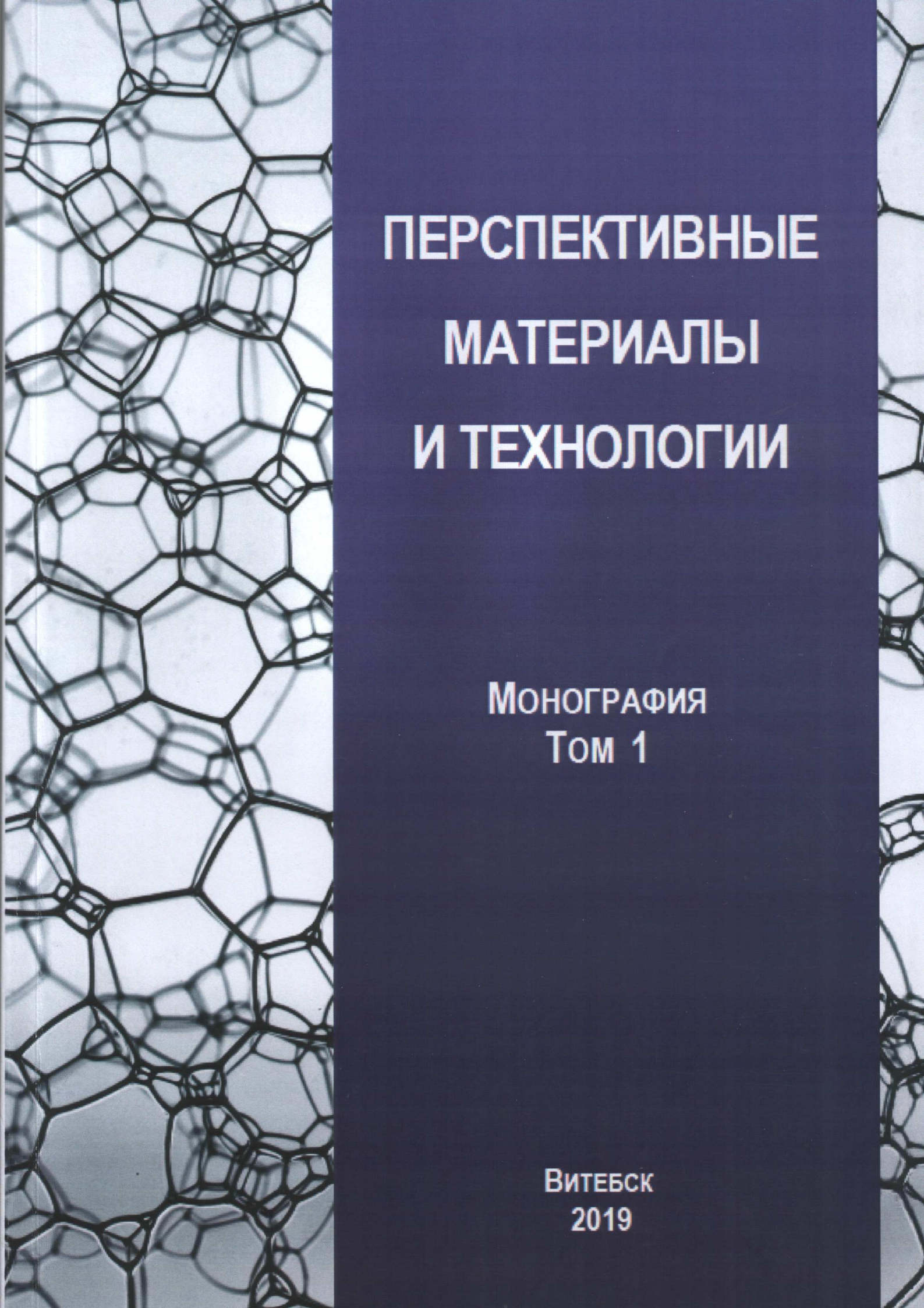


ПЕРСПЕКТИВНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ТЕХНОЛОГИИ

Монография
Том 1

Витебск
2019

НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК БЕЛАРУСИ
ИНСТИТУТ ТЕХНИЧЕСКОЙ АКУСТИКИ НАН БЕЛАРУСИ
ИНСТИТУТ ФИЗИКИ ТВЕРДОГО ТЕЛА РАН

Перспективные материалы и технологии

Монография

В 2-х томах

Том 1

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

Витебск
Беларусь
2019

УДК 539.2
ББК 22.25
П 27

Перспективные материалы и технологии: монография: в 2 томах / под. ред. чл.-корр. Рубаника В.В. - Витебск: УО «ВГТУ», 2019. – Т.1. - 325 с.

В монографии опубликованы результаты исследований конструкционных и функциональных материалов. Представлены инновационные разработки по проблемам материаловедения, обработки материалов, создания композиционных материалов. Обсуждены механизмы формирования структуры, результаты исследования структурно-фазовых состояний и дефектной субструктуры материалов, а также воздействия ультразвука, электромагнитного излучения, интенсивной пластической деформации на свойства различных материалов.

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

Авторский коллектив:
Автократова Е.В., Андреев В.А., Антанович А.А., Балаев Э.Ю., Бледнова Ж.М., Блинова Е.Н., Брановицкий А.М., Вьюненко Ю.Н., Глезер А.М., Горнакова А.С., Драгошанский Ю.Н., Жапова Д.Ю., Жарин А.Л., Жорник В.И., Жуков О.П., Ильющенко А.Ф., Кийко В.М., Климович И.М., Колесников С.А., Комаров Ф.Ф., Конева Н.А., Крымский С.В., Кустов А.И., Лебединский Ю.А., Липатникова Я.Д., Лотков А.И., Макарова Т.А., Маркушев М.В., Марукович Е.И., Мигель И.А., Новохатская Н.И., Овчинников В.И., Онысько С.Р., Перкас М.М., Пермякова И.Е., Пудов В.И., Русинов П.О., Ситдиков О.Ш., Соловьева Ю.В., Старенченко В.А., Столяров В.В., Страумал Б.Б., Сурсаева В.Г., Терентьев В.Ф., Тимкин В.Н., Тришкина Л.И., Тюрин А.И., Тявловский А.К., Ушеренко С.М., Филиппова В.П., Хвисевич В.М., Хлопков Е.А., Чекан Н.М., Черкасова Т.В., Шаронов Г.В., Юсупов В.С.

Рецензенты:
Бетехтин В.И. – доктор физ.-мат. наук, профессор (С. – Петербург, Россия)
Марукович Е.И. – академик НАН Беларуси, доктор технических наук, профессор

© ИТА НАН Беларуси
© ИФТТ РАН
© Издательство УО «ВГТУ», 2019

ISBN 978-985-481-613-5
ISBN 978-985-481-614 (т.1)

РУБАНИК ВАСИЛИЙ ВАСИЛЬЕВИЧ
(к 70-летию со дня рождения)

9 мая 2019 года исполнилось 70 лет известному ученому в области ультразвуковой обработки материалов, члену-корреспонденту НАН Беларуси, доктору технических наук **Рубанику Василию Васильевичу**

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.

Рубаник В.В. является известным ученым в области 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 свыше 700 научных работ, в том числе получено 65 авторских свидетельств на изобретения и патентов, издано 16 монографий и 9 учебных пособий. Под его научным руководством защищены 4 кандидатские и 1 докторская диссертации. Он является членом специализированного совета по защите кандидатских диссертаций при УО «Витебский государственный технологический университет» (ВГТУ), членом Общего собрания НАН Беларуси, научного совета БРФФИ, экспертного совета ВАК Беларуси «Машиностроение и металлургия», членом редакционной коллегии ряда

материаловедческих журналов Беларуси и России. На общественных началах руководит совместной с ВГТУ лабораторией «Перспективные материалы и технологии».

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 научно-технических мероприятий:

- Международной конференции «Актуальные проблемы прочности» (2007, 2010, 2012 и 2018 гг.);
- Международного симпозиума «Перспективные материалы и технологии» (2008, 2009, 2011, 2013, 2015, 2017 и 2019 гг.);
- Международной научной конференции «Сплавы с эффектом памяти формы» (2014 г.).
- Международной научной конференции «Техническая акустика: разработки, проблемы, перспективы» (2016 г.).

Рубаник В.В. имеет тесные творческие научные связи в области физического материаловедения, физики прочности и пластичности с ведущими академическими и учебными институтами стран СНГ, зарубежными научными центрами (США, Португалия, Германия, Турция, Литва, Китай, Индия, Вьетнам, Южная Корея, Египет и др.). Является руководителем ряда научных тем, выполняемых в рамках государственных программ научных исследований, БРФФИ, региональной программы «Инновационное развитие Витебской области» и хозяйственных договоров; председателем научно-технического совета по РНТП «Инновационное развитие Витебской области». Реализация программы 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 решении первоочередных проблем региона.

В 2014 году за многолетний плодотворный труд, достижение высоких творческих показателей, значительный личный вклад в развитие научной деятельности Рубаник В.В. был награжден государственной наградой - медалью Франциска Скорины. Также является лауреатом премии Национальной академии наук Беларуси (2008 г. и 2017г.), награждался Почетной грамотой Совета Министров Республики Беларусь, памятным знаком «В честь основания Национальной академии наук Беларуси», Почетной грамотой 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 «За выдающиеся заслуги в области физического металловедения».

В Рубанике В.В. гармонично сочетаются качества талантливого организатора и ученого, педагога. Ему всегда присущ высокий профессионализм, эрудиция, трудолюбие, доброжелательность к людям и высокая требовательность к себе.

DOI:10.26201/ISSP.2019.45.557/Adv.mater.V.1.Ch.1

Глава 1. АМОРФНО-НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ КОМПОЗИТЫ: ПОЛУЧЕНИЕ, СТРУКТУРА, СВОЙСТВА

Пермякова И.Е.,[1] Глезер А.М.[1,2]
[1] ФГУП "ЦНИИчермет им. И.П. Бардина, г. Москва, Россия, inga_perm@mail.ru
[2] ФГАОУ ВПО НИТУ "МИСиС", г. Москва, Россия, a.glezer@mail.ru

Благодаря уникальному комплексу физико-механических свойств недоступных для металлов с кристаллическим строением аморфные сплавы (АС) и аморфно-нанокристаллические композиты (АНК) привлекают внимание исследователей [1, 2]. Прочность АС может в несколько раз превышать прочность крупнокристаллических аналогов. Однако их применение в качестве конструкционных материалов ограничивается низкой пластичностью и недостаточно высокими значениями модуля нормальной упругости. Пластическая деформация в АС преимущественно происходит по бездислокационному механизму за счет образования и развития сильно локализованных полос сдвига при отсутствии эффектов деформационного упрочнения, что обуславливает катастрофический характер разрушения [3]. Повысить прочность и пластичность таких сплавов можно, трансформируя аморфную структуру в квазиаморфную или в частично нанокристаллическую. Необычность аморфно-нанокристаллических структур заключается, в том, что фазовые составляющие системы кардинально отличаются по характеру своей атомной структуры: с одной стороны, кристаллическая составляющая с регулярным, в соответствии с закономерностями трансляционной симметрии, расположением атомов, а с другой стороны, аморфная составляющая с почти неупорядоченным, статистическим расположением атомов в пространстве. Такой "симбиоз" приводит к ряду эффектов, сказывающихся на механическом поведении этих материалов. Ситуация становится еще более драматичной, если кристаллическая фаза в аморфно-кристаллическом состоянии имеет нанокристаллические масштабы (менее 100 нм).

Существуют условия, при которых кристаллизация аморфного состояния в процессе контролируемого отжига, интенсивной пластической деформации и лазерной обработки будет осуществляться путем образования в аморфной матрице нанокристаллов в течение заданных температурно-временных интервалов и технологических параметров внешних воздействий, что приводит по существу к образованию естественных аморфно-кристаллических композитов. Можно условно выделить два предельных случая формирования аморфно-нанокристаллических композиционных структур. Первый тип: нанокристаллы (объемная доля менее 0,3-0,4), однородно распределенные в аморфной матрице и не контактирующие между собой. Второй тип: нанокристаллы, практически полностью заполняющие весь объем и разделенные тонкими аморфными межкристаллитными прослойками. Между этими предельными структурными состояниями может формироваться большое разнообразие аморфно-нанокристаллических структур, механическое поведение которых мало исследовано. Актуальными и практически неизученными остаются вопросы, связанные с механизмами пластической деформации и разрушения широкого спектра аморфных и аморфно-нанокристаллических материалов, а также закономерностями формирования их механических свойств.

ТЕРМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА

Основными причинами упрочнения АС на начальных стадиях кристаллизации ($V_v \leq 0{,}5$) являются:

1) различие модулей нормальной упругости выделяющейся кристаллической фазы и аморфной матрицы («модульный» фактор упрочнения):

$$HV = HV_0^M \left[1 + V_v \left(\frac{E_A}{E_M} - 1 \right) \right], \quad (1)$$

где E_A и E_K – модули Юнга аморфной и кристаллической фаз соответственно; HV_0^M – значение микротвердости аморфной матрицы; V_v – объемная доля кристаллических фаз.

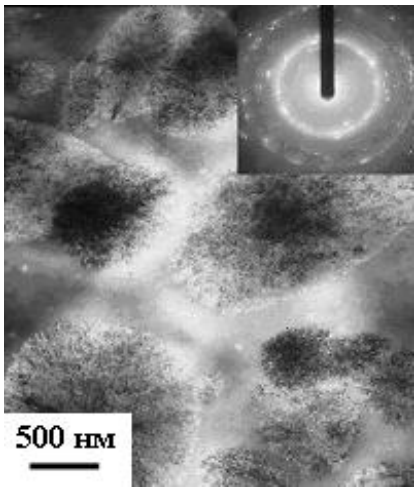


Рисунок 1 - Эвтектические колонии Fe(Cr)-$(Fe,Cr)_3B$, расположенные в аморфной матрице сплава $Fe_{70}Cr_{15}B_{15}$, отожженного при T = 470^{0}C в течение 1 ч. ПЭМ, светлое поле.

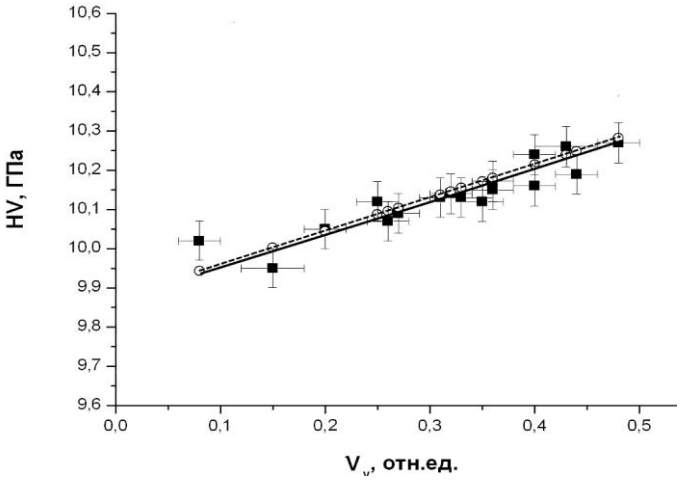


Рисунок 2 - Зависимости микротвердости *HV* от объёмной объемной доли $V_v^э$ кристаллической фазы для всех режимов отжига сплава $Fe_{70}Cr_{15}B_{15}$ (■ – экспериментальные значения, ○ – значения, рассчитанные на основании уравнения (1).

Примером реализации данного фактора является АС $Fe_{70}Cr_{15}B_{15}$ в котором протекает эвтектический механизм кристаллизации в интервале температур 460-510°C [4]. Формирующиеся кристаллы с эвтектической фазой представляют собой бочкообразные глобулы, состоящие из чередующихся нанопластин толщиной 44 нм и 28 нм соответственно борида железа Fe_3B и α(ОЦК)-твердого раствора Fe-Cr в соотношении 3:1 (рис. 1).

На рис. 2 представлена рассчитанная на основании уравнения (1) линейная зависимость $HV(V_v)$ на стадии эвтектической кристаллизации АС $Fe_{70}Cr_{15}B_{15}$. Как видно, экспериментальные точки удовлетворительно соответствуют теоретической зависимости. Это означает, что в данном случае основной вклад в упрочнение АС в процессе выделения эвтектической фазы вносит упрочнение, связанное с более высокими значениями упругих модулей частиц кристаллической фазы, выделяющихся в аморфной матрице.

2) взаимодействие частиц нанокристаллической фазы с деформационными полосами сдвига, распространяющихся в аморфной матрице («структурный» фактор упрочнения) в АНК.

Примером реализации структурного фактора является АС $Fe_{50}Ni_{33}B_{17}$. ПЭМ-исследованиями установлено, что после отжига нанокристаллические частицы γ-фазы (ГЦК) в сплаве $Fe_{50}Ni_{33}B_{17}$, имеют форму, близкую к равноосной, и размер 20 нм при любых параметрах термической обработки (рис. 3) [5]. Поскольку значение E_A и E_K приблизительно равны для данного сплава, характер микротвердости от объемной доли (объемной плотности) наночастиц описывается зависимостью $HV \sim K(V_v)^n$, где n = 1/3, близкой к зависимости Орована (2), когда движущиеся дислокации взаимодействуют с некогерентными частицами второй фазы:

$$\sigma = \sigma_0 + cG\varepsilon\left(\frac{V_v b}{D}\right)^{1/2} . \qquad (2)$$

Как видно на рис. 4, наблюдается заметное сходство между влиянием объемной доли частиц (в нашем случае и объемной плотности частиц) на упрочнение в кристаллах и в АС. Различие заключается в том, что значение показателя степени n в кристаллах составляет 1/2, а в АС – 1/3. Подобная аналогия не является неожиданной, поскольку полосы сдвига, реализующие пластический сдвиг в аморфном состоянии, являются на мезоуровне по существу эффективными дислокациями, вектор Бюргерса которых точно не определен. При этом мощность сдвиговой деформации в такой полосе составляет тысячи процентов. Более низкое значение n свидетельствует о том, что возможно торможение полос сдвига частицами в АС менее эффективно, нежели в кристаллах по механизму Орована.

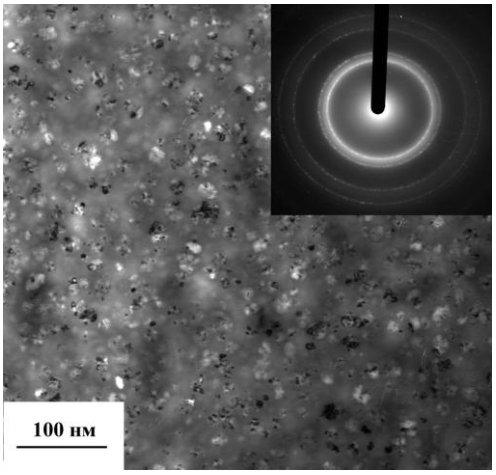


Рисунок 3 - Структура сплава $Fe_{50}Ni_{33}B_{17}$ после отжига при температуре 370 °С, в течение 1 ч. ПЭМ, светлое поле.

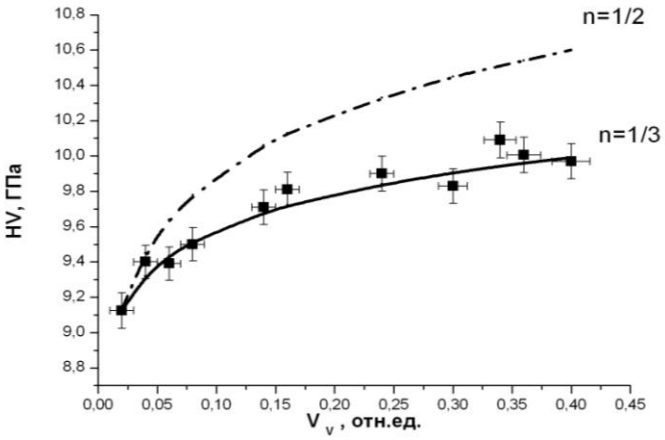
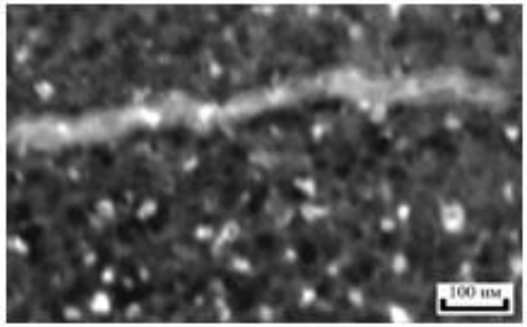
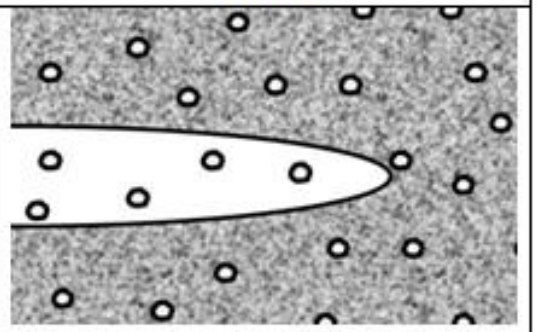
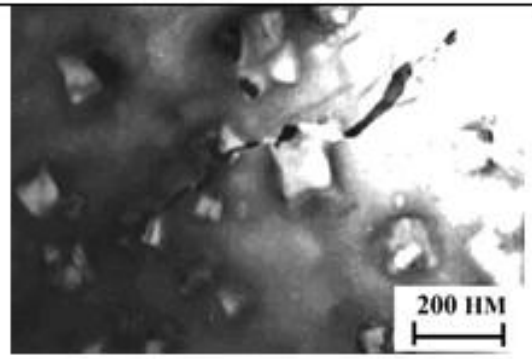
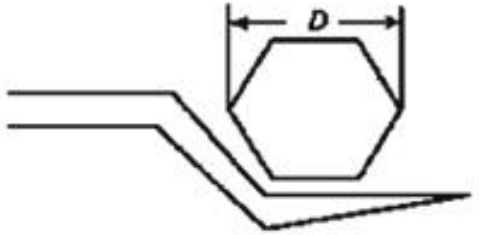
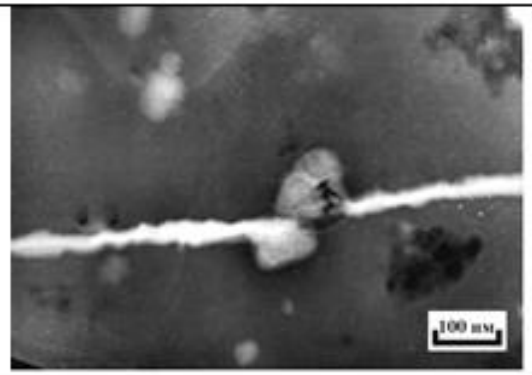
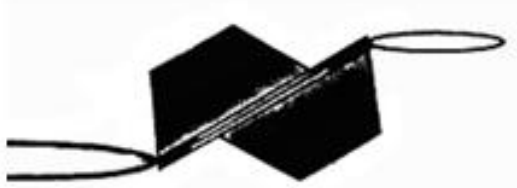


Рисунок 4 - Зависимость микротвердости HV от объёмной доли V_v кристаллической фазы для всех режимов отжига АС $Fe_{50}Ni_{33}B_{17}$ и зависимость Орована для кристаллов (пунктирная линия).

С помощью ПЭМ систематизированы акты взаимодействия полос сдвига с наночастицами в АНК. Можно выделить пять механизмов их взаимодействия: «поглощение», «огибание», «перерезание», «торможение» и «аккомодация» (табл. 1) [6, 7]. Установлено, что определяющим фактором характера взаимодействия является размер нанокристаллов.

Таблица 1 Классификация механизмов взаимодействия полос сдвига с наночастицами в АНК

№	Название	Описание	ПЭМ-изображение	Схема
1	*Поглощение*	Полоса сдвига поглощает малые по размеру наночастицы, не меняя траектории своего движения в аморфной матрице		
2	*Огибание*	Полоса сдвига огибает встречную на своем пути продвижения наночастицу, изменяя траекторию движения в аморфной матрице. Ее движение напоминает процесс двойного поперечного скольжения дислокации, преодолевающей жесткий барьер.		
3	*Перерезание*	Полоса сдвига проходит сквозь наночастицу, «перерезая» ее. Этот случай, реализуется, если полоса сдвига, распространявшаяся в аморфной матрице, может стимулировать дислокационное течение в наночастице.		

4	*Аккомодация*	*Первичная* Полоса сдвига, упираясь в наночастицу, вызывает в ней очень большие упругие искажения, которые, в свою очередь, инициируют полосу сдвига в аморфной матрице по другую сторону от наночастицы. Как правило, траектория движения вторичной аккомодационной полосы совпадает с траекторией первичной полосы сдвига.		
		Вторичная Упруго напряженный нанокристалл инициирует от своей границы несколько новых вторичных полос сдвига в аморфную матрицу. (на фото указаны стрелками)		
5	*Торможение*	Полоса сдвига тормозится и останавливается / "застревает" у межфазной границы или внутри наночастицы		

На пути практического использования АНК стоит проблема низкой термической стабильности, а также существование весьма узкого температурного интервала реализации оптимального сочетания аморфной и кристаллической фаз.

С помощью метода микроиндентирования удалось установить поведение трещиностойкости (K_{Ic}) АС в ранее недоступном для других методов температурном интервале от вязко-хрупкого перехода (в области существования аморфного состояния) до определенных стадий нанокристаллизации АНК. В экспериментах на сплаве $Fe_{58}Ni_{25}B_{17}$ при приближении к температуре отжига 653 K наблюдается значительное увеличение K_{Ic} (рис. 5) [8].

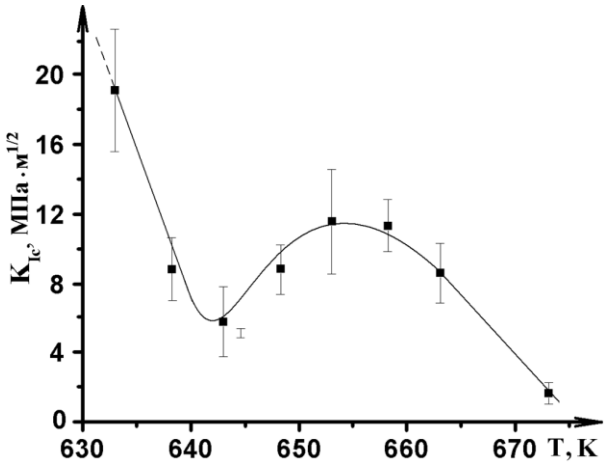


Рисунок 5 - Поведение трещиностойкости K_{Ic} при термической обработке АС $Fe_{58}Ni_{25}B_{17}$.

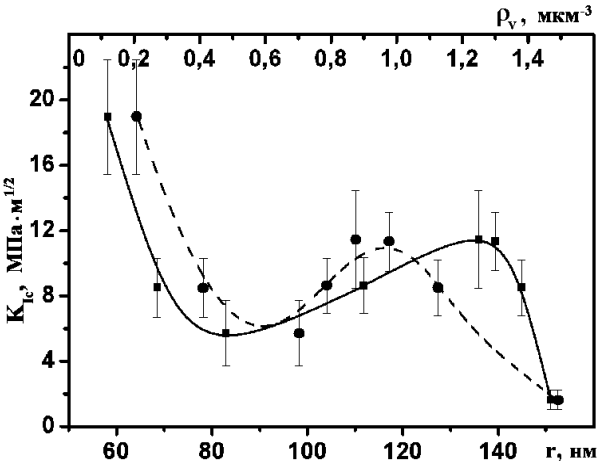


Рисунок 6 - Зависимость трещиностойкости от размера кристаллических частиц r (пунктирная линия) и их объемной плотности ρ_v (сплошная линия).

На рис. 6 продемонстрированы графики зависимостей трещиностойкости от структурных параметров исследованного сплава $Fe_{58}Ni_{25}B_{17}$. Электронно-микроскопические исследования показали заметное увеличение размера и объемной плотности дисперсных наночастиц α-фазы (ОЦК) в области обнаруженной аномалии механического поведения (рис. 6). Нанокристаллы имеют четкую кристаллографическую огранку по плоскостям типа $\{100\}_\alpha$. Видно что, характерный размер частиц, при котором зафиксирован максимум параметра K_{Ic} соответствует 110-120 нм при объемной плотности 1,3 мкм$^{-3}$ кристаллической фазы. Дальнейший (при более высоких температурах отжига) спад трещиностойкости связан с появлением в структуре боридов $(Fe,Ni)_3B$ и с полной объемной кристаллизацией материала.

Обнаруженное нами явление пластификации обусловлено, по-видимому, эффективным торможением квазихрупких трещин, возникших и растущих в аморфной матрице в результате приложения внешней нагрузки. Возможные механизмы торможения распространяющихся трещин в различных материалах подробно проанализированы в монографии [9]. Проведенное теоретическое и экспериментальное рассмотрение дает основания предложить новый оригинальный механизм торможения развивающихся квазихрупких трещин в аморфно-нанокристаллическом состоянии. Трещина оканчивается в области наночастицы, которая как бы является непреодолимым препятствием на пути распространения трещины. Установлено, что торможение трещины происходит, вероятнее всего, не на межфазной границе «нанокристалл-аморфная матрица» (обе фазы имеют в нашем случае близкие значения модуля Юнга), а в окрестности наночастицы при подходе к ней. Это связано с тем, что вокруг каждой наночастицы образуется атмосфера атомов бора и кремния, имеющихся в значительном количестве в АС, но слабо растворимых в нанокристаллической фазе. Модуль Юнга подобной атмосферы существенно выше, чем в аморфной матрице, где распространяется квазихрупкая трещина. Это, очевидно, должно привести к эффекту замедления или полного торможения. Доказательством этого вывода служит, например, тот факт, что эффект пластификации в АС $Fe_{58}Ni_{25}B_{17}$

с бором значительнее, чем в $Co_{75,4}Fe_{3,5}Cr_{3,3}Si_{17,8}$, где имеется кремний, поскольку бор практически не растворяется в α-Fe-Ni нанокристаллах и образует, следовательно, более мощные атмосферы вокруг наночастиц.

ИНТЕНСИВНАЯ ПЛАСТИЧЕСКАЯ ДЕФОРМАЦИЯ

Помимо естественных АНК следует уделить внимание искусственным композитам этого типа. Известно, что применение интенсивной пластической деформации (ИПД) является привлекательной технологией для улучшения физико-механических свойств металлических материалов [10, 11]. Формирующиеся при столь больших деформациях структурные состояния весьма необычны и трудно предсказуемы. Изучение процессов ИПД в композитных материалах, состоящих из изначально аморфных составляющих и условий возникновения при этом аморфно-нанокристаллических структур является одним из направлений данной работы.

Получены деформационно-индуцированные композиты из чередующихся слоев АС $Fe_{53,3}Ni_{26,5}B_{20,2}$ (сплав *1*) и $Co_{28,2}Fe_{38,9}Cr_{15,4}Si_{0,3}B_{17}$ (сплав *2*) путем их консолидации кручением под высоким давлением (КВД) в камере Бриджмена [12].

Для композитов из послойной пакетной сборки сплавов *1* и *2* установлена сходная со сплавом *2* особенность структуры при N = 2 оборота (рис. 7): в области от $1/2R$ до края дисковых образцов локально можно наблюдать участки с крупными зернами. Аналогичные зерна формируются в случае кристаллизации сплава *2* при высокотемпературном отжиге.

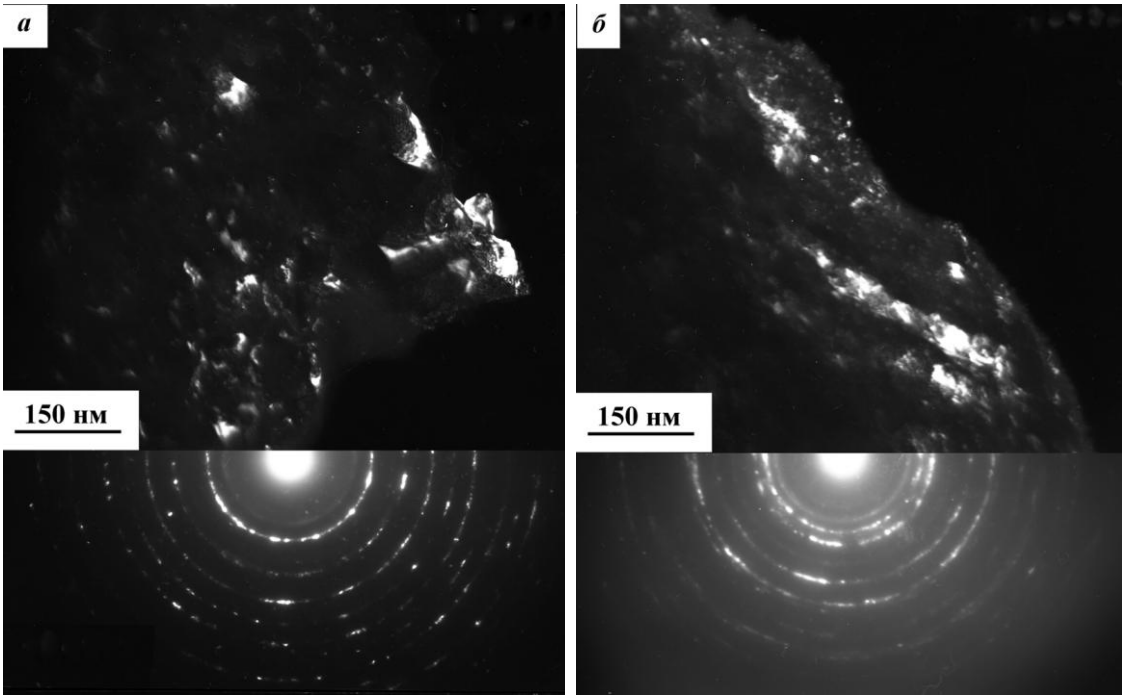


Рисунок 7 - ПЭМ-изображения – темное поле и дифракция α-Fe (*а*) и α-Co (*б*) в сплаве *2* после КВД при N = 2 оборота.

В полученных в результате КВД композитах вплоть до N = 5 оборотов наблюдаются полосы сдвига, свидетельствующие о протекании пластической деформации. Однако с увеличением степени деформации полосы сдвига становятся тоньше и встречаются реже. По причине малых размеров образовавшихся после КВД нанокристаллов, приоритетными механизмами их взаимодействия с полосами сдвига, исходя из классификации представленной в таб. 1, является "поглощение" и "аккомодация".

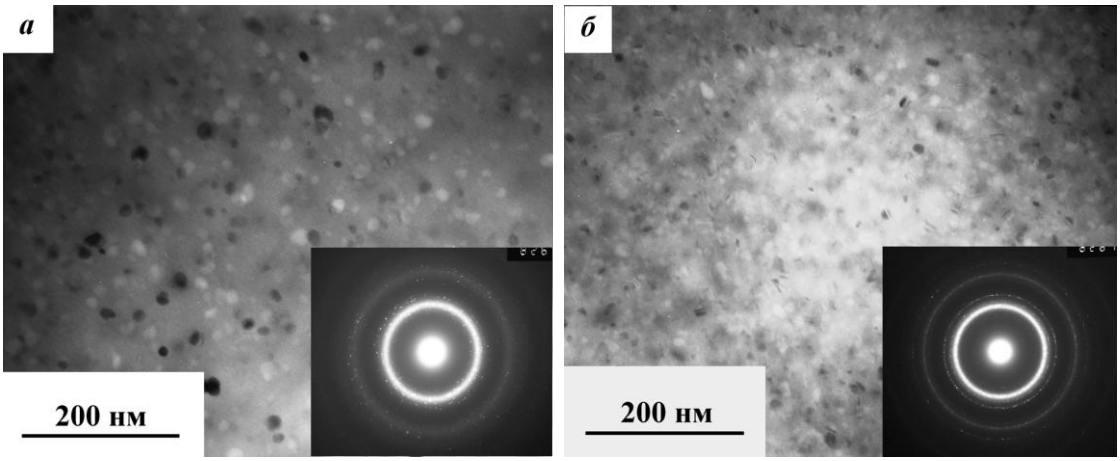


Рисунок 8 - Светлопольные ПЭМ-изображения структуры композитов при *N* = 3 (*а*), *N* = 7 оборотов (*б*), соответствующие им дифракции.

С увеличением деформации у композитов отмечен рост объемной доли нанокристаллической фазы и уменьшение размеров нанокристаллов (рис. 8). При *N* = 9 оборотов композит переходит в полностью нанокристаллическое состояние (рис. 9). Идентификация фаз показала выделение α-Fe с ОЦК-решеткой, α-Co с ГПУ-решеткой, боридов Fe_2B и Co_2B.

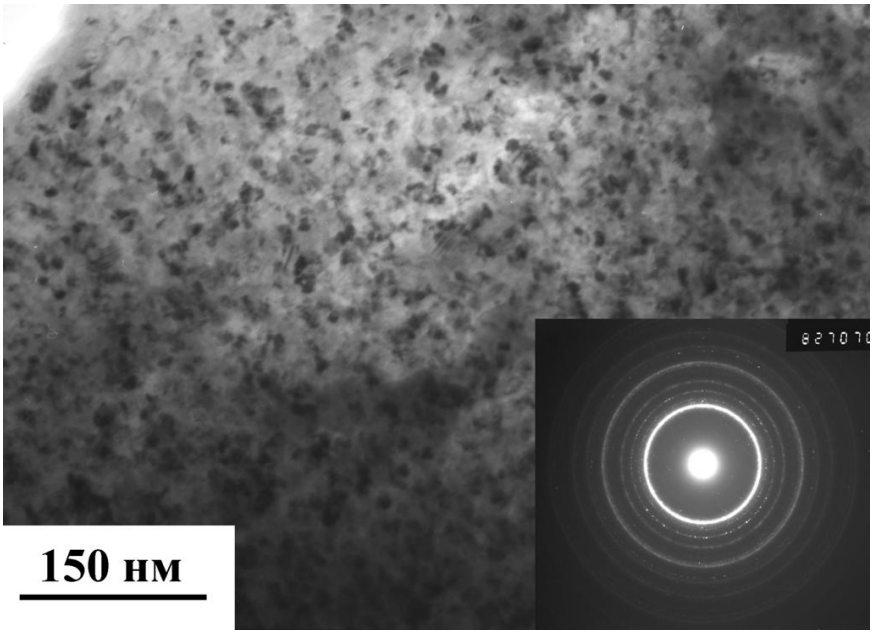


Рисунок 9 - ПЭМ-изображение композита после КВД при *N* = 9 оборотов: светлое поле с дифракцией.

Выявлено снижение величины микротвердости композита на ~ 16 % при малых степенях деформации (*N* = 2 оборота). Для сплава *1* минимум *HV* также приходится на *N* = 2 оборота. Для сплава *2* уменьшение данной механической характеристики происходит более плавно и в более широком диапазоне деформаций, HV_{min} достигается при *N* = 5 оборотов (рис. 10). Снижение микротвердости на начальных этапах КВД можно связать с происходящими изменениями в топологическом и химическом ближнем порядках, предшествующими кристаллизации. Кроме того, КВД инициирует появление в аморфной матрице множество ПС, а как известно, их наличие снижают прочность АС и существенно облегчает пластическое течение. Следует отметить также важную роль процессов миграции и перераспределения областей избыточного свободного объема вблизи и внутри ПС.

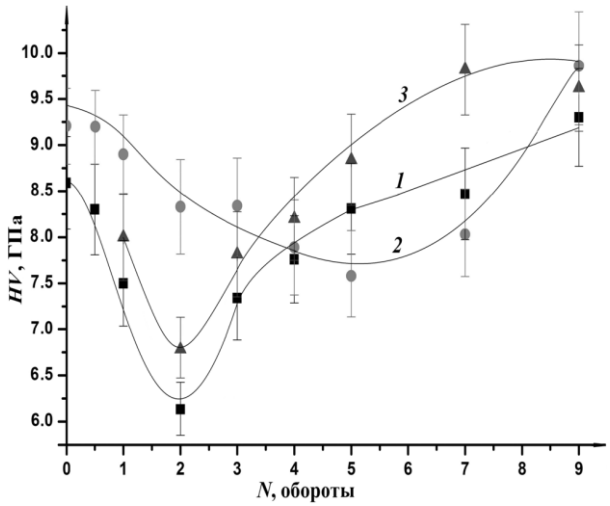


Рисунок 10 - Изменение микротвердости исследуемых материалов при КВД: *1* – сплав *1*; *2* – сплав *2*; *3* – композит из сплавов *1* и *2.*

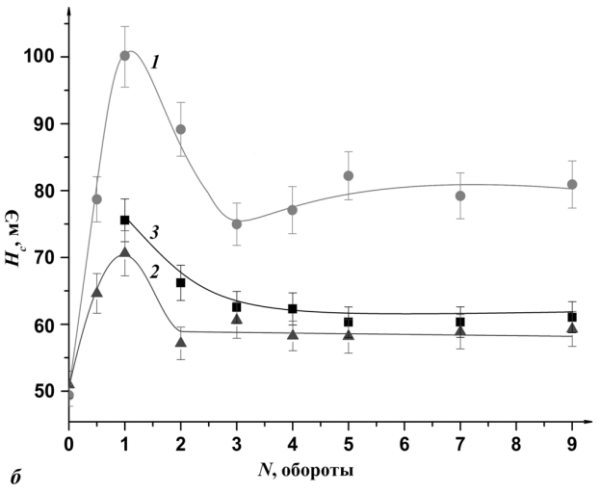


Рисунок 11 - Зависимость коэрцитивной силы H_c от числа оборотов подвижной наковальни при КВД: *1* – сплав *1*; *2* – сплав *2*; *3* – композит из сплавов *1* и *2.*

Изучен отклик магнитных характеристик исследуемых материалов после больших деформаций. Существенного влияния КВД на удельную намагниченность насыщения σ_s не отмечено как для сплавов *1* и *2*, так и для композита на их основе. Во всем диапазоне деформаций изменение величины σ_s незначительно – не превышает 2-3% исходной, без обработки. Коэрцитивная сила H_c более структурно-чувствительна, и при увеличении деформации немонотонно изменяется с выраженным максимумом при N = 1 оборот (рис. 11). Для сплавов *1* и *2* максимальное значение H_c превышает исходное в 1,5-2 раза. Далее величина H_c снижается до значений несколько превосходящих первоначальные и стабилизируется в пределах сохранения магнитно-мягкого состояния сплавов. Скачки коэрцитивной силы на начальных стадиях деформации, вероятно, связаны с процессами расслоения аморфной матрицы, дальнейшей кластеризацией и, как следствие, сопутствующими изменениями обменного взаимодействия между ферромагнитными компонентами.

Таким образом, уровень измельчения кристаллической структуры композитов, полученных КВД, зависит от режима обработки и от природы исходных материалов (от состава АС, температур стеклования и кристаллизации, степени и последовательности их упорядочения), а также преимущественных систем скольжения в образовавшихся кристаллах, энергии дефектов упаковки и др. Метод КВД при больших степенях деформации способен обеспечить уменьшение размеров нанокристаллов в аморфной матрице до 4-20 нм и повысить твердость композита при комнатной температуре с сохранением высокого уровня магнитных характеристик. Подтверждена возможность использования ИПД в качестве эффективного способа создания композитов путем консолидации ленточных АС, а также для улучшения их структуры и управления свойствами.

Помимо обработки КВД ленточных АС с целью получения аморфно-нанокристаллических композитов предпринята попытка частично аморфизировать структуру изначально кристаллических наноламинатов, полученных с помощью многократной пакетной прокатки (МПП) листов меди и ниобия (рис. 12) [13]. Полученные после МПП наноламинаты состоят из порядка 10 тыс. слоев Cu и Nb, толщина которых может варьироваться от 100 до 300 нм.

ИПД осуществляли под высоким давлением P = 4 ГПа в камере Бриджмена при различных величинах деформации в диапазоне (1/2-4)N, где N – число полных оборотов подвижной наковальни.

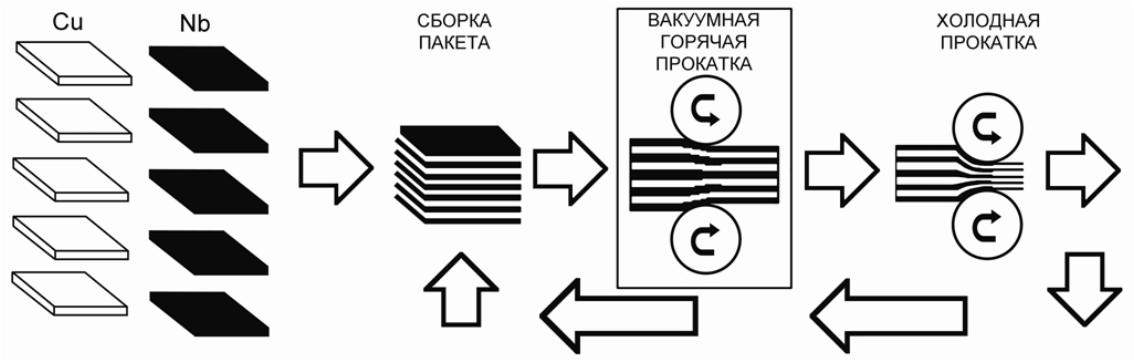


Рисунок 12 - Схема последовательности операций МПП при получении многослойного композита [13].

После КВД у наноламинатов наблюдается заметное истончение слоев [14]. По сравнению с исходным средним значением толщины слоев 200 нм, при деформации N = 2 оборота их толщина сокращается примерно в 2 раза (рис. 13 *а*). При более высоких степенях деформации (N = 4) эффект уменьшения толщины слоев усиливается и наблюдается нарушение их целостности (рис. 13 *б*).

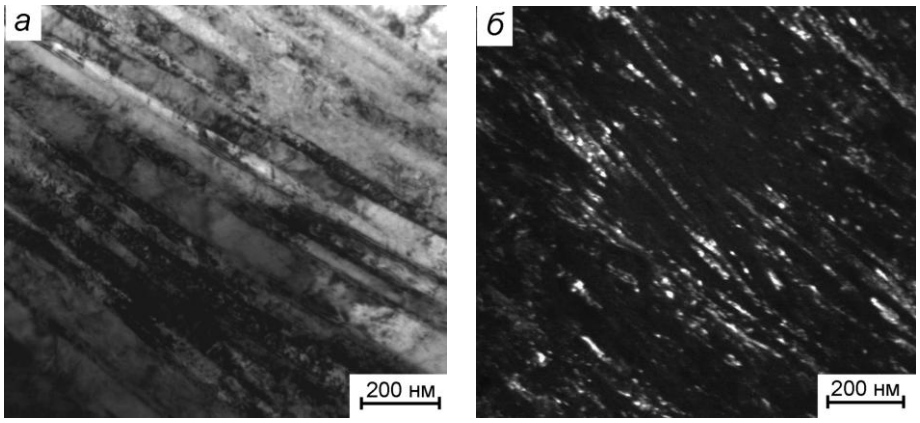


Рисунок 13 - ПЭМ-изображения планарной структуры наноламинатов Cu-Nb в светлом поле после 2 оборотов (*а*) и в темном поле 4 оборотов (*б*).

На рис. 14 представлены характерные ПЭМ-изображение высокого разрешения атомной структуры образцов после КВД. Помимо кристаллических зерен размером 10-30 нм наблюдаются области с характерным контрастом, однозначно свидетельствующим о появлении в структуре после N = 4 выделений аморфной фазы размером до 100 нм. Объемная доля этих областей не превышает 5-10 %. Они имеют, как правило, вытянутую форму и располагаются между кристаллами Cu и Nb.

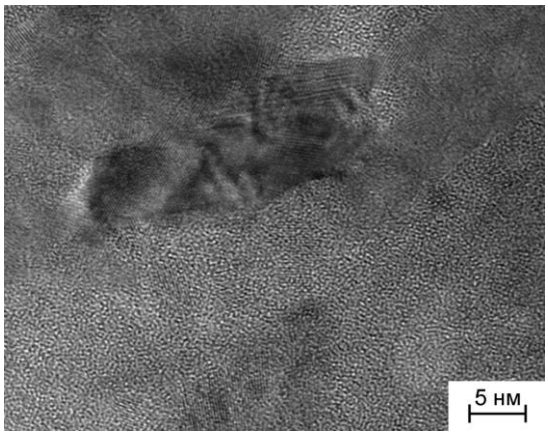


Рисунок 14 - ПЭМ-изображение высокого разрешения структуры композитных образцо в Cu/Nb после КВД (N = 4) [14].

Наряду с ПЭМ проведены исследования методом РСА, чтобы комплексно проанализировать последовательность структурно-фазовых превращений при КВД в нанокомпозитах Cu/Nb. На рис. 15 представлены рентгеновские спектры, снятые с торца исследуемых образцов до и после их кручения в камере Бриджмена. С помощью стандартных процедур индицирования, установлено, что экспериментальный набор линий соответствуют линиям меди (ICDD card № 00-004-0836, Fm-3m, a = 3.6150 Å) и ниобия (ICDD card № 00-034-0370, Im-3m, a = 3.3033 Å).

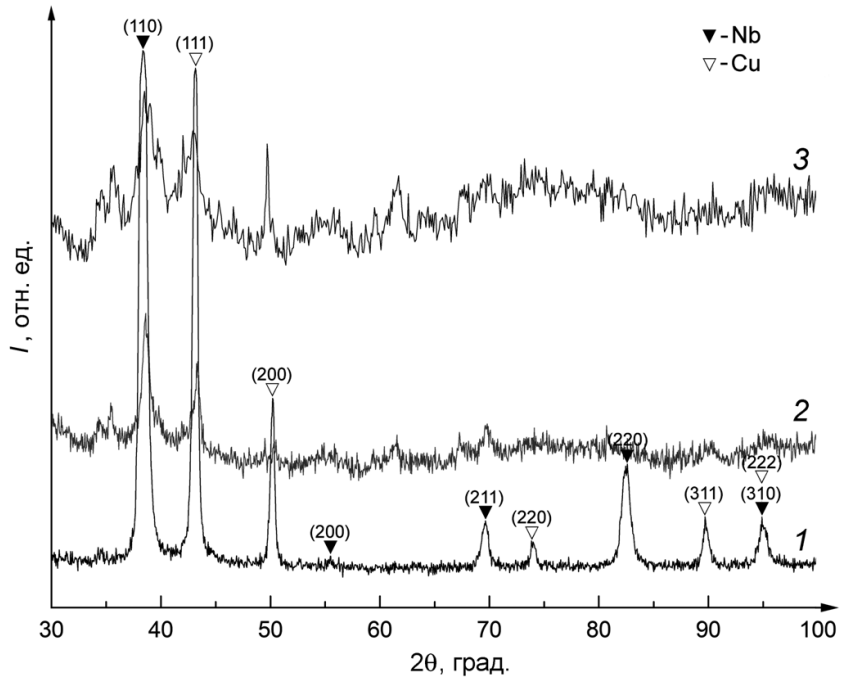


Рисунок 15 - Рентгенограммы нанокрмпозитов Cu/Nb до обработки (N = 0 – кривая *1*) и после КВД (N = 2 и 4 оборота – кривые *2* и *3*, соответственно) [14].

При сравнении профилей спектров видно, что интенсивность рентгеновских максимумов после деформации снижается. Данный факт может быть связан со значительным уменьшением толщины образцов. Кроме того часть максимумов "размывается", образуя диффузное гало, что является следствием начавшихся процессов деформационной аморфизации при N = 4, которые зафиксированы и при ПЭМ-исследованиях (рис. 14).

Таким образом, по мере накопления деформации происходит деградация наноламинатной структуры образцов: нарушается регулярность чередования слоев, наблюдается их раздробление и искривление, отмечен частичный переход системы Cu/Nb из кристаллического состояния к рентгеноаморфному.

Появление аморфной фазы в приграничных областях межфазных границ впервые экспериментально установленное в нашем исследовании методами ПЭМ прямого разрешения (рис. 14) и методом РСА (рис. 15), подтверждает гипотезу авторов работ [15, 16] о возможности кластерного строения областей, содержащих одновременно атомы меди и ниобия. Следует обратить внимание на то обстоятельство, что в достаточно обстоятельной работе [17] аморфных фаз после ИПД Cu/Nb наноламинатов не было обнаружено, но наблюдались неравновесные пересыщенные твердые растворы Cu-Nb (до 1,5 ат.% Nb) и Nb-Cu (до 10 ат.% Cu). По всей видимости, заметное расхождение наших результатов и результатов работы [17] связано с тем, что вследствие несколько иных условий ИПД в камере Бриджмена пересыщенные твердые растворы в нашем случае оказались менее термодинамически стабильными и претерпевали фазовый переход: кристалл (твердый раствор Nb-Cu и/или Cu-Nb) $\Rightarrow$ аморфная фаза (Nb-Cu и/или Cu-Nb). В нашем случае, очевидно, выполняется соотношение (3):

$$U_{SS} > U_{AS} \qquad (3),$$

где U_{SS} и U_{AS} – свободные энергии неравновесных кристаллических твердых растворов и аморфных фаз Cu-Nb и Nb-Cu, соответственно. Соотношение (3) реализуется при концентрациях твердых растворов выше критических. По-видимому именно такие закритические концентрации растворенного компонента были достигнуты в наших экспериментах, но не были достигнуты в работе [17].

Нами установлен характер изменения микротвердости по Виккерсу нанокомпозитов Cu-Nb в зависимости от степени деформации (рис. 16). В исходных образцах до обработки КВД наблюдается анизотропия механической характеристики *HV*. При индентировании двух взаимно перпендикулярных торцов значения микротвердости несколько выше (см. на оси *Y* и *Z* рис. 16), чем значение *HV* плоской поверхности дисковых образцов (см. на ось *X*). На рис. 16 видно, что прямоугольный параллелепипед *1* имеет неравными между собой величины ребер *HV*. По мере увеличения деформации отмечен существенный рост микротвердости во всех направлениях (см. прямоугольный параллелепипед *2* рис. 16). При *N* = 2 наблюдается максимальное отличие микротвердости на поверхности (значения по оси *X*) по сравнению с торцами (по *Y* и *Z*). Иными словами, при *N* = 2 зафиксирован упрочняющий поверхностный эффект исследуемых наноламинатов. При КВД *N* = 4 наблюдается переход от анизотропии к изотропии *HV* (на рис. 16 куб *3* с равными между собой значениям ребер *HV*).

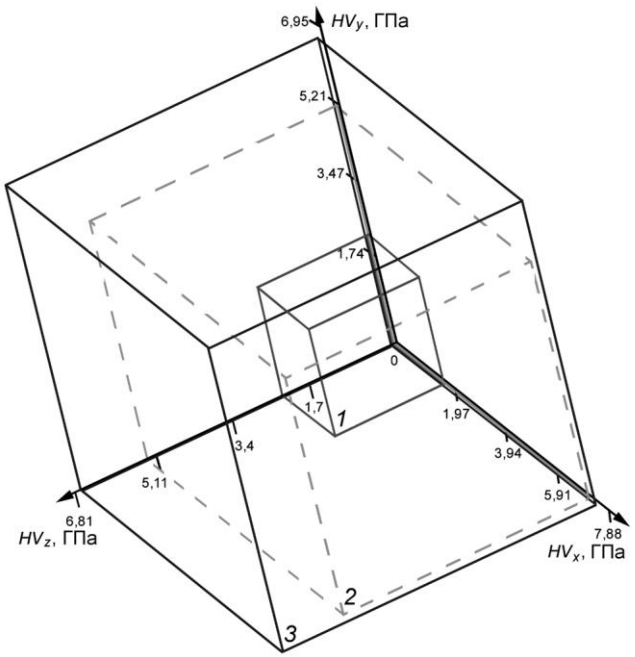


Рисунок 16 - Поведение микротвердости *HV* нанокомпозитов Cu-Nb в трех взаимоперпендикулярных направлениях в зависимости от величины деформации: фигура *1* – до обработки (*N* = 0), фигуры *2* и *3* – после обработка КВД (при *N* = 2 и 4 оборота, соответственно) [14].

Таким образом, мы наблюдаем две стадии упрочнения наноламината под действием КВД. Сначала происходит заметный рост микротвердости (прочности) в условиях сохраняющейся структурной анизотропии, обусловленной исходной пластинообразной формой структурных составляющих композита. Далее, на второй стадии происходит переход к изотропному росту микротвердости за счет заметно более однородного распределения по объему наночастиц Cu и Nb, претерпевших под действием КВД заметную трансформацию не только размеров, но и формы наночастиц (деградация наноламинарной структуры).

