и формы и анализа происходящих процессов в них. В связи с этим группа дефектов поверхности может быть определена как одна из первых и очевидно, что особое внимание при анализе причин образования дефектов поверхности необходимо уделить контактной зоне «отливка-литейная форма». Качество поверхности (в том числе приповерхностных зон) уже собранной по заливку литейной формы определяет не только степень шероховатости будущей отливки, но и вероятность образования широкого разнообразия дефектов поверхности отливок таких как различные виды пригаров, складчатость, спаи, плены и грубая шероховатость. У всех таких дефектов отличительным признаком является определенная степень искажения качества поверхности отливки. Таким образом дефекты поверхности, которые могут возникать в отливках при их производстве в разовых песчаных формах можно разделить как показано на рисунке 3.



Рисунок 3 – Многоуровневое дерево дефектов поверхности отливок

Известно [5], что температура в контактной зоне «расплав – литейная форма» (в том числе температура приграничных слоев) определяет процессы возможного проникновения расплава в капилляры литейной формы, вероятность и кинетику протекания химических реакций взаимодействия оксидов расплава с материалом литейной формы, а также определяет напряженно-деформированное состояние системы отливка-литейная форма, в том числе возникновение термомеханических напряжений и др. В совокупности интенсивность описанных процессов является первопричиной широкой гаммы дефектов поверхности отливок.

В ГОСТ 19200-80 [3] приводится общее определение дефекта поверхности пригар как дефекта в виде трудно отделяемого специфического слоя на поверхности отливки, образовавшегося вследствие физического и химического взаимодействия формовочного материала с металлом и его окислами. Тем не мнее, как видно из рисунка 4, на практике различают несколько видов пригара таких как механический (или металлизированный), химический и термический. Это связано с тем, что природа процессов их образования различна.

Согласно известных представлений о механизме возникновения механического пригара считается [6], что необходимым и достаточным условием его образования является фильтрации расплава в капилляры литейной формы, когда металлостатическое давление расплава в литейной форме (P<sub>м</sub>) превышает капиллярное и газовое противодавления формы (P<sub>к</sub>), (1.1). В тоже время необходимо, чтобы температура в контактной зоне и в приграничных слоях литейной формы была выше определенной температуры (критической температуры Т<sub>крит.</sub>) при которой сплав способен течь.

$$P_{M} \ge P_{\kappa} = 2\sigma \cos\theta / r_{a\phi}, \qquad 1.1$$

где σ – поверхностное натяжение расплава; θ – краевой угол смачивания расплавом формовочной смеси; r<sub>эф</sub> – эффективный радиус пор литейной формы.

Считается, что значение  $T_{\text{крит.}}$  должно лежать в интервале кристаллизации, при которой жидкий сплав вследствие выпадения твердой фазы теряет способность течь, то есть до температуры близкой к температуре нулевой жидкотекучести [6]. Существуют мнения, что для различных видов сплавов  $T_{\text{крит.}}$  может принимать разные значения. Например, для сплавов, кристаллизующихся в виде твердого раствора (аустенитные стали)  $T_{\text{крит.}}$  будет равна температуре близкой к температуре ликвидус, а для сплавов, кристаллизующихся с большим содержанием эвтектики  $T_{\text{крит.}}$  близка к температуре солидус. Для сплавов, имеющих перитектическое превращение рекомендуется  $T_{\text{крит.}}$  принимать равной полусумме температуры ликвидус и температуры солидус сплава [7]. На рисунке 4 (а, б) представлены примеры механического пригара на поверхности отливок, а также его микроструктура (рисунок 5 а, б, в).

а



Рисунок 4 – Механический (металлизированный) пригар на поверхности отливок



а – микроструктура поверхностного слоя отливки, б – включения зерен кварцевого песка на поверхности отливки, в – микроструктура слоя механического (металлизированного) пригара

Рисунок 5 – Микроструктура поверхности отливки, пораженная механическим (металлизированным) пригаром

В отличие от механического (металлизированного) пригара образование химического пригара (рисунок 6) сопровождается протеканием химических реакций между оксидами расплава и материалами, входящими в состав формовочной смеси, с образованием легкоплавкий силикатных соединений (рисунок 7). В большинстве случаев такими промежуточными соединениями являются мета- и ортосиликаты металлов, такие, как метасиликат железа – пироксен (FeSiO<sub>4</sub>), ортосиликат железа – фаялит (Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>), а также метасиликат марганца – родонит (MnSiO<sub>4</sub>) и ортосиликат марганца – тефроит (Mn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>). Известно, что в процессе термохимического взаимодействия, кроме указанных силикатов, также возможно образование и эвтектик, например, состава SiO<sub>2</sub> + Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, FeO + Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, которые значительно повышают прочность пригарной корки.



Рисунок 6 – Химический пригар на поверхности отливок

Необходимо отметить, что образование орто и метасиликатов существенно снижает краевой угол смачивания расплава, заливаемого в литейную форму и, тем самым увеличивается риск его проникновения в литейную форму на большую глубину.



Рисунок 7 – Микроструктура поверхности отливки, пораженная химическим пригаром



Рисунок 8 – Термический пригар на поверхности отливки

Считается, что процесс образования различных видов пригара (в том числе химического и термического (рисунок 8)) состоит из нескольких этапов: окисление расплава атмосферой литейной формы в период заполнения (рисунок 9, а); фильтрация окисленного расплава в капилляры литейной формы (рисунок 9, а); образование в контактной зоне «расплав – литейная форма» оксидной пленки (рисунок 9, в) и цементирующих соединений (рисунок 9, г). Если скорость образования оксидов будет превышать скорость их расхода на образование цементирующих соединений, то на границе раздела формируется зазор (слой оксидов достаточной толщины), по которому пригарная корка легко отделяется от отливки.



 а – этап окисления расплава в период заполнения литейной формы; б – этап фильтрации расплава в капилляры литейной формы; в – этап формирования оксидной пленки; г – этап образования легкоплавких цементирующих соединений типа фаялита

## Рисунок 9 – Схема многостадийного процесса взаимодействия расплава и литейной формы

приведенного Таким образом, результаты анализа показывают, что предлагаемый подход к классификации дефектов, основанный на изучении физикохимических процессов в конкретных зонах системы «отливка-литейная форма» может быть положен в основу разработки новых более детализированных И классификационных схем, которые позволят найти И применить наиболее эффективные приемы и методы для профилактики дефектов отливок.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Управление качеством продукции. Основные понятия. Термины и определения: ГОСТ 15467-79. Введ. 01.07.79 – М: Стандартинформ, 2009. – 21 с.

2. Электронный pecypc: https://metalyt.com/wp-content/uploads/2015/12/ Klasifikatsiya-defektov-otlivok-iz-chuguna-i-stali.pdf

3. Отливки из чугуна и стали. Термины и определения дефектов: ГОСТ 19200-80. Введ. 01.07.81 – М: Издательство стандартов, 2004. – 11 с.

4. Jon Sertuch, Jacques Lacaze Casting Defects in Sand-Mold Cast Irons - An Illustrated. Review with Emphasis on Spheroidal Graphite Cast Irons / Metals 2022, 12, 504.

5. Цибрик А.Н. Физико-химические процессы в контактной зоне металл-форма. – Киев, «Навуковая думка», 1977.

6. Валисовский И.В. Пригар на отливках / И.В. Валисовский. – М.: Машиностроение, 1983. – 192с.

7. Марукович Е.И., Николайчик Ю.А., Хоу Ябо Анализ процессов в контактной зоне «отливка-литейная форма» на основе компьютерного моделирования и метод прогнозирования процессов образования пригара / Литейное производство сегодня и завтра: труды международной научно-практической конференции. – СПб.: ПОЛИТЕХ-ПРЕСС, 2023. – 470 с.

## Глава 31. МЕХАНИЧЕСКИЕ И КОРРОЗИОННЫЕ СВОЙСТВА МЕДИЦИНСКОГО СПЛАВА ТINI С БИОИНЕРТНЫМИ ПОКРЫТИЯМИ

## Рубаник В.В., Рубаник В.В. мл., Багрец Д.А., Урбан В.И.

Институт технической акустики НАН Беларуси, г. Витебск, Республика Беларусь, bagurets @gmail.com

## Введение

В настоящее время титан и титановые сплавы прочно занимают лидирующее положение среди металлических конструкционных биоматериалов благодаря сочетанию оптимального комплекса механических характеристик (плотность, удельная прочность, модуль упругости и др.) и высокой коррозионной стойкости. Кроме того, титан и его сплавы биосовместимы, т.е. обеспечивают прямое сцепление с поверхностью кости – остеоинтеграцию [1]. Особый класс титановых сплавов (т.н. «smart materials») представляют сплавы системы Ti-Ni, характеризующиеся физикомеханическими свойствами (модуль упругости, обратимость деформации в широком диапазоне, гистерезисное поведение при нагрузке-разгрузке), близкими к свойствам ткани [2-4]. Сверхупругое поведение ТіNi сплавов обеспечивает костной исключительную их биофункциональность, что находит подтверждение в различных областях медицины: ортодонтии, ортопедии, челюстно-лицевой, лапароскопической и сердечно-сосудистой хирургии, нейрохирургии, урологии и др. [3-15]. Среди многообразия изделий и устройств медицинского назначения, изготавливаемых из TiNi, наиболее востребованными являются ортодонтические дуги [6-8], устройства для остеосинтеза [9-11], а также стенты различного назначения [12-14].

Стойкость к коррозии титановых сплавов обусловлена образованием пассивной оксидной пленки на их поверхности. Находясь в контакте с естественной средой организма, поверхностный слой может быть нарушен как химическим, так и механическим воздействием, что приводит к высвобождению ионов металлов. Для TiNi сплавов это является серьезным сдерживающим фактором, поскольку данный материал содержит никель, оказывающий канцерогенное, токсическое и аллергическое воздействие на организм человека [16-18].

Для повышения эксплуатационных свойств (в том числе коррозионной стойкости) титановых сплавов применяются различные технологии модификации поверхности (рисунок 1), в результате которой она приобретает свойства биоинертности или биоактивности [19-25]. Среди них особое место занимают методы физического осаждения покрытий в вакууме (physical vapor deposition, PVD), поскольку они обеспечивают высокое качество И химическую чистоту покрытий, воспроизводимость их структуры, а, следовательно, и свойств, а также возможность получения покрытий практически из любых материалов, в том числе и из сплавов, химических соединений и т.п. Наиболее востребованными разновидностями PVD являются методы магнетронного распыления и вакуумно-дугового осаждения.



Рисунок 1 – Статистическая диаграмма результатов исследований, представленных в Web of Science Core Collection за 2019-2021 гг., в области модификации поверхности титановых сплавов: количество статей в зависимости от назначения покрытия (внутренний круг); процент статей для различных технологий модификации поверхности (внешний круг) [19]

Процессы PVD могут сопровождаться значительным температурным воздействием на материал основы, что легло в основу способа и технологии задания формы изделиям из TiNi и требуемых термомеханических характеристик в процессе осаждения биоинертного покрытия [26, 27]. Целью исследования являлось изучение механических и коррозионных свойств медицинского сплава TiNi с биоинертными покрытиями различного состава, полученными методами PVD.

#### Методы испытаний

Объектом исследования являлись проволочные образцы диаметром 0,5 мм медицинского сплава Ti-50,8ат.%Ni (изготовитель – ООО «Промышленный центр МАТЭК-СПФ», Российская Федерация) в состоянии поставки (далее – TiNi) и с покрытиями: тантала (образец TiNi/Ta), нитрида циркония (TiNi/ZrN) и алмазоподобным (TiNi/DLC). Их биоинертность подтверждена многочисленными исследованиями *in vitro* и клиническими испытаниями *in vivo* [28]. Все покрытия наносились методами PVD: Ta – магнетронным распылением, ZrN и DLC – вакуумно-дуговым осаждением (таблица 1). При этом, температура TiNi основы в процессе нанесения покрытия варьировалась от комнатной (TiNi/Ta) до ~150°C (TiNi/DLC) и ~450 °C (TiNi/ZrN). Толщина всех покрытий составляла ~1 мкм.

Покрытие	Метод PVD	Режим
Та	Магнетронное	<i>I</i> =4,5 A, <i>P</i> <sub>Ar</sub> =5*10 <sup>-1</sup> Па, <i>t</i> =3 мин
	распыление	
DLC	Вакуумно-дуговое	
	осаждение	<i>U</i> =-300 В, <i>I</i> =2-3 кА, <i>P</i> <sub>C2H2</sub> =0,3 Па, <i>t</i> =20 мин
	(импульсный режим)	
ZrN		- ионная бомбардировка:
		<i>U</i> =-1 кВ, <i>t</i> =7 мин;
	Вакуумно-дуговое	- подслой Zr:
	осаждение	<i>U</i> =-60 В, <i>I</i> =90 А, <i>t</i> =2 мин;
		- покрытие ZrN:
		<i>U</i> =-60 В, <i>I</i> =90 А, <i>P</i> <sub>N2</sub> =1,5*10 <sup>-2</sup> Па, <i>t</i> =13 мин

Таблица 1 – Режимы нанесения биоинертных покрытий на поверхность TiNi образцов

Механические свойства образцов исследовали с помощью деформационных кривых, полученных с помощью испытательной машины ИП 5158-5. В качестве схемы деформирования применяли схему трехточечного изгиба, поскольку она считается более типичной для клинического поведения в сравнении с деформацией растяжением [29]. Деформирование осуществляли в режиме циклирования до 5-6 % со скоростью 1 мм/мин. Испытания проводили при температурах 5 °C, 19 °C, 37 °C и 60 °C, моделируя тем самым температуру эксплуатации TiNi изделия (например, ортодонтической дуги).

Для проведения коррозионных испытаний исследуемые образцы помещали в стеклянные колбы объемом 50 мл из медицинского светозащитного стекла марки ОС; затем колбы заполняли 0,9%-м раствором NaCl (pH=6,3) объемом 20 мл, плотно закрывали и выдерживали в течение от 7 до 60 сут. Определение содержания ионов Ti и Ni в модельном растворе проводили на атомно-эмиссионном спектрометре Vista Pro с индуктивно связанной плазмой.

Исследование электрохимической совместимости TiNi сплава с биоинертными покрытиями осуществляли методами zero-resistance ammeter (ZRA) и open circuit potential (OCP) с помощью потенциостата производства Gamry Instruments. Измерительная ячейка состояла из двух электрически связанных образцов, образующих гальванические пары, в которых одним электродом служил образец TiNi без покрытия (рабочий электрод), другим – образец TiNi с биоинертным покрытием. В качестве электролита был выбран 0,3%-й раствор NaCl (pH=7), который моделирует слюну как по кислотности, так и по содержанию хлорида натрия [30]. Концы проволочных образцов и место крепления покрывали лаком Lacomit, оставляя открытым отрезок проволоки площадью ~0,2 см<sup>2</sup> (рисунок 2). Соотношение площадей анода и катода равнялось 1:1. Измерения проводили в течение 24 ч. Помимо измерений методами ZRA и OCP осуществлялась визуальная оценка коррозионных повреждений исследуемых гальванических пар.





#### Результаты экспериментов и их обсуждение

#### Механические свойства

Как известно, основные функциональные характеристики медицинских изделий из сплавов TiNi связаны со свойством сверхупругости. Для TiNi в сверхупругом состоянии диаграмма деформирования имеет характерный флагообразный вид. На основе полученных при различных температурах деформационных кривых (рисунок 3) определяли следующие упруго-силовые характеристики: фазовый предел текучести ( $\sigma_{M}$ ), величину механического гистерезиса ( $\Delta H$ ), остаточную деформацию ( $\varepsilon_{ocm}$ ), напряжение разгрузочного плато ( $\sigma_c$ ). Их подробное описание и методика определения изложены в работе [32].





Рисунок 3 – Деформационные кривые образцов TiNi (a), TiNi/Ta (б), TiNi/DLC (в) и TiNi/ZrN (г), полученные по схеме трехточечного изгиба при различных температурах

Установлено, что величина  $\sigma_{M}$  линейно возрастает для всех образцов (рисунок 4). Минимальные значения при всех температурах испытания имел образец с покрытием ZrN, максимальные – образец с алмазоподобным покрытием. Для образцов в состоянии поставки и с покрытием Та значения  $\sigma_{M}$  были примерно одинаковы.



Рисунок 4 – Температурные зависимости фазового предела текучести образцов TiNi с биоинертными покрытиями

Для проявления сверхупругих свойств в TiNi сплавах необходимо, чтобы напряжение мартенситного сдвига (фазовый предел текучести) превышало величину гистерезиса, которая в зависимости от состава сплава и его обработки может составлять от 200 МПа до 600 МПа [3]. Для исследуемых образцов значения  $\Delta H$  варьировались от 400 МПа до почти 600 МПа (рисунок 5), причем минимальными они были при комнатной температуре. С увеличением температуры, наблюдался практически линейный рост величины  $\Delta H$ .



Рисунок 5 – Температурные зависимости величины механического гистерезиса образцов TiNi с биоинертными покрытиями

Для образца TiNi/ZrN при 5 °C идентифицировать разгрузочного плато было невозможно, поскольку величина  $\sigma_{M}$  составляла всего ~400 МПа и была меньше  $\Delta H$ . Т.е. в этом случае обратное превращение при разгрузке полностью не завершалось, вследствие чего появлялась остаточная деформация ~2,8 % (рисунок 6). С увеличением температуры ее величина сначала резко снижалась до ~0,1 % при 19 °C, а затем наблюдался незначительный ее рост до ~0,4 % при 60 °C. Для остальных образцов при 5 °C величина  $\varepsilon_{ocm}$  была незначительна (0,1-0,3 %), с ростом *T* динамика ее изменения была аналогична образцу TiNi/ZrN. Такие низкие значения остаточной деформации и, как следствие, сверхупругое поведение обусловлены соблюдением условия  $\sigma_{M}$ -



биоинертными покрытиями

Рассмотренные упруго-силовые характеристики температурные ИХ и имеют преимущественно материаловедческий зависимости аспект и дают представление об особенностях накопления и возврата деформации в TiNi сплаве. Следует отметить, что образцы TiNi и TiNi/Ta продемонстрировали практически одинаковое деформационное поведение, из чего можно сделать вывод об отсутствии значимых структурных изменений в сплаве TiNi в процессе нанесения покрытия методом магнетронного распыления. Иная картина наблюдалась для образцов с вакуумно-дуговыми покрытиями, процесс нанесения которых сопровождался высокоэнергетическим воздействием на материал основы. Наиболее выражен данный эффект в образце с покрытием ZrN, режим осаждения которого включал ионную бомбардировку и разогрев основы до температур ~450 °C.

В медицинской (например, стоматологической) практике наибольший интерес представляет информация о диапазоне деформаций, в пределах которого изделие (например, ортодонтическая дуга) может эффективно, с требуемым усилием, выполнять свою функцию благодаря реализации эффекта сверхупругости, и о величине этого усилия. В работе [33] авторами введены понятия клинического плато и его характеристической точки – главного усилия, которое определяет усредненную величину реактивных сил, развиваемых изделием из ТiNi при проявлении эффекта сверхупругости. На диаграмме деформирования главное усилие определяется как нагрузка в точке на середине разгрузочного плато.

В данном исследовании в качестве функциональной характеристики использовалась величина главного усилия, отнесенная к площади сечения образца, т.е. выраженная в единицах давления (МПа). По данным [33] эта величина ( $\sigma_c$ ) должна находиться в диапазоне от 140 МПа до 520 МПа. Для исследуемых TiNi образцов температурные зависимости  $\sigma_c$  как и в случае с  $\sigma_M$  также были практически линейными (рисунок 7): с минимальными значениями при всех температурах для образца TiNi/ZrN, максимальными – для TiNi/DLC, отличающимися на величину погрешности – для образцов в состоянии поставки и с покрытием Ta.



Рисунок 7 – Температурные зависимости напряжения разгрузочного плато образцов TiNi с биоинертными покрытиями

Из представленных данных следует, что при 37 °С (т.е. при температуре функционирования изделия) ТіNi сплав в состоянии поставки характеризовался главным усилием, близким к 800 МПа. Такое высокое значение, впрочем, не означает невозможность применения данного сплава для изготовления ортодонтических дуг. Поскольку финальная операция изготовления изделия из ТiNi – задание формы – осуществляется с помощью изотермической выдержки при определенной температуре (обычно при 400-600 °С) с последующим охлаждением или закалкой, в процессе такой обработки формируется также и требуемый комплекс функциональных свойств.

Можно отметить, что образцы TiNi/Ta и TiNi/DLC также имели слишком высокие значения  $\sigma_c$  при 37 °C, а оптимальному диапазону значений  $\sigma_c$  соответствует только образец TiNi/ZrN, для которого  $\sigma_c$ =430 МПа. Т.е. в процессе осаждения ZrN в сплаве TiNi уже сформировалась структура, которой соответствуют функциональные свойства, близкие к оптимальным. Нагрев образца TiNi/ZrN до 60 °C привел к повышению величины  $\sigma_c$  свыше 700 МПа, в таком случае у пациента с ортодонтической дугой при приеме горячей пищи могут возникать болезненные

ощущения. И, наоборот, при приеме, например, мороженого дуга может охладиться до температуры, при которой разгрузочное плато отсутствует, т.е. усилие станет нулевым. Эти особенности клинического использования TiNi сплавов диктуют необходимость точной «настройки» изделий, которая заключается в оптимизации температуры и длительности нагрева в процессе задания формы.