ЛАЗЕРНОЕ ОБЛУЧЕНИЕ

Лазерное облучение занимает особое место среди современных технологий обработки материалов. Этот перспективный метод, имея ряд специфических особенностей, дает дополнительные возможности управления структурой и

свойствами АС и АНК [18]. Кратковременность импульсного лазерного воздействия обеспечивает сохранение тех физических свойств, которые могли бы меняться в течение обычного длительного нагрева благодаря диффузии. Кроме того, этот метод позволяет контролировать процесс формирования нанокристаллов, путем изменения энергии лазерного излучения, длительности импульсов, их частоты. Привлекательным в лазерной обработке является и то, что, задавая закон распределения температур по объему материала, можно получать композиты с необходимым составом структурных единиц и структурных параметров [19, 20]. Использование лазерного воздействия может стать эффективным для локального улучшения магнитных характеристик АС и композитов на их основе. Следует отметить, что сейчас в научных кругах существует дефицит в исследованиях подобного рода. Таким образом, существует необходимость в детальном и комплексном изучении физических особенностей лазерного облучения АС с целью создания АНК.

Осуществлен детальный подбор параметров лазерного воздействия с помощью численного моделирования. Проведен компьютерный расчёт характеристик теплового поля АС при лазерном нагреве [21]. На основе этого были получены первые пробные образцы АНК, путем облучения ленточных АС $Fe_{50}Ni_{33}B_{17}$ и $Co_{70,5}Fe_{0,5}Cr_4Si_7B_{18}$ эксимерным ультрафиолетовым KrF лазером с длиной волны λ = 248 нм, длительностью импульса т = 20 нс и частотой следования импульсов *f* = 2 Гц [22].

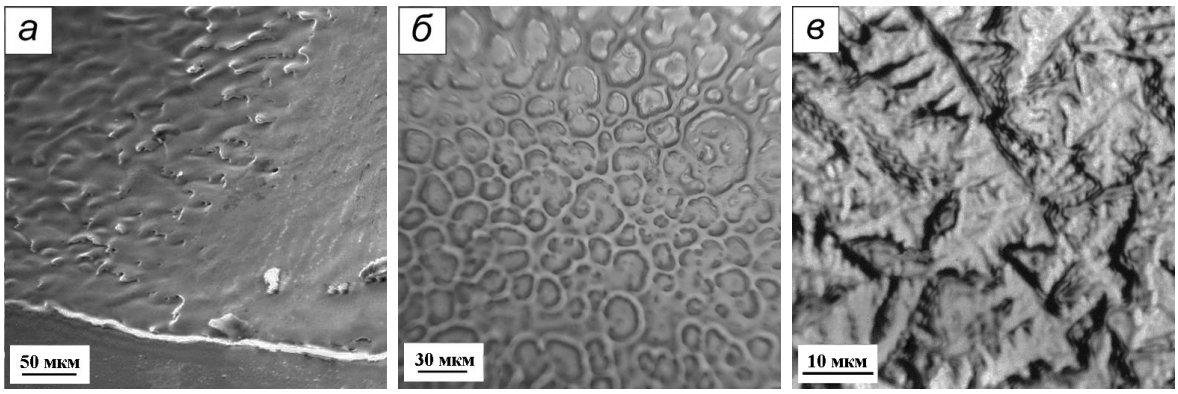


Рисунок 17 - Структура образцов после оплавления: *а*, *б* – $Fe_{50}Ni_{33}B_{17}$, *в* – $Co_{70,5}Fe_{0,5}Cr_4Si_7B_{18}$.

Изучены морфологические особенности рельефа поверхности после лазерного воздействия. Выявлено, что начиная с 400 импульсов на поверхности АС могут формироваться как тонкие оксидные пленки с цветами побежалости, так и более толстые слои оксидов. Зная градуировочную таблицу цветов побежалости АС при термической обработке, можно приблизительно оценить температуру локальную нагрева сплава, подвергавшегося лазерному воздействию. При сравнении, в качестве примера, с цветами побежалости, образовавшимися при обычном печном отжиге АС $Co_{70,5}Fe_{0,5}Cr_4Si_7B_{18}$, можно констатировать, что температуры нагрева материала при импульсах *n* = 400-800 лежат в диапазоне от 723 до 1123 K. Кроме того, в зонах облучения лазером свыше 800 импульсов наблюдаются структуры поверхностного слоя, образованные после локального оплавления исследуемых образцов: брызги и лунки (рис. 17 *а, б*), а также участки с дендритами (рис. 17 *в*). Все это является «индикаторами» значительного разогрева поверхности ленточных образцов.

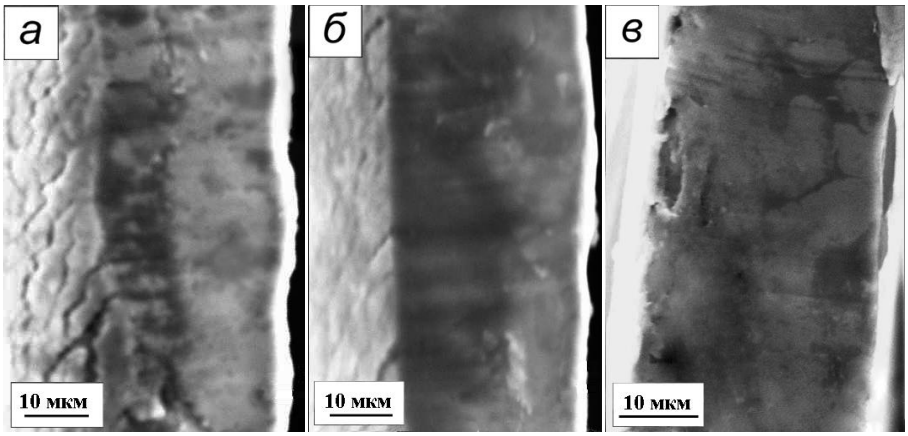


Рисунок 18 - Фрактография степени кристаллизации АС $Co_{70,5}Fe_{0,5}Cr_4Si_7B_{18}$ после лазерного воздействия: *а*, *б* – частично закристаллизованный (30% и 50% соответственно), *в* – полностью закристаллизованный.

Фрактографические исследования с помощью оптической и растровой электронной микроскопии позволили оценить глубины закристаллизовавшихся слоев при лазерном воздействии (рис. 18). Путем изменения числа импульсов получены тонкие кристаллические слои на поверхности лент АС, двухслойные композиты-«сэндвичи» из аморфно-кристаллических составляющих, а также полностью объемные кристаллические сплавы.

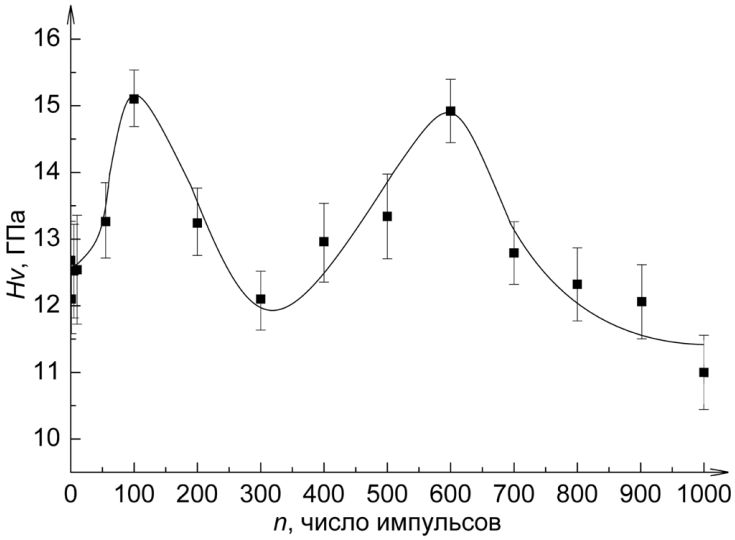


Рисунок 19 - Зависимость микротвердости АС $Co_{70,5}Fe_{0,5}Cr_4Si_7B_{18}$ от количества импульсов.

Проведена оценка величин микротвердости по Виккерсу (*Hv*) для сплава системы Co-Fe-Cr-Si-B в зонах селективного лазерного облучения в зависимости от числа импульсов (рис. 19). Изменение *Hv*(*n*) носит немонотонный характер. Этот факт согласуется с данными, полученными при обычном термическом отжиге [1, 23] и при интенсивной пластической деформации (ИПД) [24]. Наблюдаются два пика микротвердости. Однако следует отметить, что первый максимум микротвердости 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 K. В то же время, он уступает технологии ИПД, при которой микротвердость достигает наибольшей величину 20 ГПа.

Наблюдаемый первый максимум микротвердости связан с перераспределением высокоподвижных атомов металлоидов – их сегрегацией на дефектах. Проведенные электронно-микроскопические исследования показали аморфную структуру (рис. 20 *а*):

однородный контраст на светлопольном изображении, дифракционная картина в виде размытых колец (гало). Таким образом, обработка до 400 импульсов не инициирует объемную кристаллизацию АС, приводя лишь к структурной релаксации, сопровождающейся изменением структуры 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 объема микропор. Установленное авторами в работе [25] залечивание пористости в АС, также как и в других материалах [26], способствует улучшению прочности АС.

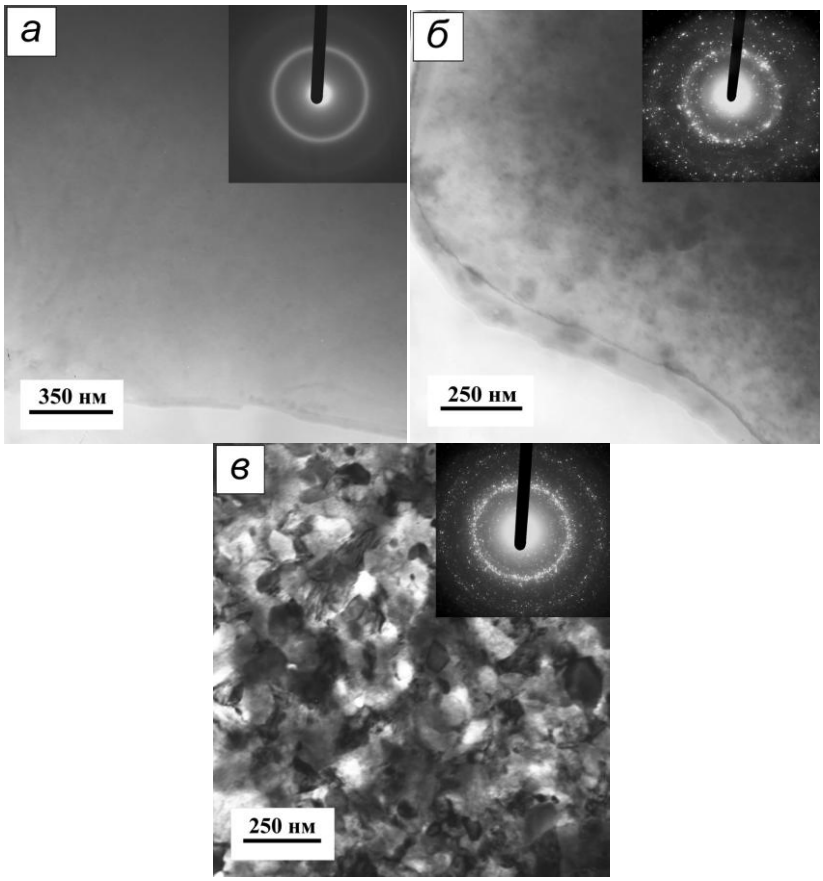


Рисунок 20 - Электронно-микроскопические изображения структуры сплава $Co_{70,5}Fe_{0,5}Cr_4Si_7B_{18}$, обработанного лазером при 100 (*а*), 500 (*б*), 700 импульсах (*в*).

При возрастании числа импульсов от 400 до 700, происходит более высокая термическая обработка $T_{an} \rightarrow T_{crys}$, ведущая к стабилизации структуры и второму пику микротвердости (рис. 19). На рисунке 20 *б*, *в* приведены электронно-микроскопические изображения образцов сплава Co-Fe-Cr-Si-B, облученного при 500 и 700 импульсах (структуры в режиме светлого поля и соответствующие им электронограммы). При кристаллизации аморфного вещества, в ходе появления и «оптимального» распределения по объему аморфной матрицы АС дисперсных кристаллических частиц на основе кобальта, твердость и напряжение механического течения растут. На электронограммах наряду с аморфным гало наблюдается появление рефлексов, соответствующих формированию кристаллов α-Co (ГПУ P64/mmc(A3) $a = b = 2{,}514$ Å, $c = 4{,}105$ Å) и β-Co (ГЦК Fm3m $a = 3{,}5447$ Å), силицидов Co_2Si и боридов Co_2B, Co_3B. Одновременное их образование вызвано неравномерностью распределения температуры в зоне облучения, в отличие от печного отжига, при котором наблюдается последовательное появление сначала α-Co, а несколько позже β-Co вместе с соединениями металл-металлоидов [23].

Таким образом, можно сделать вывод, что при лазерной обработке АС Co-Fe-Cr-Si-B происходит изменения механизма кристаллизации с первичной на эвтектическую. Это находится в соответствии с работами авторов [27, 28], наблюдающих подобное явление на других АС при импульсном лазерном воздействии.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 17-02-00402_а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Глезер А.М., Пермякова И.Е. Нанокристаллы, закалённые из расплава. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2012. 360 с.

2. Глезер А.М., Шурыгина Н.А. Аморфно-нанокристаллические сплавы. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2013. 452 с.

3. Глезер А.М., Пермякова И.Е., Громов В.В., Коваленко В.В. Механическое поведение аморфных сплавов. – Новокузнецк: Изд-во СибГИУ, 2006. 416 с.

4. Glezer A.M., Permyakova I.E., Shurygina N.A., Rassadina T.V. Structural features of crystallization and hardening of amorphous alloy in the Fe-Cr-B system // Inorganic materials: Applied research. 2012. V. 3. N 1. P. 23-27.

5. Glezer A.M., Manaenkov S.E., Permyakova I.E., Shurygina N.A. Effect of nanocrystallization on the mechanical behavior of Fe-Ni-based amorphous alloys // Russian metallurgy (Metally). 2011. V. 2011. N 10. P. 947-955.

6. Glezer A.M., Manaenkov S.E., Permyakova I.E. Structural mechanisms of plastic deformation of amorphous alloys containing crystalline nanoparticles // Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics. 2007. V. 71. N 12. P. 1702-1707.

7. Glezer A.M., Permyakova I.E., Manaenkov S.E. The mechanisms of interaction of slip bands with nanoparticles in amorphous-crystalline alloys // Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics. 2008. V. 72. N 9. P. 1265-1266.

8. Glezer A.M., Permyakova I.E., Manaenkov S.E. Plasticizing effect in the transition from an amorphous state to a nanocrystalline state // Doklady Physics. 2008. V. 53. N 1. P. 8-10.

9. Финкель В.М. Физические основы торможения разрушения. – М.: Металлургия, 1977. 360 с.

10. Глезер А.М. Принципы создания многофункциональных конструкционных материалов нового поколения // Успехи физических наук. 2012. Т. 182. № 5. С. 522-529.

11. Valiev R.Z., Zhilyaev A.P., Langdon T.G. Bulk nanostructured materials: fundamentals and applications. – USA: TMS. J. Wiley & Sons Inc., 2013. 456 p.

12. Пермякова И.Е., Блинова Е.Н., Щетинин И.В., Савченко Е.С. Композиты на основе аморфных сплавов, полученные кручением под высоким давлением // Деформация и разрушение материалов. 2019. № 1. С. 24-31.

13. Карпов М.И., Коржов В.П., Внуков В.И. Механические свойства многослойных композитов со слоями наноразмерной толщины // Деформация и разрушение материалов. 2010. № 12. С. 36-40.

14. Permyakova I.E., Glezer A.M., Karpov M.I., Vnukov V.I., Shtansky D.V., Gorshenkov M.V., Shchetinin I.V. Structural amorphization and mechanical properties of nanolaminates of the cooper-niobium system during high-pressure torsion // Russian Physics Journal. 2018. V. 61. N 3. P. 428-438.

15. Lipnitskii A.G., Nelasov I.V., Golosov E.V., Kolobov Yu.R., Maradudin D.N. A molecular-dynamics simulation of grainboundary diffusion of niobium and experimental investigation of its recrystallization in a niobiumcopper system // Russian Physics Journal. 2013. V. 56. N 3. P. 330-337.

16. Nelasov I.V., Lipnitskii A.G., Kolobov Y.R. Study of the evolution of the Cu/Nb interphase boundary by the molecular dynamics method // Russian Physics Journal. 2009. V. 52. N 11. P. 1193-1198.

17. Ekiz E.H., Lach T.G., Averback R.S., Mara N.A., Beyerlein I.J., Pouryazdan M., Hahn H., Bellon P. Microstructural evolution of nanolayered Cu-Nb composites subjected to high-pressure torsion // Acta Materialia. 2014. V. 72. P. 178-191.

18. Permyakova I.E. Effect of laser radiation on the structure and properties of amorphous alloys: A Review // Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics. 2018. V. 82. N 9. P. 1086-1095.

19. Girzhon V.V., Smolyakov A.V., Yastrebova T.S. Crystallization of an amorphous $Fe_{72}Ni_9Si_8B_{11}$ alloy upon laser heating and isothermal annealing // The physics of metals and metallography. 2003. V. 96. N 6. P. 615-619.

20. Семенов А.Л., Гаврилюк А.А., Малов С.Н., Семиров А.В., Турик Н.В., Морозов И.Л., Моховиков А.Ю. Влияние лазерной обработки на магнитные свойства аморфных металлических лент // Известия высших учебных заведений. Физика. 2009. № 12/3. С. 278-282.

21. Пермякова И.Е., Иванов А.А., Шеляков А.В. Композиты, полученные лазерным воздействием на аморфные сплавы // Вестник Тамбовского университета. Серия: Естественные и технические науки. 2018. Т. 23. № 123. С. 496-500.

22. Permyakova I.E., Glezer A.M., Ivanov A.A., Shelyakov A.V. Application of laser design of amorphous FeCo-based alloys for the formation of amorphous-crystalline composites // Russian Physics Journal. 2016. V. 58. N 9. P. 1331-1338.

23. Федоров В.А., Ушаков И.В., Пермякова И.Е., Калабушкин А.Е. / Кристаллизация аморфного металлического сплава $Co_{70,5}Fe_{0,5}Cr_4Si_7B_{18}$ под влиянием термической обработки // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2006. № 1. С. 108-112.

24. Permyakova I.E., Glezer A.M., Grigorovich K.V. Deformation behavior of amorphous Co-Fe-Cr-Si-B alloys in the initial stages of severe plastic deformation // Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics. 2014. V. 78. N 10. P. 996-1000.

25. Betekhtin V.I., Gyulikhandanov E.L., Kadomtsev A.G., Kipyatkova A.Yu., Tolochko O.V. // Physics of the Solid State. 2000. V. 42. N 8. P. 1460-1464.

26. Черемской П.Г., Слезов В.В., Бетехтин В.И. Поры в твердом теле. – М.: Энергоатомиздат, 1990. 376 с.

27. Girzhon V.V., Smolyakov A.V., Yastrebova T.S., Sheiko L.M. Crystallization of metallic amorphous Fe-Si-B alloys upon pulse laser heating // The physics of metals and metallography. 2002. V. 93. N 1. P. 58-62.

28. Załuska A., Matyja H. Current pulse heating of Co-Fe-Si-B metallic glass // Materials Science and Engineering. 1987. V. 89. P. L11-L13.

DOI:10.26201/ISSP.2019.45.557/Adv.mater.V.1.Ch.2

Глава 2. ОСОБЕННОСТИ ТРИП ЭФФЕКТА В МЕТАСТАБИЛЬНОЙ АУСТЕНИТНОЙ СТАЛИ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ВНЕШНИХ ВОЗДЕЙСТВИЯХ

Столяров В.В.[1], Терентьев В.Ф.[2]
[1]Институт машиноведения РАН, Москва, vlstol@mail.ru
[2]Институт металлургии и материаловедения РАН, Москва

Исследовано влияние отпуска в интервале 125 – 600 °С, вида и режимов электрического тока, а также температуры испытаний в интервале -120 ÷ + 400 °С на деформационное поведение метастабильной аустенитной стали ВНС9-Ш при квазистатическом растяжении. Определены граничные условия проявления и деградации ТРИП эффекта.

1.Введение

Ленты / листы из сложнолегированных метастабильных аустенитных ТРИП сталей, в которых мартенситное превращение вызывается деформацией, давно используются в качестве материала для конструкционных деталей автомобилей и вертолетов [1]. Большое количество внешних и внутренних факторов влияет на мартенситное превращение и, следовательно, на ТРИП эффект, который заключается в одновременном увеличении прочности и пластичности таких сталей [2-4]. Часть исследований была выполнена по влиянию химического состава, деформации и термической обработки, измельчения и формирования градиентной структуры на фазовое превращение и ТРИП эффект. Так, в [5] показано, что добавки Al увеличивают баланс общего удлинения и предела прочности при растяжении за счет измельчения структуры феррита и морфологии мартенсита. Авторы статьи [6] установили, что химическая неоднородность аустенита после критических температур отжига определяет конечные микроструктурные составляющие и чувствительность конечного продукта к термообработке. Наконец, сильное измельчение зерна аустенита [7] и образование градиентной структуры [8] могут значительно увеличить либо прочность, либо пластичность. Недавнее исследование включало использование акустической эмиссии для изучения кинетики трансформации пластического растяжения при комнатной температуре и 373 K [9].

Несмотря на многочисленные статьи по ТРИП эффекту, экспериментальных данных о влиянии отпуска, температурной зависимости механических свойств этих сталей недостаточно, а ТРИП эффект изучался преимущественно при комнатной температуре. Единственная статья посвящена исследованию температурной зависимости ТРИП эффекта в области пониженных температур [10]. Как правило, в этом случае температура начала превращения M_s (без напряжения) остаточного аустенита ниже комнатной температуры и отличается от температуры M_s^σ (под напряжением). Исключением является статья [11], в которой авторы пришли к выводу о возможности определения температуры M_s^σ в момент появления на кривых растяжения перехода от плавного течения к прерывистому. Особый интерес, практический и научный, может представлять изучение ТРИП эффекта в сталях при пластической деформации и введении тока, который может подавлять мартенситное превращение [12].

Настоящее исследование является обзором собственных и литературных данных, предназначенных для понимания ТРИП эффекта при изменении температуры отпуска, а также воздействия тока и температуры испытания при одноосном растяжении.

2. Материал и методика эксперимента

Объектом исследования являлась тонкая лента толщиной 0,3–0,35 мм из стали ВНС9-Ш (23Х15Н5АМ3-Ш) двух партий. Структура поверхности стали партии 1 состояла из мартенсита деформации и метастабильного нагартованного аустенита (47 и 53% соответственно по данным рентгеноструктурного анализа) с средним размером

зерен в направлении прокатки 25 мкм; в стали партии 2 содержалось 100% мартенсита деформации. Лента получена холодной прокаткой горячекатаного подката за несколько переходов с промежуточной термической обработкой. Степень холодной прокатки на последнем переходе составляла 38 – 40%. Вакуумный отпуск в интервале температур 125 – 600 °С в течение 2 ч. проводили на установке Mono Therm HK.446. VC.10gr фирмы ALD, ФРГ.

Образцы в форме двусторонней лопатки с размером рабочей части 3×33 мм испытывали на квазистатическое растяжение на горизонтальной машине ИР-5081 и вертикальной машине Instron 3382. К захватам, изолированным от установки, подводили электрический ток разных режимов, направление тока совпадало с направлением растяжения и осью образца. Скорость растяжения составляла 1 мм/мин. Режимы тока, отличающиеся плотностью, длительностью импульса и частотой, приведены в табл.1.

Исследование возможных тепловых эффектов при нагреве и охлаждении в интервале 200-700°С выполняли методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на приборе Sensys Evo Setaram. При этом нагрев и охлаждение производили в керамических ампулах в потоке гелия со скоростью нагрева и охлаждения 5 °/мин.

Выбор режимов тока основан на идее последовательного повышения вводимой энергии за счет увеличения числа импульсов, плотности тока и вида тока. Последний режим отличался также наибольшим временем воздействия.

Фазовый состав образцов определяли методом рентгеноструктурного анализа (РСА) в CuK_{α}-излучении с помощью рентгеновского дифрактометра Rigaku Ultima IV; точность определения составляла около 5 об. %. РСА выполняли вдали от места окончательного разрушения и области сопряжения лопатки с рабочей частью образца. Фрактографические исследования проводили на сканирующем электронном микроскопе VEGA\\SB фирмы TESCAN.

3. Результаты и их обсуждение

Влияние отпуска

В состоянии поставки сталь имела предел прочности $\sigma_в$ = 1813МПа, условный предел текучести $\sigma_{0,2}$ = 1243 МПа, физический предел текучести $\sigma_т$ =1650МПа, относительное удлинение δ = 27,4%. Изменение вида кривой растяжения образцов из стали ВНС9-Ш в зависимости температуры отпуска представлено на рис. 1.

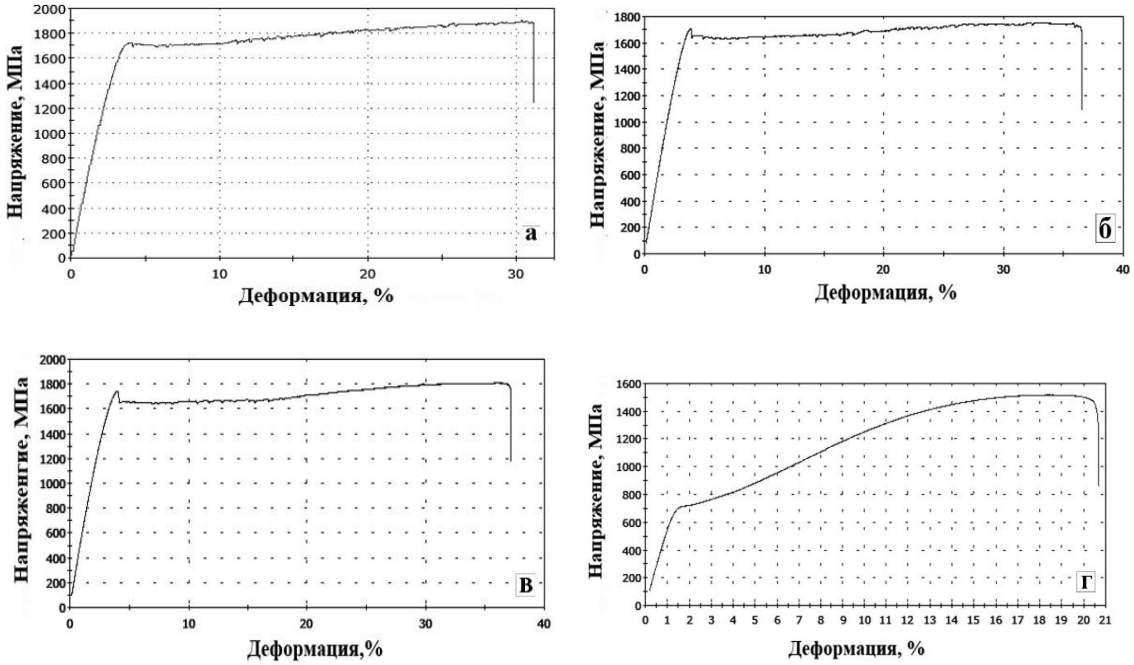


Рисунок 1 - Кривые растяжения стали ВНС9 - Ш после отпуска при температуре: а – без отпуска; б – 200 °С; в – 450 °С; г – 600 °С.

Исходная кривая растяжения характеризуется заметной микропластической деформацией Ɛм = 0.7% до начала физического предела текучести и протяженной площадкой текучести Ɛт = 8% [13, 14]. На площадке текучести и стадии деформационного упрочения наблюдается зубчатость, характерная для ТРИП сталей, которая свидетельствует об образовании мартенсита деформации. Разрушение происходит при достижении максимального напряжения без образования шейки (рис. 1, а). Вид кривых растяжения по сравнению с исходным состоянием не изменяется после отпуска в интервале температур 200 – 450 °С (рис. 1, б, в). Однако после отпуска при 600 °С площадка текучести уже не четко выражена, а на стадии деформационного упрочнения практически не наблюдается прерывистая текучесть, что свидетельствует об отсутствии влияния ТРИП – эффекта и связанного с ним мартенситного превращения

На рис. 2 представлены данные по изменению прочностных характеристик ($\sigma_в$, $\sigma_т$, $\sigma_{0,2}$) стали ВНС9 – Ш в зависимости от температуры отпуска в интервале от 125 – 600 °С.

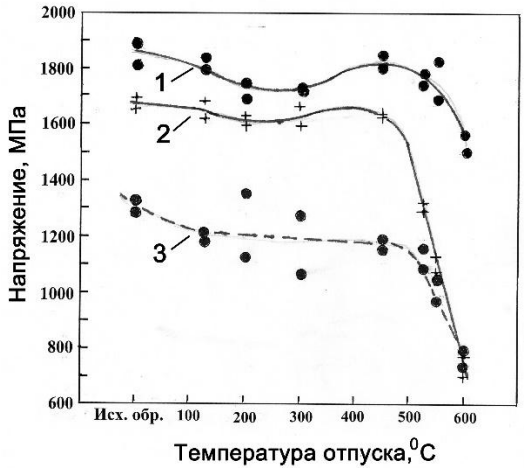
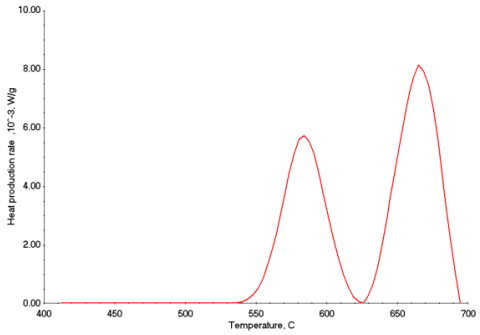


Рисунок 2 - Влияние температуры отпуска стали на прочностные свойства стали:
1 – $\sigma_в$; 2 – $\sigma_т$; 3 – $\sigma_{0,2}$

Видно, что предел прочности по сравнению с исходным состоянием сначала снижается в интервале температур отпуска от 125 до 300 °С. Это может быть связано с выделением из мартенсита углерода [15] и частичного уменьшения влияния трип – эффекта. Затем в интервале от 300 до 450 – 500 °С наблюдается повышение предела прочности, которое можно объяснить образованием мелкодисперсных карбидов типа $Cr_{23}C_6$ на границах мартенситных кристаллов [16]. После отпуска при 500-600 °С наблюдается резкое снижение уровня предела прочности, что может быть связано коагуляцией карбидов хрома и началом обратного превращения мартенсита деформации в аустенит. В первоначально наклепанной аустенитной фазе с повышением температуры отпуска происходит снижение плотности дислокаций и перестройка дислокационной структуры с последующей стабилизаций аустенита.

На рис. 3 представлены данные ДСК, которые показывают наличие двух экзометрических пиков при нагреве в интервале 500-700 °С, отсутствующих при охлаждении. Оба пика могут быть связаны с выделением мелкодисперсных карбидов типа $Cr_{23}C_6$ на границах мартенситных кристаллов при 552 °С и их коагуляцией при 632 °С в процессе отпуска [16], что коррелирует с соответствующим поведением кривых на рис.2 при этих температурах – повышением и резким падением прочности.



№пика	Интервал, °С	Tпика, °С	Q, Дж/г
1	530-625	552	2.5
2	625-695	632	3.5

а

Рисунок 3 - Термограмма нагрева (а) и параметры экзометрических пиков стали

Влияние тока

Механические свойства стали обеих партий при статическом растяжении без электрического тока и при его воздействии приведены в табл.1

.

Таблица 1 - Режимы тока и механические свойства стали ВНС9-Ш

Структура	Режим тока	$\sigma_в$, МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ, %
$М_{деф}$ + А	Без тока (j = 0)	1650	1570	18,5
	Одиночные импульсы; j = 30 А/мм^2,$\tau = 5\cdot10^{-3}$ с	1700	1450	15,5
	Одиночные импульсы; j = 460 А/мм^2, $\tau = (5–10)\cdot10^{-3}$ с	1500	(650)	25
	Импульсный ток; j = 30–200 А/мм^2, ν = 1000 Гц	1350	(440)	2,3
	Постоянный ток, j = 14 А/мм^2	1380	(440)	2,3
$М_{деф}$	Без тока (j = 0)	1190	(760)	2.0
	Одиночные импульсы; j = 460 А/мм^2, $\tau = (5–10)\cdot10^{-3}$ с	980	(700)	5,4
	Импульсный ток; j = 30–200 А/мм^2, ν = 1000 Гц	1150	(770)	1,2
	Постоянный ток, j = 14 А/мм^2	1130	(440)	3,0

Установлено, что у стали партии 1 с повышением интенсивности воздействия тока (плотности и длительности импульса) прочность и пластичность снижаются. Однако при воздействии одиночных импульсов (j = 460 А/мм^2, $\tau = 5–10\cdot10^{-3}$ с) отмечено аномальное повышение относительного удлинения до 25%. Импульсный ток высокой частоты и постоянный ток вызывают существенное снижение пластичности стали партии 1. Возможно, это связано с малоцикловой усталостью при термоциклировании от импульсного тока и резким повышением плотности постоянного тока в шейке. У стали партии 2 пределы прочности и пропорциональности в меньшей степени зависят от режимов воздействия тока. Интересно, что максимальная пластичность наблюдается при одиночных импульсах, так же, как и у стали партии 1. Диаграммы деформации обеих сталей имеют особенности. У стали партии 1 в случае растяжения без тока на диаграмме сразу после зуба текучести следует протяженная площадка текучести, а затем слабое деформационное упрочнение с малоамплитудным скачкообразным изменением напряжения (рис. 4, *а*).

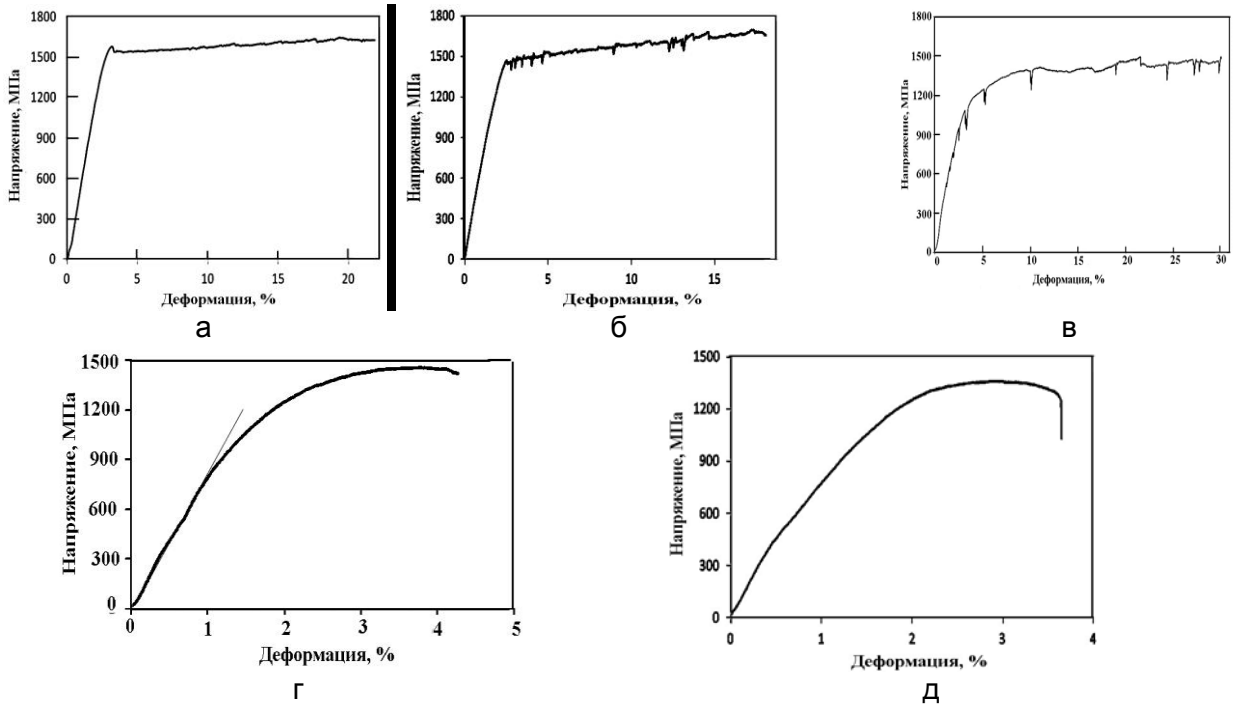


Рисунок 4 - Кривые растяжения образцов из стали ВНС9-Ш партии 1: *а* – без тока; *б* – одиночные импульсы, j = 30 А/мм^2, $\tau = 5 \cdot 10^{-3}$ с; *в* – одиночные импульсы, j = 460 А/мм^2, $\tau = (5–10) \cdot 10^{-3}$ с; *г* – постоянный ток, j = 14 А/мм^2; *д* –импульсный ток, j = 30–200 А/мм^2

Наличие скачкообразной стадии деформационного упрочнения ТРИП стали связывают с образованием мартенсита деформации [7]. Он затрудняет появление шейки, приводящей к разрушению, благодаря интенсивному упрочнению материала в местах ее образования, и поэтому деформация образца долгое время происходит равномерно (трип-эффект [8–10]).

Слабые одиночные импульсы тока приводят к появлению на стадии деформационного упрочнения стали партии 1 заметных скачков напряжения (спада и резкого роста) амплитудой до 80 МПа (рис.4, *б*). На диаграмме растяжения отсутствует площадка текучести, и сразу после макроупругой стадии деформирования следует стадия деформационного упрочнения. Пределы прочности стали, испытанной без тока и подвергнутой его одиночным импульсам, примерно одинаковые (см. таблицу). Можно было бы предположить, что наличие скачков, снижающих напряжение пластического течения, связано с локальным разогревом или обратным превращением мартенсита в аустенит. Однако, поскольку механические свойства при этом изменяются мало, фазовый состав также не должен претерпевать значительных изменений. Имеющиеся данные для ряда материалов указывают на слабый тепловой эффект от введения одиночных импульсов: температура повышается менее чем на 20–40 °С [17]. Т.е. предполагается, что скачки напряжения на кривых растяжения является результатом проявления ЭПЭ.

Повышение интенсивности одиночных импульсов (плотности тока и длительности импульсов) почти двукратно увеличивает амплитуду скачков напряжения (до 160 МПа) и частоту их появления в упругопластической области деформации. При этом заметно снижается условный предел текучести. Снижается также предел прочности, но повышается пластичность (рис. 4, *в*). В этом случае скачки напряжения также связаны с ЭПЭ. Однако остается неясным, какая фаза испытывает ЭПЭ, поскольку сталь находится в двухфазном состоянии.

Вид диаграмм растяжения резко изменяется при воздействии многоимпульсного и постоянного тока (рис. 4, *г, д*). Заметно снижаются пределы текучести и прочности, относительное удлинение (см. таблицу), а на кривой растяжения отсутствует скачкообразный характер пластического течения. Область пластического течения имеет вид, характерный для однофазной аустенитной стали. Напротив, на стадии

макроупругой деформации на диаграммах отмечается перегиб, возможно связанный с разным модулем Юнга аустенита и мартенсита, присутствующих в исходном состоянии. Подобный эффект был обнаружен в стали Х18Н10Т со структурой аустенита и мартенсита, полученной равноканальным угловым прессованием [18]. В этом случае, в связи с длительностью действия тока, тепловой эффект существенно больше (несколько сотен градусов).

У стали в мартенситном состоянии (партия 2) без воздействия тока деформационное упрочнение практически отсутствует, при этом прочность и пластичность заметно ниже по сравнению со сталью в исходном аустенитно-мартенситном состоянии (см. таблицу и рис. 5, *а*). С введением одиночных импульсов на диаграмме растяжения также появляются скачки напряжения, связанные с ЭПЭ в мартенситной фазе (рис.5, *б*), уменьшается напряжение течения и увеличивается пластичность по сравнению с растяжением без тока (см. таблицу). Следует отметить, что скачки напряжения появляются не только на стадии пластического течения, но и в упругой области, что противоречит утверждению связи ЭПЭ с движением дислокаций [1]. При воздействии многоимпульсного тока скачки напряжения на диаграмме не фиксируются из-за большой частоты и малой длительности импульсов (рис. 5, *в*). При этом (в отличие от случая воздействия постоянного тока) наблюдается стадия разупрочнения (шейкообразования). Зафиксированная термопарой температура в середине рабочей длины образца после деформации под действием импульсного и постоянного токов составляет 150 °С. Это заметно выше температуры, при которой наблюдаются мартенситное превращение [19]. Действие постоянного тока приводит к уменьшению предела текучести и появлению резко выраженной стадии деформационного упрочнения (рис. 5, *г*), а также восстановлению предела прочности до уровня, соответствующего испытанию без тока (см. таблицу).

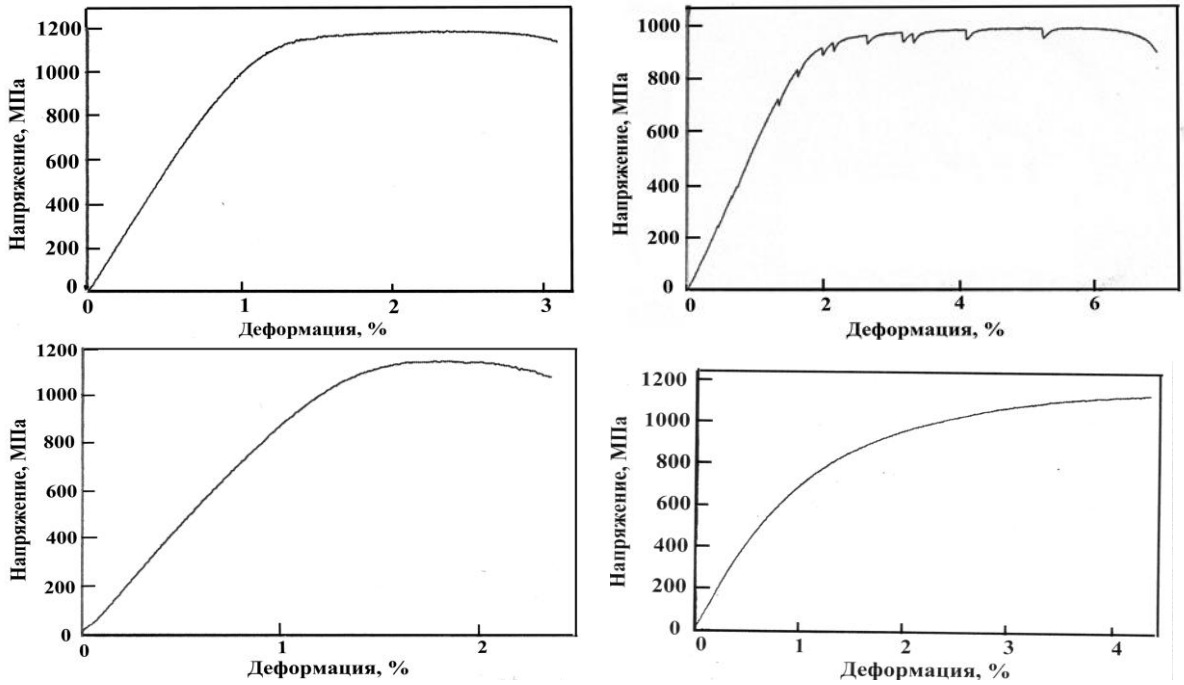


Рисунок 5 - Диаграммы растяжения образца из стали ВНС9-Ш партии 2: *а* – без тока; *б* – одиночные импульсы, j = 460 А/мм^2, $\tau = (5–10)\cdot10^{-3}$ с; *в* – импульсный ток, j = 30–200 А/мм^2; *г* – постоянный ток, j = 14 А/мм^2

Рентгеноструктурные исследования образцов партии 1 показали, что растяжение без тока повышает объемную долю мартенсита деформации с 47 до 82 %. Растяжение с воздействием одиночных импульсов тока снижает долю мартенсита до 72 %, а импульсный и постоянный ток до 50 %. Это практически соответствует количеству

мартенсита в исходном недеформированном состоянии и свидетельствует о подавлении трип-эффекта. Для образцов партии 2 с исходной мартенситной структурой воздействие различных режимов электрического тока не привело к изменению фазового состава в поверхностном слое. Однако после электролитического удаления поверхностного слоя толщиной ≈ 45 мкм в образцах стали партии 2 обнаружено содержание аустенитной фазы в интервале значений от 5,4 до 9.3%. Более высокое содержание аустенита наблюдалось в образце, подвергнутом воздействию одиночных импульсов. Выше отмечалось, что при этом режиме тока наблюдается наибольшая пластичность у образцов 1 и 2 серий. Эти данные свидетельствуют о том, что в исходном состоянии тонколистовая сталь партии 2 содержала определенное количество аустенитной фазы во внутренних объемах. Ранее было показано [20], что лента из аустенитно-мартенситной стали ВНС9-Ш по принятой технологии производства представляет собой фактически композиционный материал: поверхностные слои толщиной 10–20 мкм содержат значительно больше мартенсита деформации, чем внутренние. На рис. 6 в качестве примера приведены некоторые дифракционные спектры поверхности образцов из стали обеих партий, испытанных в исходном структурном состоянии и после воздействия тока.

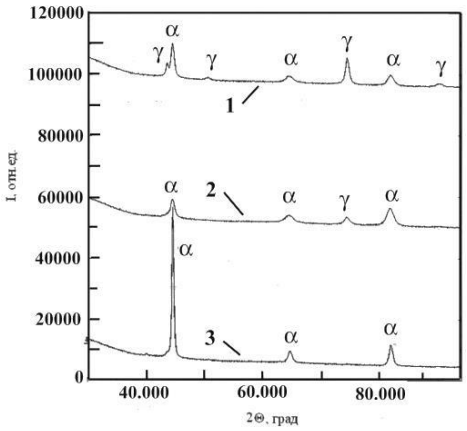


Рисунок 6 - Рентгенограммы стали ВНС9-Ш после статического растяжения:*1* – сталь партии 1, без воздействия тока; *2* – сталь партии 1, одиночные импульсы, j = 30 А/мм^2, $\tau = 5 \cdot 10^{-3}$ с; *3* – сталь партии 2, импульсный ток, j = 30–200 А/мм^2

Фрактографическое исследование изломов показало, что на всей поверхности образцов из стали партии 1 после растяжения без воздействия тока наблюдается однородное вязкое ямочное разрушение (рис. 7, *а*). При воздействии единичных импульсов тока на поверхности разрушения наблюдаются области с параметрами вязкого разрушения, как и у материала без воздействия тока (рис. 7, б, зона А), так и области с большим размером вязких ямок (рис. 7, б, зона Б; рис. 7, в). Воздействие многоимпульсного тока приводит к смене механизма разрушения от вязкого отрыва к вязкому сдвигу (рис. 7, г, д). Обычно это характерно для высокотемпературной деформации [14]. При воздействии постоянного тока наблюдаются области мелких и более крупных вязких ямок вязкого разрушения, а также области вязкого сдвига (рис. 7, е).

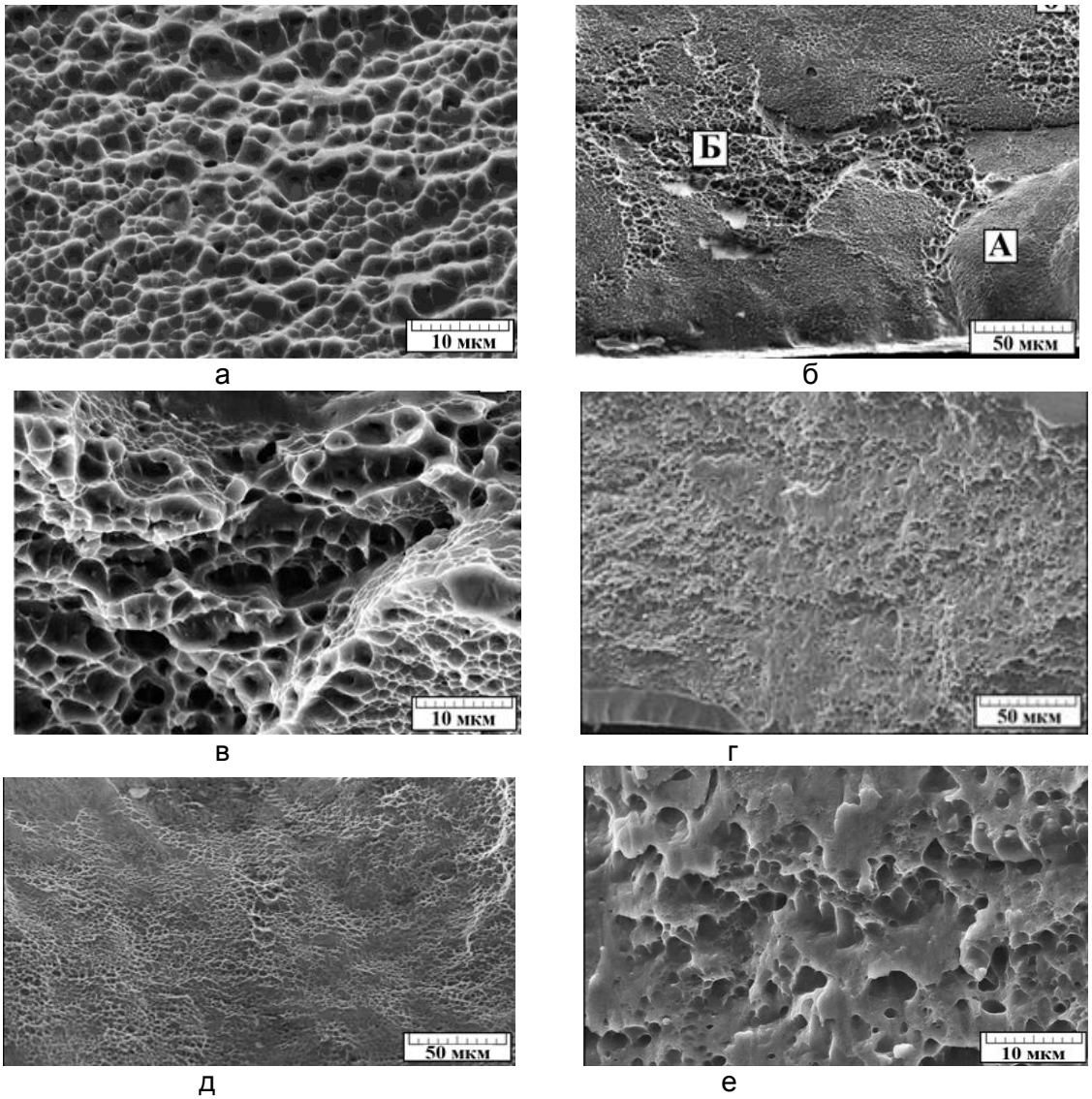
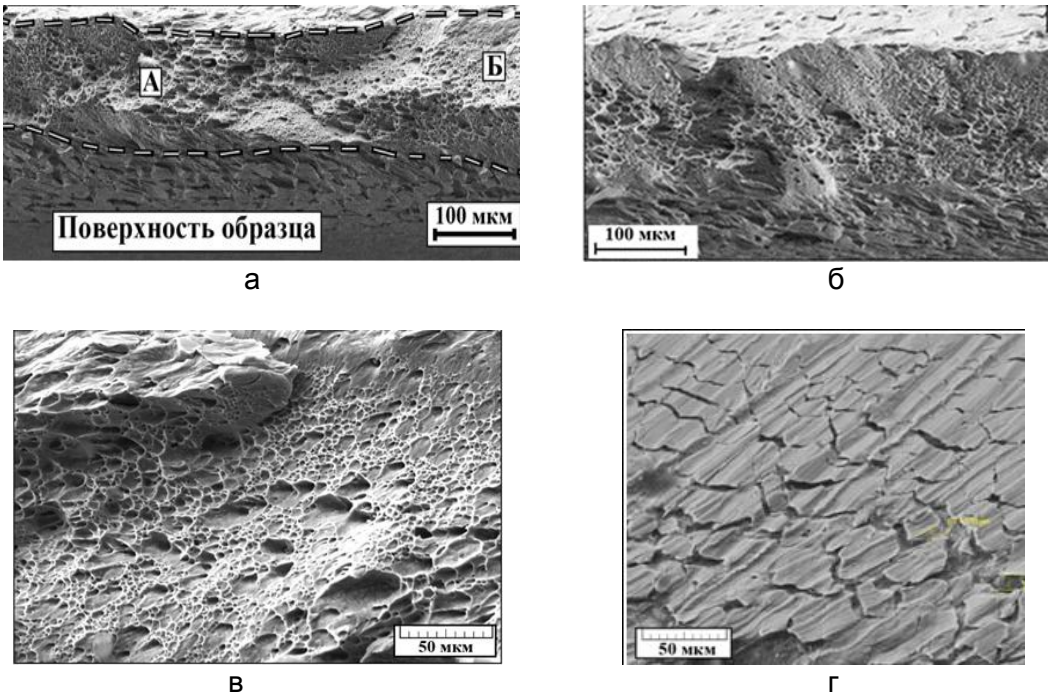


Рисунок 7 - Вид поверхности разрушения образцов из стали ВНС9-Ш партии 1 после различных режимов испытаний: *а* – без тока; *б* – одиночные импульсы, j = 30 А/мм^2, $\tau = 5 \cdot 10^{-3}$ с; *в* – одиночные импульсы, j = 460 А/мм^2, $\tau = (5–10) \cdot 10^{-3}$ с; *г*, *д* – многоимпульсный ток, j = 30–200 А/мм^2; *е* – постоянный ток, j = 14 А/мм^2

На рис. 8 приведены фрактограммы поверхностей разрушения образцов из стали партии 2 с поверхностной структурой мартенсита деформации. Без воздействия тока происходит вязкое ямочное разрушение по механизмам вязкого отрыва (рис. 8, а, область А) и вязкого сдвига (рис. 8, а, область Б). В результате воздействия одиночных импульсов тока характер вязкого разрушения также смешанный, но с большей долей поверхности разрушением сдвигового характера (рис. 8, б). При воздействии многоимпульсного тока поверхность разрушения в основном состоит из ямок сдвигового разрушения (рис. 8, в). Такая же картина наблюдается и в случае воздействия постоянного тока.



а б в г

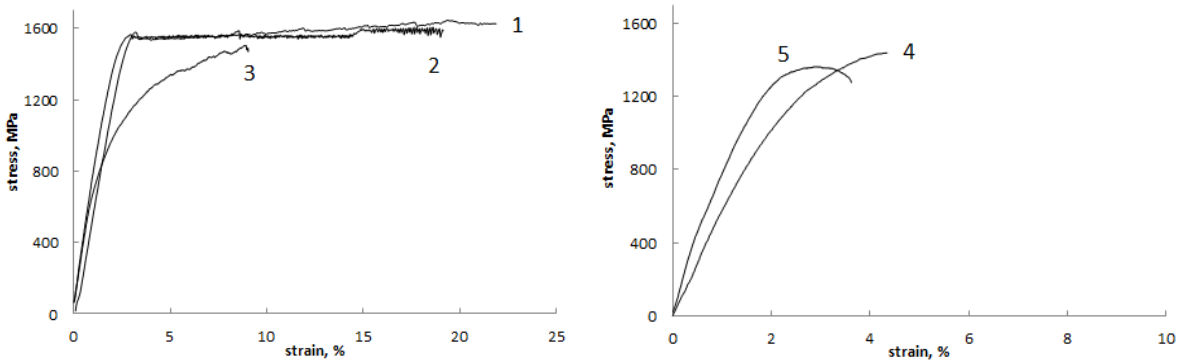
Рисунок 8 - Вид поверхности разрушения образцов из стали ВНС9-Ш партии 2 после различных режимов воздействия тока: *а* – без тока; *б* – одиночные импульсы, j = 460 А/мм^2, $\tau = (5–10)\cdot10^{-3}$ с; *в* – многоимпульсный ток, j = 30–200 А/мм^2; *г* – постоянный ток, j = 14 А/мм^2

Таким образом, механизм разрушения образцов стали обеих партий является в основном вязким ямочным. Однако если на поверхности разрушения образцов из стали партии 1 с аустенитно-мартенситной структурой сдвиговая мода деформации появляется только после интенсивного воздействия тока, то у образцов из стали партии 2 с мартенситной структурой она присутствует изначально и доминирует на поверхности разрушения после воздействия импульсного тока высокой частоты, а также постоянного тока. Особенностью разрушения таких образцов является растрескивание поверхностного слоя в зоне, примыкающей к месту разрушения; глубина трещин составляет 5–10 мкм (рис. 8, *г*). Такого растрескивания не наблюдается у деформированных образцов из стали партии 1. В образцах из стали партии 2 поверхностный слой материала является чисто мартенситным (за счет большей степени холодной деформации на заключительном этапе изготовлении) со значительно меньшей пластичностью, чем аустенитно-мартенситная структура. В то же время наличие во внутренних слоях аустенитной составляющей приводит к тому, что разрушение во всех случаях происходит по вязкому механизму.