## Коррозионные свойства

Материалы, применяющиеся для изготовления изделий медицинского назначения, имеют строгие ограничения по показателям допустимого количества миграции (ДКМ) химических веществ в модельную среду. Согласно требованиям к изделиям медицинского назначения и медицинской технике, утвержденным Постановлением Совета Министров Республики Беларусь от 16.12.2013 № 128, для никеля этот показатель равен 0,020 мг/дм<sup>3</sup>, для титана – 0,100 мг/дм<sup>3</sup>.

Исследования методом атомно-эмиссионной спектроскопии выявили существенные отличия для TiNi сплава до и после нанесения бионертных покрытий как с точки зрения динамики выхода никеля, так и по абсолютным значениям его концентрации (рисунок 8).



Рисунок 8 – Зависимости концентрации никеля в 0,9%-м растворе NaCl от длительности выдержки в нем образцов TiNi с биоинертными покрытиями

Для образца TiNi без покрытия характерен достаточно резкий рост после выдержки 30 суток с дальнейшим превышением ДКМ. Максимальная концентрация никеля составила 0,027 мг/дм<sup>3</sup>. Для образцов TiNi с биоинертными покрытиями характерно замедление динамики выхода никеля после выдержки 30 суток независимо от состава покрытия. Значения концентрации никеля при максимальном времени выдержки (60 суток) варьировались от 0,005 до 0,007 мг/дм<sup>3</sup>. Концентрация титана в модельном растворе для всех исследуемых образцов была на уровне погрешности измерения и не превышала 0,001 мг/дм<sup>3</sup>.

Сущность метода ZRA заключается в измерении тока между двумя гальванически связанными проводниками. Измеренный ток пропорционален скорости реакции восстановления на поверхности катодного элемента пары.

Среднее значение плотности анодного тока для гальванической пары TiNi–ZrN составило ~8 нА/см<sup>2</sup> (рисунок 9). Кривая ОСР характеризуется незначительным ростом в течение примерно 9 ч с последующим резким падением, что может быть объяснено формированием пассивирующего слоя на поверхности ZrN (катодного элемента гальванической пары), который затем разрушается, вызывая точечную коррозию покрытия.



Рисунок 9 – Спектры ZRA и ОСР гальванической пары TiNi–ZrN, измеренные в течение 24 ч

Как видно из фотографий образцов после суточной выдержки в растворе 0,3% NaCl (рисунок 10), поверхность образца TiNi осталась без видимых измерений, тогда как на некоторых участках покрытия ZrN видны признаки точечной коррозии, что хорошо согласуется с результатами измерения ОСР.



Рисунок 10 – Фотографии поверхности гальванической пары TiNi–ZrN до и после выдержки в 0,3%-м растворе NaCl в течение 24 ч

Кривая ZRA гальванической пары TiNi–Ta характеризуется самым высоким из всех гальванических пар ростом значения плотности тока, который замедляется ближе к окончанию периода измерения (рисунок 11). Диапазон изменения плотности тока составил от 12,5 нА/см<sup>2</sup> до 40 нА/см<sup>2</sup>.



Рисунок 11 – Спектры ZRA и ОСР гальванической пары TiNi–Ta, измеренные в течение 24 ч

Кривая ОСР данной пары демонстрирует постепенное уменьшение потенциала в течение первых 11-12 ч. Такое поведение обусловлено формированием пассивирующего слоя на поверхности покрытия Та, который замедляет процесс коррозии. В дальнейшем значение потенциала остается стабильным до конца измерения. На поверхностях обоих элементов гальванической пары следы коррозии отсутствуют (рисунок 12).



Рисунок 12 – Фотографии поверхности гальванической пары TiNi–Ta до и после выдержки в 0,3%-м растворе NaCl в течение 24 ч

Результаты ZRA для гальванической пары TiNi–DLC демонстрируют довольно стабильное значение тока в течение всего времени измерения (рисунок 13). Кривая

ОСР указывает на возможное образование оксидного слоя на поверхности TiNi, однако этот слой нестабилен: эволюция ОСР к более положительному значению сопровождается скачками величины потенциала, которые указывают на частичное разрушение оксидного слоя и, как следствие, на развитие процесса точечной коррозии на катодном элементе пары, что подтверждается фотографиями поверхности TiNi (рисунок 14).



Рисунок 13 – Спектры ZRA и ОСР гальванической пары TiNi–DLC, измеренные в течение 24 ч



Рисунок 14 – Фотографии поверхности гальванической пары TiNi–DLC до и после выдержки в 0,3%-м растворе NaCl в течение 24 ч

### Заключение

Показано, что процесс нанесения покрытия методом магнетронного распыления вследствие отсутствия температурного воздействия не оказывает существенного влияния на упруго-силовые характеристики никелида титана, что позволяет использовать данный метод для нанесения биоинертных покрытий на готовые изделия (ортодонтические дуги) с сохранением предварительно заданных функциональных свойств. И наоборот, процесс вакуумно-дугового осаждения, характеризующийся высокоэнергетическим воздействием на материал основы, приводит к значительным изменениям функциональных свойств TiNi сплава, управление которыми за счет варьирования температурного режима процесса осаждения позволяет использовать его для совмещения операций задания формы и нанесения биоинертного покрытия.

Установлено, что биоинертные покрытия Ta, ZrN и DLC характеризуются высокими барьерными свойствами по отношению к выходу никеля в биосреду. Максимальная концентрация никеля в 0,9%-м растворе NaCl после выдержки в нем образцов TiNi с данными покрытиями составила 0,005-0,007 мг/дм<sup>3</sup>, что существенно ниже допустимого порога. В свою очередь, исследуемый TiNi сплав без покрытия может быть использован лишь при непродолжительном контакте с биосредой (не более 30-40 суток).

Среди исследованных гальванических пар, в которых одним элементов является TiNi основа, другим – биоинертное покрытие, наибольшую коррозионную устойчивость и электрохимическую совместимость с материалом основы продемонстрировали покрытия Ta и ZrN. Никаких признаков коррозионных процессов не было выявлено ни на одном из элементов пары TiNi–Ta после выдержки в модельном растворе в течение 24 ч. В паре TiNi–ZrN наблюдались лишь небольшие точечные участки коррозии на поверхности ZrN покрытия. В паре TiNi–DLC участки глубокой коррозии наблюдались на поверхности TiNi сплава.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Metals as Biomaterials / ed. by J.A. Helsen, B.H. Jurgen. - Wiley, NY, 1998. - 516 p.

2. Shape Memory Materials / Ed. by K. Otsuka, C.M. Wayman. – C.: Cambridge University Press, 1999. – 291 p.

3. Гюнтер, В.Э. Никелид титана. Медицинский материал нового поколения. – Томск: Изд-во МИЦ, 2006. – 296 с.

4. Применение материалов с эффектом памяти формы в науке, технике и медицине: справочно-библиографическое издание / сост. С.А. Муслов. – М.: Издательский дом «Фолиум», 2007. – 328 с.

5. Petrini, L. Biomedical Applications of Shape Memory Alloys: Review / L. Petrini, F. Migliavacca // Journal of Metallurgy. – 2011. – Vol. 2011. – P. 1-15.

6. Močnik, P. Critical appraisal of the use and properties of nickel-titanium dental alloys / P. Močnik, T.A. Kosec // Materials. - 2021. - Vol.14. - 7859.

7. Segner, D. Properties of superelastic wires and their relevance to orthodontic treatment / D. Segner, D. Ibe // European Journal of Orthodontics. – 1995. – Vol. 17, Issue 5. – P. 395-402.

8. Ferreira, M.A. Nickel-titanium alloys: A systematic review / M.A. Ferreira, M.A. Luersen, P.C. Borges // Dental Press J Orthod. – 2012. – Vol.17(3). – P.71-82.

9. Применение демпферных костных фиксаторов из нитинола при операциях на черепе / А.В. Геворков [и др.] // Нейрохирургия. – 2010. – №1. – С.46-50.

10. Брагин, В.Б. Применение фиксаторов с памятью формы для лечения повреждений ключицы: дисс. ... канд. мед. наук: 14.00.22 / В.Б. Брагин. – С-Петербург, 2004. – 126 с.

11. Остеосинтез грудины фиксаторами на основе никелида титана после операций на сердце / А.А. Вишневский [и др.] // Хирургия. Журнал им. Н.И. Пирогова. – 2011. – № 8. – С. 4-7.

12. Relevant choices affecting the fatigue analysis of Ni-Ti endovascular devices / F. Berti, A. Brambilla, G. Pennati, L. Petrini // Materials. – 2023. – Vol.16. – 3178.

13. Zhao, S. Assessment of shape memory alloy stent deployment in a stenosed artery / S. Zhao, L. Gu, S.R. Froemming // Biomedical Engineering Letters. – 2011. – № 1. – P. 226-231.

14. Материалы медицинских стентов: обзор / И.И. Папиров [и др.] – Харьков: ННЦ ХФТИ, 2010. – 40 с.

15. Song, C. History and current situation of shape memory alloys devices for minimally invasive surgery // The Open Medical Devices Journal. – 2010. – No 2 – P.24-31.

16. Al-Waheidi, E.M. Allergic reaction to nickel orthodontic wire: a case report // Quintessence Int. – 1995. – Vol.26. – P.385-387.

17. Bass, J.K. Nickel hypersensitivity in the orthodontic patent / J.K. Bass, H. Fine, G.J. Cisneros // Am. J. Orthod. Dentofac. Orthop. – 1993. – Vol.103. – P.280-285.

18. Evaluation of carcinogenecity and chronic toxicity associated with orthopedic implants in mice / K. Takamura [et al.] // J Biomed Mat Res. – 1994. – Vol.28. – P.583-589.

19. Surface modification of biomedical Ti and Ti alloys: a review on current advances / J. Xu [et al.] // Materials. – 2022. – Vol.15. – 1749.

20. Amirtharaj Mosas, K.K. Recent advancements in materials and coatings for biomedical implants / K.K. Amirtharaj Mosas, A.R. Chandrasekar, A. Dasan, A. Pakseresht, D. Galusek // Gels. – 2022. – Vol.8. – 323.

21. Nikolova, M.P. Advances in multifunctional bioactive coatings for metallic bone implants / M.P. Nikolova, M.D. Apostolova // Materials. – 2023. – Vol.16. – 183.

22. Al-Mosawi, Ali I. Biopolymer-based coatings for anti-corrosion of Ti-alloys used in biomedical applications: A review / Ali I. Al-Mosawi, S.A. Abdulsada // Polym Eng Sci. – 2024. – P.1-16.

23. Critical overview of Nitinol surfaces and their modifications for medical applications / S. Shabalovskaya [et al.] // Acta Biomaterialia. – 2008. – Vol.4. – P.447-467.

24. Vishwakarma, V. Multifunctional Coatings on Implant Materials—A Systematic Review of the Current Scenario / V. Vishwakarma, G.S. Kaliaraj, K.K. Amirtharaj Mosas // Coatings. – 2023. – Vol.13. – 69.

25. Surface Modification Techniques of Titanium and its Alloys to Functionally Optimize Their Biomedical Properties: Thematic Review / T. Xue [et al.] // Front. Bioeng. Biotechnol. – 2020. – Vol.8. – 603072.

26. Способ изготовления биоинертного изделия из материала с эффектом памяти формы на основе никелида титана: пат. 19507 Республика Беларусь: МПК А 61F 2/86, А 61F 2/94 / Д.А. Багрец, В.В. Рубаник, В.Г. Дородейко, В.В. Рубаник мл.; дата публ.: 30.10.2015.

27. Задание функциональных свойств TiNi сплавам в процессе ионноплазменного осаждения покрытий / Д.А. Багрец, В.В. Рубаник, В.В. Рубаник мл., В.И. Урбан, А.Н. Ужекина, В.Г. Дородейко // Доклады НАН Беларуси. – 2021. – Т.65, №1. – С.119-128.

28. Niinomi, M. Recent titanium R&D for biomedical applications in Japan // JOM. – 1999. – Vol.51, № 6. – P. 32-34.

29. Dental materials and their selection / ed.: William J. O'Brien. – Quintessence Publ.Co.Inc., 2002. – 418 p.

30. ГОСТ 31577-2012. Протезы зубные металлические с защитными покрытиям / Москва: Стандартинформ, 2013. – 11 с.

31. Corrosion Properties of TiNi Medical Alloy with Bioinert Coatings / V.I. Urban, V.V. Rubanik, V.V. Rubanik Jr., D.A. Bahrets, V.G. Dorodeiko, D.E.L. Vieira, A.N. Salak // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. – 2023. – Vol. 59(4). – P. 717-723.

32. Моделирование деформационного поведения ТіNi-сплава с ТiN-покрытиями для медицинского применения / В.В. Рубаник, Д.А. Багрец, В.В. Рубаник мл., В.И. Урбан, В.Г. Дородейко // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. фіз.-тэхн. навук. – 2023. – Т. 68, № 2. – С. 113-120.

33. Kusy, R.P. A review of contemporary archwires: Their properties and characteristics // Angle Orthodontist. – 1997. – Vol. 67(3). – P. 197-206.

## Глава 32. ДИНАМИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ФОРМИРОВАНИЯ ГРАНЕЙ КРИСТАЛЛА ПРИ МАРТЕНСИТНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЯХ, ВКЛЮЧАЯ ПОПЕРЕЧНЫЙ РОСТ КРИСТАЛЛОВ

Кащенко Н.М.<sup>1</sup>, Кащенко М.П.<sup>1,2</sup>, Чащина В.Г.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Уральский федеральный университет имени Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Россия <sup>2</sup>Уральский государственный лесотехнический университет, г. Екатеринбург, Россия nad.kashenko@yandex.ru

#### Введение

Точкой отсчета возникновения теории мартенситных превращений – кооперативных (бездиффузионных) процессов перестройки структуры исходной фазы следует считать 1924 год. Именно в этом году появилась статья Бейна [1], `столетию которой посвящается данная глава. Напомним, что Бейну принадлежит идея геометрически кратчайшего пути перестройки исходной структуры (аустенита,  $\gamma$ -фазы) с гранецентрированной кубической (ГЦК) решеткой в конечную (мартенсит,  $\alpha$ -фазу) с объемноцентрированной кубической (ОЦК) или тетрагональной (ОЦТ) решеткой путем сжатия вдоль одной из трех осей симметрии четвертого порядка <100> $_{\gamma}$  с одновременным расширением вдоль двух других ортогональных осей симметрии 4 порядка, либо 2 порядка (<011> $_{\gamma}$ ). Схема бейновской деформации проиллюстрирована на рис. 1.



Рисунок 1 – Схема, поясняющая деформацию Бейна и кристаллографическое соответствие плоскостей и направлений. Направления сжатия и растяжения указаны жирными стрелками, заштрихована плотноупакованная плоскость (111), (011),

Из рисунка также следует идея описания наблюдаемых межфазных ориентационных соотношений (ОС), сводящихся к указанию параллельности (или близости) кристаллографических плоскостей с большой плотностью атомов и близости соответственных направлений в этих плоскостях. В частности, из рис. 1 очевидны следующие соотношения:

$$(111)_{\gamma} \| (011)_{\alpha}, [10\overline{1}]_{\gamma} \| [11\overline{1}]_{\alpha},$$
 (1)

$$(111)_{\mu} \| (011)_{\alpha}, [11\overline{2}]_{\gamma} \| [0\overline{1}1]_{\alpha}$$
 (2)

Соотношения (1) выражают идеальные ОС Курдюмова - Закса (К-З) [2], а (2) – ОС Нишиямы [3]. Заметим, что реальные ОС связаны с небольшими разориентациями плоскостей и направлений и носят название ОС Гренингера - Трояна (Г-Т) [4]. В сферу современных научных исследований  $\gamma$  -  $\alpha$  мартенситное превращение (МП) в сплавах железа было включено после работы [5], установившей бездиффузионный характер перестройки с сохранением близости соседних атомов в начальной и конечной фазах.

Ориентационные соотношения, наряду с ориентациями габитусных плоскостей и параметрами (направление и величина макросдвига) являются своеобразной «визитной карточкой» мартенситных превращений, задавая так называемые «макроскопические морфологические признаки». Благодаря обширным исследованиям металловедов и металлофизиков в настоящее время макроскопические морфологические практически для всех наблюдаемых мартенситных превращений.

Важно, что эти признаки взаимно-однозначно связаны между собой. Поэтому при интерпретации механизма мартенситного превращения можно использовать любой из признаков. Рациональный вариант интерпретации опирается на выбор в основного признака, который удовлетворяет критериям надежной качестве экспериментальной фиксации и прозрачной физической интерпретации. Этим критериям удовлетворяет выбор в качестве основного признака габитусной плоскости (ГП). Для кристаллов в форме пластинок ГП задает ориентацию макроскопической плоскости раздела начальной и конечной фаз. В случае линзовидной формы кристаллов ГП задает ориентацию центральной области (так называемый «мидриб», имеющий форму тонкой пластинки с внутренней тонкой структурой двойников превращения). На рис. 2 схематически приведены ориентировки нормалей N, соответствующие ориентации ГП.



Рисунок 2 – Схематическое изображение нормали к габитусной плоскости (плоскости мидриба) линзовидного кристалла

Рис. 3 схематически отражает изменение формы исходной области аустенита (с сечением прямоугольной формы) при деформации макроскопического сдвига.



Рисунок 3 – Схема деформации макросдвига, S – направление макросдвига, N<sub>s</sub> – нормаль к плоскости сдвига, tg(ψ) – величина сдвига

Относительно успешные трактовки макроскопических морфологических признаков связаны с работами [6 - 9]. В этих работах габитусная плоскость интерпретировалась как макроскопически инвариантная плоскость. Деформация с инвариантной плоскостью (или хотя бы с инвариантной линией) рассматривалась как следствие комбинации бейновской деформации с поворотами решетки при определенных соотношениях объемов двойников превращения или чередующихся областей скольжения, восстанавливающих форму превращающейся области. Однако подобный кристаллогеометрический подход не позволял объяснить высокую скорость роста мартенситных кристаллов, на которую указывали эксперименты [10 - 12]. Фактически скорость роста тонкопластинчатых кристаллов и центральных областей линзовидных кристаллов происходит со сверхзвуковой скоростью (по отношению к продольным волнам), приблизительно равной 7 10<sup>3</sup> м/с. Кроме того, R кристаллогеометрическом подходе ориентация плоскости габитуса увязывалась с вполне конкретным соотношением объемов двойников превращения. Эксперимент же показал, что данной ориентации ГП соответствует вариация соотношений объемов двойников в достаточно широких пределах. Еще одна важная особенность: γ-α ΜΠ протекает с ярко выраженными признаками фазового перехода I рода (значительные изменения удельного объема, тепловой эффект, температурный гистерезис между точками начала прямого и обратного превращений). Напомним, в классической теории превращений первого рода всегда предполагалось наличие в исходной фазе зародышей новой фазы, обеспечивающих образование начальной границы раздела фаз.

Но все попытки обнаружить существование зародышей оказались безрезультатными, что привело к проблеме ненаблюдаемости зародышей новой фазы.

(сверхзвуковая) Высокая скорость роста кристаллов безальтернативно указывала на то, что формирование кристалла обеспечивается управляющим волновым процессом (УВП). В связи с этим, перед теорией встала задача интерпретации всего объема динамической накопленной экспериментальной информации. относящейся, в первую очередь, к образованию отдельных мартенситных кристаллов. Как уже упоминалось, мартенситные кристаллы могут обладать тонкой структурой, что указывало на потенциальную возможность включения в состав УВП как относительно длинноволновых смещений, ответственных за формирование габитусной плоскости, так и относительно коротковолновых смещений, играющих основную роль в описании тонкой внутренней структуры двойников превращения или образовании дислокаций превращения. Таким образом, встала задача построения динамической теории управления ростом мартенситного кристалла в волновом режиме, потребовавшая обобщения концепции гетерогенного зарождения мартенситных кристаллов. Эта цель была достигнута при замене представлений о начальных квазиравновесных зародышах новой фазы на картину начального возбужденного состояния (HBC) колебательного типа. НВС возникает в упругих полях дефектов (как правило, дислокаций) при скачках атомов исходной фазы к новым положениям равновесия. Характерно, что при этом начальные амплитуды колебаний и поляризация (а также волновые векторы) порождаемых колебаниями волн обусловлены особенностями упругого поля, создаваемого дефектами в области локализации НВС, которые наследуются управляющим волновым процессом, переносящим пороговую деформацию, нарушающую устойчивость аустенита в превращения», задаваемого распространяющимся области «канала УВП. Обозначенная крупными блоками картина соответствует основным этапам развития динамической теории, представленной в работах, главным образом, авторов данной главы (см., например, [13 - 20]).

Отдельного упоминания заслуживает вопрос о роли неравновесности электронной подсистемы, характеризуемой большими значениями градиентов химического потенциала и температуры на стадии роста мартенситного кристалла, которая в данной главе освещаться не будет (см., например, [13, 14, 16]). Отметим также, что помимо превращений с ярко выраженными переходами первого рода имеются и мартенситные превращения, протекающие с гораздо меньшими значениями отклонений от температуры равновесия фаз, то есть имеющие меньшие значения пороговых деформаций, протекающие как фазовые переходы I рода, но близкие к превращениям II рода. Такие превращения реализуются, например, в сплавах на основе никелида титана, зачастую протекают как термоупругие превращения и обладают эффектом памяти формы.

Цель данной главы – продемонстрировать, что основные положения модели формирования мартенситного кристалла динамической ΜΟΓΥΤ быть распространены на процессы послойного подрастания как отдельных граней возникшего на первом этапе мартенситного кристалла, так и на процесс бокового роста, являющегося типичным для сплавов с эффектом памяти формы. План главы, помимо введения, включает: более подробное изложение динамической теории МП на базе синтеза концепций гетерогенного зарождения и волнового роста; идентификацию дислокационных центров зарождения поверхностного мартенсита с габитусами, близкими {112}, и {12 14 17}, пример сценария бокового роста кристаллов; обсуждение результатов и выводы.

#### Синтез концепций гетерогенного зарождения и волнового роста

Как показывает анализ упругих полей дислокационных центров зарождения (ДЦЗ) в форме прямоугольных петель или параллелограммов, основную роль в создании упругого поля, наследуемого УВП в области НВС, выполняют прямоугольные сегменты ДЦЗ. Для того, чтобы расчет упругого поля, выполняемый при задании наблюдаемых экспериментально упругих модулей исходной фазы был корректным при использовании континуального приближения, область локализации НВС должна отстоять от источника поля на расстояние R, превышающее на порядок поперечные размеры НВС. Сказанное иллюстрирует рис. 4, где символ т соответствует сегменту ДЦЗ, а поперечные размеры НВС  $d_1 \sim d_2 \leq 0.1$  В свою очередь, чтобы доминировало упругое поле отдельного сегмента, должно выполняться неравенство R  $\leq 0.1$  среднее расстояние между дислокациями (L обратно пропорциональна  $1/\sqrt{\rho}$ , где  $\rho$  – плотность дислокаций).



Рисунок 4 – Область локализации НВС в упругом поле дислокации

Форма НВС выбирается в виде вытянутого прямоугольного параллелепипеда с ребрами, коллинеарными собственным векторам  $\xi_i$  (i = 1, 2, 3) симметричного тензора деформации  $\hat{\varepsilon}$  упругого поля ДЦЗ. Причем вытянутая ось параллелепипеда выбирается вдоль оси  $\xi_3$ , соответствующей близкому к нулю собственному значению  $\varepsilon_3 \approx 0$  тензора  $\hat{\varepsilon}$ . Поперечные ориентации НВС вдоль  $\xi_1$  и  $\xi_2$  соответствуют разным знакам собственных значений  $\varepsilon_1 > 0$ ,  $\varepsilon_2 < 0$  тензора  $\hat{\varepsilon}$ . Это означает, что в области локализации НВС реализуется деформация с двумя инвариантными плоскостями, имеющими нормали:

$$\mathbf{N}_{\text{un}} \| \boldsymbol{\xi}_2 \pm \mathbf{k} \, \boldsymbol{\xi}_1, \ | \ \boldsymbol{\xi}_{1,2} \| = 1, \tag{1}$$

$$\mathbf{k} = \frac{1 - |\varepsilon_2|}{1 + \varepsilon_1} \left( \frac{\varepsilon_1}{|\varepsilon_2|} \frac{(2 + \varepsilon_1)}{(2 - |\varepsilon_2|)} \right)^{\frac{1}{2}}.$$
(2)

Простейший вариант наследования информации об упругом поле ДЦЗ в области НВС соответствует равенствам:

$$\mathbf{N}_{\mathsf{un}} \| \mathbf{N}_{\mathsf{w}} = \mathbf{n}_{2\pm} \mathfrak{B} \mathbf{n}_{1}, | \mathbf{n}_{1,2} | = 1, \ \mathfrak{B} = \mathbf{v}_{2}/\mathbf{v}_{1},$$
(3)

$$\mathbf{n}_1 = \mathbf{\xi}_1 \,, \, \mathbf{n}_2 = \mathbf{\xi}_2 \,,$$
 (4)

$$\boldsymbol{\varpi} = \mathbf{k} \approx \sqrt{\varepsilon_1 |\varepsilon_2|^{-1}} \,. \tag{5}$$

Эти равенства отражают совпадение ориентаций габитусных плоскостей, задаваемых деформациями растяжения и сжатия, с ориентацией габитуса, задаваемой кинематически при распространении линии пересечения фронтов волн (с единичными волновыми нормалями **n**<sub>1</sub>, **n**<sub>2</sub> и скоростями **v**<sub>1</sub>, **v**<sub>2</sub>) со сверхзвуковой скоростью **v**, равной векторной сумме скоростей **v**<sub>1</sub> и **v**<sub>2</sub>:

$$\mathbf{v} = \mathbf{v}_1 + \mathbf{v}_2. \tag{6}$$

В результате, область локализации НВС распространяется со скоростью **v**, заметая пластинообразную область, как это схематически изображено на рис. 5.

 $\vec{\xi}_2$ 

Рисунок 5 – Волновая схема формирования прообраза мартенситной пластины

Говоря точнее, распространение области НВС формирует канал превращения, внутри которого потерявшая устойчивость решетка аустенита переходит в состояние новой фазы, испытывая деформации, по порядку величины превышающие пороговые значение. Переход в конечное состояние при условии сохранения макроскопической сплошности материала сопровождается разворотом решетки и макросдвигом, как это схематически иллюстрирует рис. 6.



Рисунок 6 – Схема образования «канала» превращения в аустените: фрагмент, демонстрирующий поворот материала при финишных деформациях в случае положительного объемного эффекта

Важно подчеркнуть, что, в силу метастабильной устойчивости аустенита, габитусная плоскость, намеченная управляющим волновым процессом на стадии пороговой деформации, сохраняет свою ориентировку при переходе от пороговых деформаций к финальным. Именно это обстоятельство позволяет выбрать габитусную плоскость в качестве наиболее удобного морфологического признака при теоретическом анализе и первичном отборе дислокационных центров зарождения для кристаллов мартенсита с известными ориентациями габитусов.

Поскольку в динамической теории ориентация габитусной плоскости задается относительно длинноволновыми смещениями, анализ тонкой структуры (двойники превращения, дислокации превращения) на первом этапе анализа можно не проводить. Отметим, в частности, что такой подход позволил идентифицировать дислокационные центры зарождения для всех кристаллов, образующихся в объеме монокристаллических образцов или крупных зерен поликристаллических образцов. Типичные габитусы таких кристаллов приведены на рис. 7, взятом из [21].



Рисунок 7 – Экспериментально установленные положения мартенситных плоскостей мидриба относительно аустенита в сплавах железа с никелем при содержании Ni, % (по массе): 1 – 30,9; 2 – 31,9; 3 – 33,1; 4 – 34,8.

Типичная постановка задачи при первичном анализе состоит:

1) В выборе дислокационной петли, содержащей прямолинейные пары попарно параллельных сегментов. Заметим, что важным при задании ДЦЗ является выбор именно прямолинейных сегментов, поскольку в области НВС упругое поле должно быть приблизительно однородным. В случае прямолинейных сегментов это условие может быть выполнено, тогда как при произвольных формах петель это невозможно. Заметим также, что тенденция к формированию прямолинейных сегментов в упругоанизотропных кристаллах диктуется необходимостью минимизации упругих напряжений. Как правило, линии дислокационных сегментов параллельны направлениям с плотным размещением атомов.

2) В выборе вектора Бюргерса для ДЦЗ. Как правило, стартовый выбор диктуется заданием типичных минимальных значений векторов Бюргерса полных дислокаций для решетки исходной фазы.

3) В качестве исходных данных используются экспериментальные значения модулей упругости исходной фазы. Напомним, в частности, что для кубических кристаллов требуется задание значений трех независимых упругих модулей. Расчет проводится с использованием цилиндрической системы координат (см. рис. 8), в которой ось Z выбирается вдоль сегмента  $\Lambda_1$ , а полярный угол  $\theta$  отсчитывается от плоскости петли, задаваемой ориентацией пары  $\Lambda_1$ ,  $\Lambda_2$  сегментов ДЦЗ.



Рисунок 8 – Параметры цилиндрической системы координат с привязкой к дислокационной петле: Λ<sub>1</sub>, Λ<sub>2</sub>– направления сегментов петли, ось Z коллинеарна сегменту Λ<sub>1</sub>, угол θ отсчитывается от плоскости залегания петли.

4) При анализе упругого поля при фиксированном радиус-векторе отбираются угловые области, соответствующие максимумам деформации сдвига при условии, что этому максимуму соответствует необходимый знак изменения удельного объема δ. В частности, при γ - α мартенситном превращении δ > 0.

# Интерпретация ряда особенностей формирования поверхностного мартенсита с габитусами, близкими {112}<sub>γ</sub>

Поверхностный мартенсит (ПМ) наблюдается в относительно тонких слоях, прилегающих к поверхности образца, которая предварительно очищается от различных дефектов в процессе электрополировки. Этот мартенсит называют также мартенситом фольг [22]. Температура начала превращения М<sub>s</sub> для ПМ на 30 - 50<sup>0</sup> выше, чем для превращения в объеме образца. Наиболее подробная информация о реализации мартенситного превращения с образованием ПМ в сплавах Fe-Ni содержится в работе [23]. Для целей данной работы отметим, что кристаллы ПМ формируются в два этапа. На первом этапе быстро возникает кристалл в форме тонкой пластинки («иглы»), габитусы кристаллов ПМ близки к {112}<sub>γ</sub>; при этом направления макросдвигов **S** не лежат в плоскостях габитусов, и, в приближении малых целочисленных индексов, близки к <112<sub>2</sub><sub>γ</sub>.

Второй этап формирования кристаллов ПМ при визуальной фиксации воспринимается как медленный изотермический рост. Однако нетрудно показать, что наблюдаемым значениям скоростей можно сопоставить процессы быстрого скачкообразного роста на некоторую величину Δ*ℓ*, чередующиеся с относительно длительными промежутками покоя Δ*τ*, так что визуально наблюдаемая скорость задается отношением Δ*ℓ*/Δ*τ*.

Анализ упругих полей проводился в [24]. В частности, было показано, что наблюдаемым ориентациям габитуса (112)<sub>γ</sub> и направления макросдвига [112]<sub>γ</sub> хорошо соответствует выбор ДЦЗ с ориентацией сегментов **Λ**<sub>1</sub> **||**[110]<sub>γ</sub>, **Λ**2 **||**[112]<sub>γ</sub> и вектором Бюргерса **b ||** [011]<sub>γ</sub>. Типичная картина угловой зависимости характеристик упругого поля приведена на рис. 9.



Рисунок 9 – Зависимость от угла θ величины сдвига S и относительного изменения объема δ, при Z = 0, R =1200 *a* (*a* – параметр решетки аустенита, начало отсчета – центр сегмента Λ<sub>1</sub>, вертикальные линии разделяют области доминирования сдвигов S<sub>1</sub> либо S<sub>2</sub>, параметры ДЦЗ указаны в тексте).

Заметим, что из двух максимумов сдвига S₁, отбирающего нормаль **N ∥ n₂** + æ n₁ предпочтение отдается максимуму при θ ≈ -15<sup>0</sup>, поскольку γ - α МП идет с увеличением удельного объема, а этому максимуму соответствует большее значение относительного изменения объема δ > 0.

Аналогичный анализ для кристаллов ПМ, наблюдаемых в поликристаллических образцах Fe-Ni [25, 26] был выполнен в [27] для кристаллов с габитусами, близкими {12 14 17}<sub>γ</sub>. Было показано, что таким кристаллам однозначно сопоставляется ДЦЗ с сегментами **Λ**<sub>1</sub> **[**[12̄1]<sub>γ</sub>, **Λ**<sub>2</sub> **[**[10Ī]<sub>γ</sub> и вектором Бюргерса **b [**[0Ī1]<sub>γ</sub>.

## Послоевой рост граней кристалла

Кристаллы ПМ с габитусами  $\{112\}_{\gamma}$  являются удобным объектом для характеристики огранки в приближении малых целочисленных индексов. Например, наряду с основной гранью – габитусной плоскостью  $(112)_{\gamma}$ , имеются еще грани:  $(1\overline{1}0)_{\gamma}$  и  $(11\overline{1})_{\gamma}$ . Каждую из граней обрамляет своя дислокационная петля. Возникший на первом этапе макросдвиг имеет направление, коллинеарное  $[11\overline{2}]_{\gamma}$ , поэтому представляет интерес проверить возможность послоевого подрастания граней в рамках развитой ранее динамической теории, находя для каждой из обрамляющих грани дислокационных петель наиболее вероятные начальные возбужденные состояния HBC-1, HBC-2, HBC-3. При этом естественно считать, что вектор Бюргерса для всех обрамляющих грани дислокационных петель коллинеарен направлению макросдвига.

Тогда можно реализовать пошаговый алгоритм кооперативного механизма подрастания граней, причем на каждом следующем шаге ориентация вектора Бюргерса должна уточняться с учетом найденного направления макросдвига на предыдущем шаге. В результате, развитая ранее идеология формирования мартенситного кристалла распространяется на описание кооперативного роста граней кристаллов.

Особый интерес представляет формирование слоев, параллельных габитусной плоскости. Случай смыкания этих слоев соответствует боковому росту кристалла. Для мартенситных превращений с ярко выраженными признаками перехода I рода (например, для γ-α МП в сплавах железа) самопроизвольный (при охлаждении) боковой рост не характерен. Приращение новой фазы идет, главным образом, за счет образования новых кристаллов, а не подрастания ранее возникших.

Это объясняется тем, что за счет увеличения удельного объема область аустенита, прилегающая к возникшему кристаллу мартенсита, испытывает деформацию сжатия, а область возникновения НВС должна характеризоваться положительным значением удельного объема. Поэтому возбуждение в области НВС может породить управляющий волновой процесс, если упругое поле дислокационной петли способно привести к результирующему положительному изменению удельного объема δ в аустените.

Учитывая, что поперечные размеры HBC не должны быть слишком малыми (так как коротковолновые смещения с половиной длины волны порядка поперечного размера HBC), для  $\gamma - \alpha$  MП в сплавах железа спонтанный боковой рост при переохлаждениях ниже точки равновесия фаз T<sub>0</sub> не реализуется. Однако, как показано в [28], приложение растягивающего напряжения в перпендикулярном к мидрибу направлении сопровождается увеличением поперечного размера. Этот результат понятен, поскольку именно при растяжении компенсируется сжатие в прилегающей к мартенситному кристаллу области аустенита, вызванное появлением кристалла с повышенным удельным объемом.

Как отмечалось выше, в сплавах с эффектом памяти формы признаки фазовых переходов I рода выражены менее ярко. В том числе удельное изменение объема по порядку величины может уступать изменению объема при  $\gamma - \alpha$  МП. В результате, упругое поле дислокационной петли, обрамляющей габитусную плоскость кристалла, вблизи одного из сегментов этой петли обеспечивает возникновение HBC в аустените с результирующим значением удельного объема, способствующим снижению межфазного энергетического и деформационного барьера. Поэтому послойное подрастание, эквивалентное боковому росту мартенситной пластины, протекает спонтанно (в процессе охлаждения).

Нетрудно убедиться, что дислокационная петля, обрамляющая габитусную плоскость любого мартенситного кристалла, создает потенциальные условия для быстрого (в волновом режиме) формирования слоев новой фазы, параллельных габитусной плоскости.

Изложенная идеология полностью подтвердила свою эффективность при рассмотрении роста граней кристаллов поверхностного мартенсита.

Здесь в качестве дополнительного примера рассмотрим сплав Ti50 –Ni38 – Cu10 – Fe2 с иными, чем в случае сплавов железа, упругими модулями (в ГПа) C<sub>11</sub> = 165, C<sub>12</sub> = 139, C<sub>44</sub> = 34. Как отмечалось в [29, 30], в этом сплаве наблюдается B2 - B19 МП и фиксируются габитусы, близкие {334}<sub>B2</sub>. Опуская описание исходных ДЦЗ, с которыми ассоциируется возникновение кристаллов с габитусами {334}<sub>B2</sub>, отметим лишь, что такие габитусы порождает УВП, стартующий из областей вблизи сегментов  $\Lambda_1 \| <1\overline{10} >_{B2}$ , при векторах Бюргерса b  $\| <00\overline{1} >_{B2}$ . В этом случае направления макросдвигов близки к <112><sub>B2</sub> и заметно отклоняется от плоскости габитуса. В качестве петли, обрамляющей грань кристалла, параллельную габитусной плоскости (33 $\overline{4}$ )<sub>B2</sub>, принимается петля с сегментами  $\Lambda_1 \| [1\overline{10}]_{B2}, \Lambda_2 \| [223]_{B2}$  и длинами (в единицах параметра решетки) L<sub>1</sub> = 7000 *a*, L<sub>2</sub> = 10000 *a*, с вектором Бюргерса b\*, коллинеарным направлению макросдвига: b\*  $\| [112]_{B2}$ . Эта петля играет роль нового ДЦЗ\*.

На рис. 10 приведены результаты расчета упругого поля ДЦЗ\*, начало цилиндрической системы координат выбиралось в середине сегмента Λ<sub>1</sub>. Области отбора волновой нормали **N** ∥[334] к поверхности слоя, параллельного габитусу, соответствуют углы в окрестности θ = − 1°, принадлежащей области максимума сдвига S<sub>2</sub> и удовлетворяющей условию δ > 0.



Рисунок 10 – Зависимость от угла θ величины сдвига S и относительного изменения объема δ, при Z = 0, R = 200 *a* (*a* – параметр решетки аустенита; начало отсчета – центр сегмента Λ<sub>1</sub>, вертикальные линии разделяют области доминирования сдвигов S<sub>1</sub> либо S<sub>2</sub>, параметры ДЦЗ указаны в тексте).

Существенно, что ось  $\xi_3$ , отвечающая собственному значению  $\epsilon_3 \approx 0$  и задающая длинную ось HBC в форме прямоугольного параллелепипеда, в указанной окрестности углов параллельна сегменту  $\Lambda_1$ . Отметим, что при отклонениях z от 0 до значений  $\pm \Lambda_1/2$  упругое поле с хорошей степенью точности можно считать близким к значениям, указанным при z = 0. Это означает, что ДЦЗ\* способствует возникновению УВП, порождающему слой новой фазы, параллельный габитусной плоскости.

Аналогичные выводы можно сделать и для дислокационных петель, обрамляющих торцевые грани кристалла.

## Обсуждение результатов

Приведенный выше расчет для R = 200 *a* с учетом соотношения пространственных масштабов (см. рис. 4) позволяет описывать формирование слоя, параллельного габитусной плоскости и имеющего толщину порядка 20 *a*. При этом между возникшим слоем и исходным кристаллом будет заметная прослойка аустенита. Следует иметь в виду, что формирование подобных слоистых структур наблюдается. Ясно, что переход к боковому росту в качестве одного из сценариев включает смыкание образующегося слоя с исходным кристаллом. На первый взгляд, подобное смыкание противоречит предлагаемой динамической картине. Однако такое смыкание может реализоваться, если, как обсуждалось в [31], произойдет динамическое масштабирование поперечного размера первоначального HBC.

Очевидно, что геометрическим пределом для реализации деформации Бейна является элементарная ячейка кубического кристалла с параметром решетки *а*. Это означает, что минимально допустимое расстояние R от дислокационного сегмента удовлетворяет условию: R ≥ 10*a*. Поскольку размерам порядка *а* соответствуют коротковолновые смещения, обладающие сильным затуханием, послойное непрерывное подрастание боковой поверхности может происходить за счет дискретных скачков. Такая динамическая картина по сути соответствует давно введенному в феноменологическую теорию понятию «дислокация превращения», которое естественно сопоставляется с предельно узким фронтом превращения.

Как показывает анализ, ориентации осей  $\xi_3$  (задающих пространственные ориентации длинных осей HBC), подходящие для формирования слоев, параллельных габитусу, могут возникать не только вблизи одного из сегментов ДЦЗ\*, но и в центральной области над плоскостью ДЦЗ. Однако именно локализация HBC вблизи одного из сегментов ДЦЗ\* является предпочтительной, поскольку в окрестности сегмента достигается максимальное значение деформаций, снижающих пороговые значения межфазного барьера.

#### Заключение

Впервые продемонстрировано, что формирование поверхностного мартенсита естественно интерпретируется с позиции динамической теории мартенситных превращений.

Медленное (при визуальной фиксации) изотермическое подрастание кристаллов можно трактовать как процесс быстрого скачкообразного подрастания на малых масштабах, чередующийся с относительно длительными промежутками покоя.