Влияние температуры испытания

На рис. 9 представлены кривые зависимости напряжения от деформации в диапазоне температур 20–200 °С (для полноты приведена кривая 5 из наших более ранних публикаций [12]). При температуре испытания 20 °С (кривая 1) за пределом текучести наблюдается слабое деформационное упрочнение [21]. Кривые напряжения-деформации при 20 и 50 °С похожи, но на кривой напряжения-деформации для 50 °С деформационное упрочнение менее заметно (кривая 2), что свидетельствует о нормальном поведении с повышением температуры, связанном с ТРИП эффектом (большая длина плато, слабое деформационное упрочнение и отсутствие образования шейки). Повышение температуры испытания до 100 °С и выше существенно меняет характер кривых напряжения-деформации. На кривых напряжение-деформация при температурах 100-200 °С физический предел текучести отсутствует, но имеется область сильного деформационного упрочнения, сопровождающаяся заметным снижением условного предела текучести и относительного удлинения до разрушения (кривые 3). 4). Поведение кривых при увеличении температуры испытания четко указывает на снижение стабильности структуры и фазового состава, что согласуется с

отчетом [10]. Такое появление кривых напряжения-деформации типично для аустенитных сталей, и, очевидно, при повышенных температурах испытаний структура становится все более аустенитной из-за обратного превращения мартенсита. Выше было показано, что введение постоянного тока во время испытания на растяжение также приводит к аналогичному изменению характера кривых напряжения-деформации (кривая 5).



а б

Рисунок 9 - Кривые растяжения стали, нагретой до: а, промышленный фен – 20 °С (1), 50 °С (2), 100 °С (3); б, промышленный фен – 200 °С (4), постоянный ток – 200 °С (5)

Сравнение кривых 4 и 5, которые соответствуют одной и той же температуре испытания 200 ° С, показывает, что на кривой 5 напряжение текучести и относительное удлинение до разрушения несколько уменьшены по сравнению с кривой 4. Это может быть связано с (а) различием в распределении температуры в образцах при растяжении из-за изменения технологии нагрева (нагрев феном в сравнении с нагревом постоянным током) или (б) большее количество образования аустенита из-за дополнительного вклада в обратную фазу превращение (мартенсит в аустенит) из электропластического эффекта, присутствующего в последнем. Интересно, что как прочность, так и относительное удлинение до разрушения уменьшаются с увеличением образования аустенита во время пластической деформации, и это объясняется ниже.

На рис. 10 показана зависимость предела прочности при растяжении (UTS) и относительного удлинения до разрушения от температуры испытания. Обратное превращение мартенсита в аустенит приводит к резкому снижению предела прочности с увеличением температуры испытания. Хорошо известно, что мартенсит является более прочной / твердой фазой, чем аустенит. Однако в этом случае также происходит уменьшение удлинения до разрушения. Интуитивно понятно, что аустенит должен быть более пластичным, чем мартенсит. Но следует иметь в виду, что здесь частичное превращение мартенсита в аустенит происходит одновременно с пластической деформацией, и из-за неоднородного характера фазового превращения ожидается развитие концентраций напряжений в областях, подвергающихся фазовому превращению (особенно на границах раздела) и, как было отмечено, это снизит общую пластичность образца. Это подтверждается и работой [22], в которой авторы пришли к выводу, что в SS304 стали, по составу близкой к стали ВНС9-Ш, образование мартенсита во время деформации прекращается выше температуры M_d ~ 50 °С.

В стали ВНС9-Ш относительное удлинение уменьшается с 20% при 20 ° С до 2% при 200 ° С и остается практически на том же уровне до 400 ° С. В работе [23] использованы образцы метастабильной аустенитной стали состава (вес. %) 0,3C; 9Cr; 8Ni; 3Mn; остальное-Fe , было показано, что даже при температуре испытания 100 °С

удлинение составляет всего 3%. Такое резкое снижение пластичности при повышенных температурах испытаний в метастабильных аустенитных сталях, например в аустенит-мартенситной трип-стали, по аналогии с явлением отпускной хрупкости при отпуске первого порядка, может быть связано в основном с неоднородным распадом пересыщенного твердого раствора углерода в α'-фазе. Распад с образованием цементита является доминирующим процессом на границах зерен, что приводит к резкому различию между прочностью границ и внутренних областей зерен. Следовательно, в этом случае области границ зерен являются областями концентрации напряжений, которые ответственны за наблюдаемое резкое снижение пластичности материала.

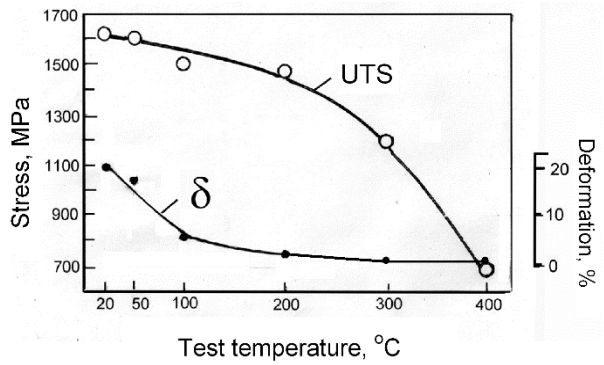


Рисунок 10 - Влияние температуры испытания на предел прочности и удлинение стали

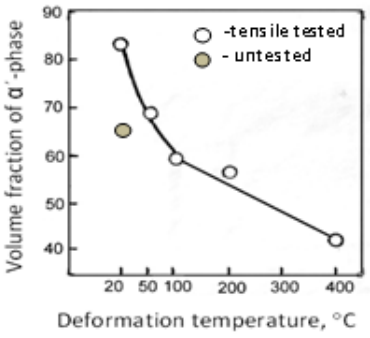


Рисунок 11 - Изменение объемной доли α' – фазы от температуры испытания.

Количественные изменения в соотношении фаз испытуемых образцов с температурой испытания и соответствующими рентгеновскими изображениями представлены на рис. 11 и 12. Очевидно, что рентгеноструктурный анализ позволяет идентифицировать только тип решетки ОЦК фаз без различия между мартенситом и ферритом, поскольку их постоянные решетки чрезвычайно близки. В [24] указало, что при деформации пики мартенсита (α'), насыщенного углеродом, будут сдвигаться по сравнению с пиками феррита (α), который практически не содержит углерода и при некоторой деформации можно различить две фазы очень четко. В данной работе все изменения в фазах со структурой ОЦК связываются с деформированным мартенситом (α'). С повышением температуры испытания количество деформационного мартенсита в ТРИП стали резко падает с 84% при 20 °C до 42% при 400 °C (рис. 11) в результате обратного превращения деформированного мартенсита в аустенит.

Кроме того, из-за окисления при 400 °C на поверхности образца образуется Fe_2O_3. В исходном состоянии (до растяжения) в структуре стали было 65% деформированного мартенсита. Деформация при комнатной температуре повышает его долю до 84%. Испытание на растяжение при 400 °C приводит к уменьшению фазы ОЦК до 42%. Трудно утверждать, что регистрируемый мартенсит является единственной фазой, поскольку при медленном охлаждении могла образоваться и ферритная фаза (α). Однако, как показано в [24], феррит образуется при медленном охлаждении только после отпуска при температуре 600 °C. Поэтому здесь предполагалось, что в диапазоне температур испытания 100–400 °C происходит фазовое превращение с частичным обратным превращением мартенситом.

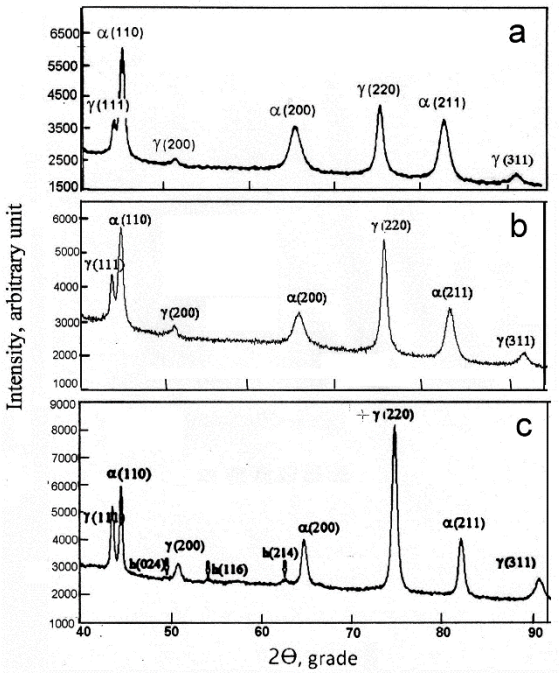
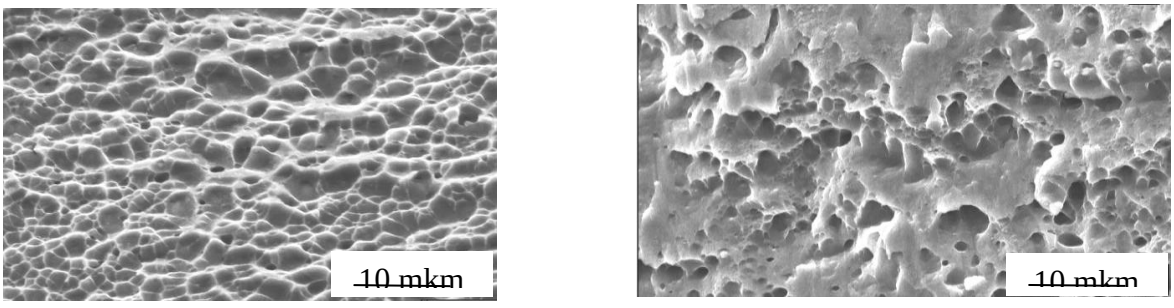


Рисунок 12 - Рентгенограммы стали, испытанной при 50 ˚С (a), 200 °С (b), 400 ˚С (c).

Тот факт, что количество мартенсита, присутствующего после температур испытания на растяжение 20 и 50 °С, больше, чем наблюдаемое в исходном материале, указывает на то, что до 50 °С ТРИП эффект проявляется. Следует отметить, что в этой стали с 0,25% С на кривых растяжения физический предел текучести перестает существовать при 100 °С и выше. В сталях углерод в форме атомов внедрения или карбидов влияет на наличие или отсутствие, как физического предела текучести, так и площадки текучести. Последние две особенности становятся менее заметными с увеличением температуры, скорости деформации и содержания углерода. Было ясно показано в [23-25], что такой вид кривых действителен в диапазоне до 0,3% С и при температурах от 100 до 256 °С. Также хорошо известно, что в высоколегированных ТРИП сталях, диффузионная способность углерода значительно уменьшается из-за присутствия легирующих элементов замещения.

РЭМ исследование поверхности разрушения показало, что после растяжения при комнатной температуре наблюдаются участки однородного вязкого разрушения в виде ямок отрыва размером 3-5 мкм (рис. 13 а). С повышением температуры испытания на поверхности разрушения появляются области вязкого разрушения сдвигом с большим размером ямки, объемная доля которого при температуре 200 °С может составлять более 50% (рис. 13 б). Как правило, этот тип разрушения характерен для высокотемпературной деформации сталей [26]. Поскольку объемная доля (α') фазы уменьшается с температурой (рис.11), можно предположить, что механизм сдвигом и отрывом действует, соответственно, для аустенитной и мартенситной фаз.



а б

Рисунок 13 - Вид разрушения стали после растяжения при: а – 20 °С; б - 200 °С.

Таким образов, микроструктура, фазовый состав и механические свойства исследованной ТРИП стали при растяжении зависят от действующего механизма фазового превращения при повышении температуры растяжения, который изменяется от преимущественно мартенситного превращения M→A при относительно низких температур до полного распада на ферритно-цементитную смесь M→F + C.

Выводы

1. Повышение температуры отпуска метастабильной аустенитной стали ВНС9-Ш в интервале 20-600 °С способствует снижению механических свойств, связанному со стабилизацией аустенита, обратным превращением мартенсита в аустенит и его распадом с образованием и коагуляцией карбидов.

2. Влияние тока при растяжении метастабильной аустенитной стали зависит от интенсивности воздействия, повышение которого способствует подавлению ТРИП эффекта и связанному с ним снижению прочности и пластичности.

3. Повышение температуры испытания при растяжении в интервале 20 - 400 °С метастабильной аустенитной ТРИП стали приводит к двукратному снижению обьемной доли мартенсита и как следствие снижению предела прочности более чем в два раза и уменьшению относительного удлинения на порядок. Деградация механических свойств в исследованном температурном интервале связана с частичным обратным превращением мартенсита в аустенит.

Благодарности. **Работа поддержана грантом РФФИ 16-58-48001**

ЛИТЕРАТУРА

1. V. Zackay, E. Parker, D. Fahr, R. Bush. Trans. ASM. 60, 252 (1967).

2. N. Fonstein. Advanced High Strength Sheet Steels. Springer: 396p (2015).

3. J. Chiang, B. Lawrence., J.D. Boyd, A.K. Pilkey. Mater. Sci. & Eng. A 528, 4516(2011).

4. H.J. Jun, S.H. Park, S.D. Choi, C.G. Park. Mater. Sci.& Eng. A 379, 204 (2004).

5. O.A. Girina, N.M. Fonstein, Developments in Sheet Products for Automotive Applications Organized by J.R. Fekete and R. Pradhan, Materials Science & Technology 65 (January, 2005)

6. G. Azizi, H. Mirzadeh, M. H. Parsa, Mater.Sci.Eng. A 639 402 (2015)

7. M. Shirdel, H. Mirzadeh, M.H. Parsa, Mater. Charact. 103 150 (2015)

8. X.L. Wu, M.X. Yang, F.P. Yuan, L. Chen, Y.T. Zhu. Acta Mater. 112, 337 (2016).

9. A. Vinogradov, A. Lazarev, M. Linderov, A. Weidner, H. Biermann. Acta Mater. 61(7), 2434 (2013).

10. D. Bhandarkar, V. F. Zackay, E. R. Parker. Lawrence Berkeley National Laboratory. LBNL Report #: LBL-125 (1972).

11. A. Vasilakos, K. Papamantellos, G. Haidemenopoulos, W. Bleck. Steel Research 70 (11), 466 (1999).

12. V.V. Stolyarov, E.A. Klyatskina, V.F. Terentyev. Letters on materials 6 (4), 355 (2016).

13. Терентьев В.Ф., Слизов А.К., Просвирнин Д.В. Проявление трип – эффекта в аустенитно – мартенситной стали ВНС9-Ш при различных скоростях деформации // Деформация и разрушение, 2016, 1, с. 14 – 18.

14. Терентьев В.Ф., Кораблева С.А. Усталость металлов. – М: Наука, 2015. – 485 с.

15. Вознесенская Н.М., Каблов Е.Н., Петраков А.Ф., Шалькевич А.Б. Высокопрочные коррозионностойкие стали аустенитно-мартенситного класса //Металловедение и термическая обработка металлов. 2002. № 7. С. 34-37.

16. Вознесенская Н.М., Изотов В.И., Ульянова Н.В., Попова Л.С., Потак Я.М. Структура и свойства высокопрочной нержавеющей стали 1Х15Н4АМ3 // Металловедение и термическая обработка металлов.1971. 1. С. 32-35.

17. Угурчиев У.Х., Пантелеев И.А., Плехов О.А., Наймарк О.Б., Столяров В.В. Эволюция температуры в сплаве TiNi при прокатке или растяжении в условиях импульсного тока / Тезисы МИКМУС-2009 (Москва, ноябрь 16–18, 2009). М.: ИМАШ РАН, 2009 С. 51.

18. Терентьев В.Ф., Добаткин С.В., Просвирнин Д.В. и др. Усталостная прочность аустенитной стали Х18Н10Т после равноканального углового прессования // Деформация и разрушение материалов. 2008. 10. С. 30–38.

19. Георгиева И.Я. Трип-стали – новый класс высокопрочных сталей с повышенной пластичностью // МиТОМ. 1976. 3. С. 18–26.

20. Терентьев В.Ф., Слизов А.К., Просвирнин Д.В., Сиротинкин В.П., Ашмарин А.А., Елисеев Э.А., Рыбальченко О.В. Влияние фазового состава поверхностного слоя на механические свойства тонколистовой трип-стали 23Х15Н5АМ3-Ш // Деформация и разрушение материалов. 2015. 7. С. 30–33.

21. V.F. Terentyev, D.V Prosvirnin., A.K. Slizov, L.I. Kobeleva, A.Yu. Marchenkov, A.A. Ashmarin, V.P. Sirotinkin. Russian Metallurgy (Metally) 4, 389 (2018).

22. H.C. Shin, T.K. Ha, Y.W. Chang. Scr. Mater. 45(7), 823 (2001).

23. D. Fahr. Metallurgical Transactions. 2, 188 (1971).

24. V.F. Terentyev, A.A. Ashmarin, E.N. Blinova, D.D. Titov, V.M. Blinov, A.K. Mucous, T. G. Sevalneva. Deformation and fracture of materials 6, 20 (2018).

23. D.H. Johnson. PhD thesis (available on the internet). Cranfield University, U.K. (2012).

24. A.K. Slizov. PhD thesis. Inst. Metal &Mater. Sci., RAS, Moscow, Russia (2018).

25. S. Gao, Yu Bai, R. Zheng, Y. Tian, W. Mao, A. Shibata, N. Tsuji, Scr. Mater. 159 28–32 (2019).

26. M.A. Filippov, V.S. Litvinov, Yu.R. Nemirovsky. Steels with metastable austenite. Moscow, Metallurgy, 256p (1988).

DOI:10.26201/ISSP.2019.45.557/Adv.mater.V.1.Ch.3

Глава 3. ГРАНИЦЫ ЗЁРЕН КАК ИНСТРУМЕНТ УПРАВЛЕНИЯ МИКРОСТРУКТУРОЙ ПРИ ИЗОТЕРМИЧЕСКОМ ОТЖИГЕ

Сурсаева В.Г.
Россия, Институт физики твердого тела РАН, Черноголовка,
sursaeva@issp.ac.ru

Введение

В последнее время проблеме управления микроструктурой с помощью самих границ зёрен уделяется всё больше и больше внимания. Традиционное изменение любой микроструктуры основано на деформации и отжиге после деформации. При этом существенно меняется микроструктура. Но возможны и нетрадиционные изменения микроструктуры, основанные только на отжиге, в ходе которого микроструктура меняется за счёт свойств самих границ зёрен. Дело в том, что границы зёрен при определённых температурах подвергаются фазовым переходам. Зернограничные фазовые переходы фасетирования, огрубления зернограничными рёбрами и фазовые переходы превращения упорядоченной структуры границы в неупорядоченную могут использоваться для получения желаемых зернограничных структур и свойств, так как представляют возможность изменения зернограничных свойств, не изменяя кристаллогеометрии зёрен.

В главе представлены результаты экспериментального исследования термодинамических и кинетических свойств границ с фасетками и рёбрами путём изучения движения индивидуальных границ наклона $[11\bar{2}0]$ и $[10\bar{1}0]$ в цинке [1,2]. Под исследованием термодинамических свойств мы понимаем определение температур:

1. фазового перехода огрубления: появления – исчезновения рёбер на движущихся границах;
2. фазового перехода фасетирования – дефасетирования на движущихся границах;
3. фазового перехода превращения упорядоченной структуры границы в неупорядоченную на движущихся границах.

Под изучением кинетических свойств подразумевается экспериментальное определение подвижностей границ с фасетками и рёбрами, подвижностей фасеток и рёбер, и параметров торможения движения границ фасетками и рёбрами.

Методика эксперимента.

Двумерные бикристаллы с границей наклона $[11\bar{2}0]$ и углами разориентации 35°, 57° и 85° и бикристаллы с границей наклона $[10\bar{1}0]$ и углами разориентации 30° ÷ 53° были выращены из высокочистого Zn (99.999 wt.%) с помощью модифицированного Bridgman метода [3,4]. Исследование процесса миграции индивидуальных границ наклона $[11\bar{2}0]$ и $[10\bar{1}0]$было проведено нами ранее на плоских (10*2*100мм) бикристаллических [5] образцах по методике с переменной контролируемой движущей силой [6]. Особенность метода заключалась в том, что свободный конец границы скользил по боковой грани образца, которая представляла собой зеркально гладкую поверхность, так как образовывалась путём скола по плоскости базиса цинка при температуре жидкого азота. На мигрирующей границе не наблюдалось ни фасеток, ни рёбер. Поэтому можно считать, что мы измеряли подвижность и энтальпию активации миграции свободной от зернограничных дефектов границы.

В настоящей работе исследование процесса миграции границ было проведено на индивидуальных границах наклона $[11\bar{2}0]$ и $[10\bar{1}0]$ в форме полупетли [7,8]. Зернограничная полупетля перемещалась под действием постоянной движущей силы, которая определялась шириной среднего зерна $4\div6*10^{-4}$м. Как плоские, так и криволинейные части границы были перпендикулярны поверхности образца.

Кристаллографические $[11\bar{2}0]$ и $[10\bar{1}0]$ оси были также перпендикулярны поверхности образца. Плоские двумерные бикристаллы в форме полупетли представляли собой две прямолинейные и параллельные друг другу границы наклона, которые в конце образца соединялись, образуя полупетлю (Рис. 1). В такой конфигурации положение залегания границы менялось в полупетле на 180° и представляло собой криволинейные и плоский участки границы (фасетку АБ), которые стыкуются и образуют ребра острые (А), где наклон касательных к форме поверхностей в ребре претерпевает разрыв, и сглаженные (Б), где наклон касательных к поверхностям в ребре не претерпевает разрыв. Форма и смещение движущейся границы изучалась в температурном интервале 220÷410С *in situ* в высокотемпературной приставке к оптическому микроскопу с использованием поляризованного света. Температура в высокотемпературной приставке поддерживалась с точностью ±0.5 K. Эксперимент проводили по схеме ступенчатого нагрева или охлаждения. Температурные ступеньки между изотермическими отжигами составляли 5 или 10К. Длительность изотермических отжигов составляла 120 или 180 сек. “Новая” температура высокотемпературной приставки и образца стабилизировалась в течение нескольких секунд. Отжиги проводили в атмосфере азота высокой чистоты (99.999%) для предовращения окисления образцов. Перед исследованием образцы подвергались электрополировке в растворе 30 мл H_3PO_4 + 70 мл C_2H_5OH (напряжение 9 В, плотность тока 5 мА/см^2). Форма и положение движущейся границы фиксировались непрерывно в ходе эксперимента с помощью цифровой видеокамеры.

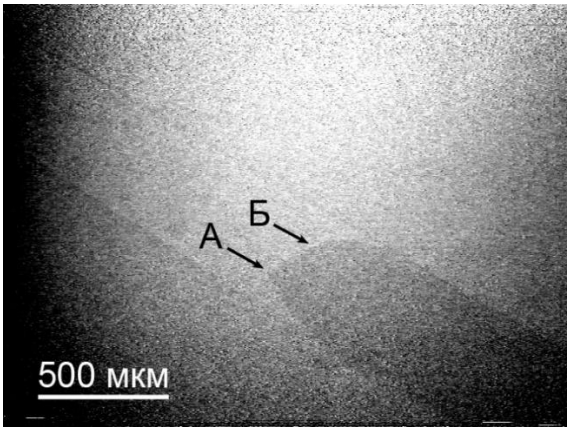


Рисунок 1 - Граница наклона $[11\bar{2}0]$ с углом разориентации 85° и с ребрами А и Б в вершине бикристалла в форме полупетли при Т=385С. [1].

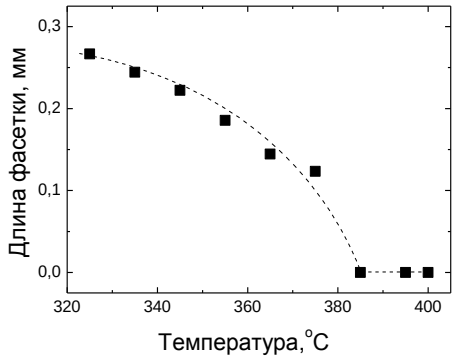


Рисунок 2 - Температурная зависимость длины фасетки для зернограничной полупетли с углом разориентации 35° на границе наклона $[11\bar{2}0]$.[1].

Результаты экспериментов и их обсуждение.

Температуры фазовых переходов фасетирования и огрубления определялись in-situ в ходе изотермических отжигов по изменению формы движущейся границы, которую мы непрерывно фиксировали в оптическом микроскопе, используя для визуализации поляризованный свет. Для прямого определения температуры фазового перехода фасетирования - дефасетирования были измерены температурные зависимости длины исчезающей фасетки. Температура, при которой длина фасетки становилась нулевой, определяется нами как температура фазового перехода фасетирования-дефасетирования (Рис.2).

Температура фазового перехода огрубления (появление и исчезновение зернограничного ребра) также определялась in-situ в ходе изотермических отжигов по изменению формы движущейся границы. Температура, при которой вершина полупетли принимала форму полуркружности, определяется нами как температура фазового перехода огрубления. Однако, это не всегда удавалось, поскольку температура фазового перехода часто превышала температуру отжигов в нашем

эксперименте. Поэтому мы использовали косвенный метод, сравнивая температурные зависимости подвижности, полученные по методу уголка (свободной от рёбер при этой температуре) и зернограничной полупетли с ребром. Совпадение значений при некоторой температуре свидетельствовало, что подвижность полупетли равна подвижности свободной границы. И можно сделать вывод, что температура, при которой значения подвижностей совпадают, является температурой фазового перехода огрубления (исчезновения ребра). Если значение подвижности свободной границы выше, чем границы с ребром, это означает, что ребро исчезает при более высокой температуре, чем температура эксперимента (Рис.3 и Рис.4).

На рис. 1 показан участок зернограничной полупетли границы наклона $[11\bar{2}0]$ с углом разориентации 85° с фасеткой, ограниченной двумя ребрами А и Б. Место стыковки плоского (фасетки) и криволинейного участков границы демонстрирует прерывистость производной формы границы в ребре А. Место стыковки криволинейного и плоского участков границы демонстрирует непрерывность производной формы границы в ребре Б. Фасетка АБ (Рис.2) исчезает полностью за счёт движения ребра Б при 385С. При температурах выше 385С зернограничная петля продолжает мигрировать с ребром А. Ребро А не исчезает при 410С. Это означает, что температура исчезновения ребра – температура фазового перехода огрубления - выше 410С. На Рис.3 и Рис.4 приведены температурные зависимости зернограничной подвижности для (•) свободной границы, движущейся по методу уголка, петли с фасеткой и ребрами (■), перемещающейся по методу полупетли. Зависимости носят активационный характер. Значения энтальпии активации указаны в Таблице 1. Для границы наклона с углом разориентации 35° при 410С значения подвижности границы без фасетки и рёбер и подвижности границы с фасеткой и рёбрами не совпадают, а отличаются на полпорядка. Это означает, что при 410С граница всё ещё движется с ребром А. Для границы наклона с углом разориентации 85° при 410С значения подвижности границы без фасетки и рёбер и подвижности границы с фасеткой и рёбрами совпадают по величине. Это означает, что при 410С ребро А исчезает и граница принимает форму полуокружности.

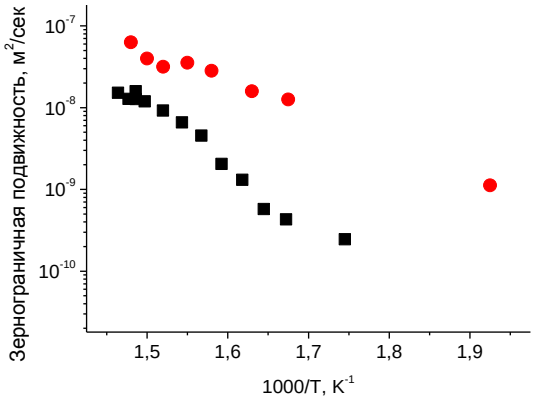


Рисунок 3 - Температурная зависимость зернограничной подвижности границы наклона $[11\bar{2}0]$ с углом разориентации 35° для (■) полупетли с ребром, для (•) свободной границы, движущейся по методу уголка. [1].

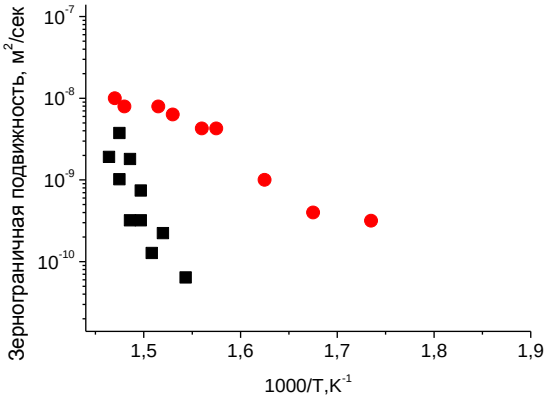


Рисунок 4 - Температурная зависимость зернограничной подвижности границы наклона $[11\bar{2}0]$ с углом разориентации 85° для (■)полупетли с ребром, для (•). свободной границы, движущейся по методу уголка. [1].

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

Угол разориентации границы наклона $[11\bar{2}0]$	Ширина внутреннего зерна бикристалла, м	Температура исследования	Угол между касательными в ребре 2θ	Энтальпия активации движения полупетли	Энтальпия активации H движения ребра	Интервал подвижностей полупетли, $м^2$/сек	Λ-параметр торможения движения границы зерна ребром	T фазового перехода огрубления ребра	T фазового перехода фасетирования - дефасетирования
35°	$4.1*10^{-4}$	300÷410C	78÷100°	*2.5 эВ*	0.5 эВ	$2.4*10^{-10}$ ÷$1.5*10^{-8}$	1.35	Выше 410C	385C
57°	$5.0*10^{-4}$	390÷410C	100÷110°	*2.0 эВ*	1 эВ	$1.8*10^{-11}$ ÷$1.1*10^{-10}$	1.53	Выше 410C	Выше 400C
85°	$6.0*10^{-4}$	350÷410C	107÷117°	*1.7 эВ*	1.7 эВ	$7.7*10^{-11}$ ÷$3.3*10^{-9}$	1.89	Выше 400C	Выше 400C

Рисунок 5 - Граница наклона $[10\bar{1}0]$ с углом разориентации 37° и с ребром в вершине полупетли при 395C. [2].

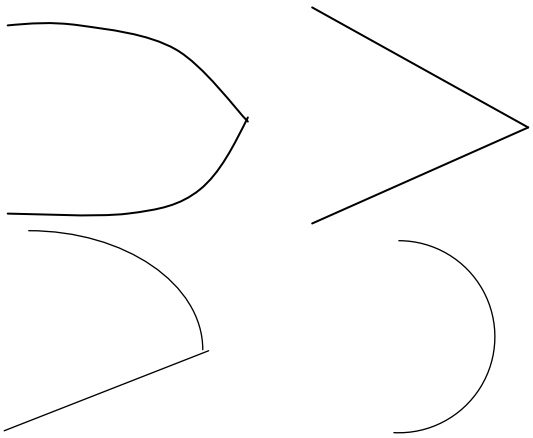


Рисунок 6 - Схемы зернограничных рёбер с криволинейными и плоскими сегментами границы.

На рис.5 показана граница наклона $[10\bar{1}0]$ с углом разориентации 37° с ребром в вершине бикристалла в форме полупетли. Криволинейные участки границы стыкуются в ребре. Место стыковки криволинейных участков границы демонстрирует прерывистость производной формы границы в ребре. Это говорит о том, что ребро между криволинейными участками границы является ребром первого рода. Разрыв производной не связан с наличием тройного стыка. Отсутствие малоугловой границы в месте разрыва производной было доказано несколькими методами:

отсутствие контраста от предполагаемой малоугловой границы в вершине полупетли при использовании поляризованного света;

отсутствие ямки травления от предполагаемой малоугловой границы в вершине полупетли при нагреве и охлаждении;

метод дифракции обратных электронов не показал наличие предполагаемой малоугловой границы в вершине полупетли с углом разориентации выше 2°;

метод малоуглового рассеяния не показал наличие предполагаемой малоугловой границы в вершине полупетли с углом разориентации выше 30".

В Таблице 2 приведены температуры фазовых переходов огрубления рёбер и фазовых переходов фасетирования- дефасетирования на границах наклона $[10\bar{1}0]$ с углами разориентации близкими к границе с углом разоринтации 30°, которая характеризуется высокой долей совпадающих узлов Σ15. Ребро на границе наклона $[10\bar{1}0]$ с углом разориентации 30° исчезает выше 400С, а на границе наклона $[10\bar{1}0]$ с углом разориентации 53°исчезает выше 410С.

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

Ось разориентации бикристалла	Угол разориентации границы, град	Ширина внутреннего зерна бикристалла ,м	Энтальпия активации Н движения полупетли	Энтальпия активации Н движения ребра	Λ-параметр торможения даижения границы зерна ребром	Т фазового перехода огрубления ребра	Тфазового перехода фасетирования-дефасетирования
$[10\bar{1}0]$	30	$4.2*10^{-4}$	2.4эВ	1.1эВ	1.86-2.09	400С	400С
$[10\bar{1}0]$	31	$4.5*10^{-4}$	6эВ	1.38эВ	1.35-1.56	Выше 400С	390С
$[10\bar{1}0]$	34	$6*10^{-5}$	6.4эВ	1эВ	1.00-1.35	Выше 407С	Выше 407С
$[10\bar{1}0]$	37	$4.5*10^{-4}$	6.4эВ	1.7эВ	1.00-1.35	Выше 406С	Нет фасетирования
$[10\bar{1}0]$	53	$3.6*10^{-4}$	4эВ	1эВ	1.1-1.35	Выше 410С	Нет фасетирования

На рис.7 и рис.8. приведены температурные зависимости зернограничной подвижности для (•) свободной границы, движущейся по методу уголка, полупетли с ребром (■). Зависимости носят активационный характер. Для границы наклона с углом разориентации 34° зернограничный дефект в виде ребра значительно снижает подвижность. Без ребра движение границы наблюдается уже при 225С, а с ребром только при 385С. Энтальпия активации для границы $[10\bar{1}0]$ с углом разориентации 37°с составляет 6.4 эВ, а без ребра 1эВ. Для границы наклона с углом разориентации 53° зернограничный дефект в виде ребра снижает подвижность, но не так значительно, как для границы 37°. Без ребра движение границы наблюдается уже при 260С, а с ребром при 324С. Энтальпия активации для границы $[10\bar{1}0]$ с углом разориентации 53°с составляет 4 эВ. Энтальпия активации для свободной границы, движущейся по методу уголка, составляет 1 эВ.

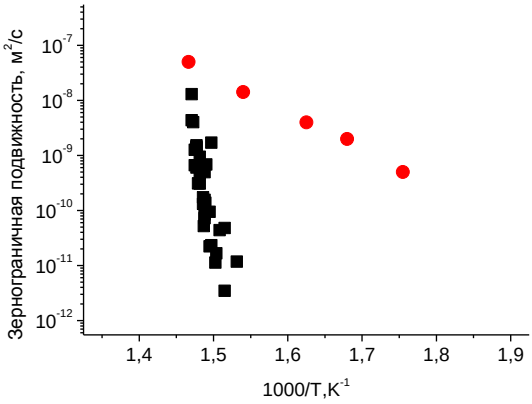


Рисунок 7 - Температурная зависимость зернограничной подвижности границы наклона $[10\bar{1}0]$ с углом разориентации 37° (•) движущейся по методу уголка, (■) полупетли с ребром. [2].

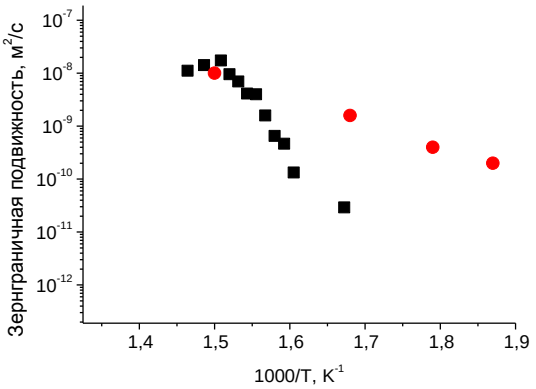


Рисунок 8 - Температурная зависимость зернограничной подвижности границы наклона $[10\bar{1}0]$ с углом разориентации 53°(•) движущейся по методу уголка, (■) полупетли с ребром. [2].

В Таблице1 и Таблице 2 в столбцах со значениями температур фазовых переходов фасетирования и огрубления рёбер температура указывается не конкретно, а выше некоторого значения. Это связано с тем, что мы изучали высокоподвижные особые границы наклона с высокой долей совпадающих узлов на границе. Температуры фазовых переходов этих границ близки к температуре плавления цинка 419С для массивного материала. Но экспериментально подойти к этой температуре мы не можем из-за плавления по границе, которое имеет место за 5-10С до температуры плавления массивного материала (рис.9, рис.10).

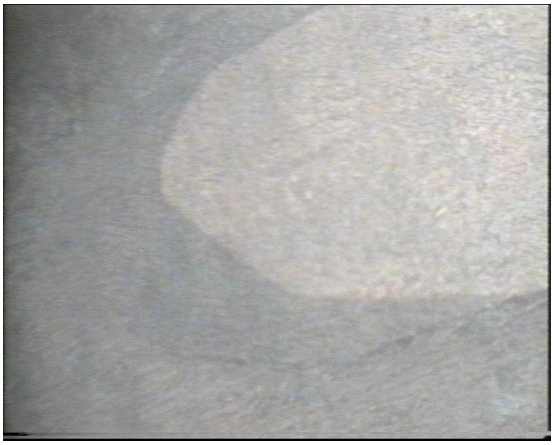


Рисунок 9 - Граница зерна в форме полупетли с фасетками при 410С. Не наблюдается зернограничного плавления.

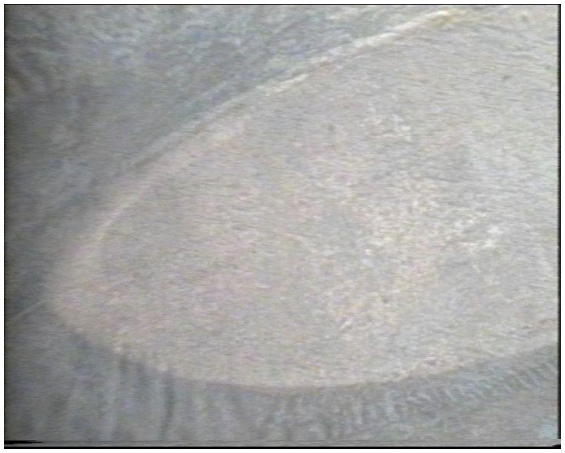


Рисунок 10 - Граница зерна в форме полупетли с ребром при 415С. Имеет место зернограничное плавление.

При приближении к температуре плавления сначала плавится приграничный слой (рис.10), затем толщина жидкого слоя растёт. Жидкая фаза на границе зарождается при температуре ниже точки плавления массивного материала. Видно, рёбра более стабильные образования, чем фасетки, ребро не исчезает после исчезновения фасеток. рис.10.

Обсуждение результатов

Термодинамические свойства границ зёрен с зернограничными дефектами. Зернограничный фазовый переход фасетирования - дефасетирования

проявляется как исчезновение фасеток при повышении температуры и появление зернограничных фасеток при понижении температуры относительно температуры фазового перехода фасетирования. Фазовый переход огрубления зернограничных рѐбер проявляет себя как исчезновение зернограничного ребра при повышении температуры и появление зернограничного ребра при понижении температуры относительно температуры фазового перехода огрубления.

Температурные зависимости подвижности свободной от ребра границы и границы с ребром на Рис.7 демонстрируют совпадение значений подвижностей при 410С для границы наклона с углом разориентации 37°. Температурные зависимости подвижности свободной от ребра границы и границы с ребром на Рис.8 демонстрируют совпадение значений подвижностей при 400С для границы наклона с углом разориентации 53°. Это говорит о том, что подвижность полупетли принимает значение подвижности свободной от ребра границы, то есть имеет место фазовый переход огрубления, при котором граница с ребром превращается в гладкую полупетлю. Можно сказать, что температуры фазовых переходов огрубления для границы наклона с углом разориентации 37° и для границы наклона с углом разориентации 53° лежат в интервале 400-410С.

Экспериментально также исследовалось проявление структурного фазового перехода и влияние его на движение индивидуальных некогерентных двойниковых границ в цинке [19]. Показано, что структурный фазовый переход на некогерентной границе двойника происходит при Т=350С. Зернограничная упорядоченная фаза некогерентной двойниковой границы превращается в неупорядоченную зернограничную фазу, типичную для большеугловых границ зёрен. Это приводит к кинетическим изменениям: с ростом температуры зернограничная подвижность возрастает более интенсивно, что находит своё выражение в изменении энтальпии активации движения. Изменение энтальпии активации свидетельствует о смене механизма движения.

В работе [9] высказано предположение, что на границах зёрен как на внутренних поверхностях раздела тоже могут быть фазовые переходы огрубления по аналогии с фазовыми переходами на свободных поверхностях раздела. Простая модель ступеней [10] и модель «твердое на твёрдом» [11] предполагают, что температура огрубления должна быть пропорциональна энергии ступеней σ(0). А так как σ(0) для границы зерна ниже, чем для свободной поверхности, то температуры огрубления для границ зёрен будут ниже. Поэтому в то время, как огрубление свободной поверхности происходит близко к температуре плавления объёмного материала, то температура огрубления границ общего типа должна быть ниже температуры плавления и примерно составлять $0.7T_{плавления}$. В нашем исследовании изучались особые границы – границы наклона близкие к границам с высокой долей совпадающих узлов Σ9 и Σ15. Такие границы склонны к образованию фасеток и зернограничных рёбер и обладают высокой подвижностью. Но из-за высокого совершенства их структуры (по сравнению с границами общего типа) температура огрубления оказалась близкой к температуре плавления. Таблица 1. Таблица 2.

Кинетические свойства границ зёрен с зернограничными дефектами.

Мы можем следить за движением зернограничной системы в форме полупетли, но это движение зернограничной системы с рёбрами и фасеткой. А хотелось бы выделить подвижность собственно фасетки и ребра. Нами для этого была разработана теория стационарного движения системы границ с ребром, в рамках которой была определена подвижность собственно ребра.

Рассмотрим стационарное движение зернограничной полупетли с ребром первого рода и криволинейными сегментами [7].

Форма криволинейной границы приведена в выражении (1) [8]

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

$$\begin{aligned} &\text{(a) } y'\left(l\cos\theta\right)=\tan\left(\theta-\varphi\right)\\ &\text{(b) } y\left(\infty\right)=a/2\\ &\text{(c) } y\left(l\cos\theta\right)=l\sin\theta; \end{aligned} \tag{1}$$

А скорость криволинейной границы приведена в выражениях (2) [8]

$$\begin{aligned} &\left(a\right)y\left(0\right)=0\\ &\left(b\right)y\left(\infty\right)=\frac{a}{2}\\ &\left(c\right)y'\left(0\right)=\infty\\ &y\left(x\right)=\frac{a}{2}\arccos\left[\exp\left(-\frac{2\theta}{a}x+\ln\left(\sin\theta\right)\right)\right]-\frac{a}{2\theta}\left(\frac{\pi}{2}-\theta\right);\\ &V=2\frac{\theta m_b\gamma_b}{a} \end{aligned} \tag{2}$$

Где, m_b,γ_b зернограничная подвижность и поверхностное натяжение, соответственно.

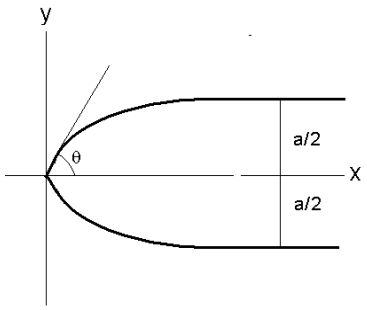


Рисунок 11 - Геометрия зернограничной полупетли с ребром. В вершине полупетли угол между касательными к криволинейным сегментам 2θ [7].

С другой стороны, скорость движения ребра можно представить как:

$$V_r=m_rP_r \tag{3}$$

где m_r - подвижность ребра и P_r - движущая сила для движения ребра.

Из Рис. 11 видно, что P_r равно

$$P_r=2\gamma_b\cos\theta \tag{4}$$

Так как в ходе стационарного движения ребро и криволинейные сегменты полупетли должны двигаться вместе с одной и той же скоростью, скорость миграции зернограничной полупетли с ребром должна контролироваться и движением ребра:

$$V=V_r \tag{5}$$

Из выражений (2), (3) и (4) мы получаем:

$$m_r=\frac{m_b\theta}{a\cos\theta} \tag{6}$$

Легко видеть, что выражение (7) связывает угол θ со значением безразмерного параметра Λ_r

$$\Lambda_r=\frac{m_ra}{m_b}=\frac{\theta}{\cos\theta} \tag{7}$$

который характеризует тормозящее влияние ребра на движение границы.

Выражение (7) хорошо работает для граничных случаев. Зернограничное ребро с большой подвижностью m_r не будет тормозить движение зернограничной системы, угол θ стремится к $\pi/2$ и конфигурация превращается в хорошо известную зернограничную полупетлю, где скорость полупетли определяется зернограничной подвижностью. Для низкой подвижности ребра угол θ стремится к нулю.

Самый важный результат теории заключается в том, что она предлагает соотношение (7), которое даёт нам возможность определить подвижность зернограничного ребра, если зернограничная подвижность границы без ребра измеряется в независимом эксперименте.

Энтальпия активации для рассчитанной подвижности ребра $m_r = \frac{m_b \theta}{a \cos\theta}$ для границы $[10\bar{1}0]$ с углом разориентации 37°с использованием данных подвижностей границы, измеренной по методу уголка (Рис.7), составляет 1.7 эВ. Таблица 2. Энтальпия активации для рассчитанной подвижности ребра для границы $[10\bar{1}0]$ с углом разориентации 53° с использованием данных подвижностей границы, измеренной по методу уголка на Рис.8, составляет 1 эВ. Энтальпия активации движения границы с ребром не является суммой энтальпий активации зернограничного ребра и границы.

Рассчитанные значения параметров торможения границы ребром Λ_r колеблются около 2 для особой границы наклона $[10\bar{1}0]$ с углом разориентации 30°, а для границ близких к особой с углами разориентации 31°÷37° увеличиваются с повышением температуры, но не превышает значения 1.5. Это означает, согласно разработанной нами теории, что зернограничные рёбра на границах наклона $[10\bar{1}0]$ с углами разориентации 34° ÷ 53°тормозят движение этих границ, но в разной степени.

Чтобы выделить влияние зернограничного ребра на движение зернограничной системы в виде полупетли, мы сначала определим собственную подвижность фасетки, а затем подвижность фасетки с ребром для ребра А из границ наклона $[11\bar{2}0]$ с углом разориентации 35°. Теоретическая основа для изучения влияния фасеток и рёбер была развита недавно [7,8] для особых зернограничных объектов, представляющих собой зернограничную полупетлю. Рис.12.

На Рис.13 представлена температурная зависимость двугранного угла в вершине ребра. Угол растёт монотонно с температурой. Эти данные будут использованы нами ниже для расчёта подвижности ребра.

Самый важный вывод теоретического рассмотрения заключается в том, что длина фасетки *l* может меняться в зависимости от температуры изотермического отжига из-за изменения отношения подвижностей криволинейного сегмента границы зерна $m_{гр}$ к подвижности фасетки $m_{фас}$ ($m_{гр}/m_{фас}$) или из-за изменения отношения подвижностей криволинейного сегмента границы зерна $m_{гр}$ к подвижности ребра $m_{реб}$, ($m_{гр}/m_{реб}$). Выражение (8) связывает длину фасетки с экспериментальными значениями углов θ и φ (Рис.12.) и отношениями подвижностей $m_{гр}/m_{фас}$ или $m_{гр}/m_{реб}$ [7,8]

$$l = \frac{a}{2\left[\sin\theta + \frac{m_{гр}(\theta-\varphi)}{m_{фас}\sin\theta\sin\varphi}\right]} = \frac{a}{2\sin\theta} - \frac{m_{гр}(\theta-\varphi)}{2m_{реб}\cos\theta\sin\theta\cos\varphi} \qquad (8)$$

l - длина фасетки, *a* – ширина среднего зерна полупетли, $m_{гр}$ – подвижность криволинейного зернограничного сегмента, $m_{фас}$ – подвижность плоского сегмента (фасетки) и $m_{реб}$ - подвижность зернограничного ребра, соответственно, θ - угол между фасеткой и прямолинейным участком границы, φ- угол между фасеткой и касательной к криволинейному сегменту зернограничного ребра в месте сопряжения фасетки и криволинейного участка границы. Рис.12. Уравнение (8) даёт возможность экспериментально получить численные значение подвижностей фасетки и ребра и их температурную зависимость из экспериментально измеренных температурных зависимостей длины фасетки (рис.2) и угла θ (рис.13). В ходе первого этапа обработки экспериментальных данных согласно разработанной нами теории (Ур.8) из экспериментальных значений длины фасетки (Рис. 2) и углов в вершине ребра (рис. 13) была получена температурная зависимость отношения подвижности фасетки к подвижности криволинейного участка границы, ($m_{гр}/m_{фас}$) (рис. 14). На рис. 15

представлена температурная зависимость собственной подвижности фасетки $m_{фас}$ с использованием данных подвижности нефасетированной границы наклона $[11\bar{2}0]$ с углом разориентации 35°, полученных из независимых экспериментов по методу уголка [6]. График демонстрирует атермическое движение фасетки с нулевой энтальпией активации. Значение $m_{фас}$ лежат в интервале 10^{-6} м^2/сек- 10^{-5} м^2/сек.

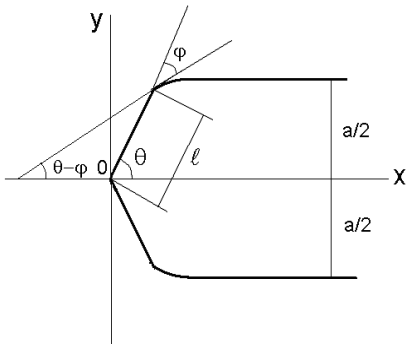


Рисунок 12 - Геометрия зернограничной полупетли с фасеткой и рёбрами.

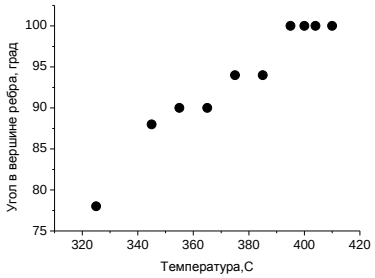


Рисунок 13 - Температурная зависимость угла 2θ в вершине зернограничного ребра из границ наклона $[11\bar{2}0]$ с углом разориентации 35°.

В ходе второго этапа обработки экспериментальных данных определяли подвижность фасетки с ребром. Экспериментальное определение скорости движения всей зернограничной полупетли проводилось по формуле $V = m_{фас} \times F = \frac{m_{фас}\gamma_{гр}\sin\varphi\sin\theta}{l}$, где F – движущая сила. На Рис.16 приведена температурная зависимость скорости зернограничной полупетли, а на рис.17 температурная зависимость подвижности зернограничной фасетки $m_{фас}$, рассчитанная из экспериментально определённой скорости движения зернограничной полупетли, представленной на рис.16. Как видно, движение активационное. Энтальпия активации движения зернограничной фасетки с рёбрами составляет 1.2 эВ. Надо отметить, что рассчитанное таким образом значение подвижности 10^{-9} м^2/сек- 10^{-7} м^2/сек на три порядка ниже (рис.17), чем рассчитанное из экспериментально измеренных значений длины фасетки (рис.15).

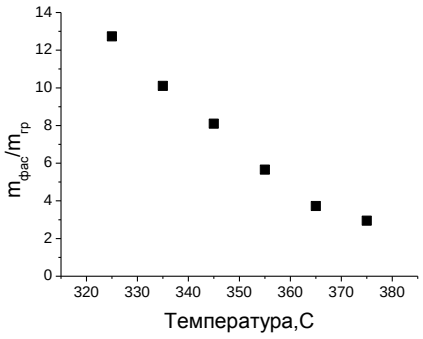


Рисунок 14 - Температурная зависимость отношения подвижности фасетки к подвижности криволинейного сегмента границы наклона $[11\bar{2}0]$ с углом разориентации 35°рассчитанная согласно формуле

$$l = \frac{\frac{a}{2}}{\sin\theta + \frac{m_{гр}(\theta-\varphi)}{m_{фас}\sin\varphi\sin\theta}}$$

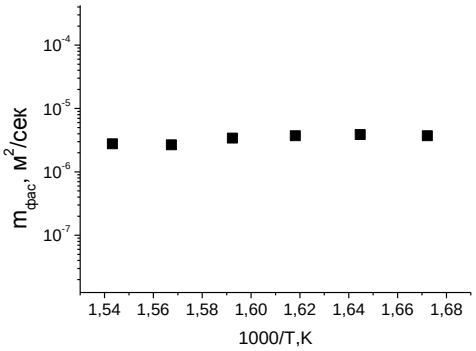


Рисунок 15 - Температурная зависимость подвижности фасетки с использованием данных подвижности нефасетированной границы наклона $[11\bar{2}0]$ с углом разориентации 35° [12, 13].

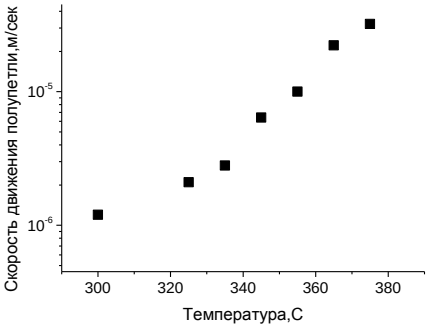


Рисунок 16 - Температурная зависимость скорости движения зернограничной полупетли из границы наклона $[11\bar{2}0]$ с углом разориентации 35°

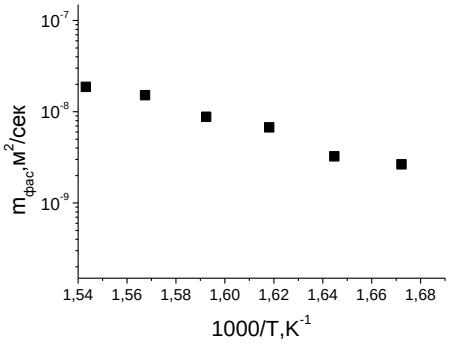


Рисунок 17 - Температурная зависимость подвижности зернограничной фасетки $m_{фас}$, на границе наклона $[11\bar{2}0]$ с углом разориентации 35° рассчитанная по формуле

$$V = \frac{m_{фас}\gamma_{гр}\sin\varphi\sin\theta}{l}$$

Мы считаем, что такое расхождение в значении подвижности вызвано учётом влияния ребра на движение зернограничной системы. Во всех предыдущих расчётах мы не принимали во внимание, что фасетка перемещается вместе с ребрами, которые в свою очередь имеют свою собственную подвижность, как показано в работе [7].

В работе [15] экспериментально определена подвижность зернограничного ребра на индивидуальной границе наклона $[10\bar{1}0]$. Показано, что наличие зернограничного ребра на границе снижает подвижность зернограничной системы на порядок. Впервые продемонстрировано, что параметр торможения зависит от формы составляющих ребро границ. Параметр торможения для ребра криволинейная граница - фасетированная (3.6-2.4) выше, чем для ребра, состоящего из криволинейных сегментов (1.8-1.3). Это означает, что в первом случае ребро меньше тормозит, чем во втором. Присутствие фасетки как составляющей ребра снижает торможение ребром.

Значение параметра торможения зернограничным ребром Λ_r для границ наклона $[11\bar{2}0]$ в условиях нашего эксперимента для исследованных границ лежит в пределах десятка 1.35, 1.53 и 1.89. Это указывает на тот факт, что движение зернограничной системы при этой температуре контролируется рёберной кинетикой. Таблица 1.

Сравнение отношения подвижностей фасетки и криволинейной части $m_{фас}/m_{гран}$ границы наклона $[10\bar{1}0]$ и границы наклона $[11\bar{2}0]$ при температурах 395С и 405С показывает, что для обеих температур для границы наклона $[11\bar{2}0]$ они выше, чем для границы наклона $[10\bar{1}0]$ [14]. Таблица 3. Это означает, что криволинейная часть границы $[11\bar{2}0]$ менее подвижна, чем криволинейная часть границы $[10\bar{1}0]$. Поэтому она медленнее принимает стационарную форму и тормозит принятие фасеткой стационарного значения.

Зернограничное ребро является одномерным дефектом, и образуется при встрече двух участков границ. Его структура и подвижность зависят от структуры и подвижности участков границ, составляющих ребро.

Участки границ могут быть плоскими и криволинейными, поэтому ребро может быть составлено из плоских участков, “плоский сегмент – плоский сегмент”, из криволинейных участков, “криволинейный сегмент – криволинейный сегмент”, и из плоского и криволинейного, “плоский сегмент - криволинейный сегмент”. Рис. 6. Нами было изучено превращение ребра с плоскими границами в ребро с криволинейными границами. На Рис.18 представлена температурная зависимость угла в вершине ребра. При Т = 391С мы наблюдаем изгиб на зависимости, что соответствует

изменению формы ребра. Ниже Т = 390С криволинейные участки спрямляются. Угол меняется незначительно от 87 до 83 градусов. Выше Т = 390С угол растёт с температурой более интенсивно от 87 до 100 градусов. На Рис.19. приведена температурная зависимость зернограничной подвижности полупетли. Можно выделить два температурных интервала: 380 - 390С и 390 – 405С, которые соответствуют различному изменению углов в ребре между касательными в ребре. Энтальпия активации в интервале температур 390 – 405С равна 6 эВ. Это энтальпия активации движения ребра с криволинейными сегментами границы. Энтальпия активации в интервале температур 380 – 390С равна 1.8 эВ. Это значение энтальпии активации движения ребра с плоскими сегментами границы.

Таблица 3 - Значения отношения подвижности фасетки к подвижности криволинейной части границы $m_{фас}/m_{гран}$ для границ наклона $[10\bar{1}0]$ и $[11\bar{2}0]$[14].

Тип границы	$m_{фас}/m_{гран}$ Т=395С	$m_{фас}/m_{гран}$ Т=405С	Литературный источник
$[10\bar{1}0]$	$m_{фас}/m_{гран}$=5	$m_{фас}/m_{гран}$=3	8
$[11\bar{2}0]$	$m_{фас}/m_{гран}$=9	$m_{фас}/m_{гран}$=4.5	16

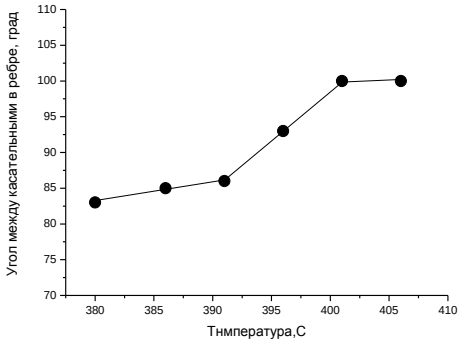


Рисунок 18 - Зависимость угла между касательными 2θ в ребре. Параметр торможения при 380С составляет 0.985, а при 405С равен 1.386.

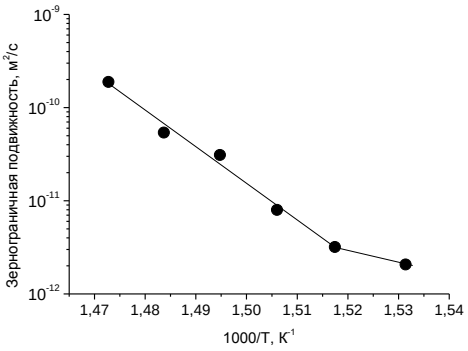


Рисунок 19 - Температурная зависимость зернограничной подвижности. Энтальпия активации на низкотемпературном участке 1.8 эВ Энтальпия активации на высокотемпературном участке 6.0 эВ

Изменение формы границы, которому соответствует изменение углов, приводит к изменению подвижности границы, что мы и наблюдаем на температурной зависимости подвижности Рис.19. Впервые извлечены из экспериментальных данных значения подвижности и параметров торможения движения рёбрами, в которых стыкуются сегменты границы “криволинейный - криволинейный”, “криволинейный - плоский” и “плоский - плоский”. Убедительно показано, что рёбра замедляют движение границ.

Таблица 4 - Параметры торможения для исследованных зернограничных рёбер [15]

Сегменты составляющие зернограничное ребро	Ось и угол разориентации границы	Температура,С	Подвижность m_r, ребра, $m^3J^{-1}s^{-}$	Параметр торможения ребром	Литературный источник
“плоский-криволинейный”	$[10\bar{1}0]$ угол 32°	405	$1.44*10^{-3}$ $1.12*10^{-3}$	Λ_r=3.6 Λ_r=2.8	15
“криволинейный-криволинейный”	$[10\bar{1}0]$ угол 32°	405	$1.05*10^{-3}$	Λ_r=1.8	15
“плоский-плоский”	$[10\bar{1}0]$ угол 30°	386 380	$0.244\ 10^{-2}$ $0.257\ 10^{-2}$	Λ_r=1 Λ_r=1	18

Заключение.

В результате выполнения работы пришло понимание, как управлять микроструктурой, не деформируя материал. Границы зерен в течение термической обработки могут стать либо криволинейными, либо плоскими путём незначительных перемещений границы. Если граница зерна криволинейная, то её свойства не зависят от кристаллогеометрии самой границы. Поэтому, если все границы зёрен в поликристалле криволинейные, они будут иметь почти одинаковые структуры и свойства. Материал будет обладать изотропными свойствами. Можно использовать знания о термодинамических свойствах границ. Если температура термообработки материала ниже зернограничного фазового перехода фасетирования большинства границ, на границах зёрен будут появляться плоские сегменты, впадины, выступы, изгибы. Таким образом, можно получать либо структуры с криволинейными границами, либо с плоскими в зависимости от температуры закалки выше или ниже температуры фазового перехода. Разные границы зёрен имеют разные температуры фазовых переходов, поэтому при некоторых температурах существуют как криволинейные, так и прямолинейные границы. Можно и нужно использовать знания о кинетических свойствах границ с дефектами. Как стало понятно из нашего исследования, фасетки имеют высокую подвижность. Но «отяжелённые» зернограничными рёбрами они в кинетическом смысле теряют свою индивидуальность. Поэтому свойства зернограничных рёбер сказываются на движении границ в большей степени.

В работе [17] предпринята попытка оценить относительную эффективность тормозящего влияния структурных элементов поликристалла на рост зерна. В качестве меры стабильности микроструктуры предложено выбрать скорость изменения площади зерна *dS/dt*. Отношение скоростей изменения площади зерна для двух механизмов выбрано в качестве мера относительной эффективности тормозящего влияния. Данные о влиянии примеси [20,21], тройных стыков [20,3], вакансий [22] и частиц второй фазы [20] приведены в Таблице 5. При этом предполагалось, что сами границы не имеют дефектов.

Таблица 5 - Эффективность торможения роста зёрен различными структурными элементами.

Механизм торможения	Мера тормозящего влияния	Численные оценки	Литературный источник
Торможение примесью	$\lambda_{imp,0}=\dfrac{\left(\dfrac{dS}{dt}\right)_{imp}}{\left(\dfrac{dS}{dt}\right)_{c=0}}=\dfrac{\dfrac{m_b(c)\gamma_b\pi}{3}(n-6)}{\dfrac{m_b\gamma_b\pi}{3}(n-6)}=\dfrac{m_b(c)}{m_b}$	$\lambda_{imp,0}$ =1.7 · 10^{-4}	20, 21
Торможение тройными стыками	$\lambda_{tj,b}=\dfrac{\dfrac{dS_{tj}}{dt}}{\dfrac{dS_b}{dt}}=\dfrac{-m_{tj}\gamma_b\bar{R}n\sin\left(\dfrac{2\pi}{n}\right)\left[2\sin\left(\dfrac{\pi}{n}\right)-1\right]}{\dfrac{m_b\gamma\pi}{3}(n-6)}=$ $=\lambda_{tj,b}=\lim_{n\to 6}\dfrac{\dfrac{d}{dn}\left(\dfrac{dS_{tj}}{dt}\right)}{\dfrac{d}{dn}\left(\dfrac{dS_b}{dt}\right)}=\dfrac{3}{4}\dfrac{m_{tj}\bar{R}}{m_b}=\dfrac{3}{4}\Lambda$	$\lambda_{tj,b(200°C)}\approx 10^{-12}$ $\lambda_{tj,b(300°C)}\approx\cdot 10^{-9}$	20, 3
Торможение вакансиями	$\lambda_{vac,b}=\dfrac{m_{beff}\gamma\pi(n-6)/3}{m_b\gamma\pi(n-6)/3}=\dfrac{1}{36}\cdot\dfrac{D_{SD}}{A_b}\dfrac{\bar{R}\gamma}{NkTZ(\beta\delta)^2}$	для R≈10^{-8}м $\lambda_{vac,b}\approx 10^{-5}$.	22
Торможение частицами второй фазы	$\lambda_{part-b}=\dfrac{m_{beff}}{m_b}=\dfrac{m_p(r)}{n}\cdot\dfrac{1}{m_b}=\dfrac{2}{3}\cdot\dfrac{\delta}{r^2}\cdot\dfrac{D_S\Omega_a}{kTm_b}\cdot\dfrac{c_B-c_A}{c_0-c_A}$	$\lambda_{part,b}\approx\dfrac{10^{-15}m^2}{r^2}$	20

Таблица 6 - Эффективность торможения движения границ зёрен фасетками и рёбрами [17]

Механизм торможения	Параметр торможения как мера тормозящего влияния	Значения тормозящего влияния фасетки Λ_f и ребра Λ_r	Литературный источник
Фасетками	$\Lambda_f = \frac{m_f a}{m_b \ell}$	Λ_f= 1-9 при 395-405С	14
Зернограничными рёбрами	$\Lambda_r = \frac{\theta}{\cos\theta} = \frac{m_r a}{m_b}$	Λ_r= 1-3.6 при 395-405С	15

Известно, что из-за анизотропии зернограничных свойств могут появляться такие микроструктурные дефекты, которые раньше не рассматривались как тормозящие факторы, например, зернограничные фасетки и зернограничные рёбра. Они образуются, когда поверхностная энергия сильно зависит от пространственной ориентации (зернограничная инклинация ψ) границы зерна. Влияние фасеток и зернограничных рёбер на рост зёрен изучается через изучение влияния зернограничных рёбер и фасеток на зернограничную подвижность. В Таблице 6 приведены параметры торможения рёбрами и фасетками индивидуальных границ зёрен.

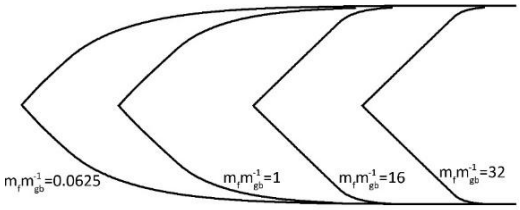


Рисунок 20 - Равновесная форма движущейся границы зерна для различных отношений подвижностей (m_f/m_b), полученная при компьютерном моделировании [17].

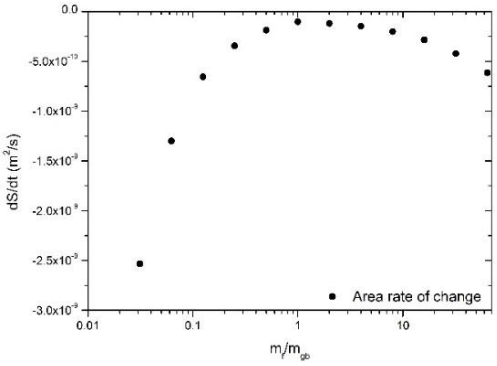


Рисунок 21 - Скорость изменения площади внутреннего зерна от отношения подвижностей (m_f/m_b), полученная при компьютерном моделировании [17].

Была сделана попытка с помощью компьютерного моделирования показать влияние подвижности фасеток на рост зёрен. Для компьютерного моделирования использовали сетчатую модель так как в ней есть возможность рассмотреть зависимость энергии границы от положения границы. Детали можно посмотреть в работе [23]. Очевидно, что равновесная форма движущейся полупетли меняется для различных значений (m_f/m_b) (Рис20). Скорость уменьшения площади внутреннего зерна сильно зависит от подвижности фасетки (Рис. 21). Очевидно, что растущая подвижность фасетки влияет на движение границы зерна меньше, чем растущая подвижность криволинейного участка границы. Эффективность влияния фасетки снижается более медленно с увеличением (m_b/m_f), чем это имеет место при росте (m_f/m_b).

Работа выполнена в рамках госзадания ИФТТ РАН

ЛИТЕРАТУРА

1. Сурсаева, В.Г. А.Б. Страумал. Термодинамические и кинетические свойства зернограничного ребра на границе наклона $[11\bar{2}0]$ в цинке. // Известия РАН. Серия физическая. 2018. Т. 82, № 9. С. 1244–1249

2. Сурсаева В.Г., **Т**ермодинамические и кинетические свойства зернограничного ребра на границе наклона $\left[10\bar{1}0\right]$ в цинке. // Деформация и разрушение материалов. 2018. № 3. С. 14-19.

3.Protasova S.G, Gottstein G, Molodov D.A, Sursaeva V.G, Shvindlerman L.S. Triple Junction Motion in Aluminum Tricrystals. //Acta Mater. 2001. V. 49. P. 2519-2525.

4.Czubayko U, Sursaeva V.G, Gottstein G, Shvindlerman L.S Influence of triple Junctions on Grain Boundary Motion. // Acta mater. 1998. V.46.№.4. P.5863-5871.

5. Kopetskiy Ch.V,.Shvindlerman L.S,.Sursaeva V.G. Effect of athermal motion of grain boundaries. // Scr.met. 1978. V.12. P.953-956.

6. Антонов, А.В. Копецкий Ч.В., Муковский Я.М., Швиндлерман Л.С. Форма движущейся границы зерна. // Физика твёрдого тела. 1971. Т.13. С. 3023-3025.

7. Sursaeva V.G, Gottstein G, Shvindlerman L.S. Effect of a first order ridge on grain boundary motion in Zn. // Acta mater. 2011. V.59. P.623-629.

8. Sursaeva V. G., Straumal B. B., Gornakova A. S., Shvindlerman L. S., Gottstein G. Effect of faceting on grain boundary motion. // Acta Mater. 2008. V. 56. P. 2726–2734.

9. Yoon D. Y., Cho Y. K. Roughening transition of grain boundaries in metals and oxides //Journal of materials science 2005. V.40. P. 861– 870.

10. Van Beijeren H., Exactly Solvable Model for the Roughening Transition of a Crystal Surface. //Phys. Rev. Lett. 1977. V.38 P. 993-997.

11. Saito Y., in “Statistical Physics of Crystal Growth” 1996 (World Scientific, Singapore, New Jersey, London, Hong Kong).

12. Straumal B., Sursaeva V., Shvindlerman L.S. Dependence of the rate of non-activated motion of a grain boundary on its inclination. // Phys.Met.Metall. 1980. V. 49. P. 102-107.

13. Kopetskiy Ch.V,.Shvindlerman L.S,.Sursaeva V.G. Effect of athermal motion of grain boundaries. // Scr.met. 1978. V.12. P.953-956.

14. Сурсаева В.Г., Прокофьев С.И. Фасетирование движущейся границы зерна и его влияние на кинетические свойства границы. // Известия РАН. Серия Физическая, 2017, № 11, стр. 1534-1537.

15. Sursaeva Vera, Alena Gornakova, Faina Muktepavela Grain boundary ridges slow dawn grain boundary motion: In-situ observation. //Materials Letters 124 (2014) 24–27.

16. G.Gottstein, L. S. Shvindlerman, V. G. Sursaeva. Migration of faceted high-angle grain boundaries in Zn. // Int. J. Mat. Res. 99 (2008)5 491-495.

17. Сурсаева В.Г Эффективность тормозящего влияния различных элементов структуры поликристалла на рост зёрен. // Сборник научных статей международной научной конференции «Фулерены и наноструктуры в конденсированных средах» Минск 2018, стр 149-155.

18. Сурсаева В.Г. Влияние формы зернограничных рёбер на их кинетические свойства в цинке. // Сборник материалов. Научные чтения им. И.А. Одинга "Механические свойства современных конструкционных материалов” 2018, стр 147.

19. Сурсаева, В. Г. Влияние структурного фазового перехода на движение некогерентной двойниковой границы зерна в цинке. // Деформация и разрушение материалов, 2010, N10, стр.10-14.

20. Shvindlerman, L.S., Gottstein G. Efficiency of Drag Mechanisms for Inhibition of Grain Growth in Nanocrystalline Materials. // Zeitschrift für Metallkunde. 2004. V. 95. №– 4. P. 239-241.

21. Molodov, D.A., Czubayko, U., Gottstein, G., Shvindlerman,L.S. On the effect of purity and orientation on grain boundary motion. // Acta Materialia. 1998. V. 46. № 2. P. 553-564.

22. Estrin, Y., Gottstein, G., Rabkin, E., Shvindlerman, L. S. On the kinetics of grain growth inhibited by vacancy generation. // Scripta mater. 2000. V. 43. P. 141-147.

23. Barrales Mora, L.A, Mohles V, Gottstein, G, Shvindlerman, L.S. Network and Vertex Models for Grain Growth, in: Furrer DU, Semiatin SL (Eds.). Fundamentals of Modeling for Metals Processing, ASM Handbook. Ohio: ASM International. 2009. T. 22.

DOI:10.26201/ISSP.2019.45.557/Adv.mater.V.1.Ch.4

Глава 4. ПОВЫШЕНИЕ СВОЙСТВ ИНСТРУМЕНТАЛЬНЫХ СТАЛЕЙ МЕТОДОМ ДИНАМИЧЕСКОГО ЛЕГИРОВАНИЯ

Марукович Е.И.[1], Овчинников В.И.[2], Ушеренко С.М.[3]
[1]Институт металлов, г. Могилев, Беларусь,
e-mail: maruko46@mail.ru
[2]ОХП "НИИ импульсных процессов с ОП" ГНУ ИПМ, г. Минск, Беларусь, e-mail: ovchinnikovvi@yandex.ru
[3]БНТУ, г. Минск, Беларусь, e-mail: usherenko@gmail.com

В работе представлены результаты теоретических и экспериментальных исследований комплексного воздействия высокоскоростных потоков микрочастиц и азотирования на инструментальные стали, которые могут расширить и дополнить некоторые представления о механизмах динамического нагружения твердых тел и конденсированных сред, пластической деформации, физической механики структурно-неоднородных сред на различных уровнях, ряде эффектов, возникающих при соударении и сверхглубоком проникании микрочастиц в металлы. Практическое применение полученных результатов.

Введение

Одним из приоритетных направлений и способов обработки материалов являются импульсные высокоэнергетические методы, обеспечивающие динамическую перестройку структуры и свойств. В настоящее время получены обширные научно-теоретические и экспериментальные данные по исследованию физико-механических свойств поверхностных слоев металлов при импульсном нагружении и значительно меньше результатов по изучению глубоких слоев в конденсированных средах. К настоящему времени установлены основные закономерности высокоскоростной деформации металлов и изменения их свойств в зоне проникновения ударной волны [1]. Но недостаточно всесторонне объяснен механизм взаимодействия высокоэнергетических потоков частиц порошка с матрицей, образование электромагнитного излучения и магнитных полей, их влияния на термодинамические химические и электрические свойства, структурно-энергетические изменения в конденсированных средах. Повышение эксплуатационной стойкости деталей машин и механизмов. инструментов неразрывно связано с увеличением физико - механических характеристик металла (износостойкость, ударная вязкость. предел прочности при изгибе), так как многие детали, в том числе резцы для горнодобывающих машин, работают в условиях абразивного износа, резких температурных перепадов и ударных нагрузок. Комплексное решение вопросов увеличения долговечности изделий является важной проблемой для машиностроительной отрасли в целом и горнодобывающей в частности.

Повышение износостойкости деталей рабочих органов и инструмента в основном достигается за счет легирования и нанесения износостойких защитных покрытий, проведением химико - термической обработки, а также применением специальных материалов.

Существенным недостатком традиционных методов упрочнения является то, что повышение износостойкости, как правило, сопровождается снижением прочности при изгибе и ударной вязкости. Кроме того при легировании и упрочнении используют дефицитные и дорогостоящие элементы (вольфрам, кобальт, молибден и др.).

Поэтому представляют интерес нетрадиционные технологии упрочнения металлов и инструмента. Одним из таких способов является применение взрыва в упрочнении деталей, в том числе инструмента для горнодобывающей промышленности, к которой относится и добыча калийных солей.

За рубежом упрочнение взрывом применяют, в основном, для деталей из марганцовистых сталей. Так фирма "Дюпон" разработала установку для упрочнения

взрывом отливок из аустенитных сталей, применяемых для изготовления резцов врубовых машин, зубьев ковшей экскаваторов, щек камнедробилок и т.п.). При упрочнении взрывом стойкость стали повышается на 30 %.

Впервые (1969 г.) в бывшем СССР вопросами теории и разработки технологии импульсной высокоскоростной обработки металлов и упрочнения деталей взрывом начали заниматься в СКБ гидроимпульсной техники СО АН (г. Новосибирск), затем Институт механики Москва, в Красноярске Госуниверситет, Куйбышеве, институт сварки им. Патона и др.

Авторы настоящей работы являются разработчиками технологии упрочнения инструментальных сталей методом динамического легирования с применением энергии взрыва для разгона потока легирующего вещества [2,3]. 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 [4,5]. Особенности проникания частиц способствуют формированию композиционных материалов, имеющих повышенный уровень свойств и важное прикладное значение.

К основным особенностям технологии взрывной обработки материалов высокоскоростными потоками порошковых частиц относятся: высокая концентрация энергии, вводимой в зону воздействия; локальность и прецизионность обработки при существенно меньших суммарных энергозатратах. За счет этого достигается возможность сокращения и совмещения отдельных видов обработки.

Направленное изменение структурных, следовательно, физико-механических свойств материалов путем кумуляции потоков энергии и порошковых частиц позволяет решать одну из задач получения композиционных, в том числе структурированных материалов с новыми свойствами.

Целью работы являлось: исследовать процессы формирования микроструктуры и свойств, механизм упрочнения основного материала. в результате комплексной обработки инструментальных сталей при динамическом легировании металлической матрицы частицами порошков и азотирования.

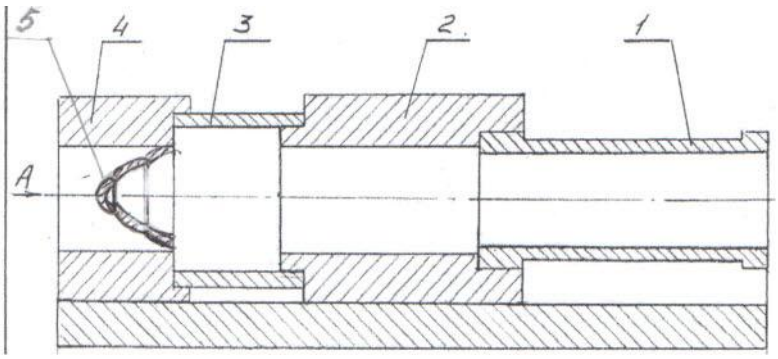
1 Материалы и методика исследований

Эксперименты проводили на цилиндрических образцах диаметром 8 мм, изготовленных из сталей Х12М, Р18, Р6М5К5 и обработанных высокоскоростным потоком частиц SiC+Ni и Al_2O_3 фракции 50 -100 мкм. Фоновое давление составляло порядка 2 ГПА, время воздействия - порядка 40мкс. Заготовки стали после импульсного воздействия потоком частиц порошка обрезали со стороны обработки на глубину 1 мм. После этого заготовки подвергали диффузионному азотированию в течение 1 часа. Износостойкость стали легированной порошком SiC оценивали путем определения интенсивности изнашивания образцов на машине АИ-1 при трении о поверхность шлифовального круга 25А40ПСМ2БК ГОСТ 2424-83. Удельное давление поддерживалось 0,6 кг/см^2. Скорость вращения круга составляла 330 мин$^{-1}$. В качестве взрывчатого вещества использовался аммонит 6ЖВ весом 200г. Микроструктуру образцов до и после обработки исследовали на микроскопах "Метам - 21", электронном микроскопе "Stereoscan -360". Фазовый анализ образцов проводили на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3 в Fe k_α монохроматизированном излучении.

2 Результаты и их обсуждение

Оптимизация схемы и режимов динамического легирования закаленной инструментальной стали. Тот факт, что соударение и внедрение неразрывно связан с нагружением преграды плотным высокоскоростным потоком частиц, важным является оптимизация процесса и правильный выбор технологического способа обработки, что вызывает необходимость более подробного изучения, что представляет собой поток частиц, формируемый взрывным ускорителем, схематически изображенным на рисунке 1. Кроме того, необходимо выяснить, как параметры потока связаны с параметрами внедрения частиц в обрабатываемый образец, каким образом они оказывают влияние на весь процесс в целом и существенно ли это влияние? Все это представляется весьма важным, так как одним

из важнейших условий технологического использования физических процессов является точное знание методов и средств, позволяющих ими управлять.



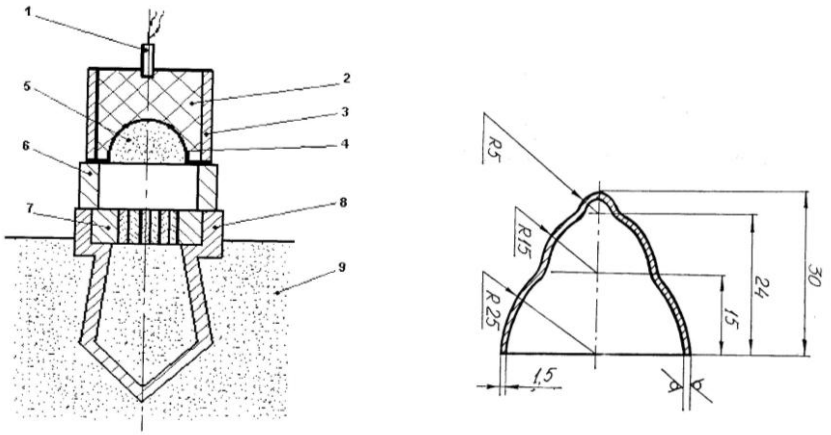
1 - направляющая потока частиц нужного диаметра; 2 - регулирующая (фокусирующая) опора; 3 - камера формирования потока частиц; 4 - корпус взрывного устройства; 5 - кумулятивная воронка (линза).

Рисунок 1 - Схема конструкции ускорителя микрочастиц

В случае внедрения частиц в материал наиболее простым средством управления представляется тот, который связан с изменением технологических особенностей ускорителя, выбора оптимальной для конкретных технических целей геометрической конфигурации ускорителя, состава его элементов, количества и качества используемой для этой цели взрывчатки.

Основными элементами ускорителя являются контейнер для порошка и регулирующая опора. Регулирующая опора представляет собой толстостенную стальную трубу и служит для выставления заданного расстояния от контейнера с порошком до обрабатываемых заготовок и фокусировки порошковой струи, формируемой в процессе обжатия контейнера с порошком зарядом взрывчатого вещества. На рисунке 2а представлена схема обработки заготовок из стали Р6М5.

Форма контейнера влияет на скорость струи и равномерность распределения порошковых частиц по её течению. Использовали контейнеры из алюминия толщиной 1,5 мм, имеющие форму полусферы, полого цилиндра или трех состыкованных полусфер разного диаметра (рисунок 2б). При использовании контейнера в форме полусферы наблюдается неоднородность обработки поверхности легируемых изделий. На последних, наряду с неглубокими (0,5-1,0 мм) равномерно распределенными по поверхности микрократерами наблюдаются зоны значительной пластической деформации (глубина и диаметр зон достигают соответственно (8-10 и 15-18 мм).



а) б)

1 - электродетонатор; 2 - заряд ВВ; 3 - корпус заряда ВВ; 4 – линза; 5 – порошок; 6 - регулирующая опора; 7 - обойма с заготовками; 8 – контейнер; 9 - песок.

Рисунок 2 - Схема обработки заготовок из стали Р6М5

Наличие таких разнородных по степени пластической деформации зон приводит к возникновению напряжений, неблагоприятно влияющих на свойства изделия и способствующих протеканию процесса трещинообразования при последующей термообработке.

Контейнер в виде трех состыкованных полусфер разного диаметра позволяет увеличить однородность обработки. Максимальную скорость струи порошковых частиц можно получить используя контейнер в форме полого цилиндра, что следует из основного соотношения теории кумуляции:

$$\omega_1 = \frac{\omega_0}{tg\frac{\alpha}{2}}, \qquad (1)$$

где ω_1 - скорость струи, м/с;

ω_0 -скорость схлопывания элементов облицовки, м/с;

α - угол схлопывания, град..

В проведенных экспериментах использовали контейнеры для порошкового состава в виде цилиндра с внутренние диаметром 25 мм. Повышение скорости частиц (в случае применения контейнера цилиндрической формы) способствует увеличению глубины проникания их в материал, но одновременно увеличивается опасность трещино-образования и разрушения изделий. Поэтому для получения качественных изделий необходимо увеличивать расстояние от взрывного ускорителя до заготовок из закаленной быстрорежущей стали по сравнению с расстоянием, обеспечивавшим качественное упрочнение заготовок из этих же сталей в отожженном состоянии. Высокая твердость (61~б6 HRC) закаленных быстрорежущих сталей резко повышает опасность трещинообразования в процессе динамического легирования, что делает необходимым исследование структурного состояния стали после закалки.

В процессе нагрева под закалку в изделиях из быстрорежущей стали происходит $\alpha \rightarrow \gamma$ превращение и растворение части избыточных карбидов в образующемся аустените. После закалки в структуре стали, кроме мартенсита, сохраняется часть аустенита (остаточного) и избыточные карбиды. При взрывном легировании закаленных сталей в их структуре формируется объемная сеть микроканалов и протекают процессы наклепа остаточного аустенита.

Динамическое легирование закаленной быстрорежущей стали, не содержащей в своей структуре определенного количества остаточного аустенита, приводит к растрескиванию или разрушению изделий, что вызвано низкой пластичностью мартенситных кристаллов. Растрескивание наблюдается и в том случае, если в структуре стали сохраняется большое количество остаточного аустенита (40 - 45 %) и связано с высокими структурными напряжениями, возникающими в процессе закалки. Оптимальное количество остаточного аустенита, при котором становится возможной динамическая обработка, составляет приблизительно 20 % для вольфрамолибденновых и 25-30 % для вольфрамокобальтовых сталей.

Термические напряжения, возникающие в быстрорежущей стали после закалки приводят к тому, что в процессе динамической обработки происходит растрескивание образцов. Для снижения термических напряжений необходимо проведение низкотемпературного отпуска. Отпуск, который осуществляют при температурах ниже 150 °С не приводит к снижению твердости, а отпуск при температурах 200-350 °С снижает твердость на 2 - 4 единицы HRC.

Экспериментальной проверке подвергали возможные схемы динамического легирования закаленной быстрорежущей стали:

1. Многократное введение легирующих частиц с промежуточным отжигом. При этой схеме между операциями динамической обработки необходимо проведение отжига при температуре выше $\alpha \rightarrow \gamma$ превращения (900 - 950 °С) для снятия высоких структурных напряжений, формирующихся в процессе закалки и динамического легирования. При этом интенсивно протекают процессы разупрочнения стали. Проведенные эксперименты показали невысокую эффективность упрочнения при обработке по указанной схеме.

2. Одновременное введение легирующих частиц в трех взаимно перпендикулярных направлениях. При обработке по этой схеме быстрорежущей стали в состояние отжига удается обеспечить равномерное распределение микроканалов в объеме изделий, что обеспечивает повышение уровня механических свойств и устраняет их анизотропию. Однако обработка в закаленном состоянии приводит к разрушению стальных изделий и потому не может быть рекомендована.

3. Однократное введение легирующих частиц в заданном направлении (как правило со стороны торцевой поверхности). При обработке по этой схеме заготовки размещают на заданном расстоянии от взрывного ускорителя, после чего производят подрыв заряда взрывчатого вещества.

Однократное введение частиц в закаленную быстрорежущую сталь является наиболее технологичным, т.к. эта схема позволяет получать качественные изделия и обеспечивает высокую технологичность процесса упрочнения.

Комплексная обработка закаленной стали. Совмещение операций обработки стали высокоскоростными потоками частиц и азотирования приводят к появлению поверхностного слоя с необычной структурой. Наряду со сплошным азотированным слоем стали толщиной 40 - 60 мкм, на глубине до 140 мкм формируется слой вертикальных азотированных столбчатых структур, окруженных зонами исходной стали (рисунок 3).

Испытание образцов на истирание с одновременным ударным нагружением показало, что образцы, упрочненные по комплексной технологии, обладают износостойкостью в 1,5 - 2,5 раза более высокой, чем у исходной стали Х12М и после диффузионного азотирования.

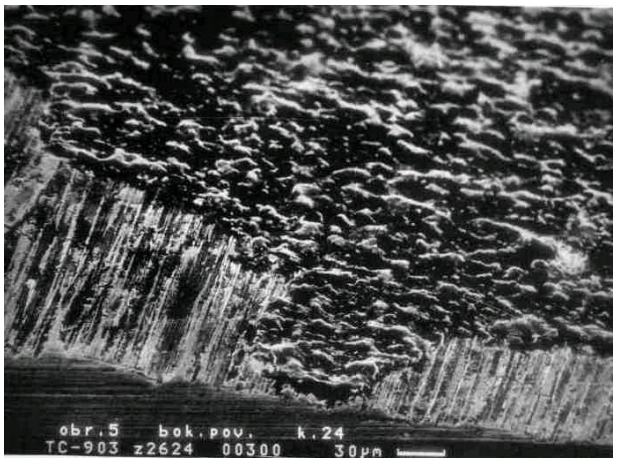


Рисунок 3 - Микроструктура поверхностного слоя стали Х12М, обработанной потоком частиц и азотирования

Наиболее высокий уровень износостойкости (2 - 3 раза) показали образцы, обработанные смесью порошков 50 % SiC +25 %Al_2O_3 +25 % Si_3N_4. У них и структура азотированных зон оказалась наиболее развитой и диффузионный слой азотирования более глубоким до 70 - 80 мкм.

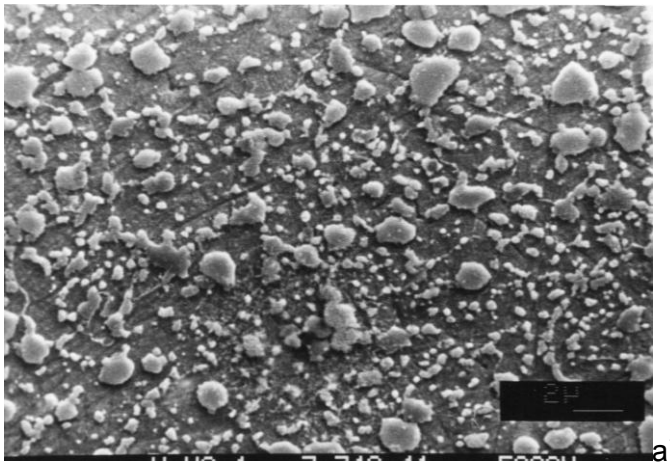
Динамическое легирование материалов частицами порошков в частности SiC, в условиях их проникания приводит к образованию каналированной структуры, отличающейся от структуры основного материала. Исследование тонкой структуры методом дифракционной электронной микроскопии позволило установить, что зона канала состоит из центральной волоконной зоны с остатками частиц порошка, окруженных переходящими в аморфную шириной 8 - 10 мкм, далее в нанокристаллическую 15 - 20 мкм, микрокристаллическую примерно 30 мкм с переходом в кристаллическое состояние, характерное для матричного материала.

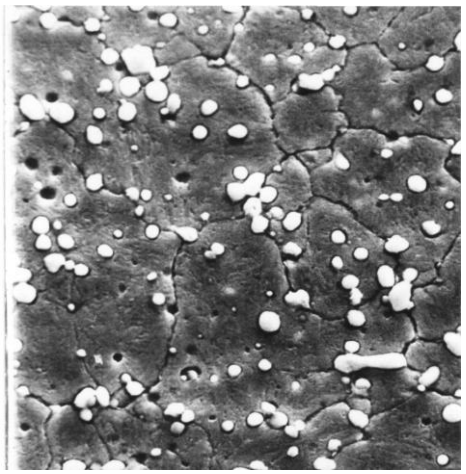
Формирование канальных структур сопровождается интенсивной пластической деформацией, как за счет внедрения частиц, так и за счет сжатия стенок канала за частицей. В результате даже при однократном воздействии материал приобретает

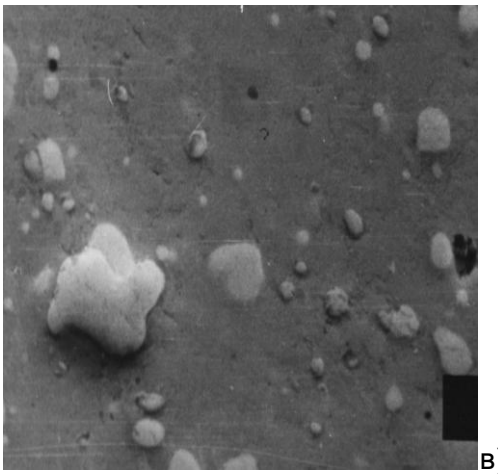
свойства, характерные для композиционного материала с выраженной анизотропией. За счет кумуляции энергии в узких локальных зонах образуются аморфноподобные элементы структуры, устойчивые к тепловому воздействию. В результате исследований было установлено, что при ударно-волновом нагружении происходит измельчение зерна в области внедрения микрочастиц в 1,8 - 2,5 раза по отношению к исходной стали.

Таким образом, анализ полученных результатов позволяет сделать вывод о том, что износостойкость упрочненной по комплексной технологии инструментальной стали Х12М повышается в 1,5-2,5 раза. Одной из причин повышения износостойкости является образование слоя со структурой композиционного материала, упрочненного канальными зонами, играющими роль армирующих элементов. Сочетание методов объемного динамического легирования частицами порошков и обработки поверхности деталей диффузионным азотированием может в 2 - 2,5 раза повысить эксплуатационные характеристики штампового инструмента.

Исследование влияния обработки потоком частиц на структуру инструментальной стали. Структура быстрорежущей стали после закалки состоит из мартенсита, избыточных карбидов, нерастворившихся при нагреве под закалку и остаточного аустенита. В структуре стали после травления наблюдается наличие пор, которые, очевидно, образуются при выкрашивании карбидной фазы. В качестве обрабатываемого материала использовали инструментальную сталь Р6М5, которая в последствии применялась для режущей вставки резцов типа РКС - 1, горнодобывающих комбайнов, применяемых для добычи калийной руды. Сталь Р6М5 обладает в исходном состоянии высокими механическими характеристиками, и к ней применима сложная термообработка, обеспечивающая дисперсионное твердение (рисунок 4).


а)

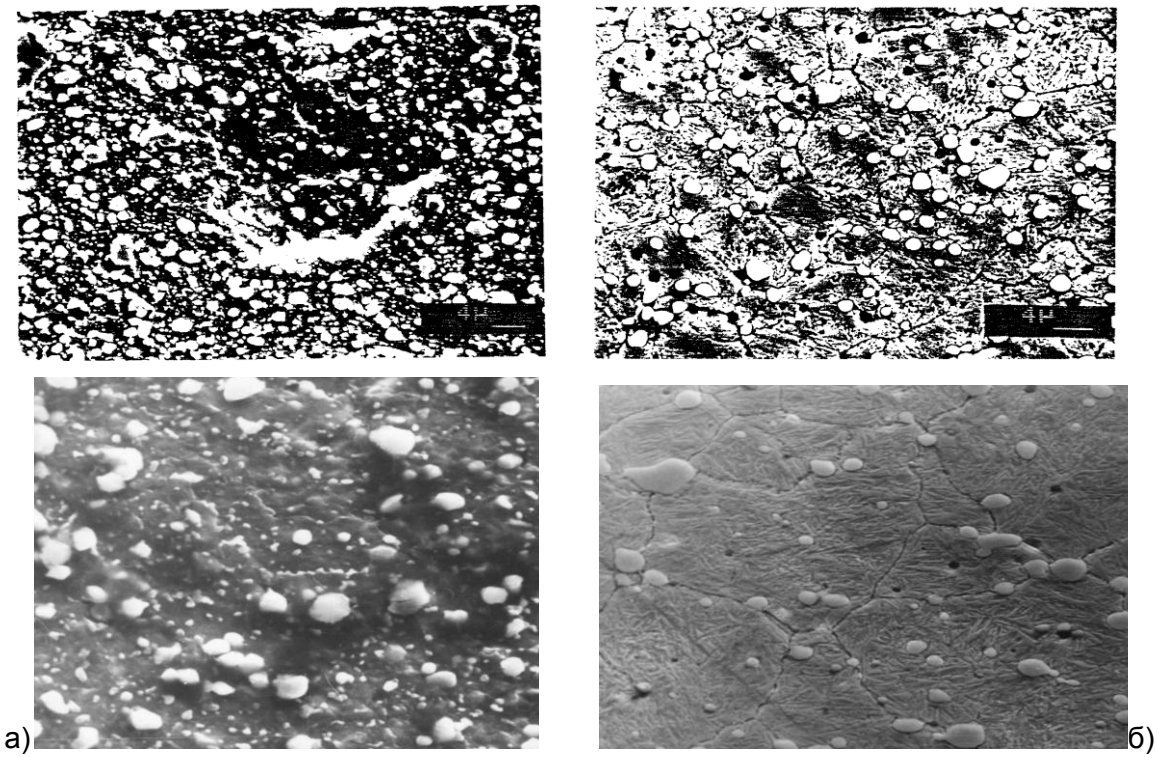

б)


в)

а) после отжига, х5000; б) после закалки с 1220 °С, х2500;
в) после закалки с 1220 °С и трехкратного отпуска при 560 °С, х2500.

Рисунок 4 - Структура исходной стали Р6М5

Очевидно, что предварительная обработка потоком частиц порошка должна влиять на процессы диффузионного перераспределения легирующих элементов и углерода в структуре стали Р6М5 при термообработке и соответственно изменять ее свойства (рисунок 5).



а) б)

а) в состоянии отжига; б) после закалки с 1220°С, х2500.

Рисунок 5 - Структура стали Р6М5 обработанной высокоскоростным потоком порошков Ni +SiC.

Динамическое микролегирование закаленной стали не приводит к сколько-нибудь заметным изменениям в её структуре. Например, плотность и размер пор не увеличиваются, что подчеркивает сложность процесса проникания порошковых частиц в закаленную сталь. Несколько повышается травимость стали и поэтому становится возможным выявление в структуре мартенсита. После однократного (при 560 °С) отпуска в течение одного часа в структуре быстрорежущей стали Р6М5К5, подвергнутой динамическому легированию в закаленном состоянии с использованием порошковой смеси Ni+SiC наблюдается образование зон (рисунок 6), которые отличаются по травимости и химическому составу.

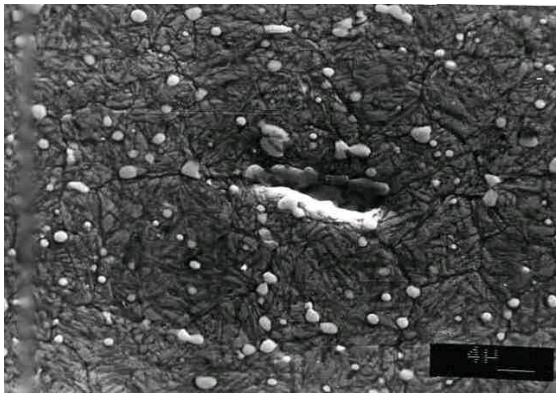
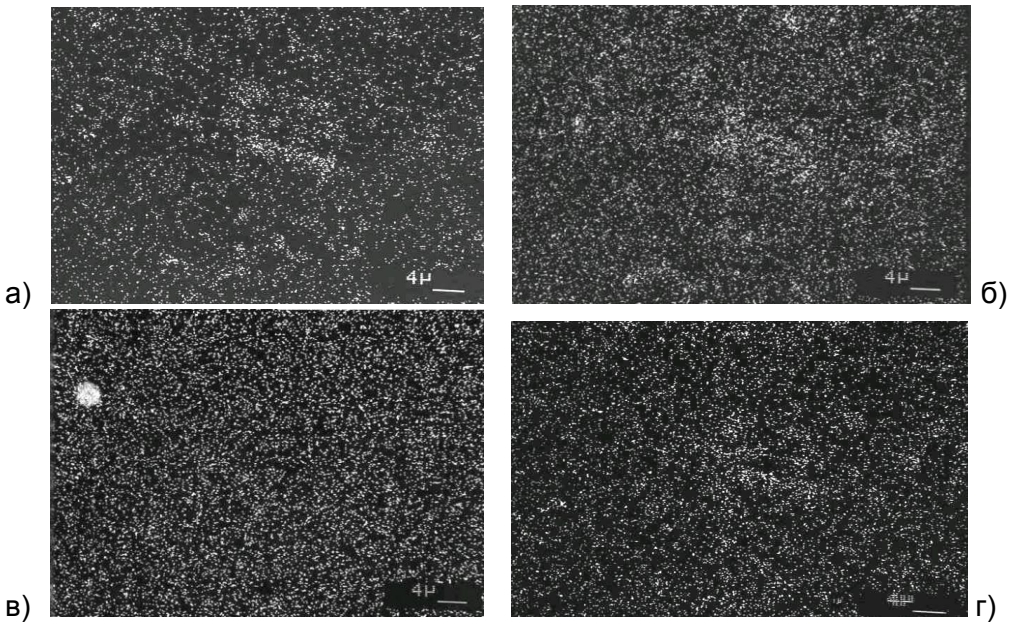


Рисунок 6 - Микроструктура стали Р6М5К5 после однократного отпуска при Т=560 °С, травление в 10 % растворе азотной кислоты, х2500

Исследования проведенные в сканирующем электроном микроскопе " Stereoscan-360" с микрорентгеноспектральным анализом позволили установить, что указанные зоны содержат повышенное содержание W и V очевидно в виде карбидной фазы, в то время как такие легирующие элементы как Cr и Mo равномерно распределены между матрицей и упрочняющими зонами (рисунок 7, а, б, в, г).



а) вольфрама, б) ванадия, в) хрома, г) молибдена.
Рисунок 7 - Микроструктура стали Р6М5К5 в характеристическом излучении, х2500

Средний размер зон, наблюдаемых на шлифах поперечных по отношению к направлению введения легирующей струи составляет 5 - 7 мкм. С увеличением длительности отпуска размер упрочняющих волокон увеличивается и достигает 8 -10 мкм. Анализ структуры стали после трехкратного отпуска при 560 ^{o}C в упрочняющей зоне (рисунок 8) позволил установить следующее.

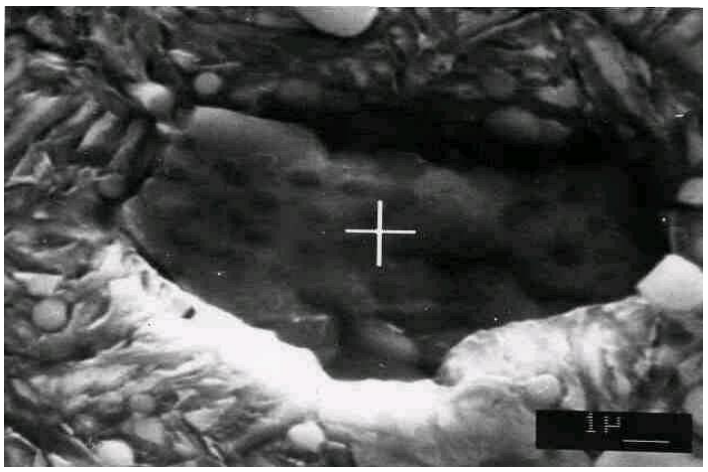
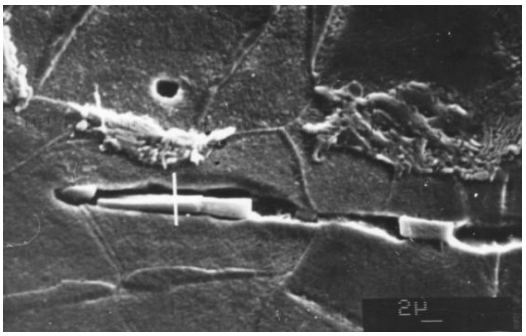
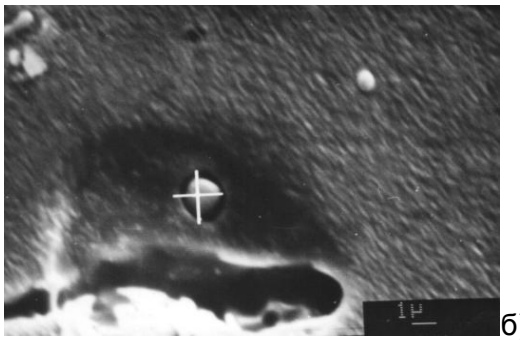


Рисунок 8 - Микроструктура стали Р6М5К5 после трехкратного отпуска при Т= 560 ^{o}C, х10000

В центре зоны содержится значительное количество ванадия содержание его составляет ~ 45 % от всех исследованных элементов и отсутствуют никель и титан, а на некотором расстоянии от центра зафиксировано наличие никеля, значительно снижено количество ванадия (~3 %), а содержание остальных легирующих элементов приближается к их среднему содержанию в стали Р6М5К5. Формирование зон с

повышенным содержанием карбида ванадия способствует повышению износостойкости стали.

В результате воздействия потока частиц и их проникания в сталь Р6М5, применяемую в качестве режущей вставки для резцов РКС-1 в структуре инструментальной стали происходят изменения (рисунок 9).

а)   б)

а) продольный микрошлиф, 5000х, б) поперечный микрошлиф, 10000х

Рисунок 9 - Структурные фрагменты микрочастиц проникших в структуру стали Р6М5 на глубине 4 мм от поверхности

Структурные отличия исходной закаленной и незакаленной стали Р6М5 без обработки высокоскоростным потоком частиц и с обработкой и соответственно их свойства отличаются в том, что в результате проникания частиц формируется структура с армирующими элементами в форме дискретных волокон в направлении проникания частиц, приводящая к анизотропии свойств, например увеличения износостойкости в поперечном направлении в 1.5 - 2 раза. В результате ударно-волнового воздействия происходит дробление и перераспределение карбидных фаз в остальном механизмы закалки и отпуска схожи. В результате обработанная сталь после стандартной термообработки имеет твердость HRC - 58-64 ед.

Дополнительная информация о влиянии динамического легирования на изменения тонкой кристаллической структуры инструментальной стали была получена при рентгеновской съемке образцов. Полученные данные сведены в таблицу 1.

Таблица 1- Данные рентгеноструктурного анализа инструментальной стали Р6М5К5

№ образца	Исследуемые образцы	Параметр решетки, А	Уширение линий рад. $x10^{-3}$		Размеры ОКР, А
			(110)	(220)	
1	Эталон (исходная сталь)	2,8693	--	--	4000
2	Обработка порошком окиси алюминия	2,8709	2,7	7,7	---
3	Обработка порошком карбида титана	2,8726	2,9	10,1	3827
4	Обработка смесью порошков Ni+SiC				
	После закалки с 1220 ^{o}C и отпуска при 560 ^{o}C				
5	Без обработки взрывом	2,8754	7,915	37,467	163
6	Обработка порошком Al_2O_3	2,8771	8,716	40,885	154
7	Обработка порошком TiC	2,8774	9,028	40,663	136
8	Обработка смесью порошков Ni + SiC	2,8776	8,580	40,553	146

Как видно из таблицы 1 под воздействием потока частиц меняются параметры тонкой кристаллической структуры исходного материала. Наблюдается существенное уширение линий, которое определяется уменьшением размеров блоков (областей

когерентного рассеивания). Изменение этих параметров зависит от материала, используемого для формирования струи рабочего вещества. После закалки с температуры 1220 °С и трехкратного отпуска при 560 °С характер кристаллической структуры резко меняются. Наблюдается уменьшение размеров блоков и увеличение относительных микроискажений структуры, приводящие к уширению линий. Изменение этих характеристик также зависит от материала, используемого для формирования порошковой струи. Наименьший размер блоков наблюдается в случае применения карбида титана, а наибольшее увеличение микроискажений структуры наблюдается в случае применения смеси карбид кремния + никель.

Влияние динамического легирования на твердость и износостойкость закаленной стали. Исследования проводили на образцах из стали марки Р6М5К5 Динамическое легирование осуществляли с использованием взрывных ускорителей, включающих контейнеры в форме цилиндра. В качестве легирующих использовали порошки SiC +Ni, TiB_2 . Твердость сталей существенно зависит от режимов термообработки и режимов импульсного нагружения. С увеличением температуры нагрева под закалку в структуре быстрорежущей инструментальной стали увеличивается количество остаточного аустенита и, соответственно, повышается способность к упрочнению. С цилиндрическим контейнером для порошка средняя скорость частиц в струе составляет (для порошка, диборида титана) порядка 880 м/с.

С увеличением скорости движения частиц в порошковой струе возрастает и твердость обрабатываемых образцов, что, по-видимому связано с повышением среднего уровня давления ударных волн, возникающих при соударении с поверхностью обрабатываемых изделий. Результаты измерения твердости образцов после закалки и динамического легирования приведены в таблице 2.

Таблица 2 - Характеристика образцов из стали Р6М5К5

№ образца	Марка стали	Схема упрочнения	Температура нагрева под закалку, °С	Твердость, $HRC_э$	
				Упрочненная сталь	Неупрочненная сталь
1	Р6М5К5	Закалка + динамическое микролегирование (SiC+Ni) в контейнере в форме цилиндра	1200	65,0	64,0
2	Р6М5К5	---///----	1220	66,5	65,0
3	Р6М5К5	---///----	1240	68,0	66,0

Как видно из приведенных данных максимальное приращение твердости обрабатываемых взрывом изделий по сравнению с закаленной неупрочненной сталью наблюдается при использовании взрывного ускорителя с контейнером в форме цилиндра и составляет 2,5 ед. HRC при температуре закалки 1240 °С. Однако использование указанного ускорителя, обеспечивающего повышение скорости частиц и среднего уровня давления ударных волн сильно увеличивает трещинообразование обрабатываемых заготовок, как следствие, требует применения специальных методов, предотвращающих его. Вероятно, более целесообразным представляется использование ускорителя с контейнером порошкового состава в виде трех состыкованных полусфер. При этом максимальное повышение твердости для образцов из стали РбМ5К5 составляет 2 ед. HRC. Последнее обстоятельство связано с влиянием кобальта, который усиливает способность к упрочнению твердого раствора. Очень важным представляется сравнение влияния динамического легирания на увеличение как твердости, так и износостойкости инструментальной быстрорежущей стали.

Изучение влияния динамического легирования закаленной стали на ее износостойкость проводили на образцах из стали РбМ5К5 диаметром 14 и длиной 50 мм. Динамическое легирование осуществляли с использованием ускорителя с

контейнером в виде трех состыкованных полусфер. В качестве легирующей использовали смесь. порошков никеля, и карбида кремния. Испытания на износостойкость проводили на установке АИ-1 при следующих условиях:

- скорость вращения контробразца (абразивного круга) - 2,6 м/с;
- скорость вращения испытуемых образцов ~ 0,17 м/с;
- количество одновременно испытуемых образцов - 6 шт.;
- удельное давление на образец - $2*10^5$ Па.