Впервые показано, что динамическая теория мартенситных превращений, основанная на синтезе концепций гетерогенного зарождения в упругих полях дислокаций и волнового управления ростом кристалла, может быть распространена на процессы формирования граней кристалла, включая послоевой боковой рост.

Анализ упругого поля дислокационной петли, обрамляющей габитусную плоскость кристалла, показывает, что начальное возбужденное состояние, ведущее к образованию первого слоя при боковом росте, должно локализоваться в областях вблизи одного из сегментов обрамляющей габитус петли.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bain E. C. The nature of martensite / E. C. Bain // Trans. Am. Inst. Min. Metall. Eng., 1924. 70. – P. 25-35.

2. Курдюмов Г.В. Превращения в железе и стали / Г.В. Курдюмов, Л.М. Утевский, Р.И. Энтин – М.: Наука, 1977. – 238 с.

3. Nishiyama Z. X-ray Investigation of the Mechanism of the Transformation from Face-Centered Cubic Lattice to Body-Centered Cubic/ Z. Nishiyama // Sci. Repts. Tohoku Imp. Univ., 1934. – Vol. 23. – P. 637–664.

4. Greninger A.B. The mechanism of Martensite formation / A.B. Greninger, A.R. Troiano // JOM, 1949. – Vol 1. – P. 590–598.

5. Selyakow N. Eine röntgenographische Untersuchung der Struktur des Kohlenstoffstahls / N. Selyakow, G. Kurdjmow, N. Goodtzow // Zeitschrift für Physik, 1927. – Bd 45. – S. 384-408.

6. Wechsler M.S. On the theory of the formation of martensite / D.S. Lieberman, T.A. Read // Journal of Metals, 1953. – P. 1503–1515.

7. Bowles J.S. The crystallography of martensite transformations I / J.S. Bowles, J.K. Mackenzie //Acta Metallurgica, 1954. – Vol. 2, № 1. – P. 129–137.

8. Bowles J.S. The crystallography of martensite transformations II / J.S. Bowles, J.K. Mackenzie // Acta Metallurgica, 1954. – Vol.2, № 1. – P. 138–147.

9. Bowles J.S. The crystallography of martensite transformations III / J.S. Bowles, J.K. Mackenzie. Face-centered cubic to body-centered tetragonal transformations // Acta Metallurgica, 1954. – Vol. 2, № 3. – P. 224–234.

10. Bunshah R.P. Rate of propagation of martensite / R.P. Bunshah, R.F. Mehl // Trans. AIME, 1953. – V.197. – P.1251-1258.

11. Локшин Ф.Л. Скорость мартенситного превращения / Ф.Л. Локшин // Научные доклады высшей школы. – М.: Металлургия, 1958. – № 2. – С. 205-208.

12. Локшин Ф.Л. Динамическая теория мартенситного превращения / Ф.Л. Локшин // Тр. Новочеркас. политехи, ин-та, 1957. – Т.771, №85. –150 с.

13. Кащенко М.П. Динамическая модель сверхзвукового роста мартенситных кристаллов/ М.П. Кащенко, В.Г. Чащина // УФН, 2011. – Т. 181. № 4. – С. 345-364.

14. Кащенко М. П. Волновая модель роста мартенсита при γ-α превращении в сплавах на основе железа / 2-е изд. испр. и доп. М. П. Кащенко. – М.: Ижевск: НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика», Ижевский институт компьютерных исследований, 2010. – 280 с.

15. Кащенко, М. П. Динамическая модель формирования двойникованных мартенситных кристаллов при у-а превращении в сплавах железа / М. П. Кащенко; Федеральное агентство по образованию, Уральский государственный лесотехнический университет. – Екатеринбург: Уральский государственный лесотехнический университет, 2009. – 97 с.

16. Кащенко М.П. Динамическая модель γ-α мартенситного превращения в сплавах железа и решение проблемы критического размера зерна / М.П. Кащенко, В.Г. Чащина. М. – Ижевск: НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика», Ижевский институт компьютерных исследований, 2010. – 133 с.

17. Kashchenko M. P. The formation of martensite crystals with a degenerate structure of transformation twins / M. P. Kashchenko, N.M. Kashchenko, V. G. Chashchina // Letters on materials, 2018. – V 8. №4. – P. 424–429.

18. Кащенко М.П. Вырожденная структура двойников превращения и оценка плотности дислокаций мартенситных кристаллов / М.П. Кащенко, Н.М. Кащенко, В.Г. Чащина // Физика твердого тела, 2019. – Т. 61, № 12. – С. 2274–2279.

19. Кащенко М.П. Вырожденная структура двойников превращения и монокристалличность части тонкопластинчатого мартенсита, инициированного сильным магнитным полем / М.П. Кащенко, Н.М. Кащенко, В.Г. Чащина // Известия Российской Академии Наук. Механика твердого тела, 2020. – №1. – С. 9–21.

20. Кащенко, Н. М. Волновое управление ростом мартенситного кристалла / Н. М. Кащенко, М. П. Кащенко // Наука и образование как основа развития России. Кадры для инновационной экономики : Сборник статей по итогам Шестого Профессорского форума 14–16 ноября 2023 г. Том 2, Москва, 14–16 ноября 2023 года. – Москва: Общероссийская общественная организация «Российское профессорское собрание», 2023. – С. 281-288.

21. Вейман С.М. Бездиффузионные фазовые переходы // Физическое металловедение. М: Металлургия, 1987. – Т.2. – С. 365 - 405.

22. Варлимонт Х. Мартенситные превращения в сплавах на основе меди, серебра и золота / Х. Верлимонт, Л. Дилей. – М.: Наука, 1980. – 205 с.

23. Klostermann J.A. The nucleation and growth of low-growing martensite in Fe-30% Ni. / J.A. Klostermann // Inter. Simpos. on the Mechanism of Phase Transfor. In Crist. Solids. Univ. of Manchester, 1968. – P. 143-151.

24. Кащенко, Н. М. Дислокационные центры зарождения для поверхностного мартенсита с габитусами вблизи {112} / Н. М. Кащенко // Уральская школа молодых металловедов = Ural School for Young Metal Scientists : Сборник статей XXII Международной научно-технической Уральской школы-семинара металловедов - молодых ученых, Екатеринбург, 23–27 октября 2023 года. – Екатеринбург: Издательский Дом "Ажур", 2023. – С. 177-180.

25. Курдюмов Г.В. Превращения в железе и стали / Г.В. Курдюмов, Л.М. Утевский, Р.И. Энтин. – М.: Наука, 1977. – 236 с.

26. Георгиева И.Я. Исследование морфологии и структуры поверхностного мартенсита/ И.Я. Георгиева, В.И. Изотов, П.А. Хандаров// Заводская лаборатория, 1970. – № 6. – С. 695-698.

27. Kashchenko, N. M. Dislocation Nucleation Centers of Surface Martensite Formation with Habit Planes in the Vicinity of {12 14 17} / N. M. Kashchenko // Russian Physics Journal, 2024. – Vol. 66, No. 12. – P. 1295-1298.

28. Shibata A. The Origin of Midrib in Lenticular Martensite/ A. Shibata, T. Murakami, Sh. Morito, T. Furuhara, and T. Maki // Materials Transactions, 2008. – Vol. 8, No. 6. – P. 1242-1248.

29. Kashchenko, M. P. Possibility of wave control of the formation of twinned austenite in the process of the formation of bainitic ferrite / M. P. Kashchenko, V. G. Chashchina // The Physics of Metals and Metallography, 2015. – Vol. 116, No. 4. – P. 321-327.

30. Kashchenko, M. P. Morphological features in B2 $\rightarrow$ B19 martensitic transformation and their description based on the concept of controlling wave process / M. P. Kashchenko, V. G. Chashchina // Physical Mesomechanics, 2015. – Vol. 18, No. 3. – P. 187-193.

31. Кащенко, М. П. Динамическая модель пространственного масштабирования начального возбужденного состояния при реконструктивных мартенситных превращениях / М. П. Кащенко, Н. М. Кащенко, В. Г. Чащина // Физика металлов и металловедение, 2021. – Т. 122, № 9. – С. 895-901.

## Глава 33. ПОЛУЧЕНИЕ ГРАФЕНА ПУТЁМ РАССЛОЕНИЯ ГРАФИТА В ЖИДКОСТИ С ПОМОЩЬЮ УЛЬТРАЗВУКОВОЙ ОБРАБОТКИ

## Рубаник В.В., Савицкий В.О., Рубаник В.В. мл.

Институт технической акустики НАН Беларуси е. Витебск, Республика Беларусь, ita@vitebsk.by

## Введение

Графен с его превосходными механическими, оптическими и электрическими свойствами вызывает большой интерес с тех пор, как был впервые обнаружен. Он рассматривается как перспективный материал для электроники, медицины, автомобилестроения и других областях.

Существует множество способов получения графеновых частиц, например микромеханическое расслаивание графита, расслаивание графита с использованием химических методов и расслаивание графита в жидкой фазе [1, 2]. На данный момент используется ряд методов синтеза графена, среди которых можно выделить пять основных: микромеханическое расслаивание графита [3,4], расслаивание графита химическими методами, выращивание графена методом химического осаждения из газовой фазы, рост графена на подложке SiC, расслаивание графита в жидкой фазе [5-7].

Методом микромеханического расслаивания графита (рисунок 1) возможно получение пластин однослойного графена размером до 1 мм и более (размер кристаллитов 1 мм и более), обладающих превосходными физическими свойствами [8]. Однако трудоемкость, немасштабность процесса получения и сложность поиска на подложке готовых пластин графена относительно малых размеров не позволяют применять данный метод в промышленных масштабах, но превосходно подходит для исследований в фундаментальной физике.



Рисунок 1 – Схема получения графена методом микромеханического расслаивания

Химические методы (рисунок 2) позволяют получать пластины графена различной толщины с размером кристаллитов около 100мкм [9]. Восстановление оксида графена [10] обычно включает три этапа: получение оксида графита (ГО) химическим окислением [11], отшелушивание ГО с помощью обработки ультразвуком для приготовления дисперсий ГО и восстановление дисперсий ГО [12]. Однако, сложное химическое окисление разрушает электронную структуру графена и то, что восстановление оксида графена до графена не является стопроцентным, в итоге сказывается на качестве и свойствах конечного материала. Графен, полученный данным методом, может применяться в качестве защитных покрытий, прозрачных проводящих пленок, в композитных материалах, а также служить базовым элементом в энергетических накопителях, биотехнологиях и медицине. Вместе с этим неэкологичность и трудоемкость процесса делают этот метод применимым только для получения графена относительно узкого круга применений.



Рисунок 2 – Пути получения графена с помощью расслоения графита химическими методами

Метод химического осаждения из газовой фазы (рисунок 3) позволяет выращивать графен большой площади и различной толщины на поверхности металла с возможностью перенесения на другие типы подложек [13, 14]. Проблема специфики островкового роста пленок, не всегда позволяющая получать графен строго заданной толщины, и сложности процесса переноса пленок с ростовой на требуемую подложку, сказывается на качестве и физических характеристиках конечного продукта. Выращивание графена на подложке SiC (рисунок 4) отличается высокой стоимостью подложек и обуславливает высокие температуры получения, что затрудняет его применение, в частности в наноэлектронике. Отметим также, что данные методы являются энергетически затратным, поэтому не могут удовлетворить требованиям коммерческого применения [15].



Рисунок 3 – Схема выращивания графена методом химического осаждения из газовой фазы



Рисунок 4 – Схема роста графена на подложке SiC

Жидкофазное расслоение графита на графен является простейшим способом, позволяющим получать стабильную дисперсию однослойного или многослойного бездефектного графена в больших количествах при низких затратах [16, 17].
Высококачественные графеновые листы часто получают методом отслаивания от графита в жидкой фазе [18, 19]. Существует множество способов жидкофазного расслоения графита [20], в том числе с помощью ультразвуковой обработки (УЗО). Расщепление кристаллитов графита на отдельные пластинки при помощи ультразвука может происходить как в водном растворе [21-23] в присутствии поверхностноактивных веществ [24-26], так и в неводных растворах [27-29]. Графеновые структуры, синтезированные данным методом, находят свое применение в качестве компонентов композитных материалах, прозрачных проводящих пленках, энергетических в накопителях, а также в биотехнологиях [30-32]. Таким образом, жидкофазное ультразвуковое расслоение графита является наиболее универсальным способом по сравнению с большинством других методом.



Ультразвуковая ванна

Рисунок 5 – Схема жидкофазного расслоения графита на графен с помощью ультразвуковой обработки

Целью работы является получение графеновых структур путем кавитационного воздействия на графитовые структуры для расслоения их плоскостей спайности с использования ультразвуковых колебаний при избыточном гидростатическом давлении, а также получение полимеров на их основе.

#### Методы исследования и оборудование

а

Для исследования влияния мощности и времени УЗО процесс расслоения графита на графеновые листы обработку проводили с помощью ультразвукового генератора УЗГ-2-4М (рисунок 6) мощностью 1.5 кВт и частотой 18 кГц в кавитационном режиме при избыточным гидростатическом давлении от 1 до 3 атм и без. Давление в барокамере создавали с помощью компрессора, а наличие кавитации контролировали по акустическим характеристикам и визуально через смотровое окно барокамеры. Кавитацию отслеживали с помощью кавитометра INDICATOR IC-3M, изготовленного в БГУИР (г. Минск).



б Рисунок 6 – Внешний вид ультразвукового узла (а) и генератора УЗГ-2-4М (б)

Образцы высушенных суспензий с фиксированной концентрацией графита были исследованы методом рентгеновского дифракционного анализа на дифрактометре ДРОН-2, оборудованном рентгеновской трубкой с железным либо медным анодом. Исследование морфологии и элементного состава образцов проводили на сканирующем электронном микроскопе высокого разрешения «Mira 3» фирмы «Tescan» (Чехия) с рентгеноспектральным анализатором фирмы «Oxford Instruments Analytical» (Великобритания). Погрешность метода в данном случае составляет 8 – 10 относительных процентов. Ускоряющее напряжение при съемке составляло 20 кВ.

Зависимости напряжения-деформации при растяжении определяли следующим образом: образец, имеющий форму двойной лопатки, растягивался с постоянной скоростью и регистрировались приложенная нагрузку и удлинение. После этого вычислялись напряжения. Испытания проводили на испытательной машине ИП 5158-5, оснащенной микропроцессорным блоком ПО-4, который обеспечивал прием и преобразование информации в цифровую форму от силоизмерителя, растрового датчика перемещения траверсы и конечных выключателей и осуществлял контроль этих параметров.

С целью увеличения объёма обрабатываемых суспензий и повышения эффективности синтеза графеновых структур методом жидкофазного расслоения графита при избыточном гидростатическом давлении с применением ультразвуковых колебаний разработана экспериментальная установка (рисунок 7), позволяющая проводить ультразвуковую обработку графитовых суспензий проточным методом. Источником ультразвуковых колебаний является ультразвуковой генератор УЗГ-1-2 мощностью 1 кВт, амплитудой ультразвуковых колебаний ~ 50мкм и частотой 22 кГц. Для приготовления суспензии использовался графит высокой чистоты марки Aldrich, CAS номер 7782-42-5.



1 – магнитострикционный преобразователь, 2 – реактор, 3- насос, 4- смеситель, 5 – подача давления, 6 – сливной трубопровод, 7 – дроссель регулируемый, 8 – датчик расхода, 9 – термодатчик ЦР8002 с ТМС, 10 – система охлаждения магнитострикционного преобразователя, 11 – патрубок для подачи суспензии, 12 – компрессор

Рисунок 7 – Вид лабораторной установки для синтеза графена методом ультразвукового диспергирования под избыточным давлением

#### Результаты и их обсуждение

Для приготовления суспензии графита использовали 900мг графита, который помещали в 150мл воды с 1.5 мл ПАВ с кондиционирующими добавками. УЗО с помощью генератора УЗГ-2-4М проводили в течение 15 мин, 30 мин и 60 мин в кавитационном режиме. Установлено, что исходный графит имеет интенсивный пик в

области 20≈33.8°. В процессе УЗО интенсивность этого пика уменьшалась по мере снижения концентрации графита в суспензии и роста концентрации графеновых частиц. Поскольку однослойным графеновым частицам не может принадлежать рефлекс 002, интенсивность исходной линии уменьшалась [33] (рисунок 8) в зависимости от времени ультразвуковой обработки. После УЗО в течение 15 мин расслоения графита на графеновые структуры не наблюдается. С повышением времени ультразвукового воздействия на суспензии начался рост концентрации графеновых частиц. Наилучший эффект расслоения достигается при УЗО в течение 60 мин. При этом толщина отдельных слоёв графена после УЗО уменьшается с 32 нм до 20 нм (рисунок 9).



Рисунок 8 – Интенсивность линии 002: 1 – исходный графит; 2, 3, 4 – после УЗО в течение 0.25, 0.5 и 1 часа соответственно



Рисунок 9 – СЭМ снимки исходного графита (а) и после УЗО водосодержащей графитовой суспензии в присутствии ПАВ в течение 1ч (б)

Т.к. ПАВ, добавляемое в суспензию, при УЗО адсорбируется на графене и примесь ПАВ сложно удалить, а также наличие в продукте примеси ПАВ для многих применений нежелательно, для получения графененовых структур выбран способ, который обеспечивает сохранность структуры монослоев исходного графита, исключает процессы их кислородного окисления и сокращает время УЗО. Использование бензола в качестве среды для диспергирования графита имеет ряд преимуществ. Структура бензольных колец аналогична структуре графеновых циклов, атомы углерода в обоих случаях находятся в состоянии sp<sup>2</sup>-гибридизации. Это облегчает взаимодействие графита с бензолом для разрушения плоскостей спайности [34]. Бензол также является легколетучим веществом, что максимально упрощает очистку конечного продукта, которая может быть осуществлена простой сушкой.

Для приготовления суспензии в 900мг порошкообразного графита заливали 150 мл растворителя. В качестве растворителя был взят бензол как наиболее предпочтительный в предположении химического разрушения наиболее слабых связей между слоями в графитовых структурах. УЗО суспензий проводили с помощью генератора УЗГ-2-4М в течение 5 мин, 15 мин, 30 мин и 60 мин в кавитационном режиме. УЗО в бензоле в течение 30 минут привело к наибольшему уменьшению интенсивности пика 002 (рисунок 10). При УЗО свыше 30 мин интенсивность пика 002 начала расти. Это обусловлено агломерированием графена в многослойные графеновые структуры и ростом концентрации дефектов кристаллической структуры. УЗО в течение 15 минут к расслоению графита не привела. Доля выхода графеновых структур после УЗО составляет до 50%. Толщина отдельных слоёв после УЗО уменьшается с 32 нм до 13 нм (рисунок 11). Доля выхода графеновых структур после УЗО составляет до 50%.



Рисунок 10 – Интенсивность линии 002 после УЗО в бензоле: 1 – исходный графит; после УЗО в течение: 2 – 1 часа, 3 – 30 мин, 4 – 15 мин, 5 – 5мин;





Рисунок 11 – СЭМ поверхности исходного графита (а) и обработанной УЗК графитовой суспензии в течение 15 мин (б)

Избыточное гидростатическое давление способствует повышению кавитационного порога [35] и, соответственно, увеличению диспергирующей силы, действующей на графитовые частицы. В таком случае процессы кавитации становятся более энергоемкими, что должно интенсифицировать жидкофазные реакции. Таким образом, можно предположить, что скорость диспергирования графита и, соответственно, производительность процесса при этом должны заметно возрастать.

УЗО проводили с помощью генератора УЗГ-2-4М при избыточным гидростатическом давлении от 1 до 3 атм и без в течение 15мин кавитационном режиме. После УЗО в течение 15 минут при избыточном гидростатическом давлении в 1 атм наблюдается рост концентрации графеновых частиц (рисунок 12). Повышение избыточного гидростатического давления до 3 атм привело к наибольшему уменьшению интенсивности пика 002. УЗО графитовой суспензии без избыточного гидростатического давлению графитовой суспензии без избыточного гидростатического давлению графитовой суспензии без избыточного гидростатического давления к расслоению графита на графеновые структуры не привела.



Рисунок 12 – Интенсивности линии 002: 1 – исходный графит; после УЗО в течение 15 мин при избыточном гидростатическом давлении: 2 – 1 атм., 3 – 2 атм., 4 – 3 атм.; 5 – без избыточного гидростатического давления

Также была проведена УЗО графитовой суспензии при избыточном давлении в 3 атм в течение 5 мин, 15 мин, 30 мин и 60 мин в кавитационном режиме. Рентгенограммы представлены на рисунке 13. После УЗО графитовых суспензий в течение 15 минут наблюдается наибольшее уменьшение интенсивности пика 002. При обработке в течение 30 минут интенсивность пика 002 начала расти. УЗО в течение 5 минут к расслоению графита не привела. Разработанный метод позволяет синтезировать графеновые структуры с долей их выхода до 66 %.