Результаты испытаний на износостойкость приведены в таблице 3.

Таблица 3 - Результаты испытаний на износостойкость стали РбМ5К5

№ образца	Температура нагрева под закалку °С	Относительная износостойкость	Примечание
1	1220	1,0	Неупрочненная сталь
2	1220	1,9	Упрочненная сталь
3	1240	--	В образцах имелись трещины

Из сопоставления данных, приведенных в таблицах 2 и 3 следует, что между твердостью и износостойкостью упрочненной стали не существует прямой зависимости - максимальная износостойкость достигается при закалке от температуры 1220 °С, а максималъная твердостъ - при закалке от 1240 °С. Связано это, вероятно, с тем, что с повышением температуры нагрева под закалку повышается степень легированности мартенсита и количество остаточного аустенита, который интенсивно наклепывается в процессе ударно-волновой обработки, что приводит к существенному увеличению твердости. Однако наряду с этим наблюдается образование микротрещин в структуре стали после динамического легирования, что предопределяет снижение износостойкости. Износостойкость стали упрочненной в состоянии отжига и подвергнутой в дальнейшем закалке от 1220 °С и отпуске при 560 °С выше износостойкости неупрочненной стали в 1,6 раза, но ниже на 20 % износостойкости стали, упрочненной в закаленном состоянии.

Результаты проведенных лабораторных испытаний на прочность и износостойкость быстрорежущей стали Р6М5 в исходном состоянии и после обработки высокоскоростными потоками частиц Ni+SiC представлены в таблице 4.

Таблица 4 - Результаты испытаний на прочность и износостойкость

Материал	Температура нагрева под закалку, °С	Температура отпуска, °С	$б_и$, МПа	Уменьшение длины образцов, мм/км
Исходная сталь Р6М5	1210-1215	535 - 555	3820 - 3940	0,35 - 0,45
Сталь обработанная SiC	1180 - 1185	540 -555	3820 - 3830	0,28 - 0,30
Сталь обработанная Ni	1210 - 1220	535 - 555	4210 4310	-
Сталь обработанная смесью SiC + Ni	1210 - 1220	580 - 600	4410 - 4560	0,18 - 0,22

Проведенные лабораторные испытания упрочненной стали Р6М5 позволили установить оптимальную последовательность технологических операций и выбрать упрочняющий порошковый материал применительно к условиям работы горного инструмента, устанавливаемого на рабочих органах проходческо- очистных

соледобывающих комбайнов. Режущие вставки (рисунок 9) после взрывной обработки подвергали трехкратному отпуску при 560 °С и последующей шлифовке на бесцентрошлифовальном станке до получения заданного диаметра.

Практическое применение метода динамического легирования.

Упрочнение металлов предлагаемым способом с использованием взрывчатых веществ является перспективной задачей для повышения свойств деталей из инструментальных сталей и сталей типа Г13Л. Твердость поверхностного слоя деталей из стали Г13Л повышается с НВ 175-180 до НВ -400, причем сталь упрочненная взрывом обладает большей пластичностью, чем после холодной прокатки, это характерно и для других сталей, например ударная вязкость стали Р6М5 после трехкратной обработки повышается на 20 - 30 %. Срок службы сердечников стрелочных крестовин из стали Г13Л после обработки продуктами взрыва увеличивается в 2-2,5 раза. Из этой же стали изготавливают детали окучников, наконечники культиваторов для сельхозтехники, зубья ковшей экскаваторов и других машин. На рисунке 10 в качестве примера представлены образцы шарошек и резцов горнодобывающих машин, вставки которых изготовлены из инструментальной стали Р6М5 и обработаны методом динамического легирования.

а) б)

в)

а) шарошки, б) резцы для горнодобывающих машин, в) вставки

Рисунок 10 - Детали изготовленные с применением метода динамического легирования

В результате легирования их износостойкость увеличивалась в 1,7 раза.

Замена твердого сплава на упрочненную сталь Р6М5 позволяет несколько изменить геометрию режущего инструмента. Поскольку ударная вязкость и прочность при изгибе стали Р6М5 выше чем у твердого сплава ВК8, то появляется возможность уменьшить диаметр вставки с 9 до 7 мм и в результате снизить энергоемкость процесса добычи калийной руды. Новый материал позволил отказаться от традиционной технологии крепления вставки и державки с помощью пайки. Соединение вставки с державкой осуществляют путем запрессовки. Длинная (26 мм) вставка, позволяет увеличить число переточен инструмента в процессе работы.

Заключение

1. Установлено, что динамическое легирование частицами порошков SiC и Al_2O_3 приводит к формированию специфической структуры композиционного материала армированного каналами, состоящими из центральной волоконной зоны с остатками частиц порошка, окруженных областями аморфной (8-10 мкм), нанокристаллической с фрагментированной ячеистой структурой (15-20 мкм), микрокристаллической с переходом в кристаллическое состояние, характерное для матричного материала конструкционной стали. Формирование такой структуры приводит к повышению износостойкости стали Х12М в 1,5-2,5 раза, стали Р6М5 в 1,7 раза.

2. Установлено, что эффект проникания частиц в материал определяется процессами, происходящими в материале на структурном и субструктурном уровнях, характеризующими динамику изменения состояния вещества. Проникание микрочастиц в преграду сопровождается микроканалированием материала преграды. Такие каналы видны при рассечении преграды вдоль движения частицы при металлографических и электронноoптических методах исследования.

3. Установлено, что для предотвращения трещинообразования в процессе динамического легирования закаленных сталей необходимо проведение предварительного низкотемпературного отпуска после закалки.

4. Проведенные исследования показали, что износостойкость быстрорежущей стали, подвергнутой динамическому легированию в закаленном состоянии повышается в 1,2 раза по сравнению с износостойкостью стали, легированной в состоянии отжига (режимы закалки и отпуска одинаковы для указанных способов обработки).

ЛИТЕРАТУРА

1. Симоненко, В.А. О проникновении отдельных микрочастиц в прочные преграды при столкновении с ними порошкообразных потоков/ В.А. Симоненко, Н.А. Скоркин, В.В. Башуров //ФГВ.-1991.-27,N4-С.45-51.

2. Овчинников, В.И. Устройство для легирования взрывом / В.И.Овачинников, В.А.Лобачев // Патент u 20160267 от 22.08.2016 -.Официальный бюллетеньРБ, 2017, №3.- С128

3. Овчинников, В.И. Устройство для нанесения слоя вещества на металлические детали / В.И. Овчинников, А.Ф.Ильющенко // Патент u 10271 - .Официальный бюллетень РБ, 30.08.2014.

4. Зворыкин, Л.О. Структурные особенности стали 45 после взаимодействия с высокоскоростными потоками порошков борида ниобия и силицида молибдена Л.О Зворыкин, С.М. Ушеренко //Металлофизика.- 1993.- Т.15.N1.- С. 92-95.

5. Ноздрин, В.Ф. 0 механизме упрочнения металлов при сверхглубоком проникании высокоскоростных частиц / С.М. Ушеренко, С.И Губенко //ФХОМ - 1991.- N6.- С,19-24.

DOI:10.26201/ISSP.2019.45.557/Adv.mater.V.1.Ch.5

Глава 5. МОРФОЛОГИЯ КРИСТАЛЛОВ ПРИ ЗАТВЕРДЕВАНИИ БИНАРНЫХ СПЛАВОВ

Марукович Е.И.,. Брановицкий А.М., Лебединский Ю.А.
Институт технологии металлов НАН Беларуси,
г.Могилев, Республика Беларусь, info@itm.by

Аннотация

К настоящему времени известен целый ряд технологий литья в полутвердом состоянии, как широко используемых в промышленности, так и лабораторных. Любая такая технология литья в полутвердом состоянии связана с изменением обычной дендритной микроструктуры сплава, что приводит к улучшению его механических свойств. Все технологии используют вынужденное движение расплава с зародышами кристаллов, растущими в потоке расплава.

В работе моделируется рост первичных кристаллов из переохлажденного бинарного расплава на основе метода фазового поля с приближенным учетом перемешивания расплава для силуминовых сплавов. Изменения концентрации компонент в расплаве вблизи области затвердевания за счет перемешивания рассматриваются как главная причина модификации дендритной морфологии кристаллов. Эффект перемешивания приводит к частичному удалению расплава с повышенной концентрацией примеси из области вблизи границы кристаллизации. В работе исследуется размеры, морфология полученных кристаллов в зависимости от средних параметров перемешивания и степени их флуктуаций во времени и пространстве. Исследовано влияние флуктуаций при перемешивании на скорость роста первичных кристаллов.

Введение

Модели, включающие в себя численное решение системы базовых уравнений гидродинамики и роста кристаллов можно считать наиболее точным описанием роста кристаллов в условиях движения зародыша относительно потока расплава, например, при перемешивании. Однако ввиду многочисленных сложностей при их решении, данный подход так и не дал полезных результатов для практически интересных случаев [1-3]. Как правило, рассматривается задача обтекания кристалла потоком с постоянным направлением и скоростью [1-10].

Поэтому для задач приближенной оценки влияния потока на рост кристалла часто используются различные простые методы, имеющие ряд допущений. Один из таких методов основан на концепции пограничного слоя [12,13]: твердое тело, обтекаемое жидкостью, имеет вблизи своей поверхности жидкий слой, в котором скорость потока направлена преимущественно вдоль поверхности. В этом приближении для расчета роста кристаллов в бинарной смеси считается, что в зоне пограничного слоя массоперенос второго компонента (примеси) бинарного сплава осуществляется только за счет диффузии, массоперенос вне слоя значительно выше за счет конвекции. Кроме того, считается, что при сильном перемешивании жидкость вне пограничного слоя полностью гомогенизирована. Впервые такая концепция (метод BPS) для движения в вязкой среде затвердевающего расплава была сформулирована в [11], и впоследствии уточнена в [12,13]. Приближенное выражение для толщины пограничного слоя δ имеет вид:

$$\delta = 1.6\, D^{1/3} \nu^{1/6}\, \omega^{-1/2}\,, \qquad (1),$$

где D – коэффициент диффузии примеси, ν – кинематическая вязкость, ω – определяется угловой скоростью набегающего потока относительно центра кристалла. При сильном перемешивании толщина слоя по (1) слишком велика и корректируется различными способами [12-14].

Ранее разработанная упрощенная модель влияния конвекции на рост кристаллов при сильном перемешивании [16] предполагает периодическое усреднение

концентрации примеси вне слоя определенной толщины вблизи поверхности раздела фаз. Однако такая модель не описывает корректно явления, происходящие при росте кристалла в условиях перемешивания произвольной интенсивности. Разрабатываемая модель будет использовать оценки размера пограничного слоя в зависимости от скорости вращения кристалла в потоке и различной вязкости расплава.

Методы определения границы слоя без перемешивания вблизи поверхности кристалла

Оценка толщин пограничного слоя при росте первичных кристаллов из бинарного расплава показывает, что данная величина варьируется в широком диапазоне [16]. Для удобства толщину можно выразить в шагах вычислительной схемы метода фазового поля. Значение последнего, используемое в расчетах, равно около 20 нм при переохлаждении 30 К и стандартных параметрах затвердевания первичных кристаллов алюминия в расплаве силумина.

Значение толщины пограничного слоя может составлять от 10-20 шагов при сильном перемешивании до 100-200 шагов при относительно слабом. Часто перемешивание моделируется увеличением коэффициента диффузии в зоне за пограничным слоем [15]. При моделировании методом фазового поля такая схема не учитывает эффекты уменьшения пограничного слоя на сильно выпуклых участках периметра растущего кристалла ввиду тангенциального движения расплава, уменьшения толщины вблизи вогнутых участков и других геометрических соображений. Последнее не дает возможности корректного моделирования роста на криволинейных участках периметра.

Авторами данного исследования был ранее предложен метод уменьшения концентрации примеси, связанный с периодическим уменьшением концентрации вблизи периметра в зоне, определяемой по следующему алгоритму [16]. Корректировке концентрации подвергаются те узлы, где фазовая функция ϕ имеет значение ниже определенного уровня, то есть концентрация примеси изменяется в узлах, где фазовое состояние представляет собой жидкость или "почти жидкость". Из этого списка узлов исключаются узлы, в окрестности которых находится большое число узлов с твердым или "почти твердым" состоянием. Учитывая определение фазовой функции и необходимость построения эффективного по скорости алгоритма, условием исключения было превышение суммы фазовых функций в окрестности узла некоторого значения. В качестве окрестности брался круг определенного радиуса r_S. Корректный подбор предельного значения суммы и радиуса приводит к корректному исключению узлов, находящихся в канавках между ветвями или просто во впадинах. Никаких дополнительных условий при этом не требуется. Таким образом, корректировка разрешалась для узла (*i*,*j*) только при условии

$$S = \sum_{i,j,r<r_S} \phi_{i,j} / N_{r<r_S} < S_0 \qquad (2)$$

где $N_{r<r_S}$ – число точек в окрестности, различные значения параметра S_0 отвечают за разный уровень смыва.

Среди разрешенных узлов корректировка производилась двумя различными способами: сбрасывалась в исходное значение до начала кристаллизации или усреднялась. Первый способ физически соответствует малому числу зародышей кристаллов в начальном расплаве. Второй способ можно сопоставить случаю активного перемешивания частиц твердой фазы в расплаве, когда излишек примеси, диффундирующий в расплав при росте первичной фазы, уже не удаляется из расчетной области в отличие от первого способа, а перемешивается в ней.

Такой алгоритм изменения концентрации примеси не нарушает симметрию роста кристалла при повороте на 90°. Данная модель приводит к появлению некоторого «запрещенного слоя» вблизи кристалла, где коррекция концентрации не производится. При этом на выгнутых участках периметра запрещенный слой тоньше, на вогнутых, вблизи впадин, канавок толще, чем на прямолинейных участках. Основной недостаток алгоритма – применимость только для случая сильного

перемешивания с малой толщиной запрещенной зоны. Попытки увеличить окрестность точки и тем самым размер «запрещенного» слоя ведут к резкому уменьшению вычислительной эффективности и неустойчивости алгоритма, поэтому для расширения применимости данного алгоритма условие (2) было дополнено условием превышения концентрации примеси над исходной $c_{прев}/c_0$ в определенное число раз [11-13]. Таким образом, сохраняется поведение толщины «запрещенного» слоя вблизи вогнутых и выпуклых участков и применимость (2) для анализа усредненного влияния перемешивания в любой степени. В расчетах при переохлаждении 30 К значение превышения концентрации для затвердевания силуминов менялось от 1.01 до 1.2.

Алгоритм уменьшения концентрации примеси в перемешиваемом расплаве вблизи растущего кристалла, созданный ранее [16], может быть использован в основном при очень активном перемешивании расплава, например со скоростью сотен и тысяч оборотов в минуту [17,18], используемом только в специальных экспериментах. Разработанный алгоритм учитывает коррекцию концентрации примеси на большом расстоянии от периметра кристалла в так называемом предположении смыва [11-13] и может быть использован для более практического случая перемешивания кристаллов при полужидком затвердевании в промышленных схемах литья. Использование данного алгоритма приводит к относительно небольшой коррекции концентрации примеси в зоне, далеко от границы растущего кристалла.

Оценка морфологии кристалла в предположении смыва

Для оценки влияния смыва и выявления устойчивых видов морфологий кристалла были проделаны расчеты при различных параметрах смыва (S или $c_{прев}/c_0$) при росте кристалла из малого круглого зародыша (рис. 1-3). Устойчивыми при росте из малого зародыша могут являться все те же две морфологии – дендритная (рис. 1 а-г) и розеточная (рис. 1 е). Для ряда значений $c_{прев}/c_0$ от 1% до 6.5% дополнительные ветви или не появляются вообще или их рост тормозится со временем выбросом примеси в расплав (рис. 1 а, б, в, г). В случае $c_{прев}/c_0$=8.5% рост боковых ветвей не подавляется (рис. 1 е), при этом обнаруживается их расщепление в течение более длительного времени в ходе эволюции морфологии кристалла в замкнутом пространстве (рис. 2).

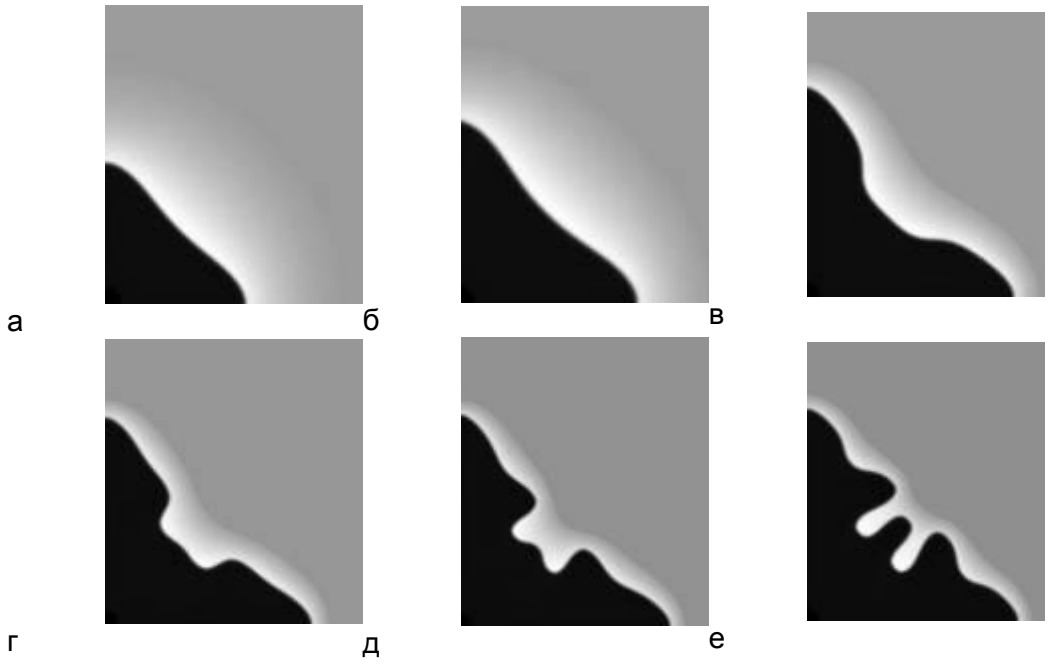


Рисунок 1 – Морфология кристаллов силумина, растущих из малого зародыша, при разных значениях $c_{прев}/c_0$: 1% (а), 2% (б), 5% (в), 6.5% (г), 7.5% (д), 8.5% (е). Начальное переохлаждение: 40 К. Ввиду существенного различия в скорости роста масштаб рисунков различен. Между явно выраженными дендритной (а-г) и розеточной (е) морфологией обнаруживается их смешанный вариант (д)

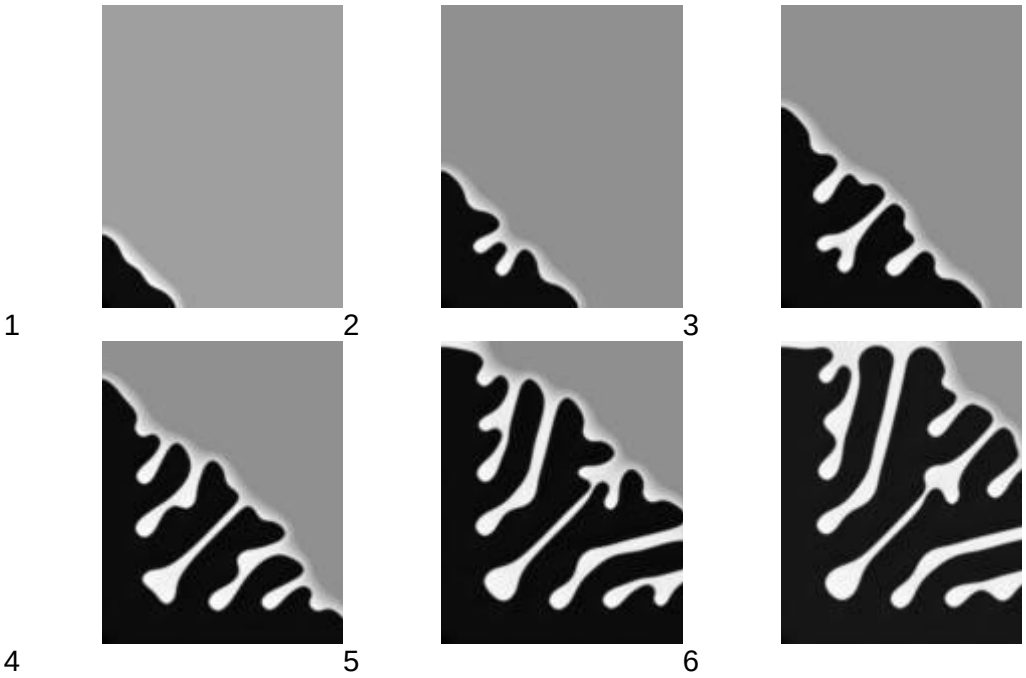


Рисунок 2 – Эволюция кристалла при $c_{прев}/c_0$=8.5%: условные моменты времени от 1 до 6 выбраны через равные промежутки времени

Более интересен случай, когда параметр смыва падает со временем. Во многом он аналогичен случаю усреднения концентрации при коррекции ее значения, при этом расщепления боковых ветвей не происходит, а вместо утолщения ветвей, как в случае усреднения, на боковых ветвях возникает структура возмущений, подобная вторичным ветвям на главных ветвях дендрита (рис. 3).

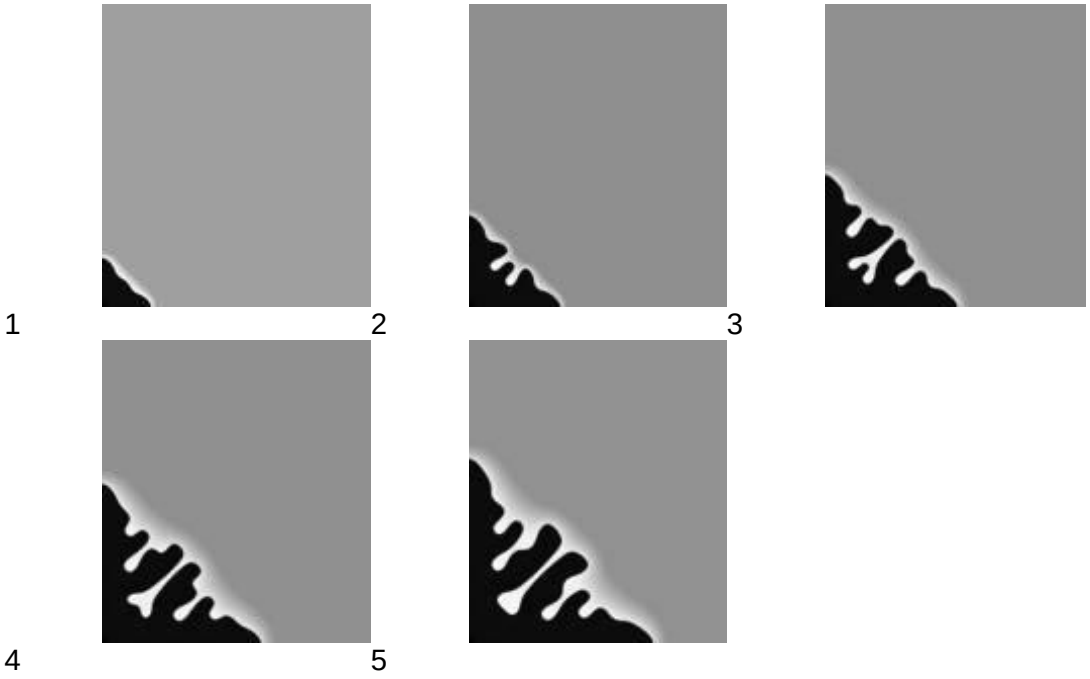


Рисунок 3 – Эволюция морфологии с изменением степени смыва во времени: $c_{прев}/c_0$=8.5% для условных моментов времени 1-3, $c_{прев}/c_0$=3.5% для - 4,5

Морфология кристаллов при росте из большого зародыша

В экспериментах в качестве исходных затравок часто используются зародыши относительно большого размера, при этом растущий кристалл в условиях «смыва» потоком расплава заметно отличен от кристалла, растущего из малого зародыша. Расчёты роста из большого круглого зародыша (рис. 4), проведенные для ряда

параметров смыва (таб. 1), выявили ряд особенностей для начального этапа роста (рис. 4 А):

- скорость роста сильно разнится для разной степени «смыва», при этом максимальная скорость роста достигается при наближайшем расположении границы смыва к растущему кристаллу, что соответствует параметру смыва S=-0.5 (табл. 1, №1);
- влияние степени смыва на ориентацию несущественно;
- с уменьшением смыва ветви утолщаются, и их количество уменьшается.

Таблица 1 – Расчётные параметры смыва (А) и соответствующие им толщины несмываемого слоя в узлах сетки (Б)

№ п.п	1	2	3	4	5	6	7
А	S=-0.5	-0.7	-0.9	-0.99	$c_{прев}/c_0$=10%	7%	5%
Б	7	9	13	14.2	17	26	34

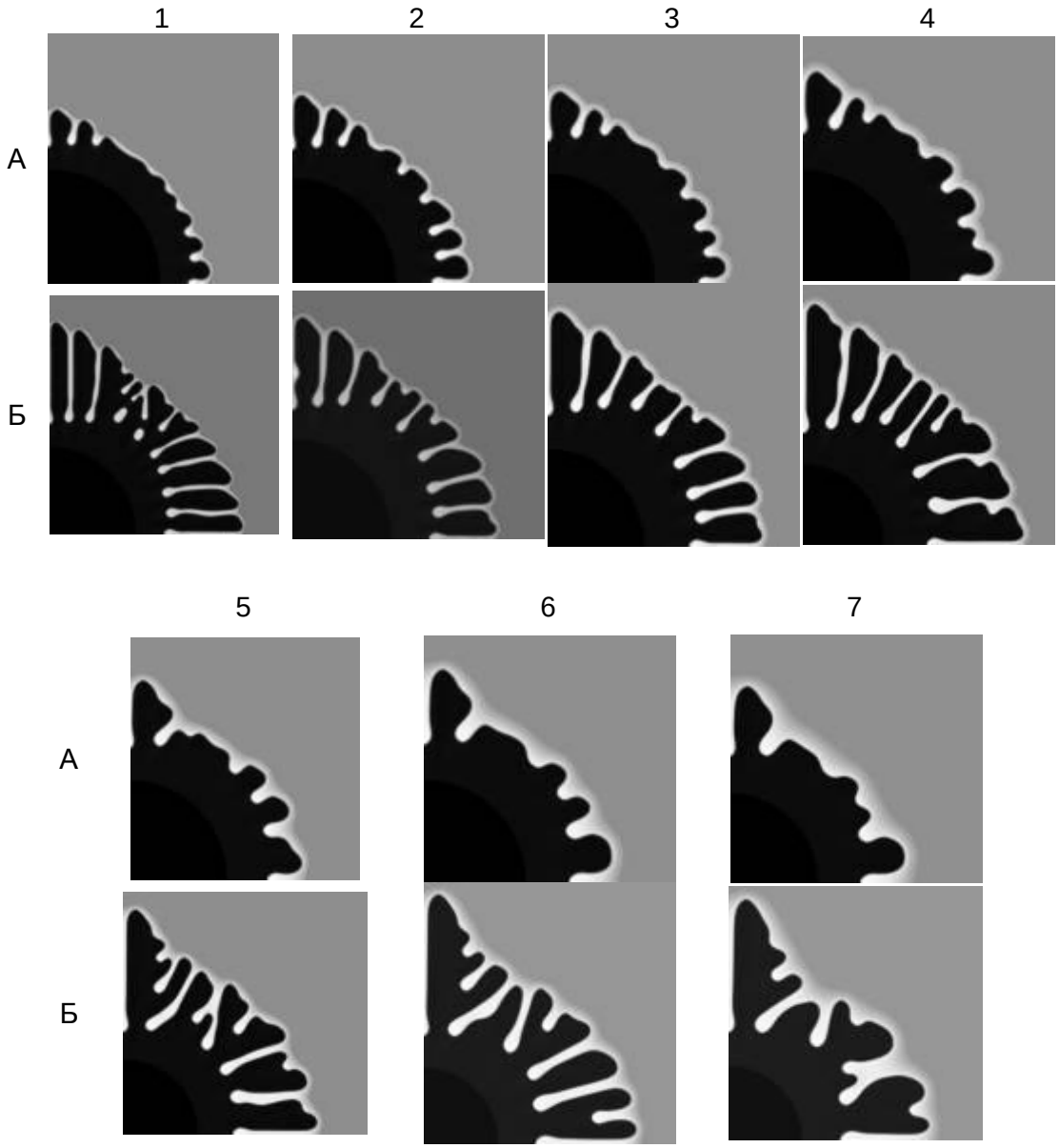


Рисунок 4 – Морфология кристаллов для зародыша сферической формы относительно большого размера соответственно параметрам смывами из табл. 1.
А – начальный этап роста, Б – последующий

Морфология кристаллов при росте из большого несферического зародыша

На морфологию кристаллов также влияет форма зародышей, что имеет место, например, при фрагментации вторичных ветвей дендритов, когда фрагменты имеют отличную от сферической овальную форму. Растущий из овального зародыша кристалл в условиях «смыва» потоком расплава заметно отличен от кристалла, растущего как из малого зародыша, так и из круглого большого зародыша (рис. 5). Ввиду различной кривизны периметра исходного кристалла на разных участках начальные осцилляции на исходном фронте кристаллизации имеют разную форму. С ростом кристалла это приводит к существенно разной морфологии ветвей в вертикальном и горизонтальном направлении. Так в направлениях, близких к вертикальному, обнаруживается розеточная морфология, а в горизонтальном направлении – дендритная, с невыраженными вторичными ветвями.

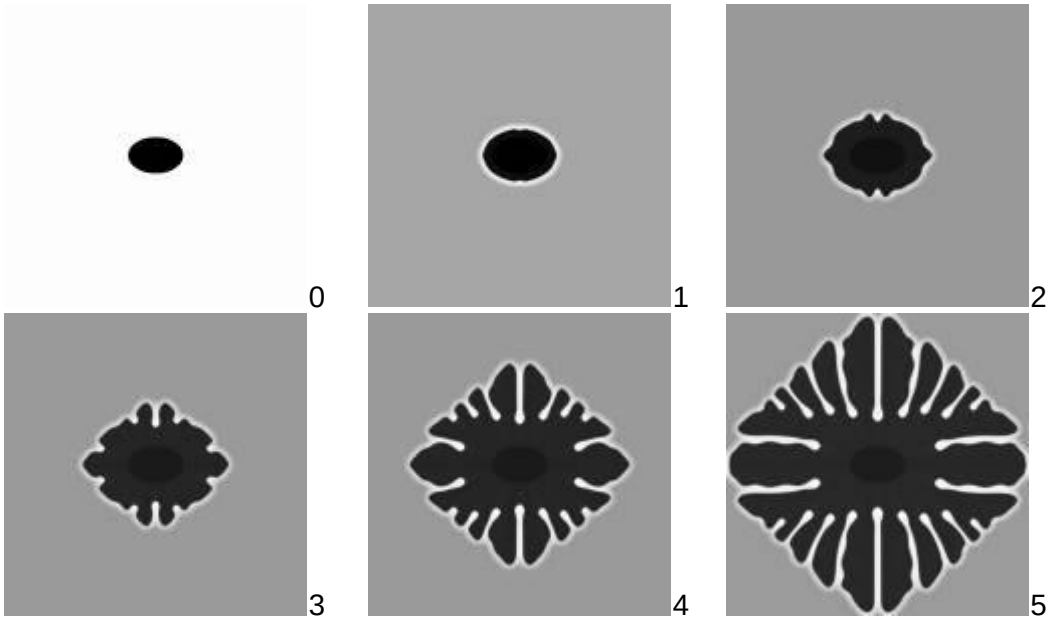


Рисунок 5 – Эволюция зародыша овальной формы при переохлаждении 40 К, коэффициенте анизотропии 3%, параметре смыва S=-0.99 в условные моменты времени 0-5, неравномерно отстоящие друг от друга, начальному зародышу соответствует 0.

Учёт пространственных флуктуаций границы смыва

Процесс смыва в достаточной мере случаен, соответственно параметр смыва может существенно различаться в различных зонах границы кристалла. Это связано с возможной турбулентностью движения расплава, с неравномерным вращением кристалла несферической формы в потоке, но в первую очередь с тем, что расплав уже содержит в себе зоны повышенной концентрации примеси, выделившейся из соседних кристаллов. Для моделирования такой ситуации были введены случайные осцилляции вокруг среднего значения $c_{прев}/c_0$=12% по пространству. Характерный размер таких осцилляций в данном примере выбран большим или сравнимым с длиной ветвей кристалла: от минимального, соответствующего S=-0.99, до максимального, соответствующего $c_{прев}/c_0$=25%. Таким образом средний пространственный размер флуктуации границы смыва оказался порядка 20 расчетных узлов. Расчёты показали (рис. 6), что если в нижней части формируется дендритная морфология (с развитыми возмущениями, которые потом будут подавлены при дальнейшем росте), то вверху слева имеет место расщепление ветвей, которое уже сохранится при дальнейшем росте.

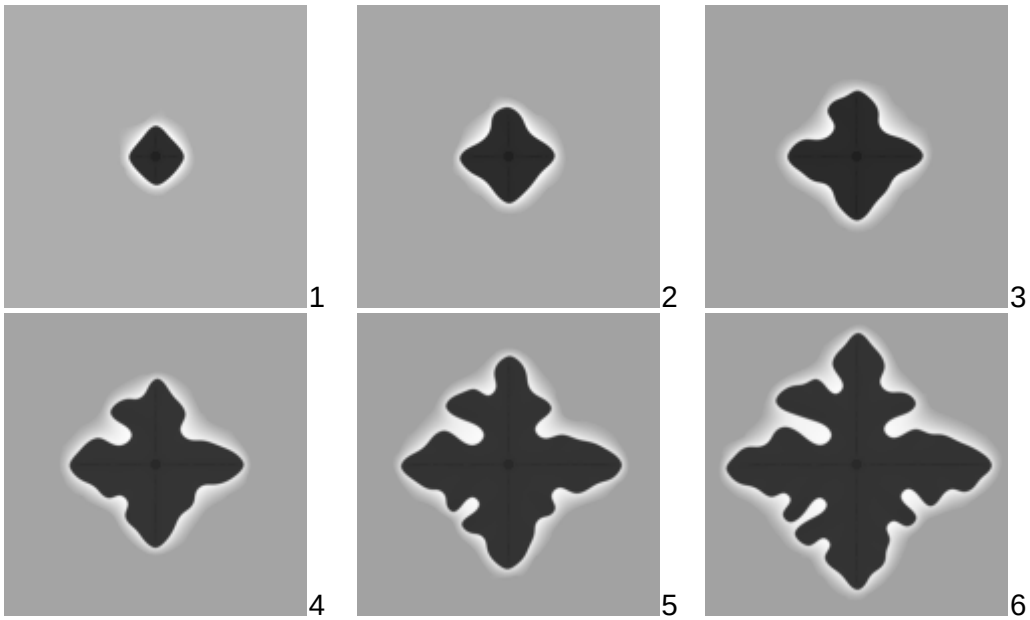


Рисунок 6 – Рост кристалла при наличии пространственных осцилляций границы смыва: условные моменты времени от 1 до 6 выбраны через равные промежутки времени

Для случая флуктуирующего по пространству смыва с высоким средним значением, несмотря на заметное отклонение от стандартных форм в начале роста, дальний рост кристалла обнаруживает стандартную, так называемую «водорослеобразную» морфологию [19] (рис. 7). При таком росте кристалла отсутствуют выделенные кристаллографические направления, что физически соответствует «изотропному» кристаллу без анизотропии поверхностного натяжения. Рост ветвей определяется преимущественно флуктуациями различных параметров.

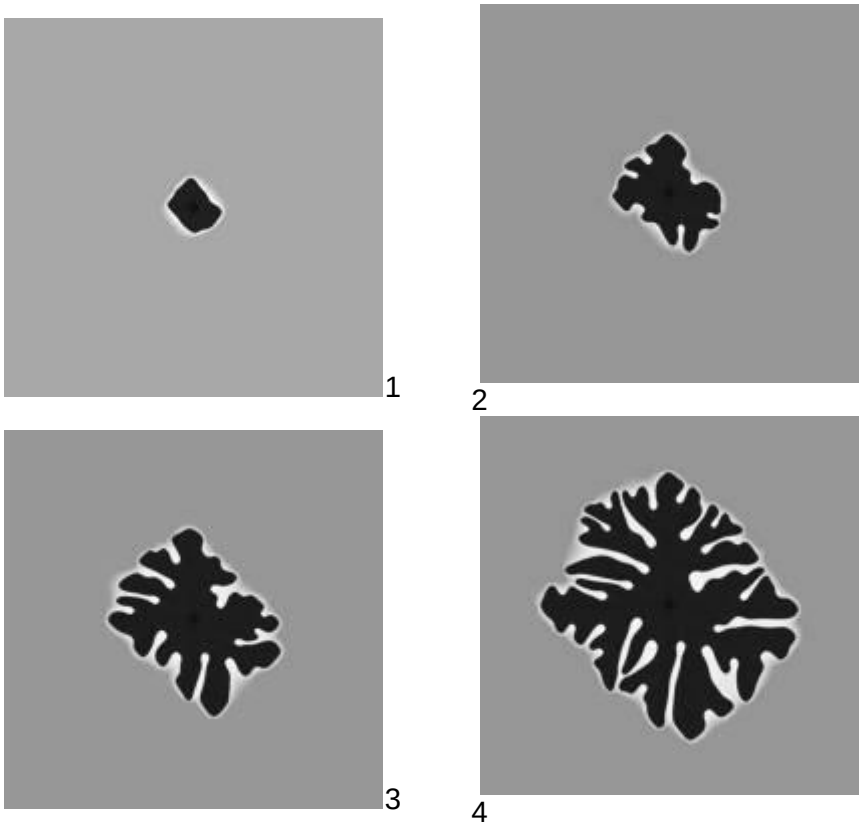


Рисунок 7 – Рост кристалла при наличии пространственных флуктуаций границы смыва с высоким средним значением: условные моменты времени от 1 до 4 выбраны через равные промежутки времени

Влияние периодичности смыва на рост кристаллов

Разрастающийся зародыш кристалла может вращаться в расплаве, таким образом, оказывая периодическое влияние на границы смыва. В тех точках периметра, где в данный момент жидкость течет «в лоб» кристаллу, интенсивность смыва больше. И наоборот, в точках периметра «в тени» кристалла интенсивность смыва уменьшается. Приближенно влияние вращения кристалла в расплаве на смыв может описываться некоторой периодической зависимостью параметров смыва от времени. Моделирования такой ситуации аналогично предыдущему случаю (учёт флуктуаций), но в отличие от него здесь добавлена временная периодическая зависимость смыва. Расчёты показали, что при наличии периодичности смыва рост кристалла гораздо ближе к стандартной дендритной форме (рис. 8 Б), а при его отсутствии к так называемой «разориентированной» форме (рис. 8 А), характерной в отсутствие анизотропии [19]. Необходимо отметить практически одинаковые размеры кристаллов в обоих случаях.

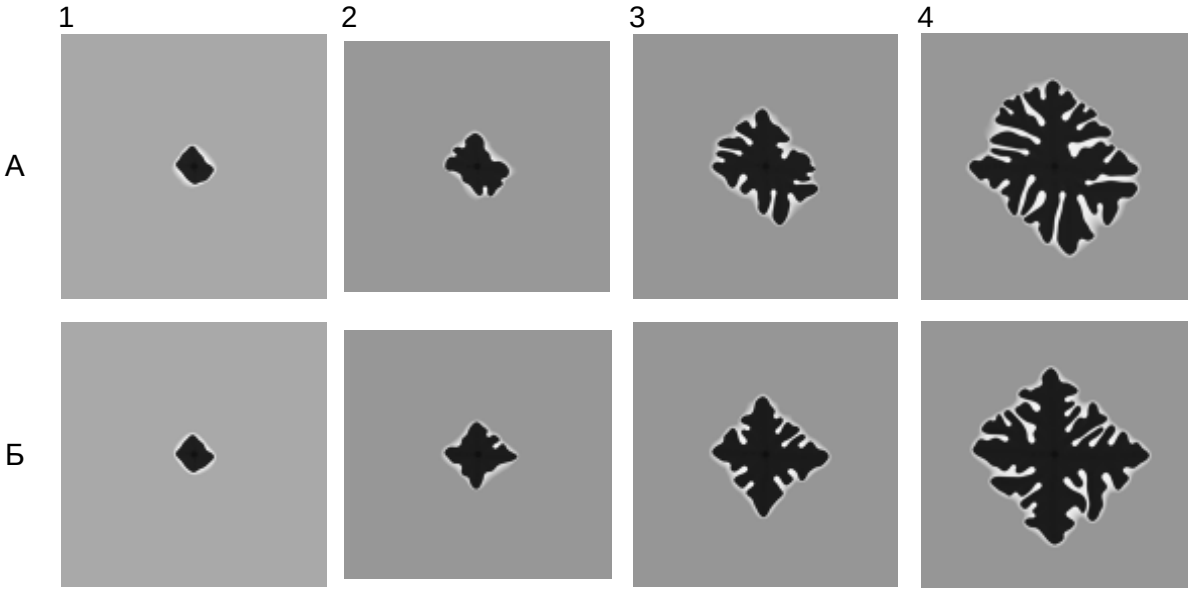
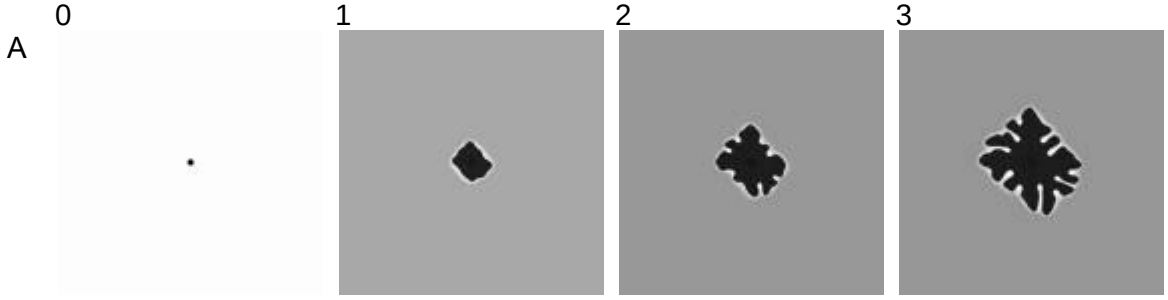


Рисунок 8 – Сравнение морфологий для условных моментов времени 1-4: с синусоидальной модуляцией по времени (Б) и без неё (А)

Моделирование с учётом периодичности смыва оказалось более эффективно в вычислительном плане, поскольку расчет роста кристаллов требует больших вычислительных затрат. При этом скорость роста кристалла существенно зависит от периода смыва (рис. 9). Вместе с тем сама морфология зависит от периода смыва в достаточно малой степени. Основным фактором, влияющим на морфологию при достаточно малых периодах смыва, когда смыв имеет значащее влияние на форму кристалла, все-таки является пространственная зона смыва.



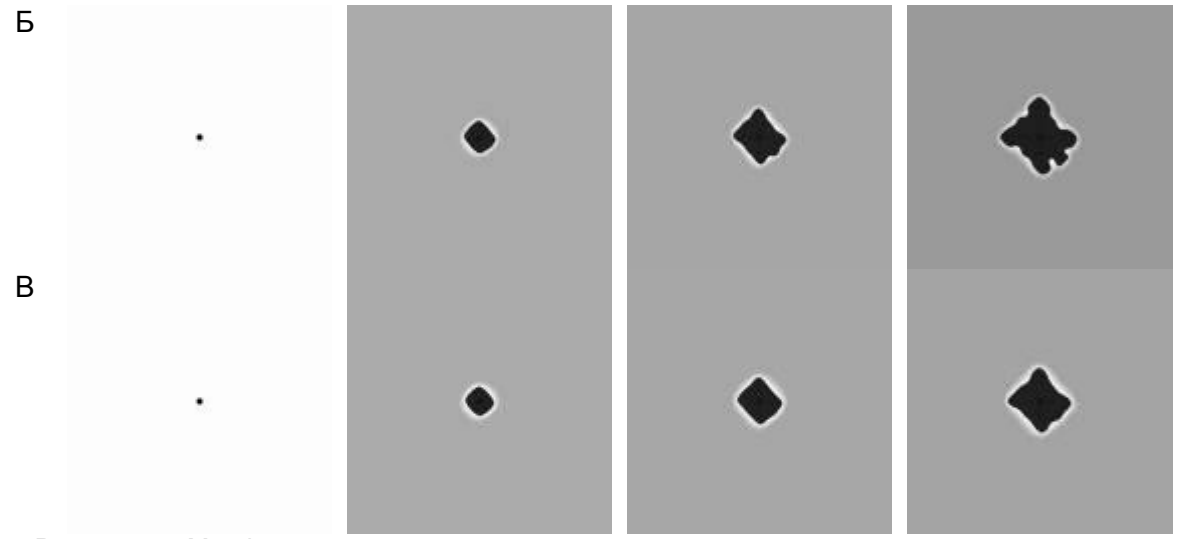


Рисунок 9 – Морфология роста первичных кристаллов алюминия для условных моментов времени 0-3 равномерно с интервалом 20000 для различных периодов смыва: 200 (А), 500 (Б), 1000 (В). Интервал времени и периоды смыва заданы количеством временных шагов вычислительной модели

Имеется некоторая зависимость морфологии от интенсивности пространственных флуктуаций и среднего временного периода флуктуаций (рис. 10). Увеличение дисперсии пространственных флуктуаций вызывает усиление роста кристаллов. Можно предполагать, что на практике сильные флуктуации по пространству соответствуют и достаточно высоким временным частотам колебаний интенсивности смыва. В этом случае анизотропия поверхностного натяжения влияет на направление роста в меньшей степени, чем высокий градиент концентрации примеси вблизи границы кристалла и рост кристалла разориентирован [19] (рис. 10 А). Противоположное влияние на морфологию градиента примеси и анизотропии поверхностного натяжения [20, 21] проявляется в смешанной из дендритной и розеточной морфологии в других вариантах роста (рис. 10 Б, В).

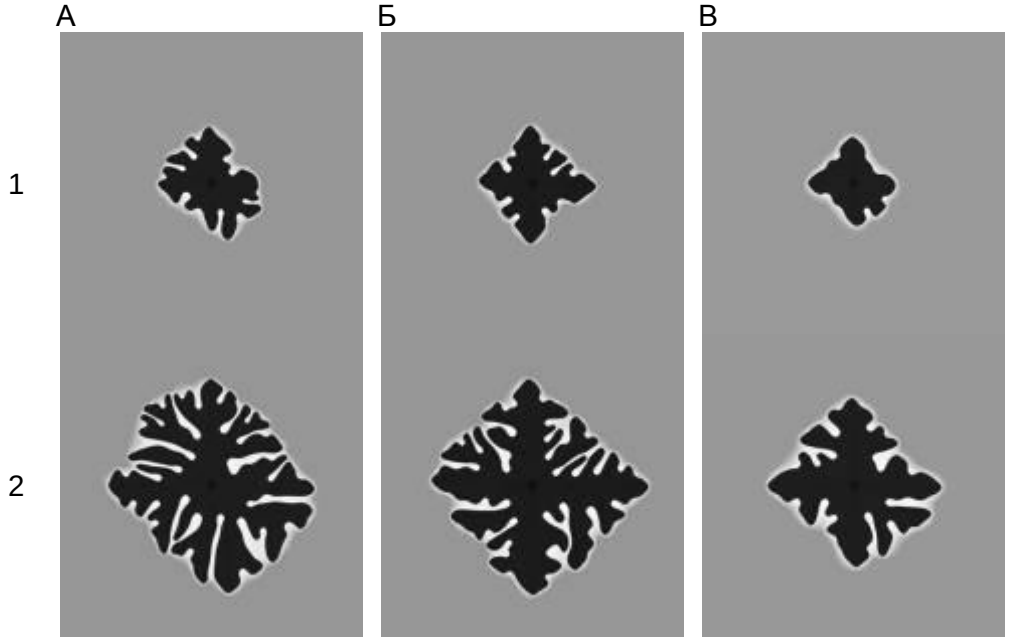


Рисунок 10 – Сравнение морфологий при среднем $c_{прев}/c_0$= 7.5% для большой (А, Б) и малой (В) дисперсий пространственных флуктуаций и большой (Б) и малой (А, В) частот временных периодов флуктуаций для двух условных последовательных моментов времени (ряды 1 и 2)

Заключение

Расчеты показывают, что на достаточно поздних этапах временной эволюции кристаллов, когда первичный кристалл в бинарном расплаве имеет возможность неограниченно расти, его морфология может быть только дендритной или розеточной. В последнем случае должно иметь место удаление расплава с высокой концентрацией примеси .

Движение расплава способствует повышению плотности зародышей по сравнению с дендритным затвердеванием. Это может происходить как за счет расплавления ветвей кристаллов при их переносе в более горячий расплав, так и за счет уменьшения инкубационного времени при движении [22], при помощи специальных многочисленных технологий получения полужидкой смеси. При этом плотность зародышей как правило очень высока, первичные кристаллы малы и имеют только глобулярную форму.

Вместе с тем, в ряде случаев при литье используется вынужденное движение расплава, не направленное на получение полужидкой смеси с большим количеством зародышей кристаллов. Например, непрерывное литье, где расплав двигается вдоль установок охлаждения. Если еще при этом используется электромагнитное перемешивание расплава, то полученные кристаллы имеют меньший размер, растут с большей скоростью и могут иметь черты розеточной морфологии, как, например, в верхнем ряду рисунка 10. Несмотря на то, что повышение механических свойств таких заготовок частично объясняется изменением микроструктуры первичных кристаллов, исследований зависимости механических свойств от параметров розеточной морфологии практически нет. Вместе с тем, не видно причин, по которым свойства сплава с такой розеточной микроструктурой могут быть хуже глобулярной. Однако производство сплава с последней требует куда больших затрат. Возможно, поиск методов улучшения микроструктуры при непрерывном литье может привести к появлению недорогих заготовок с механическими свойствами, не уступающими литью из полужидкой смеси.

Известным преимуществом розеточной морфологии является уменьшение склонности к горячим трещинам. Они образуются при деформации частично затвердевшего металла, особенно для случая движущегося относительно корки. Согласно наиболее распространенной сейчас модели [23], горячие трещины появляются при пластической деформации дендритного каркаса двухфазной зоны. Вначале, когда такой каркас занимает небольшой объем, расплав заполняет пустоты, образующиеся при деформации каркаса. При увеличении объема дендритного каркаса расплав перестает проникать в пустоты и образуются зародыши трещин. Далее, с дальнейшим ростом каркаса он становится упругим, пластическая деформация сменяется на упругую и образование пустот прекращается. Обычно считается, что зародыши горячих трещин появляются в зоне, где доля твердой фазы лежит в области от 0.9 до 0.99. Наличие значительно более компактных и обтекаемых, чем дендриты, «розеток» способствует проникновению расплава в пустоты и уменьшению склонности к горячим трещинам. Моделирование эволюций розеточных морфологий позволит оценить количественно уменьшение вероятности появления горячих трещин.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tong X., Beckermann C., Karma A. Velocity and shape selection of dendritic crystals in a forced flow // Physical Rev. E, 2000, 61(1): 49-52.

2. Joeng J.H., Goldenfeld N., Dantzig J.A. Phase field model for three-dimensional dendritic growth with fluid flow // Phys. Rev. E, 2001, 64 (041602): 1-14.

3. Tong X., Beckermann C., Karma A., Li Q. Phase-filed simulations of dendritic crystal growth in forced flow // Phys. Rev. E, 2001, 63 (061601): 1-16.

4. Jeong J.H., Dantzig J. A., Goldenfeld N. Dendritic growth with fluid flow in pure materials // Metall. Mater. Trans. A, 2003 (34): 459-466.

5. Tönhardt R., Amberg G. Phase-field simulation of dendritic growth in a shear flow // J. Cryst. Growth, 1998, 194 (1): 406- 425.

6. Anderson D.M., McFadden G.B., Wheeler A.A. A phase-field model of solidification with convection // Physica D, 2000, 135(1-2):175-194

7. Beckermann C., Diepers H.J. Modeling melt convection in phase-field simulations of solidification // Journal of Computational Physics, 1999,154(2): 468-496

8. Diepers H.J., Beckermann C., Steinbach I. Simulation of convection and ripening in a binary alloy mush using the phase-field method // ActaMater., 1999, 47(13): 3663-3678

9. Li Q., Beckermann C. Modeling of free dendritic growth succionitrile-acetone alloys with thermosolutal melt convection // J. Cryst. Growth, 2002, 236: 482-498.

10. Changsheng Z., Zhiping W., Jin G. and Rongzhen X. Convection effect on dendritic growth using phase-field method // China Foundry. Vol.7 No.1, 2010, 52-56.

11. Burton J.A., Prim R.C., Slichter W.P. The distribution of solute in crystals grown from the melt. Part I. Theoretical // J. Chem. Phys., 21, 1987–1991, 1953.

12. Wilson L.O. On interpreting a quantity in the Burton, Prim, and Slichter equation as a diffusion boundary layer thickness // Journal of Crystal Growth, 44, 247–250, 1978.

13. Wilson L.O. A new look at the Burton, Prim, and Slichter model of segregation duringcrystal growth from the melt // Journal of Crystal Growth, 44, 371–376, 1978.

14. Yen C.T. Tiller W.A. // Journal of Crystal growth, 118, 259-262, 1992.

15. Huang W., Li T., Lin X., YU J. Growth Morphology of Crystal from Undercooled Melt with Strong Liquid Convection // J. Jpn. Soc. Microgravity Appl. Vol 21 No 3, 2004, p. 207-211.

16. А.Г. Борисов, Е.И. Марукович, Ю.А. Лебединский, А.М. Брановиц-кий. Исследование влияния потока расплава на процессы формирования недендритнойтруктуры при затвердевании бинарного сплава Al-Si // Процессы литья. Киев. № 6, 2013, с. 37-47.

17. Molernaar J.M.M., Katgerman L., Kool W.H., Smeulders R.J. On the formation of the stircast structure // J. Mater. Sci. 21 (1986) P. 389-394.

18. Molernaar J.M.M., Salesmans H.C., Katgerman L. The structure of sircast Al-6Cu. // J. Mater. Sci. 20 (1985) P. 4335-4344.

19. Utter B., Bodenschatz E. Dynamics of Low Anisotropy Morphologies in Directional Solidification // Physical review. E, 66, 051604, 2002.

20. Amoorezaei M., Gurevich S., Provatas N. Orientation selection in solidification patterning // Acta Materialia 60 (2012) 657–663.

21. Provatas N., Wang Q., Haataja M., Grant M. Seaweed to Dendrite Transition in Directional Solidification // Phys. Rev. Letters, 91, N 15, DOI: 10.1103/PhysRevLett.91.155502.

22. Lin X., Tong L., Zhao L., WANG L., Wang M., Huang W. Morphological evolution of non-dendritic microstructure during solidification under stirring // Trans. Nonferrous Met. Soc. China, 20, 2010, 826-831.

23. Young M.W., Yae-jung Y., Dong J. S., Kyu H.O. A New Criterion for Internal Crack Formation in ContinuouslyCast Steels // Metallurgical and materials transactions B Vol. 31B, august 2000: 779-793.

DOI:10.26201/ISSP.2019.45.557/Adv.mater.V.1.Ch.6

Глава 6. НАКОПЛЕНИЕ ДЕФЕКТОВ ПРИ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СПЛАВОВ: РОЛЬ ЭНЕРГИИ ДЕФЕКТА УПАКОВКИ, ТВЕРДОРАСТВОРНОГО УПРОЧНЕНИЯ, РАЗМЕРА ЗЕРЕН, ТЕМПЕРАТУРЫ ДЕФОРМАЦИИ

Конева Н.А., Тришкина Л.И., Черкасова Т.В.
Томский государственный архитектурно-строительный университет, г. Томск, Россия, koneva@tsuab.ru

1. Введение

Металлы и сплавы широко применяются в науке и технике. Чаще всего они используются в поликристаллическом состоянии. Размер зерен поликристаллов оказывает значительное влияние на их упрочнение и разрушение. В последние годы обнаружено, что закономерности изменения механических свойств поликристаллов и накопление дефектов в них при деформации оказываются различными на микро- и мезоуровне размеров зерен. Способность металлов и сплавов противостоять механическим напряжениям в различных условиях зависит от их структурного состояния. Закономерности накопления дефектов в ходе эксплуатации материалов определяют запас прочности.

В настоящее время активно проводится изучение механических свойств и структуры металлических материалов с микро- и нано- размерами зерен. Между тем закономерности накопления дефектов при деформации с размерами зерен мезоуровня изучены недостаточно. Чаще всего изучаются лишь качественные изменения в структуре поликристаллов при деформации. Для создания моделей упрочнения и разрушения поликристаллических материалов на микро- и мезоуровне масштабов необходимо детальное изучение накопления дефектов при деформации различных металлов и выявление факторов, влияющих на эти процессы. Назовем некоторые проблемы в этом направлении, которые требуют решения.

Известно, что скалярная плотность дислокаций <ρ> определяет дислокационный вклад в формирование предела текучести и напряжение течения. Между тем закономерности накопления дислокаций при деформации изучены недостаточно. Необходимо выявить как влияет размер зерен, энергия дефекта упаковки, температура деформации, скорость деформации на накопление дислокаций. По этим вопросам в литературе очень мало результатов. Особенно это относится к данным, полученным методом ПЭМ.

М. Эшби [1] для характеристики неоднородности пластической деформации в зернах поликристаллического агрегата ввел понятие геометрически необходимых дислокаций (ГНД) и статистически запасенных дислокаций (СЗД) как компонент дислокационного ансамбля. Плотность ГНД (ρ_G) в поликристаллах твердых растворов характеризует градиент пластической деформации, связанный с наличием границ зерен и границ деформационного происхождения. Важно знать как происходит с деформацией накопление ГНД и СЗД и какую роль они играют в упрочнении поликристаллов, выяснить роль размера зерен и деформационных границ в их накоплении. Экспериментальных данных здесь очень мало.

Важным дефектом металлических материалов, возникающим при пластической деформации, является локальная кривизна кристаллической решетки. Этот дефект развивается с деформацией материала на всей иерархии масштабных уровней. Из работ В.Е. Панина с сотр. [2] следует, что локальная кривизна определяет зарождение дислокаций, дает вклад в деформационное упрочнение, способствует разрушению материала. Хотя понятие о локальной кривизне кристаллической решетки было введено достаточно давно (М.А. Штремель) [3], экспериментальные данные о локальной кривизне кристаллической решетки практически отсутствуют.

Целью исследования являлось установление закономерностей накопления дефектов при деформации поликристаллических сплавов систем Cu-Mn и Cu-Al с

размерами зерен мезоуровня масштабов и выявление роли энергии дефекта упаковки, твердорастворного упрочнения, размера зерен, температуры деформации.

2. Материалы и методы исследований

Исследовались поликристаллические ГЦК твердые растворы систем Cu-Al с содержанием Al от 0.5 до 14 ат.% и Cu-Mn, в которых концентрация Mn изменялась в пределах 0.4…25 ат.%. Средний размер зерен в сплавах был 20…240 мкм. Образцы сплавов подвергались растяжению со скоростью $2\cdot10^{-2}c^{-1}$ до разрыва при температурах 293 К – 673 К на машине «Instron». Структуру деформированных до различных степеней деформации образцов изучали на фольгах на электронных микроскопах ЭМВ – 100АК и Tesla BS – 540, снабженных гониометром с наклоном и прецессией. Сначала изучалась качественная картина дефектной структуры, затем измерялись различные параметры дислокационной структуры: скалярная плотность дислокаций и ее компоненты (плотность ГНД и СЗД), плотность границ деформационного происхождения, кривизна кручения кристаллической решетки. Скалярная плотность дислокаций и плотность границ деформационного происхождения измерялась известным методом секущей. Детали измерений плотности ГНД (ρ_G), плотности СЗД (ρ_S) и χ будут изложены в соответствующих разделах главы.

3. Влияние размера зерна, энергии дефекта упаковки, твердорастворного упрочнения и температуры деформации на накопление дислокаций при пластической деформации поликристаллических сплавов

3.1 Введение

В процессе пластической деформации металлических материалов происходит накопление дислокаций. Скалярная плотность дислокаций (ρ) в поликристаллах ГЦК металлов и сплавов зависит от ряда факторов. Наиболее важными из них являются: 1) степень пластической деформации, 2) скорость деформации, 3) величина твердорастворного упрочнения, 4) температура деформации, 5) размер зерна поликристалла. Имеет место еще один фактор, который также может оказать влияние на накопление дислокаций. Этот фактор – величина энергии дефекта упаковки ($\gamma_{ДУ}$). Влияние $\gamma_{ДУ}$ на величину ρ изучено мало. Отметим в связи с этим некоторые работы.

В [4] было исследовано изменение плотности дислокаций в зависимости от $\gamma_{ДУ}$ при ударных нагружениях меди и сплавов Cu-Al с размером зерна 50 мкм. Для сравнения были проведены также испытания на сжатие со скоростью $5\cdot10^{-4}c^{-1}$. Плотность дислокаций вычислялась из измерений запасенной энергии. Кроме меди исследовались четыре сплава с содержанием Al 0.2, 2, 4 и 6 (вес.%). Из полученных в [4] результатов следует, что влияние $\gamma_{ДУ}$ на накопление дислокаций при ударном нагружении зависит от величины нагрузки. Плотность дислокаций может в зависимости от нагрузки как увеличиваться с понижением $\gamma_{ДУ}$, так и возрастать.

Интересные результаты приведены в работе [5] для Al, Ni, Cu и TWIP стали следующего состава: Fe–31Mn–3Al–3Si (вес.%). Из анализа приведенных в [5] немногочисленных данных для чистых металлов и собственных результатов на стали авторы делают заключение, что с уменьшением $\gamma_{ДУ}$ плотность дислокаций возрастает. Однако приведенные данные по ρ получены в основном не структурными методами.

Величина $\gamma_{ДУ}$ оказывает влияние на накопление дислокаций и механические свойства ультрамелкозернистых (УМЗ) материалов. В [6] исследовалась Cu и сплавы Cu-Zn с содержанием Zn 10 и 30 вес.%. Эти материалы по данным авторов имеют $\gamma_{ДУ}$ соответственно 41, 22 и 7 МДж/м^2. УМЗ состояние достигалось кручением под гидростатическим давлением. Образцы затем подвергались растяжению при комнатной температуре. Была измерена рентгеновским методом плотность дислокаций. Установлено, что плотность дислокаций с уменьшением $\gamma_{ДУ}$ увеличивается.

В работе [7] также исследовались сплавы Cu-Zn. УМЗ и нанозеренная структура достигалась методом прокатки при низкой температуре. Содержание Zn в сплавах было 10, 20 и 30 вес.%. При этом $\gamma_{ДУ}$ изменялась по данным авторов от 78 (чистая медь) до 14 мДж/м^2 (30 вес.% Zn). Плотность дислокаций определялась с использованием рентгеновской дифракции. Было установлено, что плотность

дислокаций увеличивается с уменьшением $\gamma_{ДУ}$. Такое же заключение делают авторы [8] при изучении сплава Cu + 30 вес.% Zn, подвергнутого кручению под высоким давлением.

Изменение $\gamma_{ДУ}$ в сплавах, в частности, в сплавах меди достигается легированием вторым элементом. При этом несомненно изменяется твердорастворное упрочнение (ТРУ). Изменение ТРУ также может приводить к изменению плотности дислокаций. Этот вопрос в литературе фактически не обсуждается.

Скалярная плотность дислокаций является важным параметром дефектной структуры деформированного материала. Ее значение определяет дислокационный вклад в сопротивление движению дислокаций в металлах и сплавах. Поэтому важно знать, какие факторы и каким образом влияют на накопление дислокаций. Среди них – энергия дефекта упаковки (ЭДУ), а также твердорастворное упрочнение. Удобными объектами для решения этой задачи являются сплавы систем Cu-Al и Cu-Mn. Увеличение содержания Al в сплавах Cu-Al снижает $\gamma_{ДУ}$ [9], увеличение содержания Mn почти не изменяет $\gamma_{ДУ}$ [10]. Поэтому изучение дислокационной структуры деформированных сплавов систем Cu-Al и Cu-Mn может выделить влияние $\gamma_{ДУ}$ и твердорастворного упрочнения на накопление дислокаций.

В настоящем разделе приведены результаты исследования влияния энергии дефекта упаковки, ТРУ, температуры деформации и размера зерен на накопление дислокаций при деформации поликристаллических сплавов на основе меди.

3.2 Результаты исследования и их обсуждение

На рисунке 3.1 приведены зависимости средней скалярной плотности дислокаций <ρ> в сплавах на основе меди со средним размером зерен <d> = 100 мкм в зависимости от концентрации Mn и Al, деформированных при комнатной температуре T = 293 K. Из рисунка следует, что с увеличением концентрации как Mn, так и Al плотность дислокаций увеличивается при всех степенях деформации.

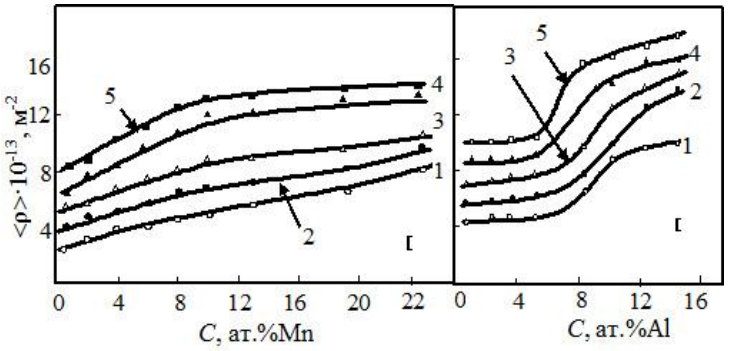


Рисунок 3.1 – Зависимости средней скалярной плотности дислокаций (<ρ>) от концентрации легирующего элемента *C*, Mn и Al, при разных степенях деформации $\varepsilon_{ист}$: 1 – 0.05, 2 – 0.10, 3 – 0.20, 4 – 0.30, 5 – 0.40. Размер зерна <d> = 100 мкм

Увеличение содержания Al приводит к более интенсивному накоплению дислокаций. Увеличение содержания Mn и Al в сплавах создает твердорастворное упрочнение. В ГЦК твердых растворах предел текучести в основном определяется величиной твердорастворного упрочнения τ_f [11]. Величина τ_f в процессе деформации остается неизменной.

В таблице 3.1 приведены значения τ_f для исследуемых сплавов [12] в испытаниях при комнатной температуре T = 293 K для двух размеров зерен.

Таблица 3.1 – Изменение твердорастворного упрочнения τ_f, от концентрации легирующего элемента С для двух размеров зерен<d>

<d>, мкм	C_{Al}, ат.%	τ_f, МПа	C_{Mn}, ат.%	τ_f, МПа
10	0,5	50	0,4	40
	5	51	6	54
	10	54	13	72
	14	68	19	81
			25	82
240	0,5	18	0,4	18
	5	23	6	24
	10	30	13	36
	14	31	19	39
			25	41

Видно, что и для размера зерен 10 мкм, и 240 мкм τ_f для сплавов с Mn выше, чем для сплавов с Al. Другими словами, увеличение содержания Al в сплавах и, следовательно, увеличение ТРУ не может объяснить более интенсивное накопление дислокаций в них при деформации по сравнению со сплавами Cu-Mn. Увеличение содержания Al в сплавах меди уменьшает $\gamma_{ДУ}$ [9], увеличение содержания Mn практически не изменяет $\gamma_{ДУ}$ [10]. В связи с этим было проведено изучение влияния величины $\gamma_{ДУ}$ на накопление дислокаций при деформации в сплавах Cu-Al.

На рисунке 3.2 представлены зависимости <ρ> от $\gamma_{ДУ}$ для сплавов Cu-Al с разным размером зерен, испытанных при Т = 293 К. Видно, что во всех случаях уменьшение $\gamma_{ДУ}$ сопровождается увеличением средней скалярной плотности дислокаций. Это особенно проявляется при $\gamma_{ДУ} < 30$ мДж·м$^{-2}$. Можно полагать, что увеличение накопления дислокаций при уменьшении $\gamma_{ДУ}$ связано с уменьшением вероятности выхода дислокаций из плоскости скольжения, то есть затруднением поперечного скольжения и других процессов подобного типа. К аналогичному заключению пришли авторы [5]. Влияние $\gamma_{ДУ}$ на накопление дислокаций зависит от размера зерен. Чем меньше размер зерна, тем больше скалярная плотность дислокаций. Эта зависимость особенно значительная при размерах зерен менее 120 мкм (см. рис. 3.2).

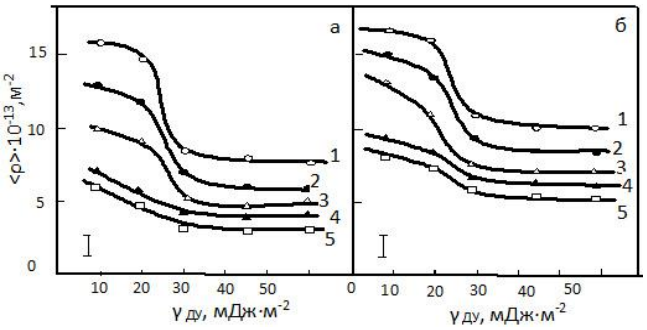


Рисунок 3.2 – Зависимости средней скалярной плотности дислокаций (<ρ>) от энергии дефекта упаковки ($\gamma_{ДУ}$) при разных размерах зерен (мкм): 1 – 20, 2 – 40, 3 – 60, 4 – 120, 5 –240. Степень деформации: а – $\varepsilon_{ист}$ = 0.05; б – $\varepsilon_{ист}$ 0.10. Т = 293 К. Сплавы системы Cu-Al

Накопление дислокаций изучалось также в сплавах, деформированных при температурах (Т) выше комнатной вплоть до 673К. На рисунке 3.3 для сплава Cu + 6 ат.% Mn представлены зависимости <ρ> = f(T) для различных степеней деформации и разных размеров зерен.

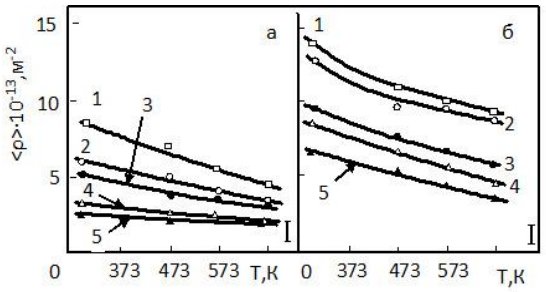


Рисунок 3.3 – Зависимости средней скалярной плотности дислокаций (<ρ>) от температуры испытания (Т) в сплаве Cu + 6 ат.% Mn при разных степенях деформации:
(а – $\varepsilon_{ист}$ = 0.05; б – $\varepsilon_{ист}$ 0.30) и разных размерах зерен <d> (мкм):
1 – 20, 2 – 40, 3 – 60, 4 – 120, 5 – 240

Средняя плотность дислокаций уменьшается с увеличением температуры. Подобные зависимости наблюдаются и для других сплавов системы Cu-Mn. Такое поведение плотности дислокаций можно было ожидать, исходя из общих представлений о влиянии температуры на релаксацию внутренних напряжений деформированных материалов. Другое поведение наблюдалось для сплавов системы Cu-Al. На рисунке 3.4 представлены зависимости <ρ> = f(T) для различных степеней деформации $\varepsilon_{ист}$ сплавов Cu + 10 ат.% Al и Cu + 14 ат.% Al с размером зерен <d>=100 мкм. Как видно из рисунка, <ρ> растет с увеличением температуры деформации. Аналогичные зависимости были получены для других исследуемых сплавов системы Cu-Al. Изменение размера зерен качественно не изменяет характер зависимостей <ρ> = f(T).

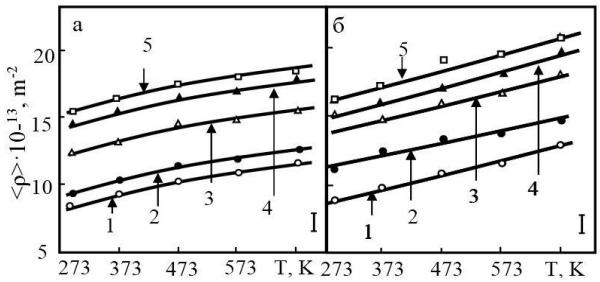


Рисунок 3.4 – Зависимости средней скалярной плотности дислокаций (<ρ>) от температуры испытания (Т) в медно-алюминиевых сплавах Cu + 10 ат.% Al (а) и Cu + 14 ат.% Al (б) при разных степенях деформации ($\varepsilon_{ист}$): 1 – 0.05, 2 – 0.10, 3 – 0.20,
4 – 0.30, 5 – 0.40. Размер зерна <d> = 100 мкм

Исходя из представленных выше результатов, свидетельствующих о том, что уменьшении $\gamma_{ДУ}$ способствует накоплению дислокаций при деформации сплавов системы Cu-Al, можно было полагать, что повышение температуры испытания снижает $\gamma_{ДУ}$. Был выполнен детальный анализ дислокационных структур, наблюдаемых в сплавах при разных температурах деформации. Было установлено, что повышение температуры деформации приводит к возникновению протяженных дефектов упаковки (ДУ). Примеры наблюдений ДУ в сплаве Cu + 14 ат.% Al при температуре 573 К приведены на рисунке 3.5.

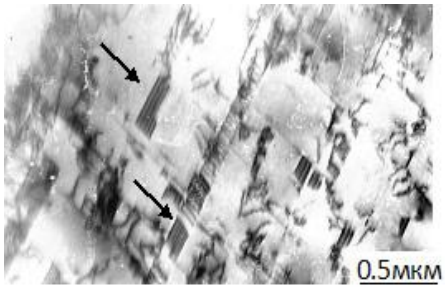


Рисунок 3.5 – Дефекты упаковки в сплаве Cu + 14 ат.% Al, деформированном при температуре испытания Т = 573 К, $\varepsilon_{ист}$ = 0.05. Плоскость фольги (110). Стрелками указаны дефекты упаковки

Полученные результаты свидетельствуют о том, что $\gamma_{ДУ}$ в сплавах системы Cu-Al уменьшается при повышении температуры деформации. Это объясняет тот факт, что плотность дислокаций в сплавах системы Cu-Al увеличивается с ростом температуры деформации.

В связи с полученными результатами представляется важным обсудить следующее. Повышение температуры деформации снижает напряжение течения как в сплавах Cu-Mn, так и в сплавах Cu-Al [13]. Возникает естественный вопрос, почему повышение плотности дислокаций при увеличении температуры деформации не вызывает аномального эффекта влияния температуры на сопротивление деформированию в сплавах системы Cu-Al. Объяснение этого явления заключается в том, что сопротивление деформированию имеет комплексный характер [11]. Скалярная плотность дислокаций ρ создает вклад $\Delta\sigma_g$, определяемый соотношением:

$$\Delta\sigma_g = m\alpha Gb\sqrt{\rho}\,, \tag{3.1}$$

где α – параметр междислокационного взаимодействия, G – модуль сдвига, b – вектор Бюргерса. Между тем в исследуемых твердых растворах имеются также вклады в сопротивление деформированию, связанные с формированием различных субструктур, создающих субструктурное упрочнение. Так, при небольших концентрациях Al (менее 8 ат.%) в сплавах Cu-Al на значительном интервале степеней деформации создается и развивается ячеистая субструктура [13]. Размер дислокационных ячеек с повышением температуры увеличивается, что в соответствии с соотношением Стэкера – Холта [14]:

$$\Delta\sigma_я = КД^{-1} \tag{3.2}$$

(Д – размер дислокационных ячеек, К – константа) уменьшает вклад ($\Delta\sigma_я$) ячеистой субструктуры в сопротивление деформированию.

В сплавах меди с высокой концентрацией Al (более 8 ат.%) в процессе деформации происходит микродвойникование. Микродвойникование уменьшает роль скольжения в деформации сплавов. Включение микродвойникования как дополнительной моды пластической деформации уменьшает скорость деформационного упрочнения [15]. Плотность микродвойников в исследуемых сплавах увеличивается с ростом температуры деформации. Еще один вклад в сопротивление деформированию – это вклад внутренних полей напряжений. Их оценка по радиусу изгиба дислокаций показала, что вклад внутренних напряжений с увеличением температуры деформации снижается.

Таким образом, хотя средняя скалярная плотность дислокаций с повышением температуры испытания в сплавах Cu-Al увеличивается, комплексный характер их упрочнения объясняет уменьшение сопротивления деформированию с повышением температуры, то есть отсутствие температурной аномалии механических свойств.

4. Компоненты дислокационной структуры: накопление геометрически необходимых дислокаций при деформации поликристаллических твердых растворов

4.1 Введение

Стадии пластического течения металлических поликристаллов отличаются как величиной коэффициента деформационного упрочнения

$$\theta = \frac{d\sigma}{d\varepsilon} \tag{4.1}$$

(σ – напряжение, ε – деформация), так и его зависимостью от степени деформации [13]. В ГЦК поликристаллах твердых растворов при активной пластической деформации чаще всего наблюдаются четыре стадии деформационного упрочнения.

Среднюю скалярную плотность дислокаций $\langle\rho\rangle$ можно представить в виде суммы:

$$\langle\rho\rangle = \rho_G + \rho_S, \tag{4.2}$$

где ρ_G – плотность ГНД, ρ_S – плотность СЗД. Статистически запасенные дислокации тормозятся относительно слабыми барьерами – другими дислокациями. Величина ρ_G определяет неоднородность пластической деформации и ее градиенты, обусловленные наличием более прочных барьеров – границ зерен [1], границ деформационного происхождения и частиц вторых фаз [16-19]. Если такие градиенты присутствуют, то происходит накопление геометрически необходимых дислокаций с плотностью ρ_G. Величина ГНД, несомненно, должна изменяться при переходе от одной стадии пластической деформации к другой. Вопрос этот практически не изучен. Для низкоуглеродистой стали была сделана попытка связать изменения ρ_G со стадиями деформации [20].

В настоящем разделе представлены результаты исследования закономерностей накопления ГНД и других параметров дислокационной субструктуры на различных стадиях пластической деформации поликристаллических твердых растворов Cu-Mn, с разным размером зерен.

4.2 Результаты исследований и их обсуждение

Для исследования были выбраны поликристаллические ГЦК сплавы Cu + 0.4 ат.% Mn и Cu + 19 ат.% Mn. По микрофотографиям деформационных образцов изучались дислокационные структуры и измерялись их параметры. С использованием изгибных экстинкционных контуров, наблюдаемых на электронно-микроскопических изображениях структуры, определялся градиент непрерывной разориентировки $\partial\varphi/\partial l$ в кристалле, а затем величина плотности ГНД ρ_G [13, 19]:

$$\rho_G = \frac{1}{b}\frac{\partial\varphi}{\partial\ell} = \frac{\chi}{b}, \qquad (4.3)$$

где b – вектор Бюргерса, φ – угол наклона кристаллографических плоскостей с одинаковой ориентировкой по отношению к пучку электронов, ℓ – расстояние в кристалле, χ – кривизна-кручение кристаллической решетки. Зная <ρ> и ρ_G, значения ρ_S можно определить с использованием формулы (4.2).

На рисунке 4.1 представлены зависимости $\sigma = f(\varepsilon)$ и $\theta = f(\varepsilon)$ для сплава Cu + 0.4 ат.% Mn с размерами зерен 20, 60, 100 и 240 мкм. Как видно, во всех случаях наблюдается четыре стадии деформационного упрочнения: переходная стадия π и стадии II, III и IV. На четных стадиях коэффициент деформационного упрочнения θ – постоянен. На нечетной стадии III θ убывает с деформацией. Наибольшего значения величина θ достигает на стадии II. На стадии II в дислокационной структуре сплава Cu + 0.4 ат.% Mn присутствуют хаотическое распределение дислокаций и неразориентированная ячеистая ДСС.

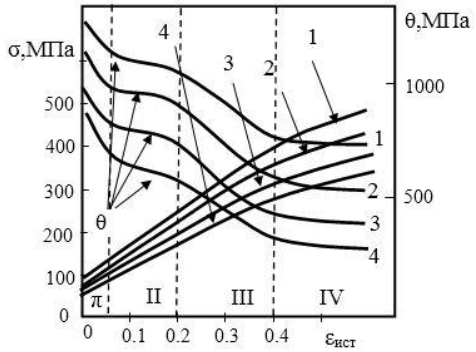


Рисунок 4.1 – Зависимости напряжения течения σ и коэффициента деформационного упрочнения θ от степени деформации $\varepsilon_{ист}$ при различных размерах зерен <d> (мкм): 1 – 20; 2 – 60; 3 – 100; 4 – 240. Пунктирными линиями и римскими цифрами указаны стадии деформации. T = 293 K. Сплав Cu + 0.4 ат.% Mn

Стадии III и IV характеризуются разориентированной ячеистой и микрополосовой ДСС. Границы микрополос в сплавах с низким содержанием легирующего элемента формируются в основном вдоль разориентированных стенок ячеек. Повышение степени деформации приводит к увеличению плотности этих границ. На фоне

разориентированной ячеистой ДСС возникают дисклинационные образования – оборванные субграницы.

Рисунок 4.2 а, б, иллюстрирует зависимости плотности микрополос $P_{полос}$ и плотности оборванных субграниц $M_{оборв.гр}$ от деформации при разных размерах зерен в сплаве Cu + 0.4 ат.% Mn. Видно, что наиболее интенсивно эти параметры с деформацией изменяются на стадии III. Этот факт особенно хорошо выражен для сплава с размером зерна 20 мкм. На стадии IV рост $P_{полос}$ и $M_{оборв.гр}$ изменяются слабо, лишь при размере зерна <d> = 20 мкм $P_{полос}$ продолжает нарастать.

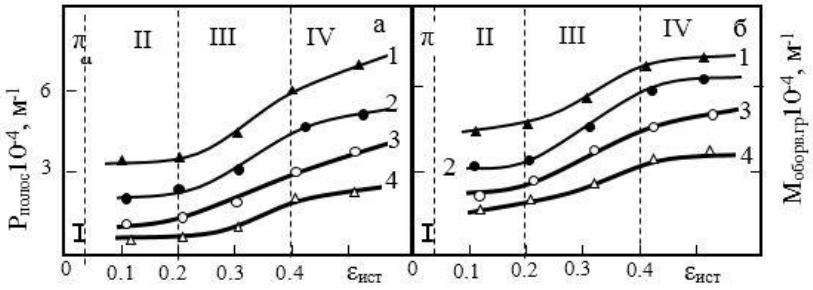


Рисунок 4.2 – Зависимости плотности микрополос $P_{полос}$ (а) и плотности оборванных границ $M_{оборв.гр}$ (б) от степени деформации (ε) при различных размерах зерен <d> (мкм): 1 – 20; 2 – 60; 3 – 100; 4 – 240. Пунктирными линиями и римскими цифрами указаны стадии деформации. T = 293К. Сплав Cu + 0.4 ат.% Mn

На рисунке 4.3 приведены зависимости плотности ГНД от степени деформации для разных размеров зерен для этого же сплава. Плотность ГНД тем выше, чем меньше размер зерна в сплавах. На стадии II ρ_G с деформацией изменяется слабо. Интенсивное накопление ГНД соответствует стадии III. Отметим, что на этой стадии довольно хорошо сформирована разориентированная ячеистая ДСС и зарождается микрополосовая ДСС. На стадии IV скорость накопления ГНД ослабевает. При этом $P_{полос}$ и $M_{оборв.гр}$ с деформацией изменяются незначительно.

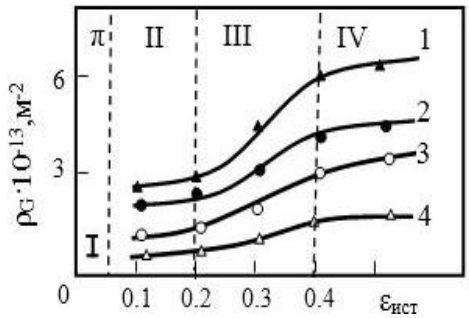


Рисунок 4.3 – Зависимости плотности ρ_G от степени деформации $\varepsilon_{ист}$ при различных размерах зерен <d> (мкм): 1 –20; 2 – 60; 3 – 100; 4 – 240. Пунктирными линиями и римскими цифрами указаны стадии деформации. T = 293 К. Сплав Cu + 0.4 ат.% Mn

Как и для сплава с содержанием Mn 0.4 ат.%, в сплаве Cu + 19 ат.% Mn на зависимостях σ = f(ε) также наблюдаются четыре стадии деформационного упрочнения. В этом сплаве имеет место следующая последовательность превращений дислокационных субструктур в процессе деформации: стадия II – хаотическое распределение дислокаций, дислокационные скопления, однородная сетчатая ДСС и ячеисто-сетчатая ДСС без разориентировки; на стадиях III и IV – ячеисто-сетчатая ДСС с разориентировками, микрополосовая ДСС и оборванные субграницы. На рисунке 4.4 для сплава Cu + 19 ат.% Mn представлены зависимости $P_{полос}$ и $M_{оборв.гр}$ от степени деформации при разных размерах зерен. Из рисунка следует, что более выраженная связь этих параметров со стадиями деформации наблюдается в сплаве с размерами зерен 20, 60 и 100 мкм. Наиболее интенсивное изменение $P_{полос}$ и $M_{оборв.гр}$ связано со стадией III. В сплаве с размером зерна 240 мкм интенсивность накопления $P_{полос}$ и $M_{оборв.гр}$ изменяется с деформацией слабо. На стадии IV $P_{полос}$ и $M_{оборв.гр}$ с деформацией почти при всех размерах зерен не изменяются.

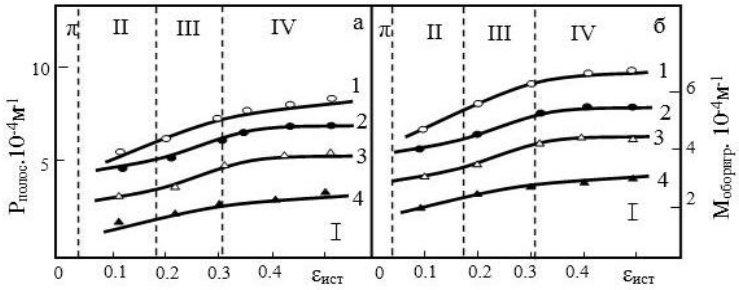


Рисунок 4.4 – Зависимости плотности микрополос $P_{полос}$ (а) и плотности разориентированных деформационных оборванных границ $M_{оборв.гр}$ (б) от степени деформации (ε) при различных размерах зерен <d> (мкм): 1 – 20; 2 – 60; 3 – 100; 4 – 240. Пунктирными линиями и римскими цифрами указаны стадии деформации. T = 293 K.
Сплав Cu + 19 ат.% Mn

На рисунке 4.5 представлены зависимости $\rho_G = f(\varepsilon_{ист})$ для разных размеров зерен сплава Cu + 19 ат.% Mn. Рост плотности ГНД наиболее интенсивным оказывается на стадии III. Наиболее четко это проявляется при размерах зерен 20 и 60 мкм. На стадии IV ρ_G продолжает увеличиваться, но менее интенсивно. Рост размера зерна снижает значения ρ_G на всех стадиях деформации.

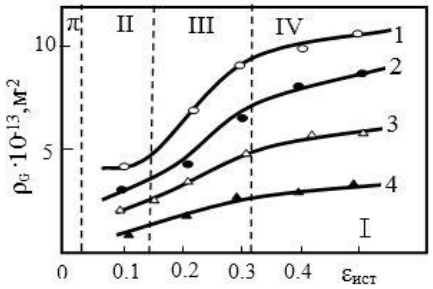


Рисунок 4.5 – Зависимости ρ_G от степени деформации ($\varepsilon_{ист}$) при различных размерах зерен <d> (мкм): 1 – 20; 2 – 60; 3 – 100; 4 – 240. Пунктирными линиями и римскими цифрами указаны стадии деформации. T = 293 K. Сплав Cu + 19 ат.% Mn

Анализ полученных результатов показывает, что в исследуемых сплавах интенсивность накопления ГНД четко связана со стадиями деформационного упрочнения и типом наблюдаемых ДСС. Так, на стадии II в сплаве Cu + 0.4 ат.% Mn формируется неразориентированная ячеистая субструктура. При переходе к стадии III возникает разориентированная ячеистая субструктура и субструктура, содержащая деформационные субграницы. В сплаве с большим содержанием марганца на стадии II формируется ячеисто-сетчатая субструктура, а затем при переходе к стадии III – микрополосовая ДСС, т.е. субструктура, содержащая границы деформационного происхождения, а также оборванные субграницы. Появление разориентированных границ в сплавах сопровождается возникновением градиента деформации и, следовательно, ростом ρ_G. На стадии IV рост ρ_G замедляется, в соответствии с поведением ДСС. На стадии IV плотность разориентированных границ изменяется слабо. Эта стадия связана с увеличением числа компонентов тензора разориентировок, отличных от нуля [13], и в меньшей степени с плотностью деформационных границ.

5. Эволюция с деформацией кривизны-кручения кристаллической решетки в различных субструктурах сплавов на основе меди

5.1 Введение

Важным дефектом металлических материалов, возникающим при пластической деформации, является локальная кривизна кристаллической решетки (χ) [2, 19, 21, 22]. Как следует из работ [2, 23, 24], этот дефект развивается с деформацией материала на всей иерархии масштабных уровней. В общем случае χ представляет собой тензор [3, 19, 20, 25], который содержит компоненты кривизны и кручения кристаллической

решетки. Поэтому будем определять χ как кривизну-кручение кристаллической решетки.

Изучение вопроса о кривизне-кручении кристаллической решетки показывает, что экспериментальных работ пока недостаточно для создания полной картины эволюции χ с деформацией и источников ее происхождения. Для поликристаллических материалов в этом плане важно понять роль размера зерен.

В настоящем разделе представлены результаты экспериментального изучения кривизны-кручения кристаллической решетки методом просвечивающей дифракционной электронной микроскопии (ПЭМ) в деформированных поликристаллических ГЦК твердых растворах с разным размером зерен, установлении источников ее происхождения, эволюции χ с деформацией.

5.2 Результаты исследования и их обсуждение

Для исследования были выбраны поликристаллические ГЦК сплавы Cu + 0.4 ат.% Mn и Cu + 19 ат.% Mn со средними размерами зерен: 10...240 мкм. Образцы подвергались растяжению при температуре 293 К до разрушения. Дефектная структура образцов изучалась методом ПЭМ на фольгах. Величина χ измерялась электронно-микроскопически с использованием изгибных экстинкционных деформационных контуров, изображение которых на микрофотографиях свидетельствует о наличии кривизны-кручения кристаллической решетки [19]. Величина χ определяется из градиента непрерывной разориентировки в кристалле:

$$\chi = \frac{\partial \varphi}{\partial \ell}, \qquad (5.1)$$

где φ – угол наклона кристаллографических плоскостей с одинаковой ориентировкой по отношению к электронному пучку, ℓ – расстояние в кристалле. Изгибный экстинкционный контур локализован на участке с одинаковой ориентировкой отражающих плоскостей. Интенсивность в контуре спадает от центра к краям по мере удаления от точного брэгговского отражения. Ширина контура Δℓ в величинах разориентировок Δφ для ГЦК металлов Ni, Cu и Fe и сплавов на их основе составляет 1° [26, 27]. Таким образом, величину χ можно определить из измерений ширины экстинкционного контура Δℓ в локальных участках. Такой метод использовался в настоящей работе. В настоящее время для измерения χ и связанной с ней плотностью геометрически необходимых дислокаций используется также метод EBSD (дифракция обратно рассеянных электронов) [20, 28].

Пластическая деформация в сплавах вызывает образование и развитие различного типа дислокационных субструктур (ДСС) [13]. При развитой пластической деформации ($\varepsilon_{ист}$>0.20) в исследуемых сплавах наблюдаются разориентированные ДСС, например, такие как разориентированная ячеистая, разориентированная ячеисто-сетчатая, микрополосовая и оборванные субграницы. Оборванные субграницы, представляют собой частичные дисклинации [29]. Уже при небольших степенях пластической деформации возникают экстинкционные деформационные контуры. Их источником являются границы зерен и их стыки. Образование разориентированных субструктур также сопровождается возникновением экстинкционных деформационных контуров. На рисунке 5.1 представлены электронно-микроскопические изображения формирования экстинкционных деформационных контуров от разных источников.

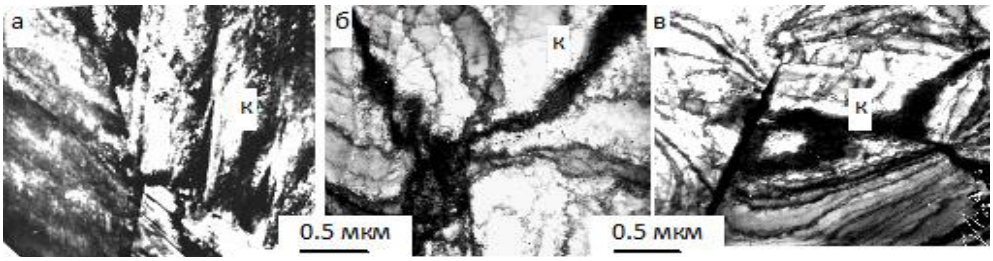


Рисунок 5.1 – Электронно-микроскопические изображения экстинкционных деформационных контуров (К) от границы зерна (а), в разориентированной ячеисто-сетчатой ДСС (б), от оборванной субграницы (в) в сплаве Cu + 19 ат.% Mn, $\varepsilon_{ист}$ = 0.80

На рисунке 5.2 а, представлены зависимости напряжения течения (σ) и коэффициента деформационного упрочнения (θ) от степени деформации в сплаве Cu + 19 ат.% Mn с размерами зерен <d> = 10 мкм и <d> = 240 мкм. С использованием параметров изгибных экстинкционных контуров были измерены значения χ, связанные с различными источниками ее происхождения на разных стадиях деформации. На рисунках 5.2 б,в, представлены результаты этих измерений для сплава Cu + 19 ат. % Mn. Из рисунков следует, что величина χ, обусловленная границами зерен и их стыками, а также в разориентированной ячеисто-сетчатой ДСС растет с увеличением степени деформации. Значения χ при всех степенях пластической деформации оказываются наиболее высокими вблизи стыков зерен и границ зерен. Сравнение рисунков 5.2 а, и 5.2 б, в, позволяет проследить изменения χ на различных стадиях пластической деформации. Уменьшение размера зерна увеличивает значения χ.

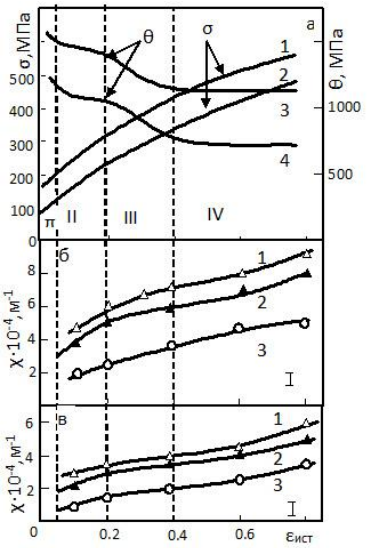


Рисунок 5.2 – а – зависимости напряжения течения (σ) и коэффициента деформационного упрочнения (θ) для сплава Cu + 19 ат.% Mn с размерами зерен <d>: 1,3 – 10 мкм; 2,4 – 240 мкм; б, в – зависимости кривизны-кручения кристаллической решетки (χ) от разных источников (1 – от стыков зерен, 2 – от границ зерен, 3 – в разориентированной ячеисто-сетчатой субструктуре) от степени деформации ($\varepsilon_{ист}$) сплава с разными размерами зерен (б – 10 мкм, в – 240 мкм). Пунктирными линиями и римскими цифрами указаны стадии пластической деформации

На рисунке 5.3 даны зависимости χ = f(<d>) для широкого интервала размеров зерен для сплава Cu + 0.4 ат.% Mn для степени деформации $\varepsilon_{ист}$ = 0.60. Видно, что уменьшение размера зерен сопровождается увеличением χ. Этот эффект наиболее заметен при <d> менее 100 – 120 мкм. Наибольшие значения χ наблюдаются для стыков зерен и границ зерен. В субструктурах – микрополосовой и разориентированной ячеистой ДСС – значения χ меньше.

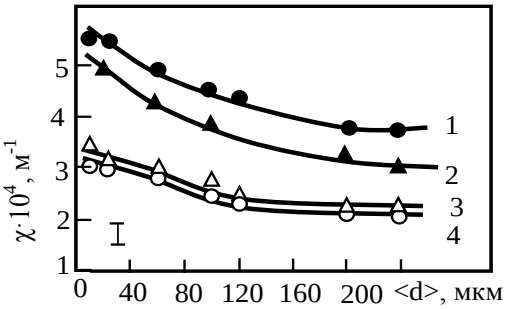


Рисунок 5.3 – Взаимосвязь кривизны-кручения кристаллической решетки χ от разных источников с размером зерна <d>: 1 – от стыков границ зерен, 2 – от границ зерен, 3 – от микрополос, 4 – в разориентированной ячеистой ДСС в сплаве Cu-0.4 ат.% Mn; $\varepsilon_{ист}$ = 0.60. Измерения проводились в интервале 1-2 мкм от источников

На рисунке 5.4 представлена зависимость средней величины кривизны-кручения кристаллической решетки χ от размера зерна <d> с учетом разных источников (границ зерен, их стыков, оборванных субграниц, микрополос, других разориентированных субструктур, микротрещин) в сплавах Cu + 0.4 ат.% Mn и Cu + 19 ат.% Mn. при $\varepsilon_{ист}$ = 0.60. Видно, что и средние значения χ с уменьшением размера зерен увеличиваются. Для сравнения поведения кривизны-кручения кристаллической решетки в зависимости

от деформации сплавов с разным содержанием Mn на рисунке 5.5 представлены зависимости средней величины χ от $\varepsilon_{ист}$ для этих сплавов с размером зерен <d> = 10 мкм. Из рисунка видно, что средняя величина χ оказывается больше в сплаве Cu + 19 ат.% Mn. Можно полагать, что это связано с различием типов субструктур, наблюдаемых в сплавах с разным содержанием марганца.

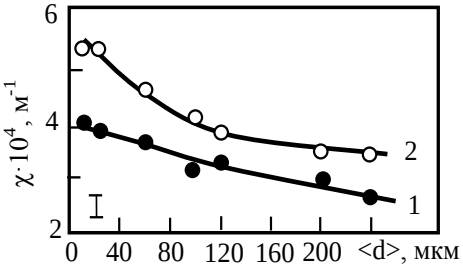


Рисунок 5.4 – Взаимосвязь средней величины кривизны-кручения кристаллической решетки χ с размером зерна <d> с учетом разных источников в сплавах: Cu + 0.4 ат.% Mn (1) и Cu + 19 ат.% Mn (2), $\varepsilon_{ист}$ = 0.60.

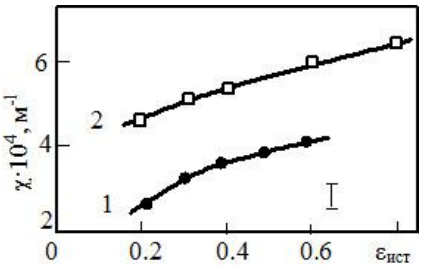


Рисунок 5.5 – Зависимости средней величины кривизны-кручения кристаллической решетки χ от степени деформации $\varepsilon_{ист}$. Размер зерна <d> = 10 мкм. Сплавы:
1– Cu + 0.4 ат.% Mn; 2 – Cu + 19 ат.% Mn

Заключение

Выполнено исследование эволюции и накопления дефектов при пластической деформации поликристаллических ГЦК сплавов твердых растворов систем Cu-Al и Cu-Mn. Средний размер зерен в сплавах варьировался от 10 до 240 мкм. Деформация осуществлялась растяжением со скоростью $2 \cdot 10^{-2} c^{-1}$ до разрушения образцов при температурах 293-673 К на установке «Instron». Микроструктуру деформированных до различных степеней деформации образцов изучали на фольгах с использованием просвечивающих электронных микроскопов снабженных гониометром, при ускоряющем напряжении 125 кВ. В результате исследования установлено следующее.

1. В интервале размеров зерен 10-240 мкм скалярная плотность дислокаций увеличивается с уменьшением размера зерен.

2. Накопление дислокаций при деформации существенно зависит от энергии дефекта упаковки ($\gamma_{ДУ}$) в сплавах. При снижении $\gamma_{ДУ}$ в сплавах системы Cu-Al скалярная плотность дислокаций <ρ> возрастает. Увеличение <ρ> связано с уменьшением вероятности выхода дислокаций из плоскости скольжения. Повышение температуры деформации сопровождается увеличением <ρ> в сплавах Cu-Al, что обусловлено уменьшением $\gamma_{ДУ}$ с ростом температуры. Эти эффекты отсутствуют в сплавах Cu-Mn, поскольку при увеличении содержания Mn и изменении температуры деформации $\gamma_{ДУ}$ в них практически не изменяется.

3. Увеличение содержания как Mn, так и Al увеличивает твердорастворное упрочнение в сплавах Cu-Mn и Cu-Al, что сопровождается увеличением скалярной плотности дислокаций. Влияние снижения $\gamma_{ДУ}$ оказывает более значительное влияние на накопление дислокаций, чем увеличение твердорастворного упрочнения.

4. Исследовано накопление с деформацией компонент дислокационной структуры – в сплавах Cu-Mn. Интенсивность накопления ГНД с деформацией зависит от размера зерен: чем меньше размер зерен, тем больше плотность ГНД. Накопление ГНД наиболее интенсивно происходит на стадии III пластической деформации. Это связано с формированием разориентированных деформационных субграниц. Деформационные субграницы являются новым источником градиента деформации наряду с уже имеющимися в поликристаллах – границами зерен. Плотность деформационных субграниц и плотность ГНД возрастают с уменьшением размера зерен.

5. Пластическая деформация сопровождается возникновением локальной кривизны-кручения (χ) кристаллической решетки. На поликристаллах сплавов Cu-Mn установлено, что источниками кривизны-кручения являются границы зерен, стыки

зерен и разориентированные деформационные границы. Границы зерен и их стыки являются главными источниками возникновения кривизны-кручения вплоть до разрушения сплавов. Уменьшение размера зерен <d> увеличивает χ. Это влияние оказывается наиболее существенным при <d> менее 100-120 мкм.

Исследования выполнены при поддержке государственного задания на проведение научных исследований по проекту №3.8320.2018/БЧ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ashby M.F. The deformation of plastically nonhomogeneous material // Phil. Mag. – 1970. – V.21., №170. – P.399-424.

2. В.Е. Панин, А.В. Панин, Т.Ф. Елсукова, Ю.Ф. Попкова. Фундаментальная роль кривизны кристаллической структуры в пластичности и прочности твердых тел // Физическая мезомеханика. – 2014. – Т.17, №6. – С.7-18.

3. М.А. Штремель. Прочность сплавов. Дефекты решетки. М.: Металлургия. 1982. 280 с.

4. A. Rohatgi, K.S. Vecchio. The variation of dislocation density as a function of the stacking fault energy in shock deformed FCC materials // Mat. Sci. Eng. A. – 2002. – V.328. – P.256-266.

5. G. Dini, R. Ueji, A. Najafizadeh, S.M. Minir – Vaghefi. Flow stress analysis of twip steel via the XRD measurement of dislocation density // Mat. Sci. Eng. A. – 2010. – V.527. – P.2759-2763.

6. Y.H. Zhao, X.Z. Liao, Z. Horita, T.G. Langdon, Y.T. Zhu. Determining the optimal stacking fault energy for achieving high ductility in ultrafine-grained Cu-Zn alloys // Mat. Sci. Eng. A. – 2008. – V.493. – P.123-129.

7. Roy B., Maity T., Das J. Tuning of nanostructure by the control of twin density, dislocation density, crystallite size, and stacking fault energy in $Cu_{100-x}Zn$ (0≤X≤30wt %) // Mat. Sci. Eng. A. – 2016. – V.672. – P.203-215.

8. CaoY.Z., Zhao X.S., Tn W.D., Yan Y.D., Yn F.L. Plastic deformation mechanisms in face-centered cubic materials with low stacking fault energy // Mat. Sci. Eng. A. – 2016. – V.676. – P.241-245.

9. S. Crampin, D.D. Vedensky, R. Monnier. Stacking fault energies of random metallic alloys // Phil. Mag. A. – 1993. – Vol.67, №6. – P.1447-1457.

10. Th. Steffens, Ch. Schwink, A. Korner, H.P. Karnthaler. Transmission electron microscopy study of stacking – fault energy and structure in Cu-Mn alloys // Phil. Mag. A. – 1987. – V.56, №2. P.161 – 173.

11. Э.В. Козлов, Н.А. Конева. Природа упрочнения металлических материалов. // Изв. ВУЗов. Физика. – 2002. – Т.45, №3. – С.52-71.

12. Э.В. Козлов, Л.И. Тришкина, Н.А. Конева. Накопление дислокаций при пластической деформации поликристаллов медно-марганцевых сплавов. // Кристаллография. – 2009. - Т.54, №6. – С.981-990.

13. Н.А. Конева, Л.И. Тришкина, А.И. Потекаев, Э.В. Козлов. Структурно-фазовые превращения в слабоустойчивых состояниях металлических систем при термосиловом воздействии. Томск: Изд-во НТЛ, 2015. – 342 с.

14. M. R. Staker, D.L. Holt. The dislocation cell size and dislocation density in copper deformed at temperatures between 25 and 700 °C // Acta Met. – 1972. – V.20. – P.569-579.

15. Нина Конева, Светлана Киселева, Наталья Попова. Эволюция структуры и внутренние поля напряжений. Saarbrucken: Lambert, Academic Publishing. - 2017. – 148 с.

16. Courtney T.H. Mechanical Behavior of Materials. – Singapore: McGRAW – Hill International Editions, 2000. – 733 p.

17. Mughrabi H. Deformation induced long-range internal stresses and lattice plane misorientations and the role of geometrically necessary dislocations // Phil. Mag. – 2006. – V.86, №25-26. – P.4037-4054.

18. Козлов Э.В., Тришкина Л.И., Конева Н.А. Скалярная плотность дислокаций и ее компоненты, накапливаемые при деформации в малоконцентрированных твердых

растворах Cu-Al // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. – 2011. – Т. 8., № 1. – С.52-60.

19. Н.А. Конева, Л.И. Тришкина, Д.В. Лычагин, Э.В. Козлов. Дальнодействующие поля напряжений, кривизна-кручение кристаллической решётки и стадии пластической деформации. Методы измерений и результаты // Новые методы в физике и механике деформируемого твердого тела. Ч.1 Под ред. акад. В.Е. Панина. – Томск: ТГУ, 1990 – С.83-93.

20. Kundu A., Field D.P. Influence of plastic deformation heterogeneity on development geometrically necessary dislocation density in dual phase steel // Mat. Sci. A. – 2016. – V.A 667. – P.435-443.

21. А.Н. Тюменцев, А.Д. Коротаев, Ю.П. Пинжин. Высокодефектные структурные состояния, поля локальных внутренних напряжений и кооперативные механизмы мезоуровня деформации и переориентации кристалла в наноструктурных металлических материалах. // Физическая мезомеханика. – 2004. – Т.7, №4, – С.35-53.

22. А.Н. Тюменцев, И.А. Дитенберг, А.Д. Коротаев, К.И. Денисов. Эволюция кривизны кристаллической решетки в металлических материалах на мезо и наноструктурном уровнях пластической деформации. // Физическая мезомеханика. – 2013. – Т.16, №3, – С.63-79.

23. В.Е. Панин, В.Е. Егорушкин, Основы физической мезомеханики пластической деформации и разрушения твердых тел как нелинейных иерархически организованных систем. // Физическая мезомеханика. – 2015. – Т.18, №3, – С.100-113.

24. A. Vinogradov, Y. Estrin, Analytical and numerical approaches to modelling severe plastic deformation // Progr. in Mat. Sci. – 2018. – V. 95. – P.172-242.

25. Н.А. Конева, С.Ф. Киселева, Н.А. Попова, Э.В. Козлов, Определение внутренних напряжений и плотности энергии, запасенной при упруго-пластической деформации изотропного тела, по кривизне-кручению кристаллической решетки // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. – 2011. – Т.8, №3, – С.35-41.

26. Э.В. Козлов, Н.А. Конева, Н.А. Попова, Дислокационные и диффузионные механизмы деформации материалов с ультрамелким зерном и роль свободного объема // Известия РАН. Серия физическая. – 2009. – Т.73, №9. – С.1295-1301.

27. Э.В. Козлов, Д.В. Лычагин, Н.А. Конева, Л.И. Тришкина, Дальнодействующие поля напряжений и их роль в деформации структурно-неоднородных материалов // *Физика прочности гетерогенных материалов.* Под ред. А.Е. Романова. – Л.: ФТИ им. А.Ф. Иоффе, 1988. – С.3-13.

28. M. Calcagnotto, E. Ponge, D. Raabe, Orientation gradients and geometrically necessary dislocations in ultrafine grained dual-phase steels studied by 2D and 3D EBSD // Mat. Sci. Eng. A. – 2010. – V. A527. – P.2738-2746.

29. В.В. Рыбин. Большие пластические деформации и разрушение металлов М.: Металлургия, 1986. – 224 с.

DOI:10.26201/ISSP.2019.45.557/Adv.mater.V.1.Ch.7

Глава 7. ПРИНЦИП ЛЕ-ШАТЕЛЬЕ ПРИ МЕГАПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ СПЛАВОВ ЖЕЛЕЗА КРУЧЕНИЕМ В КВАЗИГИДРОСТАТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ В НАКОВАЛЬНЕ БРИДЖМЕНА

Жуков О.П., Филиппова В.П., Блинова Е.Н.
ГНЦ РФ Центральный научно-исследовательский институт черной металлургии им.И.П.Бардина», г.Москва, Россия; zhukov.op@yandex.ru

1. Введение

В последнее время проявляется большой интерес к сверхвысокой пластической деформации как инструменту воздействия на материалы с целью получения уникальных свойств. Считается, что при всестороннем сжатии в ответ на внешнее давление возможно такое сближение атомов вещества, которое способно привести к перестройке электронных оболочек и, как следствие, получению материалов с новыми свойствами [1]. Наряду с всесторонним (гидростатическим) сжатием рассматривают также анизотропные (квазигидростатические) условия деформации [2]. Для примера, на рис.1 показаны некоторые схемы деформации кручением под высоким давлением (КВД) в наковальне Бриджмена.

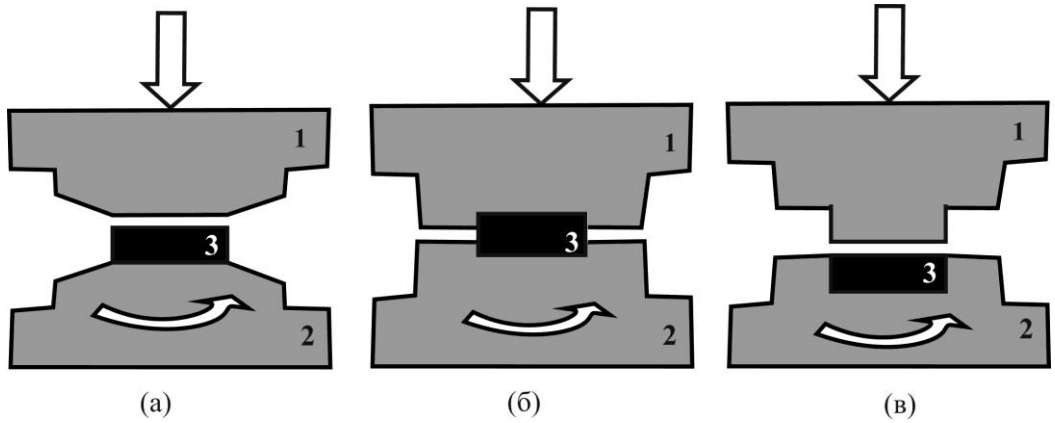


Рисунок 1 - Схематическое представление деформации образца в наковальне Бриджмена: 1 – верхняя наковальня; 2 – нижняя наковальня; 3 – деформируемый образец; белыми стрелками обозначены направления приложения нагрузок; буквами (а, б ,в) обозначены разные схемы крепления деформируемого образца.