Рисунок 13 – Интенсивности линии 002: 1 – исходный графит, после УЗО в течение: 2 – 5 мин, 3 – 15 мин, 4 – 30 мин, 5 – 60 мин

Для исследования влияния растворителя на степень расслоения графита при ультразвуковом воздействии под избыточным гидростатическим давлением были выбраны бензол, диметилформамид, орто-ксилол, ацетон, дихлорбензол и дихлорэтан. УЗО для жидкофазного расслоения графита проводили также с помощью генератора УЗГ-2-4М в кавитационном режиме в течение 15 мин при избыточным гидростатическим давлением 3 атм. УЗО суспензий на основе дихлорбензола, бензола и дихлорэтана приводит к наибольшему уменьшению интенсивности пика 002 (рисунок 14), что свидетельствует о расслоении графита на графеновые структуры. Установлено, что наименее интенсивный пик принадлежит суспензии на основе дихлорэтана. УЗО суспензий на основе ацетона, орто-ксилола и диметилформамида к расслоению графита не привела.



Рисунок 14 – Интенсивность линии 002: 1 – исходный графит; после УЗО графитовых суспензий на основе растворителей: 2 – дихлорбензол, 3 – бензол, 4 – диметилформамид, 5 – ацетон, 6 – орто-ксилол, 7 – дихлорэтан

Для проведения УЗО проточным методом в смеситель засыпалось 27г графита, который заливался 4.5л дистиллированной воды с 45мл ПАВ с кондиционирующими добавками. Ультразвуковое воздействие проводилось в кавитационном режиме в течение 15 мин, 30 мин, 45 мин и 60 мин без избыточного гидростатического давления и в течение 30 мин, 45 мин, 60 мин, 90 мин, 105 мин и 120 мин при избыточном гидростатическом давлении в 2 атм. При обработке без избыточного гидростатического давления расслоение графита на графеновые структуры наблюдается после УЗО в течение 60 мин (рисунок 15). Дифракционная картина образцов после УЗО при избыточном гидростатическом давлении 2 атм представлена на рисунке 16. Наилучший эффект расслоения графита достигается при УЗО в течение 45мин. Снижение времени УЗО и повышение эффективности расслоения графита на графен при избыточном гидростатическом давлении обусловлено ростом кавитационного порога и, соответственно, увеличению диспергирующей силы, действующей на частицы графита. При дальнейшем увеличении времени обработки интенсивность рефлекса 002 начинает расти. Это обусловлено агломерированием графена в многослоеные графеновые ростом концентрации дефектов структуры И кристаллической структуры.



Рисунок 15 – Интенсивности линии 002: 1 – исходный графит, после УЗО проточным методом в течение: 2 – 15 мин, 3 – 30 мин, 4 – 45 мин, 5 – 60 мин



Рисунок 16 – Интенсивности линии 002: 1 – исходный графит, после УЗО проточным методом при избыточном гидростатическом давлении 2атм в течение: 2 – 30 мин, 3 – 45 мин, 4 – 60 мин, 5 – 90 мин, 6 – 105мин, 7 – 120мин

Для получения нанополимеров на основе графена были выбраны натуральный латекс низкоаммонитный «LATEXLA» (Вьетнам). В качестве добавок использовался диоксид кремния (20%мас.) и графеновые углеродные частицы (0%мас., 1%мас., 10%мас. и 20%мас. от массы полимера). Графеновые углеродные частицы были получены методом ультразвукового жидкофазного расслоения графита. Введение и диспергирование графеновых добавок и SiO<sub>2</sub> в раствор полимеров проводили с помощью диспегратора УЗДН-2М мощностью 0.4 кВт и частотой 22 кГц.

Процесс получения нанополимера на основе каучука натуральнного вальцованного SVR-3L состоит из 4 стадий:

- приготовление 4%-го пленкообразующего полимера (4% каучук и 96% ксилол);

- введение в 4% раствор пленкообразующего полимера 20%мас. SiO<sub>2</sub> к массе каучука и УЗО до полного растворения (~5 минут);

- введение заданных концентраций графеносодержащего материала в опытные образцы каучука, содержащие 20%мас. диоксида кремния, УЗО до полного растворения (~7 минут);

- заливка на подложки, затвердевание.

DSC-кривые каучуковых полимеров, модифицированных графеном, получали на дифференциальном сканирующем калориметре Mettler Toledo DSC822e с рабочим диапазоном от -70°C до 700°C. Скорость нагрева составляла 100С/мин. В полимере в интервале температур от 200 до 300°C наблюдается разложение пластификатора. Затем идет разложение эластомера в интервале от 340 до 385°C и от 440 до 480 °C (рисунок 17).



Рисунок 17 – DSC-кривые полимеров каучука с различными концентрациями графеновых добавок

Исследования прочностных свойств полученных полимеров (рисунок 18) показали, что предел прочности полимера из натурального каучука без графенового модификатора составляет 1.9 МПа при относительном удлинении 800%. С увеличением концентрации графена наблюдается рост прочности и уменьшение относительного удлинения. Так при добавлении 1%мас. графеновых структур предел прочности увеличился до 2 МПа, а относительное удлинение не изменилось. При добавлении 10%мас. графеновых частиц наблюдается резкий рост предела прочности до 2.7 МПа и уменьшение относительного удлинения с 810 до 480%. Предел прочности полимера при модифицировнии 20%мас. графеновыми структурами составил 3.6 МПа, относительное удлинение выросло до 510% (рисунок 18а) [36]. Остаточное удлинение образцов в пределах погрешности не изменилось и составило 200% (рисунок 18б).



Рисунок 18 – Зависимость предела прочности от относительного удлинения (а) и остаточное удлинение (б) полимеров из натурального каучука с концентрациями графеновых включений: 1 – 0%мас., 2 – 1%мас., 3 – 10%мас., 4 – 20%мас.

## Заключение

Оптимальным является получение графена методом жидкофазного расслоения с помощью ультразвуковой обработки в течение 15 минут в растворителе в кавитационном режиме при избыточном гидростатическом давлении в Затм. При получении графеновых структур с помощью УЗО графитовых суспензий на основе растворителя наиболее эффективными являются дихлорэтан, бензол и дихлорбензол. Доля выхода графеновых структур после УЗО без избыточного гидростатического давления составляет до 50%, при избыточном гидростатическом давлении 3 атм - до 66%.

Исследование по влиянию избыточного гидростатического давления на процесс ультразвукового жидкофазного расслоения графита на графеновые структуры в потоке жидкости показало, что избыточное гидростатическое давление 2 атм позволяет снизить время синтеза с 60 мин до 45 мин и повысить количество расслоенного графита на графеновые листы с ~75% до 85%, что повышает эффективность процесса. Разработана технология и получены полимеры, модифицированные графеновыми структурами с помощью ультразвукового диспергирования. Добавление графеновых включений в полимеры приводит к росту их прочностных характеристик. Предел прочности полимеров на основе каучка с добавлением 20%мас. графеновых структур составляет 3,6 МПа, что в два раза больше, чем без добавления.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1 A roadmap for graphene /K.S. Novoselov, V.I. Fal'ko, L. Colombo et al. // Nature.-2012. – Vol. 490 – N. 7419 – P.192–200.

2 Production, properties and potential of graphene / C. Soldano, A.

Mahmood, E. Dujardin // Carbon. - 2010. - Vol. 48 - N. 8 - P.2127-2150.

3 A roadmap for graphene /K.S. Novoselov, V.I. Fal'ko, L. Colombo et al. // Nature. – 2012. – Vol. 490 – N. 7419 – P.192–200

4 Soldano, C. Production, properties and potential of graphene / C. Soldano, A. Mahmood, E. Dujardin // Carbon. – 2010. – Vol. 48 – N. 8 – P.212–215.

5 Eletskii, A. V., Iskandarova, I. M., Knizhnik, A. A., & Krasikov, D. N. (2011). Graphene: Fabrication methods and thermophysical properties. Physics-Uspekhi, 54(3), 227–258.

6 Bhuyan, Md. S., Uddin, Md. N., Islam, Md. M., Bipasha, F. A., & Hossain, S. S. (2016). Synthesis of graphene. International Nano Letters, 6(2), 65–83.

7 Adetayo, A., & Runsewe, D. (2019). Synthesis and fabrication of graphene and graphene oxide: A Review. Open Journal of Composite Materials, 09(02), 207–229.

8 Two-dimensional atomic crystals / K. S. Novoselov, D. Jiang, F. Schedin et al. //Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America. -2005. - Vol. 102 - N. 30 - P.451-453

9 Park, S. Chemical methods for the production of graphenes. / S. Park, R. S. Ruoff //Nature Nanotechnology. – 2009. – Vol. 4 – N. 4 – P.217–224.

10 Park, S.; Ruoff, R.S. Chemical methods for the production of graphenes. Nat. Nanotechnol. 2009, 4, 217–224.

11 Dong, L.; Yang, J.; Chhowalla, M.; Loh, K.P. Synthesis and reduction of large sized graphene oxide sheets. Chem. Soc. Rev. 2017, 46, 7306–7316.

12 Dreyer, D.R.; Ruoff, R.S.; Bielawski, C.W. From Conception to Realization: An Historial Account of Graphene and Some Perspectives for Its Future. Angew. Chem. Int. Ed. 2010, 49, 9336–9344.

13 Large-area synthesis of high-quality and uniform graphene films on copper foils / X.Li, W. Cai, J. An et al. // Science. – 2009. – Vol. 324 – N. 5932 – P.132–134.

14 Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes /K. S. Kim, Y. Zhao, H. Jang et al. // Nature. – 2009. – Vol. 457 – N. 7230 – P.706–710.

15 Yi, M.; Shen, Z. Fluid dynamics: An emerging route for the scalable production of graphene in the last five years. RSC Adv. 2016, 6, 72525–72536.

16 Pavlova, A. S., Obraztsova, E. A., Belkin, A. V., Monat, C., Rojo-Romeo, P., & Obraztsova, E. D. (2016). Liquid-phase exfoliation of flaky graphite. Journal of Nanophotonics, 10(1), 012525.

17 Randviir, E.P.; Brownson, D.A.C.; Banks, C.E. A decade of graphene research: Production, applications and outlook. Mater. Today 2014, 17, 426–432.

18 M. Lotya, Y. Hernandez, P. J. King et al. Liquid phase production of graphene by exfoliation of graphite in surfactant/water solutions. Journal of the American Chemical Society. -2009. - Vol. 131 - N. 10 - P.361-362.

19 U. Khan, A. O'Neill, M. Lotya et al. High-concentration solvent exfoliation of grapheme. Small. – 2010. – Vol. 6 – N. 7 – P.864–871.

20 Amiri, A., Naraghi, M., Ahmadi, G., Soleymaniha, M., & Shanbedi, M. (2018). A review on liquid-phase exfoliation for scalable production of pure graphene, wrinkled, crumpled and functionalized graphene and challenges. FlatChem, 8, 40–71.

21 S. Los, L. Duclaux, L. Alvarez et al. Cleavage and size reduction of graphite crystal using ultrasound radiation. Carbon. – 2013. – Vol. 55 – P.53–61.

22 S. Vadukumpully, J. Paul, S. Valiyaveettil. Cationic surfactant mediated exfoliation of graphite into graphene flakes. Carbon. – 2009. – Vol.47 – N. 14 – P.328–329.

23 D.G. Goodwin Jr., A.S. Adeleye, L. Sung, K.T. Ho, R.M. Burgess, E.J. Petersen. Detection and quantification of graphene-family nanomaterials in theenvironment. Environ. Sci. Technol. – 2018. – Vol. 52 – N. 8 – P.4491–4513.

24 S. Yang, C. Wang, S. Zhang, K. Zhuo, Research progress in preparation of graphene and its composites based on ionic liquids. Sci. Sin. Chim. – 2016.- Vol. 46 – N. 12 – P. 1277–1291.

25 L. Dong, Z. Chen, X. Zhao, J. Ma, S. Lin, M. Li, et al., A non-dispersion strategy for large-scale production of ultra-high concentration graphene slurries in water. Nat. Commun. -2018. - Vol. 9 - N. 1 - P. 76.

26 Yen Hai Nguyen, Phuong Thi Mai, Thang Hung Bui et al. Fabrication of graphene from graphite using high-powered ultrasonic vibrators. Materials Research Express. -2024. - Vol. 11 - N. 2 - 025006.

27 X. Wang, P. F. Fulvio, G. A. Baker et al. Direct exfoliation of natural graphite into micrometre size few layers grapheme sheets using ionic liquids. Chemical Communications. -2010. - Vol. 46 - N. 25 - P.447-449.

28 X. Li, G. Zhang,X. Bai et al. Highly conducting graphene sheets and Langmuir-Blodgett films. Nature Nanotechnology. – 2008. – Vol. 3 – N. 9 – P.538–542.

29 Bin Zhang, Tijun Chen. Study of ultrasonic dispersion of graphene nanoplatelets. Materials. – 2019. – Vol. 12 – N. 1757 - P. 1-20.

30 T.T. Tung, J. Yoo, F.K. Alotaibi, M.J. Nine, R. Karunagaran, M. Krebsz, et al., Graphene oxide-assisted liquid phase exfoliation of graphite into graphene forhighly conductive film and electromechanical sensors. ACS Appl. Mater. Interf. – 2016. – Vol. 8 – N. 25 - P. 16521–16532.

31 L. Zhang, D. Peng, R.-P. Liang, J.-D. Qiu, Graphene-based optical nanosensors for detection of heavy metal ions. Trends Anal. Chem. – 2018. – Vol. 102 – P. 280–289.

32 Song, Y.; Luo, Y.; Zhu, C.; Li, H.; Du, D.; Lin, Y. Recent advances in electrochemical biosensors based on graphene two-dimensional nanomaterials. Biosens. Bioelectron. 2016, 76 (Suppl. C), P. 195–212.

33 Получение водных суспензий графена под воздействием ультразвука в присутствии фторсодержащих ПАВ / Самойлов В.М. [и др.]; // Неорган. материалы. – 2015. – Т.51, №2. – С. 137 – 145.

34 Байтимбетова Б.А. [и др.]. Получение графеновых структур в графите с бензолом при воздействии ультразвука // Горение и плазмохимия. – 2013. – Т.11, №1. – с. 76-82.

35 Л.Д. Розенберг. Мощные ультразвуковые поля / Физика и техника мощного ультразвука. / под ред. Л.Д. Розенберга. – Москва: Издательство «Наука», 1968. – с. 268 стр.

З6 Модификация синтетических каучуков с целью улучшения упругопрочностных свойств эластомерных композиций / Долинская Р.М., Прокопчук Н.Р., Коровина Ю.В. // Труды БГТУ. Серия 2: Химические технологии, биотехнология, геоэкология. – 2015. – с. 29 – 36.

## Глава 34. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПРИЕМЫ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ЦЕРВИКАЛЬНЫХ РАСШИРИТЕЛЕЙ И КОНТРАЦЕПТИВОВ

## Дородейко В.Г.<sup>1</sup>, Симова С.Н.<sup>2</sup>, Ужекина А.Н.<sup>2</sup>, Рубаник В.В.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>ЗАО «Медицинское предприятие Симург», Витебск, Республика Беларусь <sup>2</sup>Институт технической акустики НАН Беларуси, Витебск, Беларусь

#### Гигроскопичные дилататоры

Эффективность родовой деятельности женщин зависит от степени готовности организма к родам, то есть определяется «зрелостью» шейки матки. В связи с этим большое число исследований посвящено преиндукционной подготовке шейки матки к родам различными методами [1, 2]. Наиболее часто используются препараты простагландинов в виде интрацервикальных и вагинальных гелей, свечей или таблетированных форм.

перспективных направлений Одним ИЗ является также использование механических методов преиндукционного созревания шейки матки в виде баллонных катетеров различных конструкций и палочек из натуральной водоросли Laminaria digitata. Использование палочек ламинарии не нашло широкого применения в мировой акушерской практике из-за частой фрагментации палочки в цервикальном канале и связанными с этим затруднениями при ее извлечении. Кроме того, ухудшение экологической обстановки и изменения климата оказывают негативное влияние на Баллонные катетеры, хотя и доказали свою качество природного сырья. эффективность, однако также не нашли широкого применения в связи трудностями создания плавного регулируемого режима расширения цервикального канала, что повышает травмоопасность и болевые ощущения, и как следствие более низкую степень удовлетворенности пациенток по сравнению с другими механическими методами расширения шейки матки перед родами.

(дилататоры), Известны цервикальные расширители выполненные ИЗ высушенных и обработанных черешков бурых морских водорослей laminaria japonica (ламинарий) [3,4]. Расширение цервикального канала, обусловленное способностью черешков водоросли к осмодилатации, происходит в плавном щадящем режиме, однако палочки, изготавливаемые из натурального сырья, обладают рядом недостатков. Высушенные черешки ламинарии имеют нерегулярную форму, в результате чего требуется их механическая обработка. Интенсивность разбухания палочки определяется в основном природными свойствами водоросли, скорость набухания невысока, следовательно, для достижения требуемой степени расширения необходимо значительное время пребывания палочек в цервикальном канале, которое в некоторых случаях может составлять от 12 до 24 часов.

Более эффективными расширителями считаются устройства, выполненные с применением физически сшитых акриловых гидрогелей на основе многоблочных сополимеров [5]. Полученные экструзией гидрогелевые стержни растягиваются и высушиваются под нагрузкой, далее из них изготавливают цервикальные расширители. При помещении во влажную среду дегидратированные стержни эффективно увеличиваются в объеме как за счет осмоса, так и за счет гидратирования с образованием гидрогеля, вплоть до 98%-го содержания влаги по массе.

Дилататор Dilapan-S (MEDICEM International GmbH, Швейцария) представляет собой осмотический гигроскопичный расширитель, изготавливаемый из гидрогеля, который увеличивается в объеме при поглощении жидкости, постепенно расширяя шейку матки. Через 2-6 часов стержень диаметром 3 мм расширяется до 8,3-10 мм, а стержень диаметром 4 мм – до 10-12,5 мм. Таким образом Dilapan-S является синтетическим аналогом натурального осмотического расширителя. В отличии от натуральных палочек ламинарии синтетический расширитель обладает лучшими механическими свойствами и более предпочтителен с точки зрения инфекционной безопасности. В исследовании Rath W и соавторов [6] была продемонстрирована высокая эффективность и безопасность данного устройства. Частота вагинальных родов, связанных с применением Dilapan-S, колеблется от 61,6 до 81,7%. Было

показано, что Dilapan-S столь же эффективен, как баллонный катетер, а также вагинальное введение PGE2 в дозе 10 мг и мизопростол, применяемый перорально (25 часа). Незначительные осложнения (например, МКГ каждые 2 вагинальное кровотечение), связанные с использованием Dilapan-S, составляли <2%, а материнская инфекционная заболеваемость не была выше по сравнению с применением баллонных катетеров и вагинального введения ПГЕ 2 или мизопростола. Недавнее рандомизированное контролируемое исследование в Великобритании с участием 674 женщин (исследование SOLVE, NCT03001661), в котором сравнивали Dilapan-S и динопростон гель, продемонстрировало, что оба метода имеют одинаковую эффективность с точки зрения вагинальных родов с более высоким уровнем успеха в созревании шейки матки с Dilapan-S [7]. В проспективном сравнительном исследовании Baev O. R. и соавт. [8] были оценены исходы родов у 127 женщин, из которых 58 прошли курс созревания шейки матки с помощью Dilapan-S (12-часовое воздействие, контрольная группа) и 69 с Dilapan-S с одновременным предварительным лечением 200 мг перорального мифепристона (основная группа), за 8 ч до введения Dilapan-S. Частота вагинальных родов в контрольной группе и основной группе составила 60,3 и 76,8% ( р = 0,045) соответственно; интервал от индукции до родов составил 22,74 ± 3,01 часа и 19 890 ± 2,42 часа ( р < 0,001) соответственно, а число родов в течение 24 ч составило 43,1 и 73,9% ( р < 0,001) соответственно. Не было различий в частоте неудачной индукции родов (6,9 против 8,7%, р = 0,939). Оценка зрелости шейки матки по шкале Бишопа значительно улучшилась после комбинированного лечения по сравнению с монотерапией Dilapan-S (контрольная группа - 3,10 ± 0,58 баллов, основная - 4,03 ± 1,35 баллов, р <0,001). Более того, в основной группе роды начались раньше и протекали быстрее при меньшем дополнительном использовании окситоцина. В исследовании Walker KF и соавт. [9] оценены экономические аспекты использования механических (Dilapan-S) и фармакологических (динопростон гель (Propess)) Построенная методов. экономическая модель показала преимущество Dilapan-S.

Важнейшим условием эффективной работы гидрогелевых расширителей является обеспечение анизотропного изменения линейных размеров гидрогелевого стержня при гидратировании, то есть обеспечение расширения стержня преимущественно в радиальном направлении. Действительно, в случае изотропного (одинакового по всем направлениям) расширения стержня в ходе гидратирования он, во-первых, не сможет обеспечить требуемую степень расширения цервикального увеличение поперечного сечения канала, поскольку стержня будет недостаточным. Во-вторых, при изотропном расширении будет наблюдаться, наоборот, недопустимо большое увеличение осевого размера стержня (его длины) по сравнению с длиной стержня в дегидратированном состоянии. Таким образом, расширитель не сможет выполнять своей непосредственной функции, кроме того, в гидратированном состоянии стержень будет иметь большую длину, неприемлемую с точки зрения анатомии цервикального канала.