На рис.1 (а) и (б) представлены квазигидростатические условия деформации, т.к. в этом случае материал может вытечь под приложенным давлением, и сжатие происходит только в одном (вертикальном) направлении. В случае КВД с закрепленным образцом, как показано на рис. 1(в), нагрузка прикладывается к образцу, помещенному в углубление нижней наковальни, поэтому практически не наблюдается течение материала. В последнем случае деформации обеспечиваются условия гидростатического сжатия.

Механизмы формирования свойств материала, подвергнутого изотропной или анизотропной сверхвысокой пластической деформации, зависят и от схемы приложения нагрузки к образцу, и от особенностей самого материала. Известен принцип Ле-Шателье, называемый «принципом смещения равновесия», который из требования максимальности энтропии устанавливает, что внешнее воздействие, выводящее систему из состояния термодинамического равновесия, вызывает в системе процессы, стремящиеся ослабить эффект воздействия. Принцип Ле-Шателье позволяет определять направление смещения равновесия термодинамических систем без детального анализа условий равновесия, [3]. Другими словами, под действием внешних сверхвысоких давлений энергетически выгодным становится то направление физических и химических процессов, которое ведёт к уменьшению объёма всех взаимодействующих веществ (при условии сохранения их массы).

Согласно принципу Ле-Шателье, воздействие на кристаллическую систему сжимающей деформации должно вызывать процессы, уменьшающие межатомные расстояния. В частности, под действием приложенной сжимающей нагрузки КВД в условиях наковальни Бриджмена возможно увеличение концентрации вакансий, которые вносят сжимающие искажения в кристаллическую решетку [4, 5].

Кроме увеличения концентрации вакансий, приводящее к уменьшению межатомных расстояний, при КВД деформации в квазигидростатических условиях, согласно принципу Ле-Шателье, должна понижаться растворимость элементов, атомы которых вносят растягивающие искажения в решетку.

В настоящей работе, методом рентгеновской дифрактометрии изучаются изменения параметров кристаллической структуры твердых растворов на основе α-Fe, подвергнутых сверхпластической деформации кручением под высоким давлением (КВД) в квазигидростатических условиях, с применением наковальни Бриджмена, с целью установления границ применимости принципа Ле-Шателье для сплавов на основе α-Fe, которые являются основой многих конструкционных сталей массового назначения и, в частности, таких перспективных материалов, как мартенситностареющие стали (МСС) [6].

2. Методика эксперимента

2.1. Подготовка исследуемых образцов

Для исследования были использованы сплавы известных составов на основе α-Fe из работы [7]. Образцы в форме пластин толщиной 200$\pm$20мкм были предварительно закалены (с выдержкой в вакууме при температуре 1123 К в течение 2,5 часов, с последующим резким охлаждением в воде). Такая термообработка выполнялась с целью достижения максимально-возможного растворения всех компонентов сплава в α-Fe, чтобы состав сплава соответствовал составу твердого раствора на соответствующих диаграммах фазовых равновесий [8, 9].

Деформирование образцов осуществлялось в наковальне Бриджмена путем поступательно-вращательного сдавливания (кручения при высоком давлении – КВД), в изотермических условиях, при комнатной температуре, на воздухе. Деформация кручением составляла 1 оборот, при внешнем вертикальном давлении 40 ГПа, направление деформации указано схематично белыми стрелками на рис.2 (а). Деформированные образцы имели форму круга (с рваными краями), как показано на рис.2 (б).

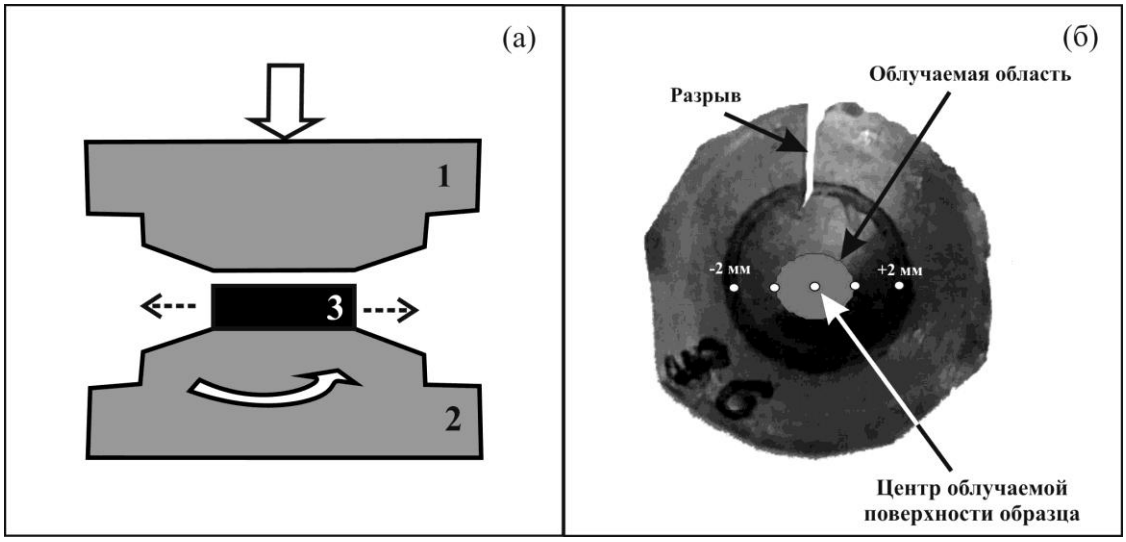


Рисунок 2 - (а) - Схематическое представление деформации образца в квазигидростатических изотермических условиях наковальни Бриджмена (белыми стрелками обозначены направления приложения нагрузок, черные пунктирные стрелки указывают направление выдавливания деформируемого материала): 1 – верхняя наковальня; 2 – нижняя наковальня; 3 – деформируемый образец. (б) - Поверхность деформированного образца и схема расположения облучаемых областей при рентгеновской дифракционной съемке.

2.2. Рентгеновская дифрактометрия

Рентгеновский анализ образцов сплавов на основе α-Fe в исходном (закаленном) состоянии и после деформации проводился на дифрактометре D8 DISCOVER (Bruker) с использованием излучения Cu(40 кВ, 40 мА, фильтр β-излучения – Ni). У деформированных образцов исследовалась центральная область, ограниченная окружностью диаметром около 4 мм. Съемка дифракционной линии проводилась в 5 точках, с промежутками в 1 мм (обозначено белыми точками на рис.2, б). Большинство деформированных образцов имели разрывы, которые при съемке ориентировались, как показано на рис.2 (б).

Для локализации рентгеновского пучка в исследуемой области использовался коллиматор диаметром 1 мм, а для увеличения интенсивности отражения – точечный фокус трубки. Такая геометрия создает пучок на образце размерами около 2,4x1,6 мм (при брэгговском угле 2θ=116,3°). Регистрация интенсивности проводилась линейным детектором (1 канал – 0,012°, всего 192 канала). Запись линии осуществлялась с шагом 0,005°, выдержка 0,5 с на канал.

Для анализа образцов сплавов на основе α-Fe в исходном состоянии и после деформации записывалась дифракционная линия (310) α-Fe, которая при излучении Cu K_α расположена в прецизионной области рентгеновского дифракционного спектра (при больших величинах угла 2θ). Выбранная линия (310)K_α расположена рядом с дифракционными линиями α-Fe (220)K_α, (310)K_β и (310)K_α (рис.3) и является самой интенсивной в пределах прецизионной области, четко выделяющейся над фоном при исследовании деформированного образца, чем и обусловлен сделанный выбор. Линии (220)K_α и (310)K_β менее интенсивны, а для исследуемых образцов в деформированном состоянии, как видно на рис. 3, они пересекаются друг с другом, сливаясь с фоном.

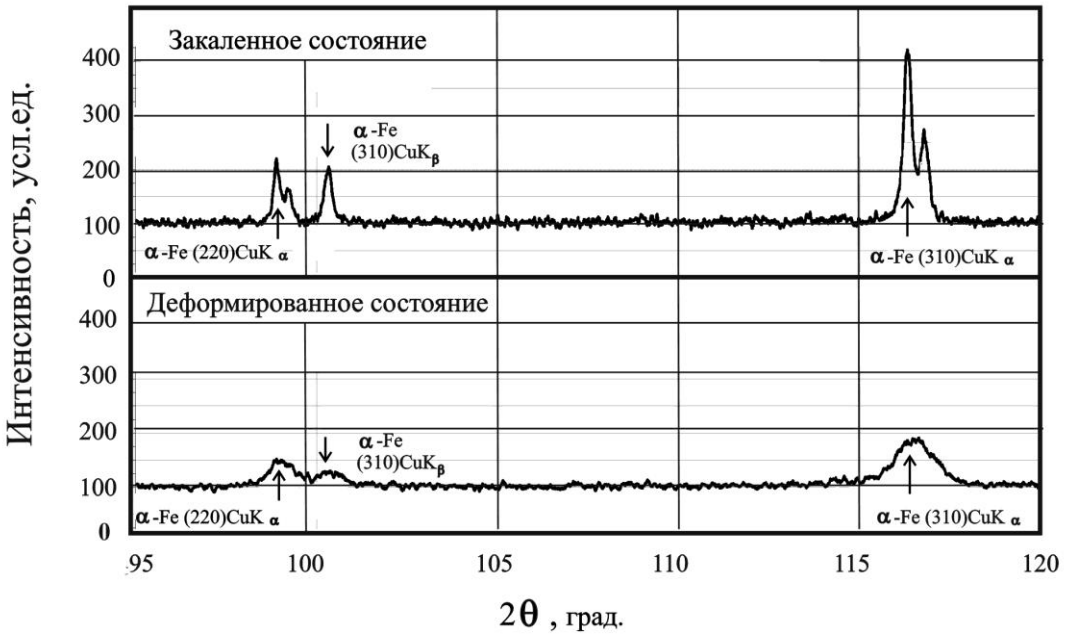


Рисунок 3 - Фрагмент рентгеновского дифракционного спектра исследованных образцов сплавов на основе α-Fe в исходном (закаленном) и деформированном состояниях.

Обработка экспериментально полученных дифракционных линий проводилась по стандартной методике [10-12], включающей следующие этапы:

- сглаживание профиля линии; определение уровня фона; разделение дублета линий $K_{\alpha1}$ и $K_{\alpha2}$;

- выбор аппроксимирующей функции и последующую итерационную процедуру до достижения минимального среднеквадратичного отклонения аппроксимирующей функции от измеренной рентгеновской линии;

- нахождение параметров рентгеновской $K_{\alpha 1}$-линии.

Основные параметры профиля рентгеновской линии:

- интегральная интенсивность $K_{\alpha 1}$-линии *Int. I*;

- угловое положение максимума линии $2\theta_{max}$;

- ширина линии на половине её высоты (угловая полуширина) $B_{1/2}$.

Обработка экспериментально полученных дифракционных линий осуществлялась в программной среде DIFFRAC.TOPAS v.4.2 [12]. Экспериментальные кривые аппроксимировались функцией псевдо-Фойгта (pseudo-Voigt, PV), являющейся суммой функций Лоренца и Гаусса:

$PV = \eta L(x) + (1-\eta)G(x)$, где $G(x) = \left(\frac{g_1}{B_{1/2}}\right) \cdot \exp\left(\frac{-g_2 \cdot x^2}{B_{1/2}^2}\right)$ - функция Гаусса;

$L(x) = \left(\frac{l_1}{B_{1/2}}\right) \cdot \left(\frac{1 + l_2 \cdot x^2}{B_{1/2}^2}\right)^{-1}$ - функция Лоренца; $g_1 = \sqrt[2]{(\ln(2)/\pi)}$, $g_2 = 4\ln(2)$, $l_1 = 2/\pi$, $l_2 = 4$, $x = (2\theta - 2\theta_{max})$; η - соотношение функций Лоренца и Гаусса.

Расчёт параметра *a* кристаллической решётки α-Fe проводился с учетом формулы Вульфа-Брэгга:

$$a = d \cdot \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} = \frac{\lambda_{K\alpha 1}}{2 \cdot \sin\theta_{max}} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2},$$

где *d* – межплоскостное расстояние; *h*, *r*, *l* – индексы плоскости (*h*=3, *k*=1, *l*=0); λ - длина волны рентгеновского излучения.

Деформированные образцы (рис.2, б) имели выпуклую поверхность (со смещением по высоте, Δ, порядка 300 мкм), что может вызвать смещение максимума линий вследствие отклонения исследуемой плоскости от положения, соответствующего фокусировке по Брэггу-Брентано. Величина углового смещения δ при этом определяется по формуле, приведенной в [10]: $\delta\theta = 2 \cdot \frac{\Delta \cdot \cos\theta}{R}$, где Δ– смещение плоскости образца, а *R* – радиус гониометра (360 мм). При этом погрешность определения параметра кристаллической решетки, *a*, составляет:

$$\delta a = \frac{\partial a(\theta)}{\partial \theta} \delta\theta = \frac{\lambda_{K\alpha 1} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}{2} \cdot \frac{\cos\theta_{max}}{\sin^2\theta_{max}} \cdot \delta\theta .$$

В настоящей работе для определения ошибки расчета параметра a, вносимой смещением поверхности образца от центра гониометра, была проведена съемка линий эталонного образца (корунда) в дефокусированном положении при Δ ±0.3мм. Полученная по этим данным экспериментальная ошибка δa совпадает с расчетной и приведена на графиках распределения параметра кристаллической решетки исследованных образцов (рис. 5-8).

Примеры обработанных линий для исходного (закаленного) и деформированного образцов приведены на рис.4 (а, б).

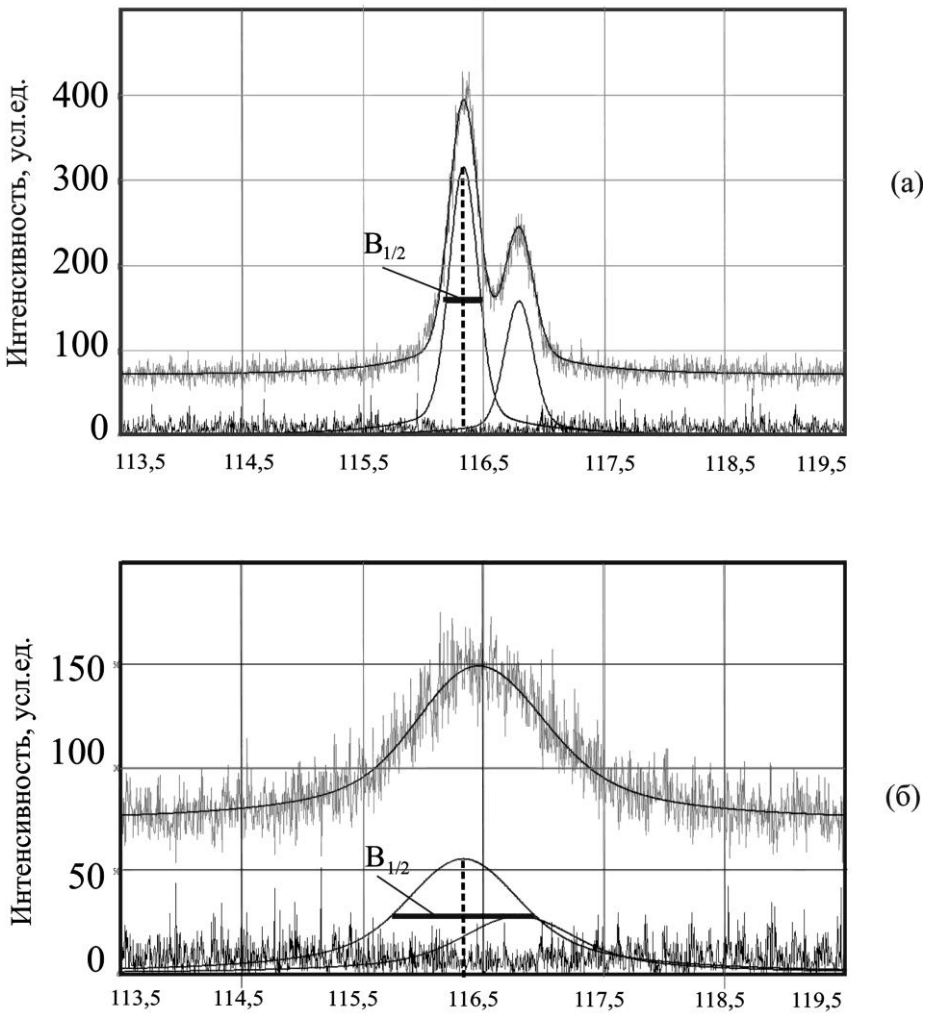


Рисунок 4 - Аппроксимация функцией псевдо-Фойгта линии α-Fe (310)$CuK_{\alpha1,\alpha2}$ для образцов сплава Fe-0,13P (%, ат.): в исходном (закаленном) состоянии (а), в деформированном состоянии (б).

3. Экспериментальные результаты

На рис. 5-8 представлены полученные методом рентгеновской дифрактометрии структурные характеристики для деформированных (*деф*) и недеформированных (*зак*) образцов исследованных сплавов на основе α-Fe: период кристаллической решетки α-Fe (*a*), полуширина рентгеновской дифракционной линии ($B_{1/2}$). Полученные экспериментальные данные показывают, что для всех деформированных образцов исследованных сплавов на основе α-Fe происходит заметное увеличение полуширины рентгеновской дифракционной линии (на 40 ÷ 700 %) по сравнению с исходными закаленными образцами того же состава. Кроме того, на периферии поверхности исследуемых образцов величина полуширины рентгеновской линии больше, чем в центре, что свидетельствует о повышенном наклепе и о повышенной плотности дефектов в этих зонах. Это согласуется с литературными данными по КВД, полученными методом измерения микротвердости, из которых известно, что при кручении на малое число оборотов (в нашем случае – один) распределение деформации по площади образца – неоднородно, и для ОЦК металлов степень неоднородности возрастет от центра зоны к периферии [2].

Что касается периода решетки, *a*, для исследованных в настоящей работе сплавов, то его значения после приложенной деформации, как показано на рис. 5-8 (белые кружки), в центральных и периферийных зонах поверхности образцов тоже различаются. Причем, изменения периода кристаллической решетки деформированного образца по сравнению с недеформированным ($a_{деф}$–$a_{зак}$) имеют разный знак для сплавов различного состава, что свидетельствует об уменьшении, ($a_{деф}$–$a_{зак}$)<0, или увеличении, ($a_{деф}$–$a_{зак}$)>0, периода кристаллической решетки под действием приложенной интенсивной пластической деформации.

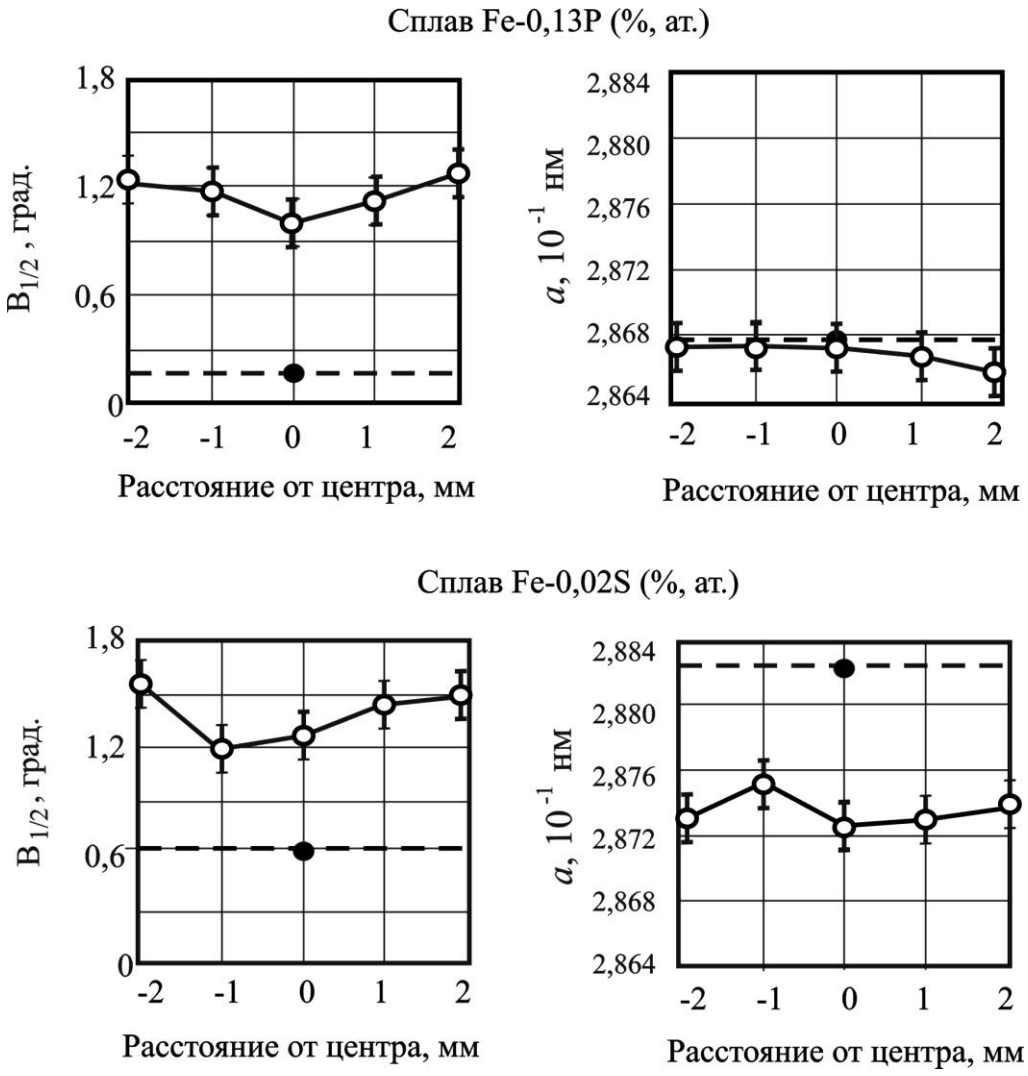


Рисунок 5 - Значения полуширины рентгеновской линии ($B_{1/2}$) и параметра ОЦК кристаллической решетки (*a*) в исходном состоянии (пунктирная линия, *зак*) и их распределение в зоне деформации (сплошная линия, *деф*) для сплавов на основе α-Fe: Fe-0,13P; Fe-0,02S (%, ат.).

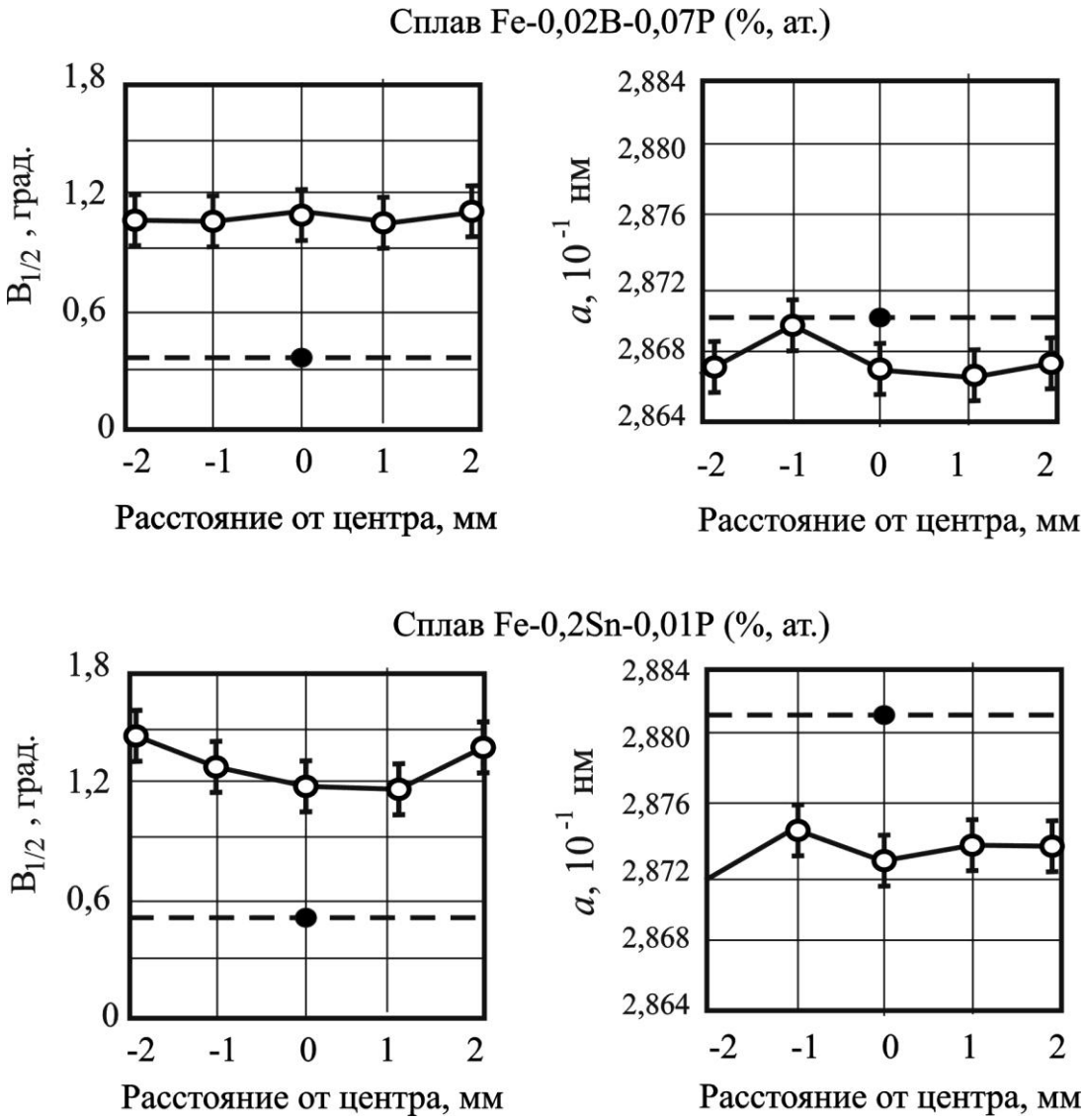


Рисунок 6 - Значения полуширины рентгеновской линии ($B_{1/2}$) и параметра ОЦК кристаллической решетки (a) в исходном состоянии (пунктирная линия, *зак*) и их распределение в зоне деформации (сплошная линия, *деф*) для сплавов на основе α-Fe: Fe- 0,02B-0,07P; Fe-0,2Sn-0,01P (%, ат.).

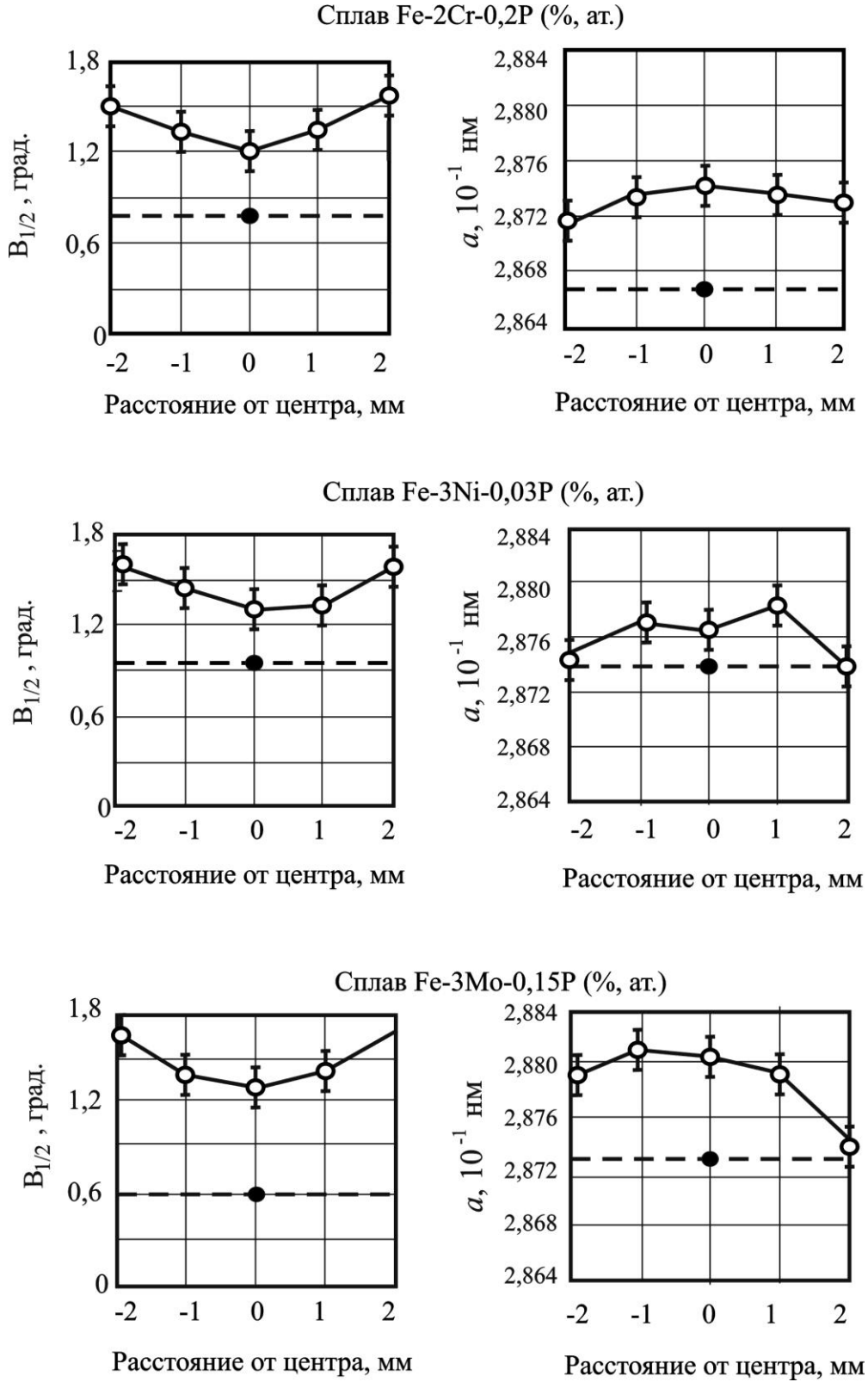


Рисунок 7 - Значения полуширины рентгеновской линии ($B_{1/2}$) и параметра ОЦК кристаллической решетки (a) в исходном состоянии (пунктирная линия, *зак*) и их распределение в зоне деформации (сплошная линия, *деф*) для сплавов на основе α-Fe: Fe-2Cr-0,2P; Fe-3Ni-0,03P; Fe-3Mo-0,15P (%, ат.)

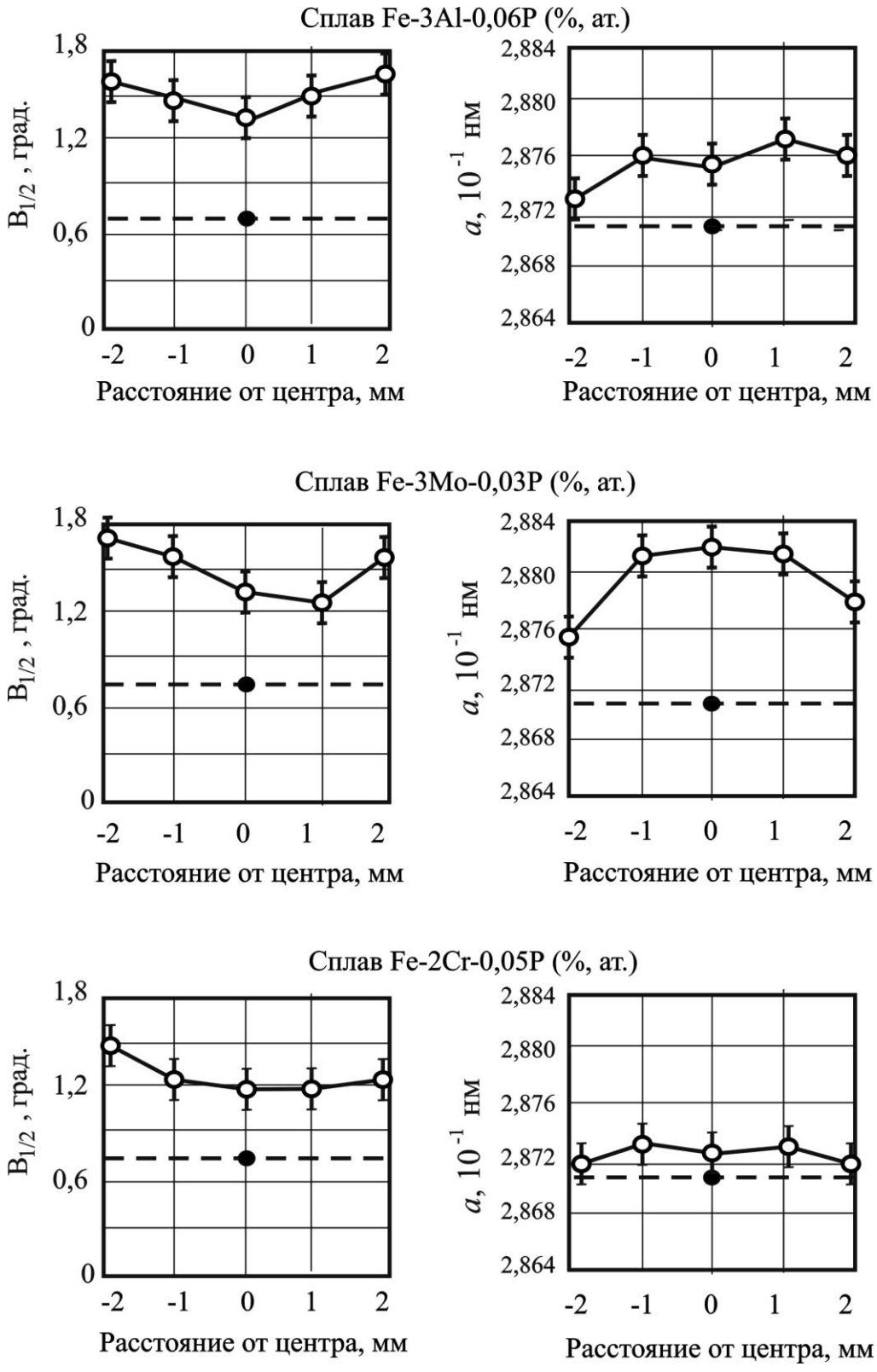


Рисунок 8 - Значения полуширины рентгеновской линии ($B_{1/2}$) и параметра ОЦК кристаллической решетки (a) в исходном состоянии (пунктирная линия, *зак*) и их распределение в зоне деформации (сплошная линия, *деф*) для сплавов на основе α-Fe: Fe-3Al-0,06P; Fe-3Mo-0,03P; Fe-2Cr-0,05P (%, ат.).

В таблице представлены средние значения изменения периода ОЦК кристаллической решетки α-Fe для исследованных образцов в деформированном состоянии по сравнению с недеформированным $(a_{деф}–a_{зак})_{ср}$, которые рассчитывались

с использованием выражения (1) по трем центральным точкам (-1, 0, 1), указанным на рис. 5-8 белыми кружками:

$$(a_{деф} - a_{зак})_{ср} = \frac{\sum_j (a_{деф} - a_{зак})_j}{3}, \; j = -1, 0, 1. \qquad (1)$$

При расчете $(a_{деф} - a_{зак})_{ср}$ в (1) периферийные точки (j = -2 и j = 2) не рассматривались, т.к. в этих областях большая вероятность наличия внешних и внутренних микротрещин (смотри рис. 2, б). В таблице приведены также данные из работы [7] о точном химическом составе исследованных сплавов и отличию периода ОЦК кристаллической решетки твердого раствора от чистого α-Fe: ($a_{спл}$–a_{Fe}).

Таблица - Результаты исследования концентрационного и деформационного изменения периода кристаллической решетки твердых растворов на основе α-Fe.

Сплав	**Химический состав сплава, ат. %**					**Изменение периода решетки α-Fe**	
	P	**S**	**N**	**C**	**Другие элементы**	**Концентра-ционное: $(a_{зак}-a_{Fe})$, 10^{-6}нм**	**Деформа-ционное: $a_{деф}–a_{зак})_{ср}$, 10^{-6}нм**
Fe-0,13P	0,1278	0,007	0,0247	0,0279	0,0579 Al 0,0536 Si	-59	-13
Fe-0,02S	0,0054	0,0157	0,0096	0,0093	0,0723 Ni 0,0398 Si	-66	-877
Fe-0,02B-0,07P	0,072	0,0052	0,0263	0,0186	0,19 Ni 0,0155 B 0,133 Si	37	-315
Fe-0,2Sn-0,01P	0,009	0,0052	0,006	0,0093	0,0118 Cr 0,0953 Ni 0,1791 Sn	171	-693
Fe-2Cr-0,05P	0,045	0,0052	0,0533	0,0093	2,5928 Cr	186	200
Fe-2Cr-0,2P	0,1977	0,0035	0,0445	0,0278	2,3236 Cr	68	770
Fe-3Ni-0,03P	0,0343	0,0052	0,0028	0,014	3,0955 Ni	90	333
Fe-3Mo-0,15P	0,1545	0,0044	0,1053	0,0142	3,0816Mo 0,1014 Si	909	710
Fe-3Mo-0,03P	0,0258	0,0058	0,057	0,0095	3,0296Mo 0,1218 Si	1002	500
Fe-3Al-0,06P	0,0567	0,0068	0,011	0,0183	3,3542 Al	708	443

Как можно видеть из результатов, представленных на рис. 5-8 и в Таблице, значения концентрационного ($a_{спл}$–a_{Fe}) и деформационного ($a_{деф}$ – $a_{зак}$)$_{ср}$ изменений периода кристаллической решетки твердых растворов на основе α-Fe для сплавов каждого состава, за исключением двух систем (Fe-B-P и Fe-Sn-P), совпадают между собой по знаку. Рассмотрим возможные причины наблюдаемых изменений периода кристаллической решетки твердых растворов на основе α-Fe в зависимости от состава сплава и деформации в наковальне Бриджмена (в описанных выше квазигидростатических условиях КВД).

4. Обсуждение экспериментальных результатов

Концентрационное изменение периода кристаллической решетки, ($a_{спл}$–a_{Fe}), твердых растворов на основе α-Fe подробно исследовано в работе [7]. Из литературных источников [13-15] и исследований методом рентгеновской дифрактометрии, выполненных в работе [7], ранее было показано, что одни растворенные элементы (такие как P, S, Si) уменьшают период кристаллической решетки α-Fe, а другие (Ni, Cr, Mo, Al, Sn, B, N, C) − увеличивают (рис.9, а, б).

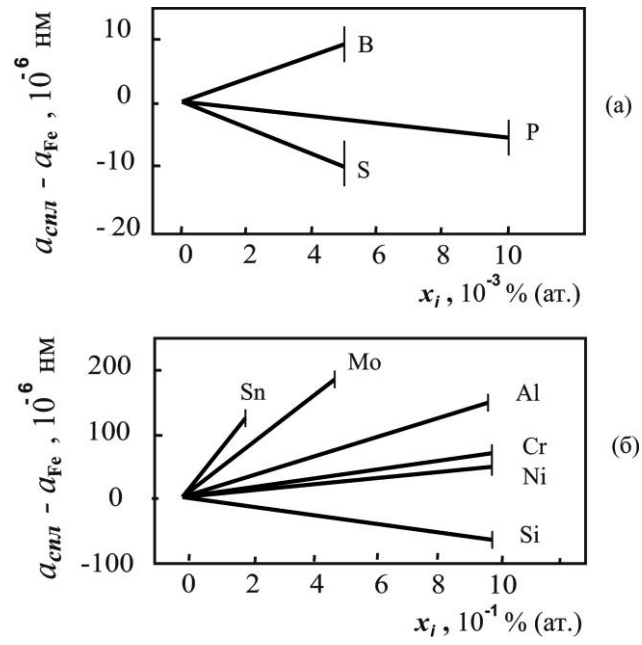


Рисунок 9 - Зависимость период ОЦК кристаллической решетки твердого раствора на основе α-Fe от концентрации растворенного элемента, из работы [7]:
(а) - P, S, B; (б) - Mo, Cr, Ni, Al, Sn, Si

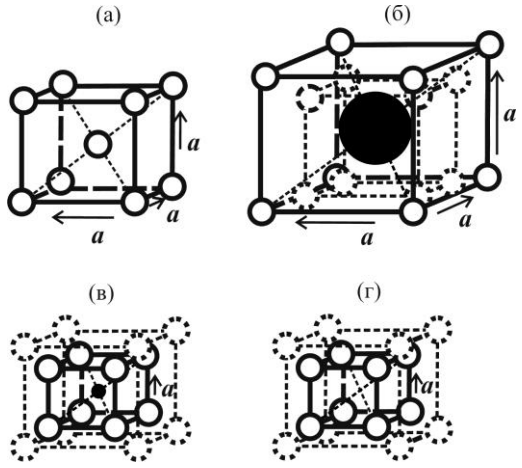


Рисунок 10 - Изменение размеров ОЦК ячейки твердого раствора по сравнению с решеткой чистого металла (а): при атоме замещения большего размера (б); при атоме замещения меньшего размера (в); при образовании вакансии (г).

Для того, чтобы выделить концентрационный вклад отдельных компонентов в изменение периода кристаллической решетки сплавов α-Fe, в работе [7] использовали регрессионный анализ, опираясь на закона Вегарда, рассмотренный в [13], из которого следует, что концентрационная зависимость периода кристаллической решетки разбавленного твердого раствора может быть аппроксимирована линейной функцией нескольких переменных, представляющих собой концентрации растворенных элементов (x_i, в атомных долях), следующим образом:

$$a_{спл} = a_{Fe}\left(1-\sum_{i=1}^{N} x_i\right)+\sum_{i=1}^{N} a_i^* x_i \qquad (2),$$

где a^*_i и Δa_i - коэффициенты регрессии; a_{Fe} - период решетки чистого растворителя (α-Fe, a_{Fe}=0,28664 нм [15]); x_i - атомная доля i-го компонента; N - число

растворенных элементов; (1- $\sum_{i=1}^{N} x_i$) – атомная доля Fe, соответственно. Сделав небольшие упрощения, из (2) получим (3):

$$(a_{спл} - a_{Fe}) = \sum (a_i^* - a_{Fe}) x_i = \sum_{i=1}^{N} \Delta a_i x_i \qquad (3).$$

Коэффициенты регрессии Δa_i в (3) являются тангенсами углов наклона соответствующих прямых на рис.9 (а, б) из [7], где показано: P, S и Si, образующие твердый раствор замещения, уменьшают период кристаллической решетки α-Fe (т.е. $\Delta a_i<0$); Ni, Cr, Mo, Al, Sn, образующие твердые растворы замещения, и B, N, C, образующие растворы внедрения [9], увеличивают период кристаллической решетки α-Fe (для них $\Delta a_i>0$).

Для объяснения влияние растворенных атомов на период кристаллической решетки представим твердый раствор состоящим из неискаженных и искаженных ячеек, рис. 10 (а, б, в, г). Допустим, что каждая из ячеек может содержать только по одному атому примеси, тогда для разбавленного твердого раствора можно считать количество искаженных ячеек равным числу растворенных атомов. Таким образом, изменение периода кристаллической решетки (по сравнению с чистым металлом), определяемого методом рентгеновской дифрактометрии, будет пропорционально концентрации растворенных атомов, с соответствующим знаком у коэффициента пропорциональности (минус - для сжимающих искажений, плюс − для растягивающих). Рассмотрим причины деформационного изменения периода кристаллической решетки.

Можно предложить как минимум четыре механизма *деформационного уменьшения периода кристаллической решетки*, ($a_{деф} - a_{зак}$)<0, при деформации КВД.

1) Вакансии влияют на период кристаллической решетки аналогично «сжимающим» атомам, т.е. уменьшают его, рис. 10 (г). Под действием приложенной сжимающей нагрузки КВД в квазигидростатических условиях наковальни Бриджмена, описанных выше (рис. 2, а) происходит увеличение концентрации вакансий. Это поясняется на следующей схеме, рис. 11.

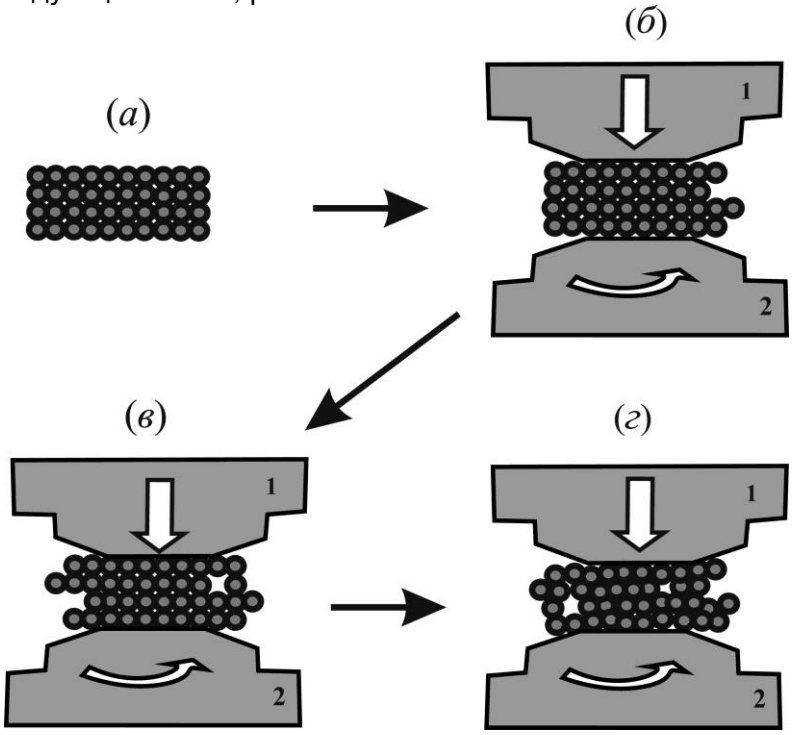


Рисунок 11 - Схема механизма образования вакансий в кристалле при квазигидростатической деформации КВД.

Под действием внешнего давления (см. рис.2 а), происходит уменьшение толщины деформируемого образца в вертикальном направлении и «выдавливание» его массы на внешнюю поверхность в горизонтальном направлении (обозначено черными стрелками). Такая схема деформации совпадает с механизмом образования вакансий, описанным, например в [16-21]. Образование вакансии внутри кристалла сопровождается возникновением «выступа» на поверхности (см. рис.11, б). Далее, происходит «растворение пустоты в кристалле», как изображено на рис.11(в). Вакансия может перемещаться по кристаллу (рис. 11, г), взаимодействуя с атомами. Таким образом, при КВД в наковальне Бриджмена в квазигидростатических условиях происходит «накачивание» вакансий внутрь деформируемого материала. Окружающие вакансию атомы смещаются к ее центру, чтобы уравновесить образовавшиеся нескомпенсированные связи. В результате, происходит локальное уменьшение межатомного расстояния в области вакансии, по сравнению с неискаженной кристаллической решеткой. Таким образом, количество вакансий при деформации КВД увеличивается, а они уменьшают период кристаллической решетки, аналогично атомам замещения (P, S, Si), вносящим сжимающие искажения в решетку α-Fe (рис.10, г). Заметим, что уменьшение межатомных расстояний в рассматриваемых условиях КВД согласуется с принципом Ле-Шателье, называемым «принципом смещения равновесия», который устанавливает, что внешнее воздействие, выводящее систему из состояния термодинамического равновесия, вызывает в системе процессы, стремящиеся ослабить эффект воздействия [3]. Другими словами, воздействие на равновесную систему сжимающей деформации должно вызывать процессы, уменьшающие межатомные расстояния.

2) Согласно принципу Ле-Шателье: под действием внешних сверхвысоких давлений наиболее вероятным становится то направление физических и химических процессов, которое ведёт к уменьшению объёма всех взаимодействующих веществ (при условии сохранения их массы). Поэтому, при деформации КВД должна повышаться растворимость элементов, атомы которых вносят сжимающие искажения в решетку α-Fe, это: P, S и Si. Такова вторая из возможных причин уменьшения периода кристаллической решетки.

Кроме того, наряду с двумя указанными факторами, *уменьшение периода кристаллической решетки*, $(a_{деф} - a_{зак})<0$, при деформации КВД может быть обусловлено следующими механизмами.

3) Атомы твердого раствора, вызывающие растягивающие искажения (Mo, Cr. Ni, Al, Sn, B), могут образовывать микро выделения фаз или сегрегации на дислокационных скоплениях и внутренних поверхностях, что снимает внутренние искажения кристаллической решетки и приводит к уменьшению периода, по сравнению с недеформированным состоянием. Согласно принципу Ле-Шателье: при КВД должна понижаться растворимость элементов, атомы которых вносят растягивающие искажения в решетку α-Fe, это: Mo, Cr. Ni, Al, Sn (образующие твердый раствор замещения) и B, N, C (образующие твердый раствор внедрения).

4) Следующий механизм уменьшения периода кристаллической решетки при деформации КВД связан с тем, что атомы твердого раствора внедрения (B, N, C) могут взаимодействовать с образующимися вакансиями, занимая их место, и в результате такого замещения «растягивающие» искажения внедренных атомов превращаются в «сжимающие», поэтому $(a_{деф} - a_{зак})<0$.

В свете вышесказанного, возможна следующая интерпретация полученных экспериментальных результатов, представленных в таблице для $(a_{деф} - a_{зак})_{ср}<0$.

В двойных сплавах Fe-0,13P и Fe-0,02S при деформации КВД образуется большое количество вакансий по сравнению с недеформированным состоянием. Поэтому период кристаллической решетки двойных сплавов Fe-0,13P и Fe-0,02S при деформировании в наковальне Бриджмена – уменьшается, причем равномерно по площади образца, в пределах экспериментальной ошибки (см. рис. 5).

В сплаве Fe-0,02B-0,07P, по-видимому, растягивающие искажения, вносимые атомами внедрения (главным образом B) в кристаллическую решетку α-Fe, поглощаются образующимися в результате деформации вакансиями, количество

которых относительно больше, по сравнению с атомами B, т.к. растворимость последнего в α-Fe гораздо меньше, чем Mo, Cr. Ni, Al. Кроме того, согласно принципу Ле-Шателье, растворимость B, увеличивающего межатомные расстояния, должна уменьшаться при деформации КВД. Поэтому период кристаллической решетки деформированного образца Fe-0,02B-0,07P, по сравнению с недеформированным, уменьшается, $(a_{деф} - a_{зак})_{ср}<0$, (рис.6, таблица).

В сплаве системы Fe-0,2Sn-0,01P, несмотря на наличие компонента Sn увеличивающего межатомные расстояния в α-Fe, наблюдается деформационное уменьшение периода кристаллической решетки, $(a_{деф} - a_{зак})_{ср}<0$, (рис. 6, таблица). В исследованном деформированном образце Fe-0,2Sn-0,01P, по-видимому, происходит выделение атомов Sn в виде микро-фаз или сегрегаций на внутренних поверхностях и скоплениях дефектов, образующихся при деформации, т.к. растворимость этого элемента в α-Fe при комнатной температуре очень мала, и должна уменьшаться при деформации КВД. Поэтому по сравнению с недеформированным, закаленным от 1123 K, образцом такого же состава наблюдается уменьшение периода кристаллической решетки (рис. 6, таблица).

Еще одно экспериментальное наблюдение: во всех исследованных сплавах, в которых фиксируется уменьшение периода кристаллической решетки после деформации КВД, изменения периода кристаллической решетки и полуширины линии – не зависят от расстояния от центра исследуемой поверхности (в пределах экспериментальной ошибки). Последнее указывает на однородность распределения дефектов (вакансий) и растворенных компонентов в указанных сплавах, подвергнутых деформации КВД в квазигидростатических условиях (рис.5, 6).

Далее, рассмотрим *деформационное увеличение периода кристаллической решетки*, $(a_{деф} - a_{зак})_{ср}>0$, наблюдаемое в исследованных сплавах Fe-Me-P (Me: Mo, Ni, Cr, Al) после деформации КВД в наковальне Бриджмена (таблица, рис.7, 8). Наиболее вероятен следующий механизм.

Равновесное взаимное расположение атомов в исходном (недеформированном) твердом растворе, содержащем одновременно «растягивающие», и «сжимающие» атомы, таково, что атомы, вызывающие растягивающие искажения кристаллической решетки (Mo, Cr. Ni, Al), располагаются в некоторой близости от атомов, создающих области сжатия (P, S). Таким образом, при достаточно большой концентрации растворенных элементов происходит ощутимая взаимная компенсация упругих искажений, по сравнению с двойными сплавами, содержащими растворенные атомы только одного сорта. Взаимная компенсация растягивающих и упругих искажений приводит к уменьшению отличия периода кристаллической решетки от чистого металла. Это экспериментально подтверждается в [7] для тройных твердых растворов на основе α-Fe. Как было показано выше, вакансии, образующиеся в условиях мегапластической деформации КВД, вносят сжимающие искажения в кристаллическую решетку. Законно предположить, что атомы замещения, вызывающие растягивающие искажения (Mo, Cr. Ni, Al), взаимодействуют с вакансиями, занимая их места. При этом происходит исчезновение вакансий, и в кристаллической решетке остаются искажения только от растворенных атомов. Однако, по сравнению с недеформированным материалом, не успевает происходить сближение растягивающих и сжимающих атомов, т.к. в процессе деформации генерируются новые вакансии. Отсутствие взаимной компенсации искажений, вносимых сжимающими и растягивающими растворенными компонентами приводит к деформационному увеличению периода кристаллической решетки тройных сплавов Fe-Me-P (Me: Mo, Ni, Cr, Al), по сравнению с недеформированным состоянием: $(a_{деф} - a_{зак})_{ср}>0$ (смотри таблицу). На справедливость описанного механизма указывает возрастание величины $(a_{деф} - a_{зак})_{ср}$ при относительном увеличении количества P, наблюдаемое для всех исследованных тройных сплавов Fe-Me-P (Me: Mo, Ni, Cr, Al), что показано на рис.12.

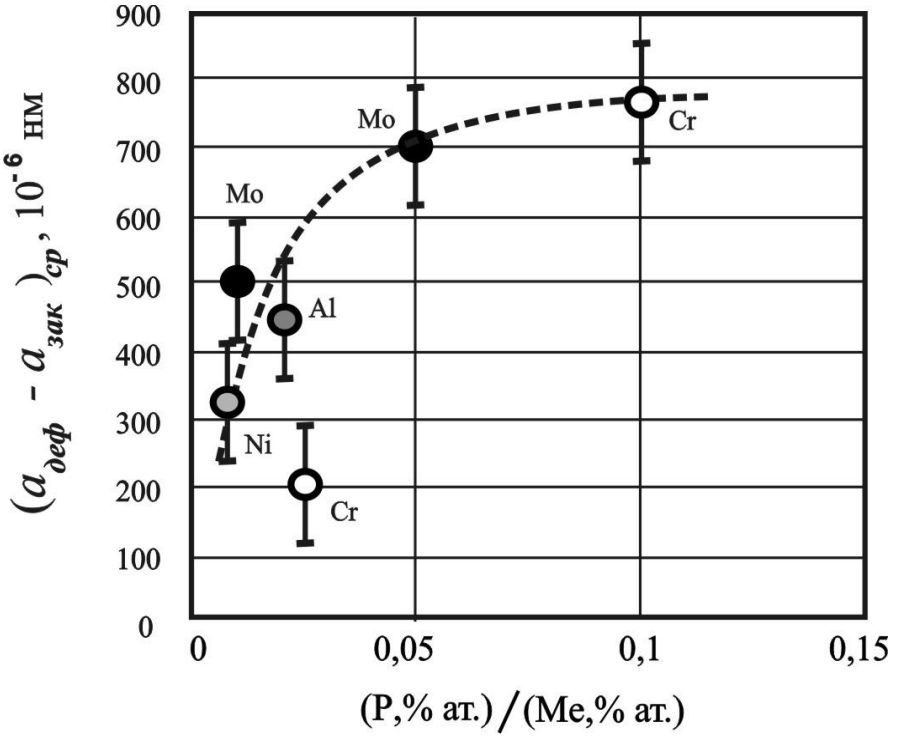


Рисунок 12 - Зависимость деформационного изменения периода кристаллической решетки, $(a_{деф} - a_{зак})_{ср}$, твердых растворов на основе α-Fe тройных сплавов Fe-Me-P (Me:Mo, Ni, Cr, Al) от отношения концентраций растворенных компонентов: P(%,ат.)/Me(%, ат.).