Для того, чтобы расширение гидрогелевого стержня при гидратировании было анизотропным, при изготовлении стержней применяют предварительное высушивание стержней под нагрузкой в растянутом состоянии. При этом степень удлинения, заданная в начале стадии сушки, позволяет в определенных пределах управлять соотношением продольных и поперечных размеров стержня в гидратированном состоянии.

Одним из основных праметров цервикального расширителя, является эффект анизотропного набухания. В радиальном направлении стержень при гидратировании увеличивается размер в 2-3 раза, однако осевое расширение намного меньше и может даже достигать отрицательных значений (т.е. стержень укорачивается). Например, дегидратированный стержень диаметром 3,9 мм и длиной 65 мм после гидратирования имеет диаметр 12 мм и длину 55 мм (коэффициенты радиального и осевого расширения составляют соответственно 3,07 и 0,85). Предпочтительным является вариант, при котором осевое изменение длины при гидратировании стержня лежит в пределах от -20% до +10%, т. е. коэффициент осевого расширения может составлять от 0,8 до 1,1.

Соотношение коэффициентов радиального и осевого расширения можно регулировать степенью удлинения (предварительного растяжения) стержня в начале стадии сушки при его изготовлении. В частности, если перед сушкой гидрогелевый стержень растянуть сильнее, то при гидратировании он будет расширяться в осевом направлении слабее или даже, наоборот, сжиматься. Однако, одновременно в обратную сторону будет изменяться и коэффициент радиального расширения, при этом коэффициент объемного расширения стержня останется неизменным.

Зная коэффициент объемного расширения стержня, который определяется главным образом составом и режимами изготовления гидрогеля, можно подобрать такое аксиально-напряженное состояние (предварительное растяжение) стержня перед сушкой, которое обеспечит необходимую величину радиального расширения (на практике эта величина должна составлять не менее 3). Однако, из сказанного выше ясно, что эти же условия однозначно определяют значение коэффициента осевого расширения стержня, величину которого уже становится невозможным назначить по выбору. Таким образом, подбор аксиально-напряженного состояния стержня перед сушкой в общем случае приводит к тому, что длина стержня до и после гидратирования не остается постоянной. В зависимости от условий, она может увеличиваться или уменьшаться, и только в некотором частном случае может остаться неизменной.

Все это может вызвать относительное осевое смещение цервикального расширителя от заданного положения, определенного врачом при его установке и привести к снижению эффективности расширения канала, экспульсии (выпадения) расширителя, а также способствовать повышению травмоопасности при его использовании.

В связи с вышесказанным разработка отечественного импортозамещающего расширителя из синтетического материала является актуальной задачей.

При разработке технологии изготовления расширителя цервикального гигроскопичного решались следующие задачи:

- разработать технологию синтеза полиакрилнитрилового гидрогеля с использованием отечественного ПАН волокна;

- разработать технологию формования заготовок расширителя;

- выбрать аксиально-напряженное состояние (предварительное растяжение) сформованных стержней, обеспечивающее необходимую степень радиального расширения;

- разработать технологию сушки и дополнительной обработки сформованных стержней для обеспечения неизменности их длины после гидратирования.

В результате была разработана конструкция и технология изготовления расширителя цервикального гигроскопичного Dilasim (рисунок 1), который по показателям качества и безопасности не только не уступает, а по некоторым параметрам и превосходит единственный известный зарубежный аналог Dilapan-S [10]. Конструкция расширителя предусматривает наличие на рабочей части расширителя как минимум двух участков с различным коэффициентом осевого расширения, при этом один из уастков имеет коэффициент осевого расширения меньше единицы, т.е. участок стержня при гидратировании укорачивается, а второй – больше единицы, т.е. участок при гидратировании удлиняется. Соотношение длин участков выбрано таким образом, чтобы общая длина стержня после гидратирования стержня после гидратирования.



Рисунок 1 – Вид расширителя цервикального гигроскопичного Dilasim до и после гидратирования – а и его схема – б: 1 – нить, 2 – ручка, 3 – рабочая часть

После проведения всех необходимых испытаний (технические, санитарнохимические испытания, оценка биологического действия, клинические испытания) расширители цервикальные гигроскопичные Dilasim были зарегистрированы в Республике Беларусь [10] (рисунок 1). Расширители поставляются стерильными, в стерилизационной упаковке. Стерилизация – радиационная.

На дистальном конце стержня размещена ручка 2 из силикона. К ручке прикреплена нить 1 для контроля за расположением расширителя.

Разработанная конструкция расширителя и технология его изготовления позволила ЗАО «Медицинское предприятие Симург» освоить серийный выпуск расширителей цервикальных гигроскопичных Dilasim, поставленных не только в Беларусь, но и в страны ближнего и дальнего зарубежья.

#### Дилататоры цервикального канала с памятью формы

Потенциальные возможности использования свойств сплавов с эффектом памяти формы в медицине чрезвычайно широки, однако специфические неупругие эффекты требуют оптимального сочетания функциональных параметров сплава и их правильного использования, что в свою очередь определяется выбором состава материала и его обработки.

К медицинским относят TiNi сплавы с содержанием никеля в интервале 50,5– 51,0 ат.% [11], что обусловлено их высокими сверхупругими свойствами и «удобным» температурным диапазоном реализации мартенситных превращений. Для проведения исследований использовали проволочные образцы диаметром 0,26 мм из сплава Ti-50,8 ат.% Ni производства ООО «Промышленный центр МАТЭК-СПФ» (г. Москва) [12] с паспортным значением температуры окончания обратного фазового перехода А<sub>к</sub>=18 °C.

Большинство современных методов управления функциональными характеристиками сплавов с ЭПФ базируется на целенаправленном изменении их структуры и фазового состава. Обогащенные никелем сплавы оказываются чувствительными к термообработке, при этом в них происходят сложные структурные и фазовые превращения. Обычно применяют следующие виды термообработки: отжиг, закалка и старение – все они позволяют варьировать концентрацию фаз выделений. Нагрев при этом может осуществляться как в печи, так и за счет пропускания через изделие электрического тока или иных энергетических воздействий, например, ультразвукового [13], ионно-плазменного [14].

Схема распада всех TiNi сплавов имеет общий характер (рисунок 2). Ранние этапы старения сплавов при температурах ниже кривой растворимости (меньших 600 °С для сплава Ti-51 ат.% Ni) протекают в две стадии, которые существенно

отличаются как по микроструктурным особенностям и продуктам распада, так и по их влиянию на свойства и последующие мартенситные превращения [15]. На первой стадии старения, особенно ярко в интервале пониженных температур 250-400 °С, происходит преимущественно гомогенное выделение изоструктурных с β-матрицей и когерентных с ней высокодисперсных (порядка 3-5 нм) сферических в'-частиц, обогащенных никелем. При температуре 250 °C продолжительность стадии дисперсного изоструктурного распада превышает 10 ч. В процессе старения при 350 °С в течение t<5 ч, а при 400 °C в течение t<1 ч, она начинает сменяться следующей выделением дисперсных линзовидных частиц промежуточной стадией ромбоэдрической фазы Ti<sub>3</sub>Ni<sub>4</sub> с тетрагональной структурой. При более длительных термообработках происходит выделение фазы Ti<sub>2</sub>Ni<sub>3</sub> и лишь при очень больших временах или температурах отпуска образуется равновесная гексагональная фаза TiNi<sub>3</sub>.



Рисунок 2 – Фазовая диаграмма распада закаленного сплава Ti-52 ат. %Ni [15]

Изменение температуры старения приводит к изменению межчастичных расстояний и размеров дисперсных частиц, что непосредственно влияет на кинетику и температуры прямого и обратного мартенситных переходов [16]. Хотя последовательность и температурный интервал превращений B2↔B19', B2↔R являются определяющими в сплавах TiNi, при практическом использовании очень важное значение имеют параметры эффекта памяти формы и сверхупругие свойства, которые также претерпевают значительные изменения после термообработки.

Для задания наилучшего комплекса функциональных свойств TiNi сплавам используется термообработка в интервале температур 400-600 °C, в результате которой в материале формируется развитая дислокационная субструктура аустенита, что приводит к одновременному увеличению полностью обратимой деформации, а также способствует расширению интервала проявления сверхупругих свойств [11, 17].

Для оптимизации температурного режима обработки проволочные образцы исследуемого сплава TiNi подвергали отжигу в инертной среде при температурах 300-700 °C в течение 20 мин с последующим охлаждением на воздухе.

Сверхупругие свойства TiNi сплавов определяются способностью материала испытывать в процессе нагружения значительную по величине неупругую деформацию, которая возвращается полностью или частично при снятии нагрузки. Соответственно, для изучения сверхупругих свойств обычно используют диаграммы деформирования, схему которого (растяжение, изгиб, кручение и др.) выбирают в зависимости от назначения проектируемого изделия.

Деформационные кривые исследуемых образцов были получены с помощью универсальной испытательной машины ИП 5158-5. В качестве схем деформирования было выбрано одноосное растяжение. Температура испытаний составляла: T<sub>д1</sub>=23 °C, T<sub>д2</sub>=37 °C.

Диаграмма деформирования TiNi сплава в состоянии поставки имеет характерный для сверхупругого поведения флагообразный вид (рисунок 3). Начальный участок кривой нагружения *о-а* соответствует упругому деформированию аустенитной фазы, его длина для исследуемого сплава составила ~0,4 %, модуль упругости, определенный по углу наклона – ~42 ГПа. При напряжении ~200 МПа (точка *a*) начинается фазовый переход B2→R с последующей переориентацией R-фазы (т.н. монодоменизация [18]) вплоть до точки *b*. Величина неупругой деформации, накопленной за счет монодоменизации R-фазы, составила ~1,6 %, коэффициент деформационного упрочнения на этом участке был сопоставим с упругим. При напряжении ~750 МПа (точка *b*) достигается фазовый предел текучести σ<sub>M</sub>, связанный с началом реализации фазового перехода R→B19', который характеризуется пологим, почти горизонтальным плато *b-c*. Максимальная деформация в точке *c* составляла 6,5 % исходя из величины предельных деформаций медицинских TiNi устройств, работающих на эффекте сверхупругости.



Рисунок 3 – Диаграмма деформирования растяжением TiNi сплава в состоянии поставки (T<sub>д</sub>=23 °C)

Разгрузка образца в точке с характеризовалась обратной последовательностью мартенситных превращений:

В19'→R на участке *d-е* с гистерезисом, величина которого ΔH<sub>B19'→R</sub> определялась как разность напряжений в точке *b* (начало прямого перехода) и точке *e* (окончание обратного перехода) и составила ~320 МПа;

– демонодоменизация R-фазы с последующим переходом R→B2 (участок *e-f*) с гистерезисом ΔH<sub>B2↔R</sub>=σ<sub>a</sub>-σ<sub>f</sub>=150 MПа.

Обратимая неупругая деформация, которая может быть получена за счёт реализации перехода В2↔R, мала (~1,5 % [19]). Существенно более значимая макроскопическая неупругая деформация может быть достигнута при реализации В2↔B19' или R↔B19' (до 11 % [19]). Поэтому при анализе сверхупругих свойств TiNi наиболее важной частью деформационной кривой является разгрузочное плато *d-е* и его характеристики: длина Δε и среднее напряжение σ<sub>c</sub> (см. рисунок 3). Для исследуемого сплава эти величины составили: ~4,5 % и ~420 МПа соответственно.

На практике для медицинских изделий в качестве параметра разгрузочного плато обычно используют участок d'-e' (т.н. клиническое плато [20]), ограниченный напряжениями  $\sigma_c \pm 10$  %. Для рассматриваемого случая длина клинического плато  $\Delta \epsilon_c$  составила ~2,2 %.

На участке *f-о* происходит упругий возврат деформации В2-фазы, остаточная деформация после разгрузки равнялась 0,2 %.

Предел прочности  $\sigma_{\rm B}$  исследуемого сплава в состоянии поставки составил ~1700 МПа, деформация до разрушения  $\epsilon_{\rm max}$  – ~16 % (рисунок 4).



Рисунок 4 – Диаграмма растяжения до разрушения исследуемого TiNi сплава в состоянии поставки (T<sub>д</sub>=23 °C)

Можно отметить, что прямое мартенситное превращение заканчивается при ~7,5 %, далее наведенный мартенсит деформируется как обычный металл: сперва – упруго, затем – пластическим сдвигом. Таким образом, вклад пластической деформации при циклировании материала до 6,5 % отсутствует, а незначительная остаточная деформация связана с тем, что при обратном фазовом переходе могут реализовываться новые варианты ориентировки исходной фазы [18].

Аналогичным образом были получены диаграммы деформирования растяжением исследуемого TiNi сплава после отжигов при различных температурах (рисунки 5, 6). Можно отметить, что, начиная с температуры отжига 600 °С, разгрузочное плато отсутствовало на деформационных кривых, полученных как при комнатной температуре, так и при 37 °C. Длина клинического плато Δε<sub>с</sub> после отжига в интервале от 300 °C до 530 °C варьировалась незначительно (от 2 до 2,2 %). Ее величина, естественно, зависит максимальной деформации при OT механоциклировании, которая была выбрана исходя из типичных деформаций медицинских устройств из TiNi.



Рисунок 5 – Диаграммы механического циклирования растяжением (T<sub>д</sub>=23 °C) образцов TiNi в состоянии поставки (1) и после отжига в течение 20 мин при: 350 (2), 400 (3), 450 (4), 500 (5), 530 (6), 550 (7), 600 (8) и 700 (9) °C



Рисунок 6 – Диаграммы механоциклирования растяжением (T<sub>д</sub>=37 °C) TiNi сплава в состоянии поставки (1) и после отжига в течение 20 мин при: 350 (2), 400 (3), 450 (4), 500 (5), 520 (6), 530 (7), 600 (8), 650 (9) и 700 (10) °C

Анализ влияния температуры термообработки на упруго-силовые характеристики исследуемых образцов представлен на рисунке 7. На его основе оптимизирован температурный режим обработки исследуемого TiNi сплава – 530 °C, при котором удалось достичь наилучшего сочетания сверхупругих свойств:

- близкой к минимальной величины σ<sub>м</sub> при комнатной температуре (~370 МПа), что означает более «легкую» заправку сверхупругой конструкции в устройство доставки;

- минимального, но ненулевого значения  $\sigma_c$  (~200 МПа) при температуре 37 °C для эффективного, но в то же время атравматичного воздействия сверхупругого устройства;

- высоких показателей прочности и пластичности.







Совместно с врачами гинекологического отделения Витебского областного клинического специализированного центра и сотрудниками ЗАО «Медицинское предприятие Симург» в ИТА НАН Беларуси была обсуждена проблема быстрого расширения канала шейки матки при необходимости проведения срочных операций и поставлена задача разработки устройства, которое бы обеспечивало её решение, без травмирования и инфицирования внутренних органов в сравнении с традиционными способами [21, 22]. Для создания рабочего элемента дилататора предложено использовать материал с эффектом памяти формы.

Традиционно в таких случаях используют набор специальных бужей или расширителей Гегара одинаковой формы, но немного отличающихся по размеру: с одной стороны округлых, с другой – имеющих плоское окончание, на котором выбит номер, отображающий размер бужа. Расширение цервикального канала начинают с введения расширителя минимального размера, а затем последовательно вводят бужи с возрастающей толщиной (на 0,5 мм), чем и добиваются расширения канала до нужных размеров. Такое многократное воздействие на стенки шейки матки может нежелательным последствиям, приводить К а именно, травматизации И инфицированию, поэтому замена этой процедуры однократным введением устройства, которое обеспечило бы необходимое расширение за короткий промежуток времени, значительно снизило бы риск, как инфицирования, так и травматизации.

Решение поставленной задачи осложняется тем, что данные о требуемых усилиях, которые должен развивать рабочий элемент, отсутствуют. Более того, значения этих усилий варьируются в довольно широком диапазоне в зависимости от индивидуальных особенностей и заболевания органа. Поэтому задачу решали, главным образом, опытным путем: разработали конструкции дилататоров, изготовили экспериментальные образцы и провели испытания на удаленных органах в клинических условиях.

Экспериментальные образцы дилататоров состоят из следующих основных элементов: устройства доставки, включающего полую трубку длиной 18 см с внешним диаметром 5 мм и внутренним 4 мм, стержня длиной 25 см и диаметром 3 мм и рабочего элемента длиной 6 см, выполненного из проволоки TiNi с эффектом памяти формы.

Предложены два варианта конструкции рабочего элемента:

- в виде свернутого в цилиндр проволочного меандра (рисунок 8 а);
- в виде стента металлической трубки, состоящей из проволочных ячеек (рисунок 8 б);

Конструкция и функциональные свойства рабочего элемента должны обеспечивать расширение цервикального канала с 4-5 мм до ~ 8-15 мм (в зависимости

от необходимой операции) при температурах ~ 36-37 °C в течение коротких промежутков времени (~ 1-3 мин).



Рисунок 8 — Изображения экспериментальных образцов рабочих элементов дилататора в виде меандра (а) и стента (б), изготовленных из TiNi сплава

Для изготовления рабочих элементов использовали медицинскую проволоку российского производства (ООО «Промышленный центр МАТЭК-СПФ» г. Москва) состава Ti-55,77 вес.% Ni диаметром 0,5 мм.

Задание памяти формы и функциональных свойств рабочего элемента осуществляли посредством термической обработки сформированного и жёстко закрепленного на оправке образца при температуре 550 °C в течение 60 мин с последующей закалкой в воде (температура воды составляла ~ 10 °C).

После термообработки от одного конца рабочего элемента отделяли кусочек проволоки длиной ~ 5 мм для контроля характеристических температур методом дифференциальной сканирующей калориметрии. Если реализация мартенситных превращений осуществлялась через R-фазу и температура окончания обратного мартенситного превращения находилась в диапазоне ~ 12 ± 2 °C, то рабочий элемент использовали для изготовления расширителя. В противном случае его снова подвергали термообработке с параметрами, зависящими от полученного значения А<sub>к</sub>, повторяя обработку до попадания в указанный температурный диапазон.

Калориметрические зависимости материала после термообработки при 550 °C в течение часа с закалкой представлены на рисунке 14. Мартенситные превращения при охлаждении реализуются по схеме B2  $\rightarrow$  R  $\rightarrow$  B19', а при нагревании по схеме B19'  $\rightarrow$  B2. Характеристические температуры фазовых переходов составляют:  $M_{H}' = 9$  °C,  $M_{n}' = 7$  °C,  $M_{\kappa}' = 5$  °C,  $M_{H} = -36$  °C,  $M_{n} = -41$  °C,  $M_{\kappa} = -48$  °C,  $A_{H} = 8$  °C,  $A_{n} = 11$  °C,  $A_{\kappa} = 13$  °C, — следовательно, рабочий элемент дилататора при комнатных температурах находится в аустенитной фазе и обладает свойством сверхэластичности.

В связи с чем, заправку дилататора в трубку-проводник, как и его транспортировку в заправленном состоянии, необходимо осуществлять при температурах ~ 0-5 °C, так как в противном случае длительное пребывание рабочего элемента в деформированном состоянии в аустенитной фазе может снизить его функциональные характеристики при эксплуатации, а именно, развиваемые усилия и восстанавливаемую деформацию [15,18, 23]. Кроме того, в указанном температурном диапазоне материал рабочего элемента находится в промежуточной R-фазе, а, значит, его деформация реализуется, главным образом, по двойниковому и мартенситному каналам. что позволяет не прикладывать значительных усилий при его деформировании и получить большие значения восстанавливаемой деформации при срабатывании, чем в случае его деформирования в аустенитной фазе [15].



Рисунок 9 — Калориметрические зависимости элементов дилататоров, изготовленных из TiNi сплава

Изготовленные экспериментальные образцы дилататоров с рабочими элементами из TiNi сплава с памятью формы испытывали в клинических условиях на только что удаленных и ещё теплых органах. Если орган успевал остыть, то его помещали в ванночку с теплой водой при температуре ~ 37 °C.

Испытания проводили следующим образом: в просвет шейки матки (~ 3-4 мм) помещали трубку-проводник с заправленным в неё рабочим элементом (рисунок 10 *a*), выполненным из TiNi сплава; затем трубку-проводник извлекали наружу, удерживая дилататор в цервикальном канале (рисунок 10 *б*) и фиксируя на видео процесс расширения шейки матки (рисунок 10 *в*), длительность которого составляла несколько секунд (до ~ 10 с); после чего дилататор извлекали из шейки матки и определяли ширину образовавшегося просвета, подбирая свободно входящий в цервикальный канал номерной буж.

После окончания испытаний шейку матки разрезали скальпелем и осматривали на предмет механических повреждений слизистой стенок. Во всех случаях в результате проведения испытаний никаких повреждений визуальным осмотром обнаружено не было.



Рисунок 10 — Фотографии, сделанные в процессе проведения испытаний экспериментальных образцов дилататоров из TiNi сплава на удалённых органах

Дилататор с рабочим элементом в виде меандра

Рабочий элемент в виде свернутого в цилиндр проволочного меандра формировали на стальной цилиндрической оправке диаметром 14 мм и длиной 8 см следующим образом: один конец медицинской TiNi проволоки длиной ~ 0,35 м жестко закрепляли на оправке и, натягивая проволоку, оборачивали её вокруг штифтов и оправки, последовательно изменяя направление после каждого оборота, после чего жестко закрепляли второй конец проволоки. Штифты диаметром 1 мм закреплены на оправке вдоль образующей цилиндра на расстоянии 8 мм друг от друга.

После термообработки для задания памяти формы и функциональных свойств и снятия с оправки рабочий элемент дилататора имел вид свернутого в цилиндр меандра длиной 6 см и диаметром 15 мм (рисунок 8 *a*). Полученный рабочий элемент закрепляли однонаправленными изгибами меандра на стержне с зацепами, расположенными на расстоянии 8 мм друг от друга.

Сворачивание цилиндрического меандра осуществляли при температурах ~ 0-5 °С путем навивания на стержень в направлении нормальном к его образующей — в результате чего, диаметр рабочего элемента уменьшили с 15 мм до 4 мм, после чего стержень со свернутым рабочим элементом помещали в полую трубку-проводник.

Результаты проведения испытаний в клинических условиях на удаленном органе показали, что рабочий элемент дилататора, помещенный в цервикальный канал, после удаления трубки-проводника развернулся и увеличился в диаметре до ~ 15 мм в течение 7-10 секунд, расширив при этом просвет. Ширина образовавшегося просвета, измеренная вышеописанным способом после извлечения дилататора, составила ~ 10 мм, что объясняется ответной реакцией живой ткани на прекращение внешнего воздействия.

Таким образом, в результате проведения испытаний экспериментального образца дилататора с рабочим элементом, выполненным из TiNi сплава с эффектом памяти формы в виде меандра, установлено, что он обеспечивает расширение цервикального канала с 4 до 10 мм в течение 7-10 секунд, не причиняя видимых механических повреждений органу.

### Дилататор с рабочим элементом в виде стента

Рабочий элемент в виде стента формировали на стальной цилиндрической оправке диаметром 25 мм и длиной 8 см. На поверхности оправки были прорезаны канавки глубиной 0,5 мм и шириной 0,5 мм, размещенные многозаходными витками под углом друг к другу по винтовой спирали, для укладки в них проволоки. Рабочий элемент изготавливали плетением из TiNi проволоки длиной ~ 1,8 м, в результате чего получали цилиндрический проволочный каркас с ячейками в форме ромбов со стороной ~ 8 мм, причем оба торца цилиндра содержали по 8 вершин (изгибов).

После термообработки для задания памяти формы и функциональных свойств и снятия с оправки рабочий элемент дилататора имел вид цилиндрического ячеистого каркаса длиной 75 мм и диаметром 25 мм (рисунок 8 б). К торцу полученного рабочего элемента крепили трансцервикальные нити для удобства его извлечения после срабатывания.

Заправку осуществляли сжимая проволочный каркас в диаметральном направлении и одновременно помещая его в трубку-проводник при температурах ~ 0-5 °C, в результате чего ромбические ячейки вытягивались вдоль оси цилиндра, увеличивая тем самым его длину. Таким образом, в заправленном состоянии диаметр рабочего элемента уменьшился с 25 мм до 4 мм, а его длина увеличилась с 75 мм до 100 мм.

Результаты проведения испытаний в клинических условиях на удаленном органе показали, что после извлечения трубки-проводника, рабочий элемент, размещённый в цервикальном канале, увеличился в диаметре до ~ 20 мм в течение 7-10 секунд, расширив при этом просвет. После его извлечения из шейки матки установили, что ширина образовавшегося просвета составила ~ 12 мм.

Таким образом, в результате проведения испытаний экспериментального образца дилататора с рабочим элементом, выполненным из TiNi сплава с эффектом

памяти формы в виде стента, установлено, что он обеспечивает расширение цервикального канала с 4 до 12 мм в течение 7-10 секунд, не причиняя видимых механических повреждений органу.

Сравнивая две представленные конструкции рабочих элементов, можно отметить, что каждая из них имеет свои преимущества и недостатки. Так, среди преимуществ меандровой конструкции меньший расход материала (примерно в пять раз), большие развиваемые усилия и относительная простота формирования рабочего элемента, однако процесс заправки рабочего элемента в трубку-проводник несколько неудобен и требует доработки. В то же время, рабочий элемент в виде стента легко и быстро заправляется в трубку-проводник, хотя по остальным сравнительным характеристикам проигрывает первой конструкции: большой расход материала, меньшие развиваемые усилия, вследствие чего наблюдается его неполное раскрытие при эксплуатации, и более сложный и длительный процесс изготовления.

Однако любая из разработанных конструкций дилататоров решает поставленную задачу – обеспечивает быстрое (в течение 7-10 секунд) расширение канала шейки матки при однократном введении устройства, значительно снижая вероятность инфицирования и травмирования внутренних органов.

### Внутриматочное противозачаточное устройство с памятью формы

разработки экспериментального прототипа В качестве для образца внутриматочного противозачаточного устройства в виде пространственной конструкции из TiNi проволоки выбрана система IUB™ Ballerine [24]. Она состоит из 17 медных шариков, образующих 2 круга, расположенных под углом 90, в результате чего получается анатомически соответствующая сфера диаметром 15 мм. Шарики с площадью медной поверхности 300 мм<sup>2</sup> нанизаны на гибкую никель-титановую проволочную раму с полимерным покрытием, к концу которой прикреплена двусторонняя мононить для удаления моноламента. Устройство заправляется в линейной форме во вводную трубку диаметром 3,2 мм (устройство доставки). После введения трубки в полость матки с помощью толкателя устройство разворачивается, после чего ретроградно скручивается в сферическую форму, состоящую из четырех перпендикулярных полукруглых долей, образуя анатомически податливую сферу диаметром 15 мм (рисунок 11).



Рисунок 11 – Внешний вид устройства IUB Ballerine MIDI (внизу) и системы доставки (вверху)

Как и в случае стандартных медных внутриматочных спиралей, IUB™ Ballerine® является безгормональным противозачаточным средством; предотвращает беременность, действуя локально – внутри матки; срок действия – до 5 лет. Размер

IUB Ballerine составляет от одной трети до половины размера традиционных внутриматочных спиралей, поэтому его легко вводить. Эффективность IUB Ballerine составляет более 99 % для предупреждения беременности [24].

Для оптимизации геометрии устройства и его функционального элемента – проволочной конструкции из TiNi разработана и изготовлена специальная оправка (рисунок 12). Конструкция представляет собой шар, на который нанесены 2 дорожки, пересекающиеся на полюсах.



Рисунок 12 – Вид оправки для изготовления внутриматочного противозачаточного устройства из TiNi сплава

Операцию отжига заготовки из TiNi для задания требуемых сверхупругих свойств обычно совмещают с операцией задания формы готовому изделию. Экспериментальный образец разрабатываемого устройства после термообработки по оптимальному режиму (530 °C, 20 мин) представлен на рисунке 13.



Рисунок 13 – Вид образца внутриматочного противозачаточного устройства в виде пространственной конструкции из ТіNi проволоки

Прямое мартенситное превращение в сплавах TiNi, реализуемое при охлаждении, сопровождается выделением скрытой теплоты, а обратное – её поглощением, причём эти теплоты должны коррелировать между собой. В сплавах TiNi в процессе реализации перехода В2↔В19' скрытая теплота превращения составляет ~20-30 Дж/г, а величина температурного гистерезиса – ~30-40 °C. При реализации фазового превращения через промежуточную R-фазу эти величины составляют: ~4-6 Дж/г и ~3-5 °C соответственно [25]. Анализ полученных кривых ДСК позволил сделать

вывод о том, что в обоих случаях в исследуемом температурном диапазоне мартенситные превращения реализуются по схеме B2↔R.

Начальные и конечные температуры фазовых переходов определяли в соответствии со стандартом ASTM F2004-00 как температуры точек пересечения касательных, экстраполирующих кривую зависимости теплового потока от температуры в области фазового превращения. Погрешность измерения температур начала и окончания мартенситных превращений считали равной ~2-3 °C.

Характеристические температуры, определенные по методу касательных, составили:  $M_{H}$ =16 °C,  $M_{\kappa}$ =7 °C,  $A_{H}$ =12 °C,  $A\kappa$ =18 °C (рисунок 14) и  $M_{H}$ =13 °C,  $M_{\kappa}$ =7 °C,  $A_{H}$ =10 °C,  $A_{\kappa}$ =16 °C.

С практической точки зрения наиболее важной характеристической температурой является  $A_{k}$  – температура окончания обратного мартенситного превращения. Для разрабатываемого устройства она составила 18 °C, т.е. уже при комнатной температуре изделие находится в аустенитном состоянии. В результате после введения в организм и нагрева до температуры тела оно будет характеризоваться сверхупругим поведением, что подтверждается результатами исследований.

При разработке изделий и устройств из TiNi важным моментом является тот факт, что по поводу биосовместимости никелида титана в научном сообществе до сих пор нет единого мнения. Причина этому – присутствие в составе сплава никеля, потенциально токсичного и аллергенного металла. Немало исследований свидетельствует, что присутствие никеля нельзя считать ограничивающим фактором для применения TiNi сплавов в медицине [26, 27]. Контакт Ni с окружающей средой изолирован благодаря образованию на поверхности материала тонкой защитной оксидной пленки TiO<sub>2</sub>. При малых концентрациях никеля в организме никелид титана оказывается «невидимым» для гомеостатических систем организма [26]. Кроме того, атомы Ni в составе твердого раствора образуют прочную связь с атомами титана, что препятствует выходу ионов Ni в окружающие ткани и снижать вероятность нежелательных биологических реакций.

Поскольку потенциальный выход никеля представляется важной проблемой для использования TiNi сплавов в медицине, проводились исследования по его количественной оценке. В работах разных авторов приводятся противоречивые сведения как по концентрации никеля (от 0,01 до 100 мг/л) в модельных растворах и клеточных средах после выдержки в них TiNi, так и по динамике его накопления (линейно возрастающего, возрастающего с выходом на плато, замедляющегося и с течением времени понижающегося почти до нулевого уровня) [28-30].

В данном исследовании для определения выход никеля в биосреду применяли метод атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой. Образцы TiNi длиной 20 мм помещали в стеклянные колбы из медицинского светозащитного стекла марки OC, затем колбы заполняли 0,9%-м раствором NaCl (физиологический раствор) объемом 20 мл, плотно закрывали завинчивающейся крышкой и выдержали от 7 дней до 6 месяцев.

Результаты показали (рисунок 14), что зависимость концентрации никеля в биорастворе от времени выдержки в нем образцов исследуемого TiNi сплава имеет характерный платообразный вид, выход на плато происходит после примерно 2 месяцев. В дальнейшем величина концентрации изменяется незначительно. При этом в течение всего времени выдержки концентрация никеля не превышает допустимый порог миграции, установленный в соответствии с [31] на уровне 0,02 мг/л.



Рисунок 14 – Зависимость концентрации никеля в физиологическом растворе от времени выдержки в нем образцов из сплава Ti-50,8 ат.% Ni

Следует отметить, что концентрация титана в модельном растворе для исследуемых образцов была на уровне погрешности измерения и не превышала 0,001 мг/л.

Полученные экспериментальные данные о влиянии температуры отжига на сверхупругое поведение сплава Ti-50,8 ат.% Ni, разработанная оснастка и изготовленный с помощью нее дилататор цервикального канала с памятью формы в виде пространственной конструкции из TiNi проволоки, а также данные о выходе никеля в биосреду могут стать основой для разработки технологии изготовления внутриматочного противозачаточного устройства из TiNi, обладающего высокими сверхупругими свойствами в сочетании с требуемым уровнем развиваемых усилий и биосовместимостью.

настоящее время имеется довольно много разнообразных моделей В внутриматочных противозачаточных спиралей (BMC), изготавливаемых преимущественно из полимерных материалов, общим недостатком которых является неспособность обеспечивать требуемую форму конструкции и стабильность механических характеристик в течение длительного периода времени, что нередко становится причиной экспульсии подобных устройств [32, 33]. Применение же металлических материалов ограничено ввиду того, что размеры ВМС должны примерно соответствовать размерам полости матки (от 15 до 40 мм), чтобы оказывать стабильное давление на её стенки; а в связи с тем, что их введение осуществляется по узкому цервикального каналу (~ 4 мм), конструкция неизбежно будет подвергаться пластическим деформациям, что также способствует искажению её формы. Поэтому использование биосовместимых металлических материалов с памятью формы, способных восстанавливать более 8 % деформации, в данном случае представляется удачным решением проблемы [34, 35].

При разработке контрацептива с памятью формы в качестве прототипа выбрана наиболее распространённая модель кольцеобразной ВМС, выполненной из полиэтилена высокого давления в виде пластикового замкнутого кольца с внутренним стержнем, вокруг которого размещена медная проволока [36]. Недостатком прототипа, кроме механических свойств материала, также является расположение контура кольца снаружи трубки-проводника при введении контрацептива, что может быть причиной дополнительной травматизации слизистой цервикального канала.

Таким образом, задачей, на решение которой направлена разработка, является создание внутриматочного противозачаточного устройства, обеспечивающего стабильность кольцеобразной формы и механических характеристик во время эксплуатации в течение длительного периода времени, снижение травматизации при введении и уменьшение вероятности экспульсии. Предложено следующее решение поставленной задачи: в контур полиэтиленового кольца поместить дугообразные элементы сверхэластичной проволоки из никелида титана, обладающей эффектом

памяти формы, благодаря чему становится возможным обеспечение стабильных механических характеристик и облегчается процедура введения кольцеобразного внутриматочного устройства.

Разработанная конструкция внутриматочного противозачаточного устройства (рисунок 15 *a*) состоит из кольца 1 диаметром от 15 до 40 мм, выполненного из полимерного материала с направленным внутрь к центру стержнем, на который навита медная проволока 2.



Рисунок 15 — Вид внутриматочного противозачаточного устройства с памятью формы в эксплуатационном (а) и транспортном (б) состояниях

Внутрь полимерного кольца помещены дугообразные элементы 3 из сверхэластичной проволоки никелида титана с эффектом памяти формы. На нижнем полюсе кольца находится петля 4 для крепления двух монофильных трансцервикальных нитей 5.

Перед введением изделие деформируют при комнатной температуре до формы, удобной для введения, помещая в трубку-проводник 6 (рисунок 15 б).

Трубку-проводник вводят в цервикальный канал до ограничителя 7 и при помощи поршня 8 изделие размещают в полости матки, где оно нагревается и восстанавливает заданную форму. При этом устройство вступает в механический контакт со стенками и дном матки, надёжно фиксируясь в ней. Удаление противозачаточного устройства осуществляется обычным способом при помощи трансцервикальных нитей.

Устройство выполняется составным – из материала с памятью формы изготовлены только фрагменты кольцеобразной формы – с целью снижения повреждения цервикального канала при извлечении, а также для предотвращения возможного нежелательного электрохимического эффекта при непосредственном контакте материала с памятью формы и медного покрытия, наматываемого на стержень и обладающего выраженным противозачаточным действием. При этом электрохимический эффект при контакте меди и полимерной основы не возникает.

Для изготовления кольцеобразных элементов использовали материал заказчика — ТіNi проволоку диаметром 0,54 мм. Так как какие-либо паспортные сведения на материал отсутствовали, была проведена термообработка при температуре 800 °C в течение 30 мин с последущей закалкой для определения химического состава по диаграммам характеристических температур. Анализ калориметрических зависимостей после отжига и сравнение температуры А<sub>к</sub> со значениями диаграммы показали, что состав материала ~ Тi-50,6 ат.% Ni. Для задания памяти формы и сверхэластичных свойств установлен режим термической обработки при температуре 550 °C в течение 30 мин с последующей закалкой в воде.

Анализ калориметрических зависимостей для образцов сплава после термообработки (рисунок 16 *a*) показал, что при охлаждении в материале реализуются мартенситные превращения по схеме B2  $\rightarrow$  R  $\rightarrow$  B19', а при нагревании — по схеме B19'  $\rightarrow$  B2. Характеристические температуры фазовых переходов составляют:  $M_{H}' = 12 \text{ °C}$ ,  $M_{n}' = 8 \text{ °C}$ ,  $M_{\kappa}' = 4 \text{ °C}$ ,  $M_{H} = -27 \text{ °C}$ ,  $M_{n} = -34 \text{ °C}$ ,  $M_{\kappa} = -45 \text{ °C}$ ,  $A_{H} = 5 \text{ °C}$ ,  $A_{n} = 14 \text{ °C}$ ,  $A_{\kappa} = 21 \text{ °C}$ . Таким образом, при комнатных температурах материал находится в аустенитной фазе и обладает свойством сверхэластичности. В связи с чем, заправку устройства в трубку-проводник, как и транспортировку ВМС с памятью формы в заправленном состоянии необходимо осуществлять при температурах ~ 0-5 °C, чтобы избежать длительного хранения аустенитной фазы в деформированном состоянии.

Деформационное поведение исследовали при температуре ~ 36 °C, нагружая и разгружая материал до различных значений максимальной деформации. Анализ деформационных зависимостей (рисунок 16 б) показывает, что материал демонстрирует сверхэластичное поведение даже при весьма значительных деформациях (~ 6 %). Следует отметить, что при реализации эффекта сверхэластичности механические напряжения в материале с ЭПФ постоянны, и давление на стенки практически не будет зависеть от степени наводимой деформации в контрацептиве, определяемой размерами матки. Получается, что такое устройство становится универсальным и отпадает необходимость индивидуального подбора противозачаточного устройства (при отсутствии патологии в строении органа).



Рисунок 16 — Калориметрические зависимости (а) и диаграммы деформирования (б) кольцеобразных элементов ВМС из сплава TiNi

Таким образом, основными преимуществами разработанного внутриматочного противозачаточного устройства перед известными аналогами являются:

— повышение надёжности удержания за счёт постоянного контакта с органом, независимо от размеров матки, и, следовательно, снижением вероятности экспульсии;

— увеличение контрацептивного эффекта, обусловленным стабильным, не меняющимся с течением времени, усилием воздействия на стенки матки в месте контакта, не зависящем от размеров органа;

— возможность оценки расположения контрацептива в полости матки доступным неинвазивным методом (УЗ исследование) за счет введения металлических элементов в контур кольца;

— повышение удобства введения за счёт размещения кольцеобразного контрацептива внутри трубки-проводника малого диаметра (4 мм) и, следовательно, снижение травматизации цервикального канала;

— возможность поставки в заправленном состоянии, что обеспечивает его стерильность вплоть до момента введения.

Технология изготовления внутриматочных контрацептивов из материала с эффектом памяти формы, обеспечивающих стабильность кольцеобразной формы и механических характеристик во время эксплуатации в течение длительного периода времени, внедрена в производство ЗАО «Медицинское предприятие Симург».

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. de Vaan MD, Ten Eikelder ML, Jozwiak M, Palmer KR, Davies-Tuck M, Bloemenkamp KW, Mol BWJ, Boulvain M. Mechanical methods for induction of labour. Cochrane Database Syst Rev. 2023 Mar 30;3(3):CD001233. doi: 10.1002/14651858.CD001233.pub4. PMID: 36996264; PMCID: PMC10061553.

2. Ten Eikelder ML, Mast K, van der Velden A, Bloemenkamp KW, Mol BW. Induction of Labor Using a Foley Catheter or Misoprostol: A Systematic Review and Meta-analysis. Obstet Gynecol Surv. 2016 Oct;71(10):620-630. doi: 10.1097/OGX.00000000000361. PMID: 27770132.

3. Пат. US4624258, МКИ A61M29/02. Cervical dilator with captive extraction element / Stubbs G. (US). – Milex Products Inc. (US); Заявл. 11.09.1984; Опубл. 25.11.1986.

4. Пат. ВҮ7884, МКИ А61В17/42. Цервикальный расширитель / Ахтанин О.Н., Дородейко В.Г., Журавлёв А.Ю., Угневенок С.И., Угневенок А.С. (ВҮ) – ЗАО «Медицинское предприятие Симург» (ВҮ); Заявл. 10.06.2011; Опубл. 30.12.2011.

5. Пат. US6232406, МКИ C08F8/12. Hydrogel and method of making / Stoy V.A. (US). – Replication Medical Inc. (US); Заявл. 30.09.1999; Опубл. 15.05.2001.

6. Rath W, Kummer J, Königbauer JT, Hellmeyer L, Stelzl P. Synthetic Osmotic Dilators for Pre-Induction Cervical Ripening - an Evidence-Based Review. Geburtshilfe Frauenheilkd. 2023 Jul 7;83(12):1491-1499. doi: 10.1055/a-2103-8329. PMID: 38046527; PMCID: PMC10689108.

7. Gupta JK, Maher A, Stubbs C, Brocklehurst P, Daniels JP, Hardy P; Synthetic Osmotic Cervical Dilator for Induction of Labor in Comparison to Dinoprostone Vaginal insErt (SOLVE) collaborative group. A randomized trial of synthetic osmotic cervical dilator for induction of labor vs dinoprostone vaginal insert. Am J Obstet Gynecol MFM. 2022 Jul;4(4):100628. doi: 10.1016/j.ajogmf.2022.100628. Epub 2022 Mar 28. Erratum in: Am J Obstet Gynecol MFM. 2022 Nov;4(6):100702. PMID: 35358740.

8. Baev OR, Babich DA, Prikhodko AM, Tysyachniy OV, Sukhikh GT. A comparison between labor induction with only Dilapan-S and a combination of mifepristone and Dilapan-S in nulliparous women: a prospective pilot study. J Matern Fetal Neonatal Med. 2021 Sep;34(17):2832-2837. doi: 10.1080/14767058.2019.1671340. Epub 2019 Oct 1. PMID: 31570028.

9. Walker KF, Zaher S, Torrejon Torres R, Saunders SJ, Saunders R, Gupta JK. Synthetic osmotic dilators (Dilapan-S) or dinoprostone vaginal inserts (Propess) for inpatient induction of labour: A UK cost-consequence model. Eur J Obstet Gynecol Reprod Biol. 2022 Nov;278: 72-76. doi: 10.1016/j.ejogrb.2022.08.018. Epub 2022 Sep 9. PMID: 36116393.

10. Регистрационное удостоверение № ИМ-7.112016/2211 09.06.2022 – 09.06.2027

11. Shape memory alloys: Fundamentals, modeling and applications / V. Brailovski [et al.]. – Montreal: ETS Publ., 2003. – 844 p.

12. Андреев, В.А. Разработка технологии производства и исследование функционально-механических свойств проволоки из сплавов TiNi с эффектом памяти формы : дис. ... канд. техн. наук : 05.16.01 / В.А. Андреев. – С.-Петербург, 2008. – 25 с.

13. Динамика ультразвукового нагрева TiNi сплавов с эффектом памяти формы / В.В. Рубаник [и др.] // Перспективные материалы и технологии: сб. мат. межд. симпозиума. – Витебск, 2015. – С. 320-322.

14. Способ изготовления биоинертного изделия из материала с эффектом памяти формы на основе никелида титана: пат. 19507 Республика Беларусь: МПК А 61F 2/86, А 61F 2/94 / Д.А. Багрец, В.В. Рубаник, В.Г. Дородейко, В.В. Рубаник мл.; дата публ.: 30.10.2015.

15. Хачин, В.Н. Никелид титана: Структура и свойства / В.Н. Хачин, В.Г. Пушин, В.В. Кондратьев. – М.: Наука, 1992. – 160 с.

16. Thermal processing of polycrystalline NiTi shape memory alloys / C.P. Frick [et al.] // Materials Science and Engineering A – 2005. – 405. – P. 34-49.

17. Thermomechanical treatments and their influence on microstructure and stressstrain diagrams of Ni-Ti shape memory alloys / S.D. Prokoshkin [et al.] // Canadian Met. Quart. – 2004. – Vol.43, №1. – P. 95-108.

18. Гюнтер В.Э. Никелид титана. Медицинский материал нового поколения. – Томск: Изд-во МИЦ, 2006. – 296 с.

19. Otsuka, K., Ren, X. Physical metallurgy of TiNi based shape memory alloy // Progress in Materials Science. – 2005. – Vol.50. – P. 511-678.

20. Segner, D. Properties of superelastic wires and their relevance to orthodontic treatment / D. Segner, D. Ibe // European Journal of Orthodontics. – 1995. – Vol. 17, Issue 5. – P. 395-402.

21. Акушерство: Учебник / Г.М. Савельева, В.И. Кулаков, А.Н. Стрижаков и др.; под ред. Г.М. Савельевой. – М.: Медицина, 2000. – 816 с.: ил.

22. Воскресенский, С.Л. Биомеханизм родов: дискретно-волновая теория / С.Л. Воскресенский. – Мн.: ПК ООО «Полибиг», 1996. – 186 с.: ил.

23. Гюнтер, В.Э. Медицинские материалы и имплантаты с памятью формы / В.Э. Гюнтер [и др.] – Томск: Изд-во Том. ун-та, 1998. – 487 с.

24. Yaron, M., Baram, I. Peled, Z. Real-World Experience Using the IUB Ballerine MIDI Copper IUD: A Multicenter, Multinational Observational Study. https://doi.org/10.21203/rs.3.rs-103008/v1.

25. Beyer, J. DSC-Analysis of thermomechanically treated TiNi shape memory alloy / J. Beyer, P.A. Besselink, A.J. Aartsen // Thermochimica Acta. – 1985. – Vol.85. – P.187-190.

26. Муслов, С.А. Медицинский нитинол: друг или враг? Ещё раз о биосовместимости никелида титана / С.А. Муслов, О.А. Шумилина // Фундаментальные исследования. – 2007. – № 10. – С. 87-89.

27. Применение материалов с эффектом памяти формы в науке, технике и медицине: справочно-библиографическое издание / сост. С.А. Муслов. – М.: Издательский дом «Фолиум», 2007. – 328 с.

28. Biocompatibility of nickel-titanium shape memory metal and its corrosion behavior in human cell cultures / J. Ryhanen [et al.] // J. Biomed. Mat. Res. – 1997. – Vol.35. – P.451-457.

29. Nickel concentration in the saliva of patients with nickel-titanium orthodontic appliances / E. Petoumenou [et al.] // Am. J. Orthod. Dentofacial Orthop. – 2009. – Vol.135. – P.59-65.

30. Hu, T. Corrosion products and mechanism on NiTi shape memory alloy in physiological environment / T. Hu [et al.] // Journal of Materials Research. – 2010. – Vol.25, №2. – P.350-358.

31. Об утверждении санитарных норм и правил «Требования к изделиям медицинского назначения и медицинской технике»: постановление Совета Министров Респ. Беларусь, 16 дек. 2013 г., № 128 // ЭТАЛОН. Законодательство Республики Беларусь / Нац. Центр правовой информ. Респ. Беларусь. – Минск, 2021.

32. Журавлев, Ю.В. Внутриматочная контрацепция / Ю.В. Журавлев, В.Г. Дородейко, Л.Я. Супрун. – Витебск, 1997. – 112 с.: ил.

33. Внутриматочная контрацепция. Дифференцированный подход к применению белорусских ВМС : методические рекомендации / Ю.В. Журавлев, Л.Я. Супрун, В.И. Харленок, Н.С. Дейкало, А.Ю. Журавлев. – Витебск, 2000. – 28 с.

34. Возможные пути оптимизации конструкции внутриматочных контрацептивов при использовании материалов с ЭПФ / В.Г. Дородейко, С.П. Беляев, В.А. Ермолаев, В.А. Лихачев, Ю.В. Журавлев, Г. Морак // XXIV Междунар. конф. «Актуальные проблемы прочности», сб. тез. Рубежное, 17–21 декабря 1990 г. – Рубежное, 1990. – С. 81–84.

35. Беляев, С.П. Применение материалов с ЭПФ в гинекологии / С.П. Беляев, В.Г. Дородейко, В.А. Ермолаев и др. // Материалы с эффектом памяти формы и их применение. – Новгород-Ленинград, 1989. – С. 184–186.

36. Внутриматочное контрацептивное средство «Юнона-Био-Т» / Ю.В. Журавлев, В.Г. Дородейко, Л.Я. Супрун, Д.М. Михнюк // Репродукция, планирование семьи и экстрагенитальная патология. – Минск, 1993. – С. 22–23.

# АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

Xu Young	140
Zhang Shi-Hong	140
Андреев В.А.	281
Асташинский В.М	18
Бабич В Е	113
Багрец Л А	405
Бапроц Д., С	32
Баратникова С.А.	311
Борудин В.В.	216
Ворохии В Ц	245
Варюхин В.П.	240
Беремеичик А.И.	302
Григорьева Т.Ф.	351
Гусакова О.В.	322
Давыдов Д.И.	253
Демиденко О.Ф.	74
Дородейко В.Г	445
Ежов И.В.	253
Желудкевич А.Л	74
Звягина Е.Ю	268
Иванов А.А.	124
Иванов А.М.	151
Казанцева Н.В.	253
Карелин Р.Д.	281
Кашенко М.П.	418
Кашенко Н.М.	418
Кпопотов А А	335
Кожевникова Г В	232
Комаров В С	281
Колодёв А Ю	106
Королев А.Ю.	130 /0
Короткевич С.В.	
	211
Лукьянова Е.А.	166
Малашенко В.В.	245
Малинин В. Г	181
Малинин В.В.	181
Малинин I .В	181
Малинина Н.А.	181
Маркова Ю.М.	311
Мартыненко Н.С.	166
Марукович Е.И	34, 398
Махмудов Х.Ф.	367

Меньшикова С.Г	216
Михалев А.В	
Нерода М.В	
Николайчик Ю.А	
Овчинников В.И.	
Овчинников Е.В	351
Оковитый В.А	
Пантелеенко Ф.И	
Пермякова И.Е	
Петров П.П	
Платов С.И	
Платонов А.А	
Покровский А.И	5, 140
Попок Н.Н	
Портянко С.А	
Рубаник В.В	322, 405, 431, 445
Рубаник В.В. мл	
Рудницкий К.Ф	
Рудович А.О	
Рыбальченко О.В	
Савицкий В.О	431
Саркисян А.А	65
Саркисян С.О	65
Симова С.Н	
Соловьева Ю.В	
Старенченко В.А	
Стеценко А.В	84
Стеценко В.Ю	84
Судник Л.В	
Томило В.А	
Ужекина А.Н	
Урбан В.И	
Хвисевич В.М	
Хина Б.Б	
Холодарь Б.Г	
Хоу Ябо	
Чащина В.Г	
Черногорова О.П	
Шевелев М.М	
Шепелевич В.Г	
Щукин В.Я	232
Эйсымонт Е.И	351

# СОДЕРЖАНИЕ

Глава 1. АНАЛИЗ ОСОБЕННОСТЕЙ ЧУГУНОЛИТЕЙНОГО ПРОИЗВОДСТВА БЕЛАРУСИИ С ЦЕЛЬЮ ПЕРЕХОДА НА ВЫСОКОПРОЧНЫЕ МАРКИ ЧУГУНОВ Покровский А.И.
Глава 2. МНОГОСЛОЙНЫЕ ПЛАЗМЕННЫЕ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ ОКСИДНОЙ КЕРАМИКИ Пантелеенко Ф.И., Оковитый В.А., Асташинский В.М
Глава 3. КРИСТАЛЛОГЕОМЕТРИЯ МАКРОСКОПИЧЕСКОЙ ЛОКАЛИЗАЦИИ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ В МОНОКРИСТАЛЛАХ ВЫСОКОМАРГАНЦОВИСТОГО АУСТЕНИТА Баранникова С.А.
Глава 4. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩЕГОСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА В СИСТЕМЕ Ті-АІ Хина Б.Б., Кулак М.М.
Глава 5. ПРИНЦИП НАИМЕНЬШЕГО ДЕЙСТВИЯ И ИНВАРИАНТЫ КИНЕТИКИ УПРОЧНЕНИЯ И РАЗРУШЕНИЯ ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ МЕТАЛЛОВ Короткевич С.В
Глава 6. УСТОЙЧИВОСТЬ ПЛОСКОЙ ФОРМЫ ЛИСТА ГРАФЕНА ПО МОМЕНТО-МЕМБРАННОЙ ТЕОРИИ УПРУГИХ ПЛАСТИН Саркисян А.А., Саркисян С.О
Глава 7. МАГНИТНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ И МАГНИТОПРОВОДЫ НА ИХ ОСНОВЕ ДЛЯ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫХ ЭЛЕКТРОТЕХНИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ <b>Демиденко О.Ф., Желудкевич А.Л., Говор Г.А.</b>
Глава 8. НАНОСТРУКТУРИРОВАНИЕ ЛИТЕЙНЫХ БИНАРНЫХ СПЛАВОВ ПРИ ПЕРЕКРИСТАЛЛИЗАЦИИ <b>Марукович Е.И., Стеценко В.Ю., Стеценко А.В.</b>
Глава 9. ЭВОЛЮЦИЯ СУБСТРУКТУРЫ И МЕХАНИЗМЫ ДЕФОРМАЦИИ МОНОКРИСТАЛЛОВ СПЛАВА Си-12ат.%АІ <b>Соловьева Ю.В., Старенченко В.А.</b>
Глава 10. ОСОБЕННОСТИ ТЕПЛОВЫДЕЛЕНИЯ ПРИ РЕЗАНИИ ТВЕРДЫХ ТЕЛ АЛМАЗНЫМИ ОТРЕЗНЫМИ КРУГАМИ Попок Н.Н., Бабич В.Е., Портянко С.А.
Глава 11. МОДИФИКАЦИЯ АМОРФНЫХ СПЛАВОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ ЛАЗЕРНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ <b>Пермякова И.Е., Иванов А.А., Черногорова О.П.</b>
Глава 12. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИЧИН ПОВЫШЕНИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ ПЛАСТИЧНОСТИ ЛИСТОВЫХ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ ПРИ ВЫСОКОСКОРОСТНОЙ ДЕФОРМАЦИИ
Хина Б.Б., Покровский А.И., Xu Young, Zhang Shi-Hong
Глава 13. КОМБИНИРОВАННЫЕ МЕТОДЫ ИНТЕНСИВНОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ МАТЕРИАЛОВ Иванов А.М., Платонов А.А., Петров П.П.

Глава 14. ВЛИЯНИЕ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ НА СВОЙСТВА ВЫСОКОПРОЧНЫХ БИОРЕЗОРИРУЕМЫХ СПЛАВОВ Мартыненко Н.С., Рыбальченко О.В., Лукьянова Е.А.	. 166
Глава 15. ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ С МИКРОНАПРЯЖЕНИЯМИ <b>Малинин В. Г., Малинина Н.А., Малинин Г.В., Малинин В.В.</b>	. 181
Глава 16. ЭЛЕКТРОЛИТНО-ПЛАЗМЕННОЕ ПОЛИРОВАНИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ МЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ <b>Королёв А.Ю., Томило В.А</b> .	. 196
Глава 17. СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ В СПЛАВАХ АІ-ПМ-РЗМ ПРИ БЫСТРОМ ЗАТВЕРДЕВАНИИ ИХ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ РАСПЛАВОВ ПОД ВЫСОКИМ ДАВЛЕНИЕМ Меньшикова С.Г., Бражкин В.В.	. 216
Глава 18. НОВАЯ ЭНЕРГЕТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ РАЗРУШЕНИЯ МЕТАЛЛА ПРИ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ В УСЛОВИЯХ ПЛОСКО-ДЕФОРМИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ Кожевникова Г.В., Щукин В.Я., Рудович А.О.	. 232
Глава 19. ВЛИЯНИЕ РАДИАЦИОННЫХ ДЕФЕКТОВ НА ДИНАМИЧЕСКИЙ ПРЕДЕЛ ТЕКУЧЕСТИ ОБЛУЧЁННЫХ МЕТАЛЛОВ В УСЛОВИЯХ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИ ВНЕШНИХ ВОЗДЕЙСТВИЙ Варюхин В.Н., Малашенко В.В.	X . 245
Глава 20. СТРУКТУРА И ПРОЦЕСС ДЕФОРМАЦИИ В АУСТЕНИТНЫХ СТАЛЯХ, ПОЛУЧЕННЫХ С ПОМОЩЬЮ СЕЛЕКТИВНОГО ЛАЗЕРНОГО СПЛАВЛЕНИЯ Казанцева Н.В., Ежов И.В., Давыдов Д.И.	. 253
Глава 21. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СОВМЕЩЕННОГО ПРОЦЕСС НЕПРЕРЫВНОГО ЛИТЬЯ И ДЕФОРМАЦИИ НА ОПЫТНО-ПРОМЫШЛЕННОЙ УСТАНОВКЕ С-САД_ОАО «УРАЛЬСКИЙ ТРУБНЫЙ ЗАВОД» <b>Михалев А.В., Шевелев М.М., Платов С.И., Звягина Е.Ю.</b>	CA . 268
Глава 22. ПОЛУЧЕНИЕ ТРУБНОЙ ЗАГОТОВКИ НИКЕЛИДА ТИТАНА МЕТОДОМ ГОРЯЧЕЙ ПРОКАТКИ <b>Андреев В.А., Карелин Р.Д., Комаров В.С.</b>	. 281
Глава 23. МИКРОДЕФОРМАЦИИ И СТРУКТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ В ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛАХ ПРИ СВЕРХГЛУБОКОМ ПРОНИКАНИИ МИКРОЧАСТИЦ Овчинников В.И., Судник Л.В., Рудницкий К.Ф.	. 296
Глава 24. ДЕФОРМАЦИОННАЯ АККУМУЛЯЦИЯ И ТЕПЛОВАЯ ДИССИПАЦИЯ В МЕТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛАХ ПРИ ИХ ОБРАБОТКЕ МЕТОДАМИ ГОРЯЧЕЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ Барахтин Б.К., Лебедева Н.В., Маркова Ю.М.	. 311
Глава 25. ВЛИЯНИЕ ЛЕГИРОВАНИЯ МЕТАЛАМИ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СИЛУМИНОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ПРИ ВЫСОКОСКОРОСТНОМ ЗАТВЕРДЕВАНИИ Гусакова О.В., Рубаник В.В., Шепелевич В.Г.	. 322
Глава 26. РАЗРУШЕНИЕ АТОМНОГО ДАЛЬНЕГО ПОРЯДКА ПРИ ДЕФОРМАЦИИ В УПОРЯДОЧИВАЮЩИХСЯ СПЛАВАХ Си <sub>3</sub> Pd И CuPd CO СВЕРХСТРУКТУРАМИ L1 <sub>2</sub> (M) И B2	
Клопотов А.А., Соловьева Ю.В., Старенченко В.А.	. 335
Глава 27. ЗАРЯДОВАЯ АКТИВНОСТЬ МЕХАНОАКТИВИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ	
---	
Григорьева Т.Ф., Эйсымонт Е.И., Овчинников Е.В	
Глава 28. КИНЕТИЧЕСКОЕ И МЕХАНИЧЕСКОЕ РАЗРУШЕНИЯ Махмудов Х.Ф	
Глава 29. НАПРЯЖЕННО-ДЕФОРМИРОВАННОЕ СОСТОЯНИЕ СТАЛЬНЫХ ОБРАЗЦОВ ПОСЛЕ ТЕРМООБРАБОТКИ ДВИЖУЩИМСЯ ИСТОЧНИКОМ НАГРЕВА Веремейчик А.И., Нерода М.В., Хвисевич В.М., Холодарь Б.Г	
Глава 30. АНАЛИЗ ПРИЧИН ОБРАЗОВАНИЯ ДЕФЕКТОВ ОТЛИВОК, ПОЛУЧАЕМЫХ В РАЗОВЫХ ПЕСЧАНЫХ ФОРМАХ <b>Марукович Е.И., Николайчик Ю.А., Хоу Ябо</b>	
Глава 31. МЕХАНИЧЕСКИЕ И КОРРОЗИОННЫЕ СВОЙСТВА МЕДИЦИНСКОГО СПЛАВА ТіNi С БИОИНЕРТНЫМИ ПОКРЫТИЯМИ <b>Рубаник В.В., Рубаник В.В. мл., Багрец Д.А., Урбан В.И.</b>	
Глава 32. ДИНАМИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ФОРМИРОВАНИЯ ГРАНЕЙ КРИСТАЛЛА ПРИ МАРТЕНСИТНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЯХ, ВКЛЮЧАЯ ПОПЕРЕЧНЫЙ РОСТ КРИСТАЛЛОВ Кащенко Н.М	
Глава 33. ПОЛУЧЕНИЕ ГРАФЕНА ПУТЁМ РАССЛОЕНИЯ ГРАФИТА В ЖИДКОСТИ С ПОМОЩЬЮ УЛЬТРАЗВУКОВОЙ ОБРАБОТКИ <b>Рубаник В.В., Савицкий В.О., Рубаник В.В. мл.</b>	
Глава 34. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПРИЕМЫ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ЦЕРВИКАЛЬНЫХ РАСШИРИТЕЛЕЙ И КОНТРАЦЕПТИВОВ <b>Дородейко В.Г., Симова С.Н., Ужекина А.Н., Рубаник В.В.</b>	
АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ	

Научное издание

## АКТУАЛЬНЫЕ ПРОБЛЕМЫ ПРОЧНОСТИ

Ответственный за выпуск А. Н. Ужекина

Все работы публикуются в авторской редакции

Подписано в печать 04.06.2024. Формат 60\*84/8. Бумага офсетная. Печать цифровая. Усл. печ.л. 54,64. Науч.изд. л. 45,00. Тираж 25 экз.

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