Объясняется это тем, что несмотря на сжимающие искажения кристаллической решетки атомами P, при увеличении их концентрации возрастает доля потерянной компенсации растягивающих искажений, вносимых атомами Me, поэтому деформационное изменение периода кристаллической решетки тройных сплавов после деформации КВД увеличивается: $(a_{деф} - a_{зак})_{ср} > 0$.

Следует отметить, что в сплавах α-Fe, содержащих P и легирующие элементы (Mo, Cr. Ni, Al), атомы, уменьшающие межатомные расстояния (P и S) могут мигрировать на периферийные участки деформируемых образцов, где образуется повышенная концентрация дефектов, в том числе вакансий, о чем свидетельствует уменьшение периода кристаллической решетки, a, в этих зонах и увеличение полуширины линии, $B_{1/2}$, по сравнению с центром образца (смотри рис. 7, 8).

5. Выводы

Методами рентгеновской дифрактометрии установлено, что при мегапластической деформации КВД сплавов на основе α-Fe в изотермических условиях квазигидростатического давления при комнатной температуре, с использованием наковальни Бриджмена, происходит как уменьшение, так и увеличение периода кристаллической решетки твердого раствора по сравнению с недеформированным состоянием.

Исходя из действия принципа Ле-Шателье, показано, что определяющим механизмом структурных изменений ОЦК кристаллической решетки твердых растворов на основе α-Fe при деформации КВД является взаимодействие между растворенными атомами, вызывающими сжимающие и растягивающие искажения кристаллической решетки, и образующимися в процессе квазигидростатической деформации вакансиями, вызывающими сжимающие искажения.

Полученные результаты позволят в дальнейшем разработать принципы создания новых конструкционных материалов на основе ОЦК металлов, стабильных при экстремальных деформационных воздействиях.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 17-08-01250.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Глезер А.М. Новый подход к описанию структурно - фазовых превращений при очень больших пластических деформациях // Изв. ВУЗов. Физика. 2008. Т. 51. № 5. С. 36-46.

2. Zhilyaev A.P., Langdon T.G. Using High-pressure Torsion for Metal Processing: Fundamentals and Applications // Progress in Metals Science. 2008. V. 5. P. 893-979.

3. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика: Учебное пособие для вузов в 10 т. Т.5. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2013. – 620 с.

4. Инденбом В.Л. Строение реальных кристаллов. / В кн.: Структура кристаллов. Серия: современная кристаллография», т.2, гл.5. – М.: Наука. 1979. С.297-341.

5. Глезер А.М., Поздняков В.А. Условия формирования различных дефектных структур в процессе больших пластических деформаций.// Деформация и разрушение материалов, 2005. №4. С.9-15.

6. Перкас М.Д. Структура, свойства и области применения высокопрочных мартенситно- стареющих сталей. – М.: Машиностроение, 1986. – 72 с.

7. Филиппова В.П., Макушев С.Ю. Анализ зависимости периода кристаллической решетки твердого раствора на основе α-Fe от концентраций растворенных элементов. // Проблемы черной металлургии и материаловедения. 2015. №4. С.74-81.

8. Кубашевский О. Диаграммы состояния двойных систем на основе железа. – М.: Металлургия, 1985. – 184 с.

9. Банных О.А., Будберг П.Б., Алисова С.П. и др. Диаграммы состояния двойных и многокомпонентных систем на основе железа. Справочник. – М.: Металлургия, 1986. – 440 с.

10. Тэйлор А. Рентгеновская металлография (пер. с англ. В.Г. Лютцау и др./ под редакцией проф. Б.Я. Пинеса) – М.: Металлургия 1965. – 663 с.

11. Русаков А.А. Рентгенография металлов. – М.: Атомиздат, 1977. – 324 с.

12. Pecharsky V.K., Zavalij P.Y. Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials. Second Edition. – London: Springer, 2009. – 741 p.

13. Pearson W.B. The crystal chemistry and physics of metals and alloys. New York /a.o./,Willey-Iterscience, 1972, XIX. – 806 p.

14. Pearson W.B. Hand book of lattice Spacing and structures of metals and alloys.- v.1, 1958, Pergamon Press, London, 1044 p.

15. Hattendorf H., Buchner A.R., Inden G. An investigation of the lattice parameters of α-(Fe, P) alloys // Materials Technology. Steel research. Vo. 59, 1988, No.6, p.279-280.

16. Френкель Я.И. Введение в теорию металлов. − М.: ГОСТЕХИЗДАТ, 1948. − 291 с.

17. Гуляев А.П. Металловедение (6-е издание). − М.: Металлургия, 1986. − 544 с.

18. Епифанов Г.И. Физика твердого тела. − М.: Высшая школа, 1965. − 276 с.

19. Уманский Я.С, Скаков Ю. А. Физика металлов. Атомное строение металлов и сплавов. Учебник для вузов. М.: Атомиздат, 1978. − 362 с.

20. Китель Ч. Введение в физику твёрдого тела (4 изд.), пер. с англ., – М.: Наука,1978. – 791 с.

21. Орлов А.Н., Трушин Ю.В. Энергии точечных дефектов. − М.: Энергоатомиздат, 1983. − 81 с.

DOI:10.26201/ISSP.2019.45.557/Adv.mater.V.1.Ch.8

Глава 8. ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ИЗОСТАТИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ УГЛЕРОДНЫХ МАТРИЦ ИЗ КАМЕННОУГОЛЬНОГО ПЕКА ДЛЯ УГЛЕРОД-УГЛЕРОДНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

[1]Антанович А.А., [2]Колесников С.А.

[1]ФГБУН институт физики высоких давлений Российской Академии наук, Москва, г. Троицк, Россия, antanov@hppi.troitsk.ru

[2]АО «НИИ конструкционных материалов на основе графита», г. Москва, Россия, skolesnikov02@mail.ru

Введение.

Технологические процессы с изостатической карбонизацией углеводородных прекурсоров углеродной матрицы при производстве углерод-углеродных композиционных материалов (УУКМ) нашли практическое применение в современной практике. В промышленном производстве УУКМ в качестве прекурсоров углеродной матрицы обычно используются пеки, каменноугольные или нефтяные.

Влияние давления при изостатической карбонизации на эффективность процесса формирования углеродной матрицы в объёме 3-х мерного углерод-углеродного каркаса известно достаточно давно [1-3]. При этом величина давления в процессе карбонизации оказывает существенное влияние на структуру образующейся углеродной матрицы, вызывая появление более плотных мезофазных образований в соответствующем прекурсоре.

Технология производства УУКМ, особенности которой будут рассмотрены ниже, включает следующие основные операции :

- пропитку при атмосферном давлении каркасов среднетемпературным каменноугольным пеком с последующей термообработкой заготовок с целью карбонизации пека (операция ПК). Такая обработка повторяется три раза, что позволяет создать достаточно прочную заготовку, способную без деформации и разрушения выдерживать последующие циклы пропитки высокотемпературным каменноугольным пеком и карбонизации при высоких давлениях (операция ПКД);

- термобарическую обработку пропитанных пеком заготовок в аппарате высокого давления (АВД) типа цилиндр поршень, в котором в качестве передающей давление среды используется сухой кварцевый песок. Пропитка осуществляется при температурах ~ 360ºС, когда вязкость пека минимальна, и давлениях до 50 МПа, карбонизация – при температурах ~ 750ºС и давлениях до 100 МПа. С целью достижения заданной плотности указанная операция проводится 4-6 раз;

- высокотемпературную обработку (операция ВТО) в вакууме при температуре ~ 2170℃ заготовок УУКМ после каждых ПКД. Плотность материала после проведения этой операции снижается в результате химических превращений.

В наших работах [4,5] приведены результаты исследования основных закономерностей технологического производственного процесса и кинетика увеличения плотности УУКМ для ряда видов продукции. В тоже время остаётся не достаточно выясненным механизм влияния давления среды на процессы карбонизации каменноугольных пеков, переходящих при этом из жидкого низковязкого в высоковязкое и твёрдое состояние.

1. Структура УУКМ.

Ранее мы приводили [5] результаты рентгенографического исследования образцов УУКМ, прошедших ВТО при различных температурах и времени изотермической выдержки 1 час. По той же методике был проведен рентгеноструктурный анализ структурных характеристик материала (размеров кристаллитов L_a, L_c и межплоскостного расстояния d_{002}) с целью исследования совершенствования кристаллической структуры УУКМ в процессе уплотнения материала в четырех последовательных циклах ПКД-ВТО, а также определены значения степени графитации на каждом этапе уплотнения. Так как в УУКМ основными элементами являются углеродное волокно и углеродная матрица, то следует ожидать,

что структурные изменения происходят в обоих этих компонентов. Степень графитации материала *g* определяли по формуле

$$g = \frac{d_{002} - 0{,}335}{0{,}344 - 0{,}335}$$

Здесь d_{002} - межплоскостного расстояния в структуре исследуемого компонента УУКМ в нанометрах, 0,335 - межплоскостного расстояния в структуре природного графита, 0,344 - межплоскостного расстояния в турбостратной структуре графита.

В работе [5] было показано, что при температуре ВТО 2170ºС степень графитации углеродного волокна выявить не удалось, поэтому далее речь будет идти о степени графитизации углеродной матрицы.

Проведенные исследования показали, что в процессе уплотнения структурные характеристики углеродного волокна изменяются незначительно: поперечный размер кристаллитов L_a не изменился вообще, толщина кристаллита L_c увеличилась незначительно с 4 нм до 6,3 нм, а межплоскостное расстояние d_{002} сократилось с 0,349 нм до 0,345 нм.

Изменения структурных характеристик углеродной матрицы в процессе уплотнения материала приведены в Таблице 1. Там же приведены значения степени графитации и кажущейся плотности ρ материала после каждого цикла ПКД-ВТО.

Таблица 1 – Изменение структурных характеристик углеродной матрицы в процессе уплотнения УУКМ

Номер цикла ПКД-ВТО	L_a, нм	L_c, нм	d_{002}, нм	*g*, %	ρ, г/см^3
1	17	29	0,3410	35	1,13
2	17	29	0,3404	41	1,50
3	24	31	0,3397	50	1,75
4	28	36	0,3377	77	1,89

Изменения структуры углеродной матрицы исследовали также методом компьютерной томографии на образцах кокса после изостатической карбонизации. Структура кокса из каменноугольного пека после проведения изостатической карбонизации приведена на рисунках 1 и 2. Цифры 1-4 в поле фотографий на каждом рисунке соответствуют последовательности процесса во времени.

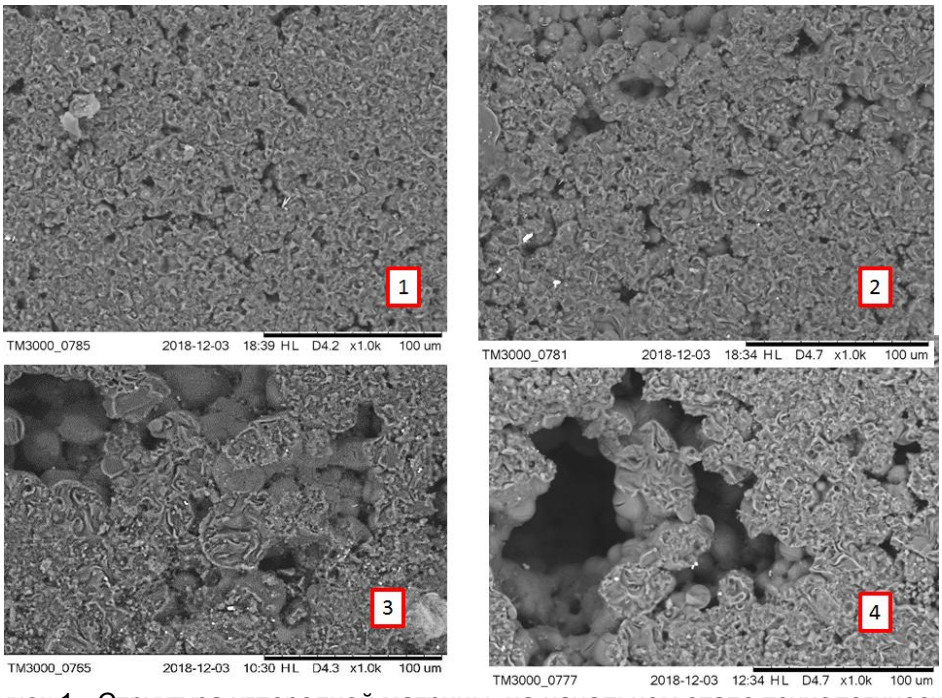


Рисунок 1 - Структура углеродной матрицы на начальном этапе технологического процесса

Из рисунка 1 видно формирование псевдоизотропной среды глобулярной формы. Размеры глобул имеют порядок величины 10-30 мкм. Можно показать, что сначала (фото 1 и 2) соотношение давления и температуры таково, что размер глобул соответствует расчетной величине из уравнения капиллярного давления Лапласа для сферической поверхности с учётом уровня поверхностного натяжения расплава пека. Далее размер глобул увеличивается (фото 3 и 4), а также растёт размер пор между ними.

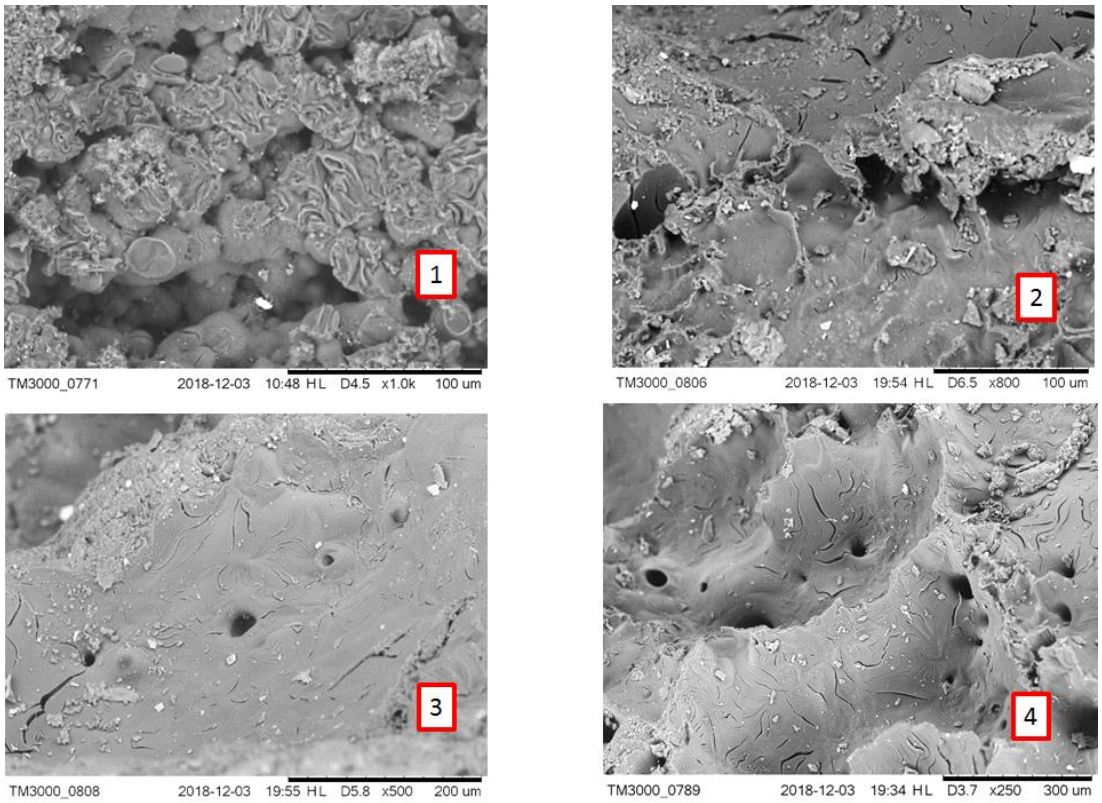


Рисунок 2 - Структура углеродной матрицы на этапе завершения технологического процесса

Далее (рисунок 2) в центре глобул (фото 1 и 2) формируются области сплошного вещества (фото 3 и 4). Вероятно, эта масса формирующейся углеродной матрицы ещё сохраняла пластичность, что следует из образования каналов выхода летучих продуктов. После процесса изостатической карбонизации уже в твёрдой массе вследствие развития усадочных процессов возникло микрорастрескивание.

Влияние давления карбонизации на выхода кокса.

Одной из мер оценки эффективности процесса изостатической карбонизации может служить величина выхода кокса после завершения процесса. Выход кокса или коксовое число (в %) определяется как отношение массы твердого продукта карбонизации к массе загруженного в контейнер каменноугольного пека. Например, коксовое число среднетемпературного пека при проведении карбонизации при атмосферном давлении составляет ~ 44%, высокотемпературного пека ~ 60%. Экспериментальные исследования зависимости выхода кокса от максимального давления изостатической карбонизации были проведены для высокотемпературного каменноугольного пека. Результаты этих исследований приведены на рисунке 3. Там же показаны уровни коксового числа при атмосферном давлении как для среднетемпературного пека (1), так и для высокотемпературного пека (2)

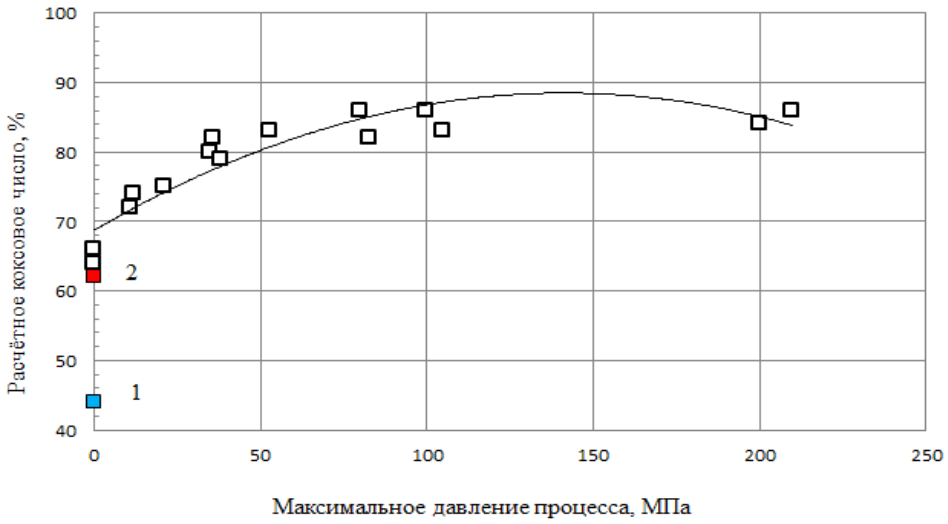


Рисунок 3 -Зависимость коксового числа высокотемпературного каменноугольного пека от давления

Как видно из рисунка эффективное влияние давления при изостатической карбонизации заметно уже на уровне 10 МПа. Коксовое число достигает величины ~86% при давлении 100 МПа, которое является максимальным давлением в промышленной технологии производства ряда УУКМ. Приведенные в этой части результаты получены при непосредственном участии Н.А. Бурякова.

Формирования плотности углеродной матрицы в УУКМ.

На рисунке 4 представлены результаты измерения кажущейся плотности для крупногабаритных заготовок УУКМ (диаметром до 400 мм). В поле рисунка обозначены номера реальных заготовок УУКМ, произведенных по описанной технологии Плотность исходного каркаса без углеродной матрицы ~ 0,6 г/см^3 (технологическая операция 1 на рисунке). После предварительного уплотнения (технологическая операция 2) получали заготовки с кажущуюся плотность ~1,0…1,1 г/см^3. При таком уровне плотности углерод-углеродный материал приобретал связность каркаса с уровнем прочности при сжатии соизмеримым с уровнем начального давления процесса ПКД ~ 10 МПа.

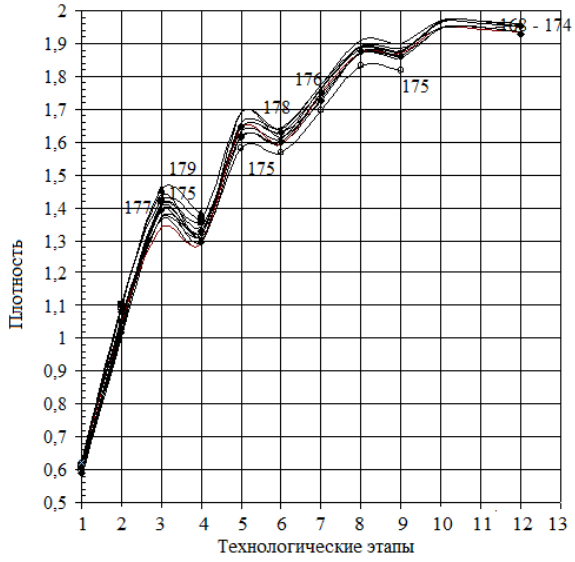


Рисунок 4 - Зависимость плотности крупногабаритных заготовок УУКМ от числа циклов уплотнения

Далее, начиная с этапа 3, на рисунке нечетными числами обозначены процессы ПКД, а четными - процессы ВТО. В заключение (технологическая операция 12) приведена кажущаяся плотность готовой детали после её обработки в требуемых геометрических размерах. Прибыль и потеря плотности на отдельных этапах определяется только соответствующей прибылью или уменьшением массы в объёме заготовки в результате процессов пропитки и химических превращений при высокотемпературной обработке. Средняя величина прибыли массы для указанной на рисунке серии заготовок УУКМ после первого процесса ПКД составила 9442 грамма (при средней массе заготовок после предварительного уплотнения 31600 г.), а средняя убыль массы после первой ВТО 1620 грамм. То есть прибыль массы кокса после цикла ПКД-ВТО составила ~ 80%. Геометрические размеры каркаса и заготовок УУКМ в процессе уплотнения материала не изменялись с точностью до 0,3 %.

Влияния температуры карбонизации на процесс уплотнения УУКМ.

Жесткость УУКМ, состоящего из каркаса высокомодульных углеродных волокон и углеродной матрицы, при растяжении и сжатии в 4-5 раз превышает аналогичную характеристику для графита или углеродного конструкционного материала. В результате, как указано выше, усадочные явления в процессе увеличения плотности отсутствуют. Плотность материала в данном случае возрастает только за счёт увеличения массы углеродной матрицы и является отражением внутримолекулярных химических превращений. Для исследования влияния температуры процесса на уплотнение композита при операции изостатической карбонизации были проведены измерения кажущейся плотности материала после каждого цикла ПКД-ВТО. Полученные результаты представлены на рисунке 3. Цифрами 1 и 2 в поле рисунка обозначены уровни плотности, соответственно, каркаса и заготовки УУКМ после предварительного уплотнения.

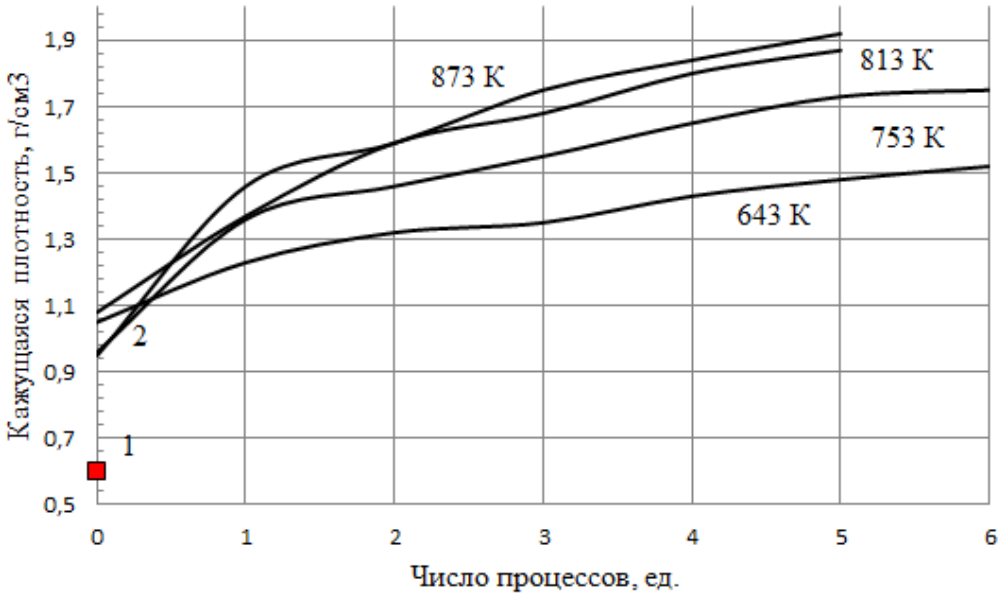


Рисунок 5 - Зависимость изменения кажущейся плотности образцов УУКМ от температуры на этапах уплотнения материала

Энергию активации E процесса увеличения плотности $\Delta\rho$ от числа процессов ΔN и абсолютной температуры карбонизации T можно определить из экспоненциального уравнения

$$\frac{\Delta\rho}{\Delta N} = kexp\left(-\frac{E}{T}\right)$$

обработкой в логарифмическом масштабе зависимостей из рисунка 5. Полученные результаты приведены в Таблице 1.

Таблица 1 – Энергия активации процесса уплотнения УУКМ после каждого цикла ПКД-ВТО

Порядковый номер цикла	1	2	3	4	5
E, кДж/моль	13,7	13,2	15,7	14,0	12,1

Полученные значения энергии активации определены на каждом этапе уплотнения с коэффициентами парной корреляции не ниже 0,96. Среднее значение энергии активации составляет 13,65 кДж/моль. Столь низкий уровень энергии активации процесса уплотнения материала за счёт химических процессов пиролиза и физических процессов конденсации массы указывает на значительную роль в целом диффузионных процессов.

Расчетные оценки плотности материала при изостатической технологии его получения.

Представляет определенный интерес провести расчетную оценку изменения пористости и плотности УУКМ в процессе выполнения технологических операций его получения. Для упрощения вычислений будем рассматривать изменения свойств материала в единице объема, например, в одном кубическом сантиметре.

1. Пористость материала. Введем следующие обозначения: P_0 – начальная пористость (пористость каркаса перед ПК или пористость заготовки после ПК перед первым процессом ПКД); $\rho_{пек}$ - плотность используемого пека (среднетемпературный, высокотемпературный); K - коксовое число пека, α – доля массы кокса, оставшегося после ВТО (для первой технологической операции $\alpha = 1$), $\rho_{вто}$- плотность кокса после ВТО.

После первой пропитки масса материала возрастает на величину $P_0\ \rho_{пек}$, после последующей карбонизации прибавка массы уменьшается до $P_0\rho_{пек}K$, а после ВТО – до $P_0\rho_{пек}K\alpha$. Тогда объем сплошного кокса после ВТО составит $P_0\rho_{пек}K\alpha\ /\rho_{вто}$. На эту же величину уменьшится (расчеты ведутся, как указано выше, в объеме материала 1 см^3) пористость материала P_1, которая станет равной

$$P_1 = P_0 - P_0\rho_{пек}K\alpha\ /\rho_{вто} = P_0(1 - \rho_{пек}K\alpha\ /\rho_{вто})$$

Обозначив для упрощения величину $\rho_{пек}K\alpha\ /\rho_{вто} = A,$ получим

$$P_1 = P_0(1 - A) \quad (1)$$

Повторяя описанный выше алгоритм легко показать, что пористость после второго цикла

$$P_2 = P_0(1 - A)^2 \text{ , а после } n \text{ циклов} \quad (2)$$

$$P_n = P_0(1 - A)^n \ . \quad (3)$$

Разрешив уравнение (3) относительно n, можно определить, сколько циклов уплотнения нужно провести, чтобы достичь заданной пористости материала P

$$n = \ln(P/P_0)/\ln(1 - A) \quad (4)$$

2. Плотность. Прибавка массы кокса в объеме 1 см^3 после первого цикла уплотнения, как указано выше, равна $P_0\rho_{пек}K\alpha$ *или* $\rho_{вто}AP_0$. В рассматриваемом объеме эта величина соответствует также прибавке плотности. Поэтому плотность материала ρ_1 после первого цикла будет равна

$$\rho_1 = \rho_0 + \rho_{вто}AP_0 \ .$$

Обозначив величину $\rho_{вто}A = B$, *получим*

$$\rho_1 = \rho_0 + BP_0 \quad (5)$$

Аналогично $\rho_2 = \rho_1 + BP_1$.

Используя выражения (1) и (4) получим

$$\rho_2 = \rho_0 + BP_0 + BP_0(1-A) = \rho_0 + BP_0[1 + (1-A)]$$

И дальше по той же схеме

$$\rho_3 = \rho_0 + BP_0[1 + (1-A) + (1-A)^2]$$

$$\rho_n = \rho_0 + BP_0[1 + (1-A) + (1-A)^2 + \cdots + (1-A)^{n-1}] \text{ или}$$

$$\rho_n = \rho_0 + BP_0 \sum_1^n (1-A)^{n-1} \quad (6)$$

Известно, что сумма первых *n*-членов ряда геометрической прогрессии $\sum_1^n (1-\mathrm{A})^n$ равна

$$1-(1-A)/[1-(1-A)] = [1-(1-A)]/A \quad \text{откуда}$$

$$\rho_n = \rho_0 + \frac{B}{A} P_0[1-(1-\mathrm{A})^n] \quad (7)$$

Входящий в выражение (6) числовой ряд сходится при $n \to \infty$

$$\sum_1^n (1-\mathrm{A})^n \to \frac{1}{1-(1-\mathrm{A})} = \frac{1}{A}$$

Тогда предельно возможная плотность УУКМ ($\rho_{макс}$) при выбранной технологии уплотнения материала и принятых допущениях

$$\rho_{макс} = \rho_0 + \frac{B}{A} P_0 = \rho_0 + \rho_{вто} P_0 . \quad (8)$$

Из выражения (8) следует, что при принятых начальных условиях мы не сможем получить материал с плотностью выше (1,05 + 2,03х0,476) = 2,016 г/см^3.

Если разрешить уравнение (7) относительно числа циклов ПКД-ВТО *n,* то можно получить уравнение для оценки количества таких циклов для достижения заданной плотности ρ, *не превышающей* $\rho_{макс}$

$$n = \ln(1 - (\rho - \rho_0)/\rho_{вто} P_0)/\ln(1 - \rho_{пек} K\alpha/\rho_{вто}) . \quad (9)$$

Приведенные выражения могут быть использованы для оценки пористости и плотности УУКМ на различных этапах его производства по изостатическим технология.

В качестве примера приведем данные расчета плотности УУКМ при следующих экспериментально определенных данных, полученных при производстве цилиндрических заготовок УУКМ с наружным диаметром 550 мм, внутренним диаметром 310 мм, высотой 350 мм:

Начальная пористость P_0 = 0,69 для каркаса и P_0 = 0,476 после предварительного уплотнения материала.

Начальная плотность каркаса $\rho_0 = 0{,}6$ г/см^3 и $\rho_0 = 1{,}05$ г/см^3 перед первым циклом ПКД-ВТО.

Коксовое число среднетемпературного пека *K* = 0,44, коксовое число высокотемпературного пека *K* = 0,63 при карбонизации при атмосферном давлении и *K*= 0,83 при изостатической карбонизации.

Плотность кокса после ВТО $\rho_{вто}$ = 2,03 г/см^3.

Потеря массы кокса после ВТО составляет 0,2 доли, то есть доля оставшейся массы кокса α = 1 – 0,2 = 0,8.

Результаты проведенных расчетов приведены на рисунке 6 в сравнении с экспериментальными данными.

Здесь операции 0-4 соответствуют предварительному уплотнению материала, а операции 4-8 дальнейшему уплотнению при атмосферном (ПК) или высоком давлении (ПКД) с включением ВТО после каждого шага уплотнения. Кривая 1 соответствует расчетным данным для предварительного уплотнения ПК, кривая 2 – расчет для циклов ПК-ВТО, кривая 3 – расчет для циклов ПКД-ВТО. Сплошными темными кружками обозначены экспериментальные данные для циклов ПКД-ВТО, светлыми кружками – экспериментальные данные для циклов ПК и ПК-ВТО.

Из рисунка 6 видно, что приведенные в статье расчетные формулы не описывают экспериментальные данные для среднетемпературного пека, как на этапе предварительного уплотнения (ПК), так и для высокотемпературного пека на этапах ПК-ВТО (карбонизация без использования давления).

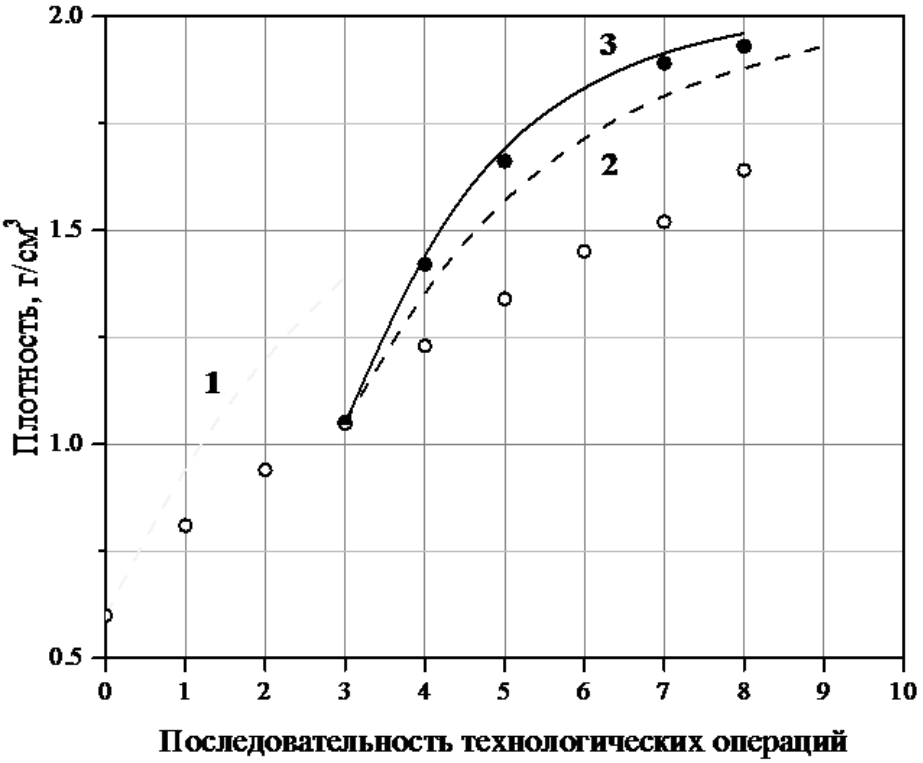


Рисунок 6 – Изменение плотности УУКМ в процессе их производства

На этапе предварительного уплотнения это может быть связано как с неполной пропиткой каркаса пеком, так и с вытеканием расплава пека из пор каркаса на начальных этапах нагрева при карбонизации.

Неудовлетворительное соответствие расчетных и экспериментальных данных для высокотемпературного пека на этапах ПК-ВТО можно также объяснить неполной пропиткой заготовок УУКМ из-за того, что этот пек не смачивает углеродные поверхности, имеет достаточно высокие вязкость и поверхностное натяжение по сравнению со среднетемпературным пеком.

В тоже время хорошее согласие расчетных и экспериментальных данных на этапах ПКД-ВТО свидетельствуют о существенном влиянии высокого давления на процессы уплотнения материала как за счет улучшения условий пропитки, так и за счет увеличения коксового числа при карбонизации высокотемпературного пека под давлением.

В качестве примера использования полученных выше уравнений, приведем еще, например, оценку количества процессов ПКД-ВТО, необходимых для уплотнения УУКМ до заданной плотности. Если нужно получить конечную плотность материала 2,00 г/см^3

при принятых значениях других величин, то из уравнения (9) получим n = 7,2 и необходимо проводить 8 циклов ПКД-ВТО.

В итоге можно сказать, что приведенные в этом разделе уравнения для определения динамики уплотнения УУКМ при изостатической технологии их производства могут служить удобным инструментов для анализа процессов уплотнения материала, а так же для поиска путей совершенствования используемой технологии.

Заключение.

Применение повышенного давления при карбонизации каменноугольных пеков эффективно приводит к росту коксового числа. Механизм этого процесса может быть уточнён полученных кинетических данных из анализа величины энергии активации.

Уровни энергии активации процесса образования твёрдых осадков пиролитического углерода на поверхности графита из газовой фазы составляют 340 - 450 кДж/моль [6]. Близкие уровни энергии активации характерны для процесса термолиза – термического превращения молекул углеводородов алифатического и ароматического рядов (160-390 кДж/моль. Найденные нами уровни энергии активации процесса роста плотности 13-14 кДж/моль, (таблица 1) существенно меньше перечисленных выше, но близки к энергии активации уплотнения углепластика при карбонизации от 623 до 1250 К (11-12 кДж/моль) [7]. Можно полагать, что в исследуемых процессах карбонизации формирование вещества углеродной матрицы определяется диффузионными процессами в изотропной массе.

Исходя из изложенного и с учётом выявленной физической картины структурных превращений, представленных на рисунках 1 и 2, процессы формирования углеродной массы матрицы при изостатической карбонизации и явно выраженный «отклик» этих процессов на величину давления среды, свидетельствует об особом состоянии углеводородного вещества. Вероятно, это состояние наиболее близко к парожидкостной форме флюидного сверхкритического состояния. В такой среде превращение вещества может проходить с существенной ролью диффузионных явлений с относительно низкой энергией активации. На рисунке 7 представлен технологический режим процесса изостатической карбонизации с совмещением текущих уровней температуры и давления с параметрами перехода в сверхкритическое состояние основных газообразных продуктов термодеструкции каменноугольных пеков при их карбонизации [8, 9].

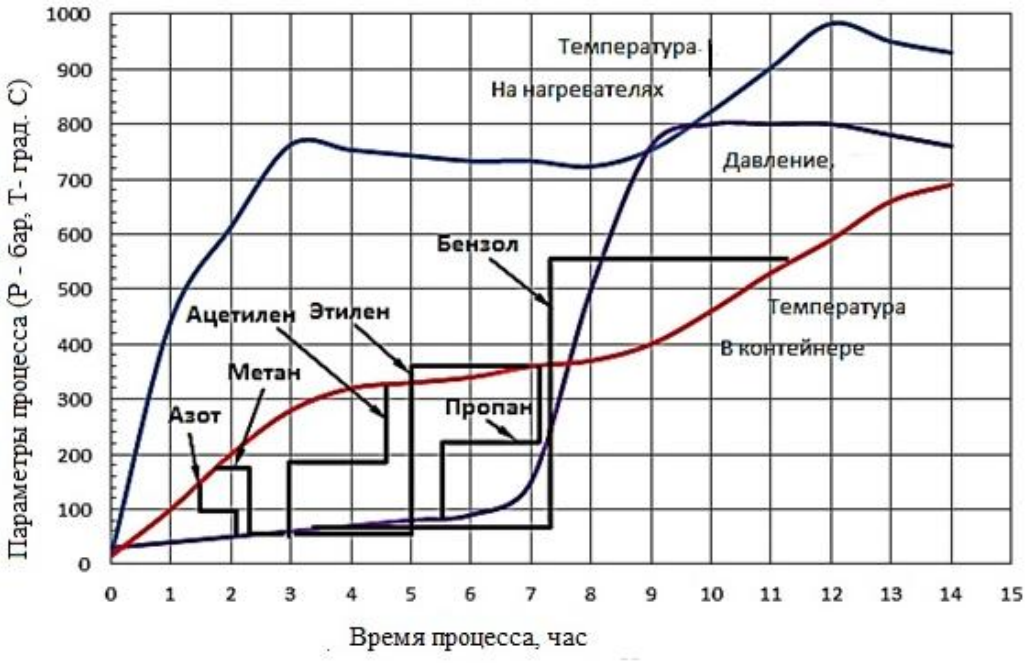


Рисунок 7 - Режим процесса изостатической карбонизации и параметры границ перехода в сверхкритическое состояние летучих продуктов карбонизации.

Накопление в объёме замкнутого контейнера углеводородного вещества в сверхкритическом состоянии может быть основной причиной найденного влияния давления в интервале до 100 МПа на кинетику термоактивационного процесса. Такое давление ещё слишком мало для изменения плотности жидкости – в данном случае расплава пека. В тоже время указанное давление достаточно для эффективного влияния на константу равновесия химического процесса в газообразной среде [10]. Известно, что углеводороды в сверхкритическом состоянии являются наиболее эффективными растворителями высокомолекулярных продуктов в том числе каменноугольных пеков. В результате образуется изотропная структура, представленная на рисунках 1 и 2. Эффективность процесса в целом снижается при уровнях давления, при которых плотность сверхкритического вещества поднимается до уровня плотности жидкости ~ 200 МПа [11]. При этом вязкость такой жидкости достигает максимума, что так же должно привести к остановке проявления выявленного механизма.

Выявленный механизм может быть использован для управления кинетикой процесса за счёт вариации исходного состава углеводородной смеси обогащением её менее высокомолекулярными продуктами, переходящими в сверхкритическое состояние при меньших уровнях температуры и давления среды.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Weber, G.W. Densification of carboп-carbon composites at 30 ksi. Ultra highpressure-impregnation-carbonisation cycle (UPIC) / G.W. Weber, K.R.Young, A.J.Taylor and T.J.Curci // 13th BIENNIAL CONFERENCE ON CARBON.- July 18-22, 1977 Irvine, California. - P. 68 – 69.

2. Макалистер Л, Лакман У. Многонаправленные углерод-углеродные композиты//Сборник Прикладная механика композитов.-Москва: «Мир».- 1989.- с. 226-294.

3. Manocha L. M., Ashish Warrier,. Manocha S, Banerji S. and. Sathiyamoorthy D. Mechanical Properties of Carbon/Carbon Composites Densified by HIP Technique //Carbon Science. -Vol. 6, No. 1 March 2005 pp. 6-14.

4. Антанович А.А, Колесников С.А.. Изостатические технологии при изготовлении углеродных конструкционных материалов. В сб. Перспективные материалы и технологии: монография. В 2-х т. Т.1/В.А.Андреев и др.; под ред В.В.Клубовича. – Витебск: УО «ВГТУ», 2017. – 467 с.

5. Антанович А.А., Колесников С.А.. Развитие структуры и формирование уровня свойств углерод-углеродных композиционных материалов при изостатической технологии получения углеродных матриц.// В сб. Актуальные проблемы прочности: монография. В 2-х т. Т.1 Алифанов А.В. и др.; под ред. В.В.Рубаника. – Витебск: УО «ВГТУ». 2018. – 409 с ил. с. 181 – 191.

6. Колесников С.А,.Костиков В.И,.Васильев А.М,.Котосонов А.С, Волга В.И., Харламов С.М., Чередник Е.М.. Уплотнение углеродных заготовок путём пиролиза газа в промышленных печах.// Химия твёрдого топлива. – 1991.№ 6. – с. 114 – 123.

7. Колесников С.А.,.Сташков А.Ю,.Лукина Э.Ю,.Костиков В.И. Изучение кинетики усадочных процессов углепластиков методом дилатометрии.// Химия твёрдого топлива. – 1992.№2. – с. 116 – 123.

8. Леменовский Д.А., Баграташвили В.Н. Сверхкритические среды, новые химические реакции и технологии //Сверхкритические среды. Соросовский образовательный журнал. – 1999, № 10. – с. 36 – 41.

9. Савельев В.В, Головко А.К. Термодеструкция асфальтитов в сверхкритических жидкостях. // Сверхкритические флюиды: Теория и практика. – 2010,Т.5. №3 – с. 60 – 66.

10. Исаев С.И.. Курс химической термодинамики. Учебное пособие для вузов. М.: «Машиностроение». – 1975. С. 256 с ил.

11. Богдан В.И. Гетерогенно каталитические реакции в сверхкритических условиях.// Рос. Хим. Ж. (Ж.Рос. хим. Об-ва им. Д.И.Менделеева). – 2004, т. XLVIII, № 6. – с. 84 – 91.

DOI:10.26201/ISSP.2019.45.557/Adv.mater.V.1.Ch.9

Глава 9. СОВРЕМЕННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ОБРАБОТКИ ДАВЛЕНИЕМ СПЛАВОВ С ПАМЯТЬЮ ФОРМЫ НА ОСНОВЕ НИКЕЛИДА ТИТАНА

Андреев В.А.[1,2], Юсупов В.С.[2], Перкас М.М.[2]
[1] *«Промышленный центр «МАТЭК-СПФ», Москва, andreev.icmateks@gmail.com*
[2] *ИМЕТ РАН, Москва, vl-yusupov@mail.ru*

В главе описаны методы обработки давлением, применяемые для получения круглых полуфабрикатов из никелида титана диаметрами от 90 мм до 1,60 мм. На примере действующего технологического цикла Промышленного центра МАТЭК-СПФ и опытно-производственной базы ИМЕТ РАН приведены температурно-деформационные режимы поперечно-винтовой прокатки (ПВП) на трёхвалковых станах, равноканального углового прессования (РКУП) и ротационной ковки. Проанализированы возможности комбинирования различных методов обработки давления для улучшения механических и функциональных свойств получаемых прутков и проволоки. Изложены перспективы развития существующих деформационных методов, в частности, путём разработки и изготовления нового уникального оборудования. Материал содержит принципиальные схемы и геометрические параметры используемого оборудования.

Для производства литых заготовок из сплавов с памятью формы (СПФ) на основе никелида титана марки ТН1 применяется метод вакуумно-индукционной плавки (ВИП) на печах типа УППФ-3М (АО «Электромеханика» г. Ржев, Россия), который позволяет получать качественную цилиндрическую литую заготовку диаметром 110-130 мм за один переплав. Перед следующими технологическими операциями у слитка отрезают литниковую часть, а рабочее тело подвергается механической обработке для удаления поверхностных дефектов (рис. 1) [1].

Рисунок 1 - Подготовка слитков никелида титана марки ТН1 к ПВП

Дальнейшие стадии обработка металлов давлением (ОМД) является завершающим переделом в металлургической промышленности, через который в настоящее время проходит более 90% всех металлических материалов [2]. Радиально-сдвиговая деформация (РСД), характерная для ПВП - высокоэффективный способ производства круглого сортового проката, прутков и заготовок. Прокатка с большими углами подачи (β≥18÷20 градусов) оказывает действие уплотнения металла по всему сечению. Вскрытие полости исключается даже при обжатиях 25 %. Увеличение угла подачи с 6-11 до 21-24 градусов способно «реверсировать» разрыхляющее действие прокатки в уплотняющее и более чем на 300% увеличить технологическую пластичность заготовок. Родоначальниками и основателями данного процесса РСД были И.Н. Потапов и П.И. Полухин [3] .

В данном используемом технологическом цикле литая заготовка поступает на прокатку в станы ПВП. Данные станы широко использовались в России начиная с 80-х годов прошлого столетия для получения сортового проката из титановых и жаропрочных сплавов (НИТУ МИСиС, АО ВИЛС и др.).

Горячекатаные прутки диаметром 10-90 мм получают на станах ПВП 40-120, 20-45 и 10-30. Станы аналогичные по своей конструкции и различаются только своими размерами, массой, мощностью и калибровкой валков.

Стан ПВП 20-45 горячей прокатки состоит из следующих основных узлов и систем:

- рабочая клеть с валками (рис. 2),

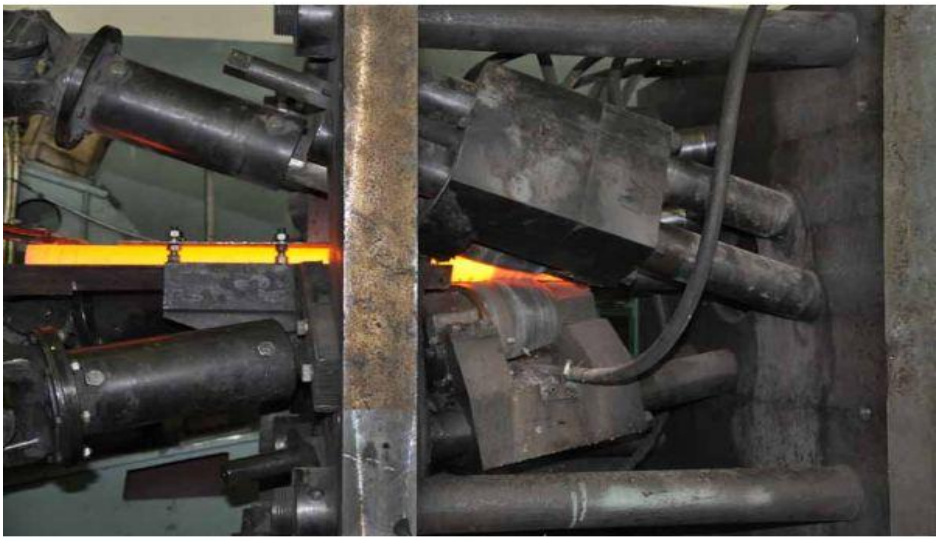


Рисунок 2 - Рабочая клеть

- индивидуальные приводы прокатных валков,
- рама,
- входной рольганг,
- выходной рольганг,
- электросистема.

На схеме представлена рабочая клеть с индивидуальными приводами (рис. 3). Из нагревательной печи заготовку передают на входной рольганг стана и задают во вращающиеся рабочие валки, которыми она обжимается по диаметру до заданных размеров. После прокатки пруток поступает на выходной рольганг и далее в накопитель.

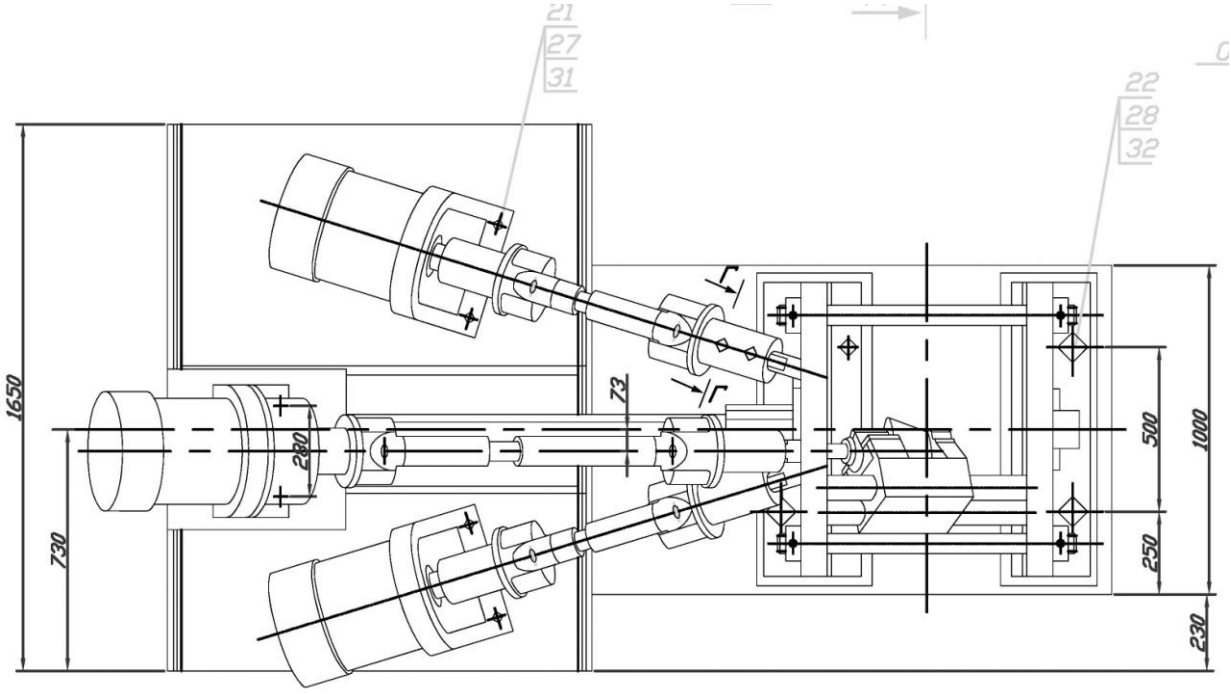


Рисунок 3 - Рабочая клеть с индивидуальными приводами

Настройка клети на заданный размер осуществляется индивидуальным перемещением кассет с валками. Настройка клети производится от ручного привода. Шпиндель с валом редуктора и валком соединяется через соединение «кардан». Управление приводами прокатных валков осуществляется с пульта.

Станы ПВП, задействованные в описываемой технологии имеют следующие характеристики:

Стан 40-120:

- тип - трехвалковый;
- диаметр исходной заготовки, мм 105, 120;
- диаметр готовой продукции, мм 40…80;
- коэффициент вытяжки за проход 1,1…4,5;
- диаметр валков, мм 210;
- длина бочки валков, мм 250;
- общая длина валка, мм 990;
- число оборотов валков в мин 60;
- скорость прокатки, м/с 0,4;
- мощность электродвигателей, кВт 3х250.

Стан 20-45 (рис. 4):

- тип - трехвалковый;
- диаметр исходной заготовки, мм 40…50;
- диаметр готовой продукции, мм 20…38;
- коэффициент вытяжки за проход 1,1…4,5;
- диаметр валков, мм 170;
- длина бочки валков, мм 145;
- общая длина валка, мм 720;
- число оборотов валков в мин 56, 90;
- скорость прокатки, м/с 0,25;
- мощность электродвигателей, кВт 3х15.

Рисунок 4 - Стан ПВП 20-45

Прокатка на станах ПВП никелида титана ведётся с промежуточными подогревами при температуре 850-1000°С и деформациями за проход 5–20%. Порядок работы на станах ПВП достаточно подробно описан на примере технологической инструкции Промышленного центра МАТЭК-СПФ - ТИ 05-01-08 «Изготовление прутков из сплавов на основе Ti, Ni и Fe на стане ПВП 10-30».

Настоящая инструкция предусматривает последовательность настройки технологического оборудования, его технические характеристики, режимы технологического процесса, методы контроля и метрологическое обеспечение.

Инструкция предусматривает основные правила по охране труда при изготовлении катаных прутков на стане ПВП 10-30 (рис. 5).

Рисунок 5 - Стан ПВП 10-30

Изменения и дополнения в инструкцию могут быть внесены в соответствии с учетом требований государственных стандартов систем: УСЕД, ГСС, ССТБ, УСКД, ГСИ, и ОСТ 1 92078, УСТД. Стадии разработки, виды документации, правила оформления и утверждения, а также с учетом требований п.4.5. международного стандарта ИСО 9001.

Ниже перечислены основные положения **ТИ 05-01-08.**

1**.** Основные технические характеристики прокатного стана ПВП 10-30.

1.1. Основные технические характеристики прокатного стана приведены в табл.1.

Таблица 1 - Основные технические характеристики ПВП 10-30

№ п/п	Параметр, ед. измерения	Величина
1	Диаметр исходной заготовки, мм Наибольший наименьший	 30,0 9,0
2	Наибольшая длина заготовки, мм	2000
3	Диаметр получаемого прутка, мм Наибольший Наименьший	 27,0 8,0
4	Габаритные размеры, мм Длина Ширина Высота	 5530 1800 1850
5	Масса, кг	1350
6	Количество комплектов валков с различной калибровкой, шт.	3

2. Вспомогательные приспособления.

К вспомогательным приспособлениям относится приемный стол.

Приемный стол устанавливают стационарно с таким расчетом, чтобы продольные оси устройств совпадали с осью обрабатываемого прутка.

3. Инструмент.

К инструменту прокатного стана относятся рабочие валки с различной калибровкой:

- комплект №1 с калибровкой для прокатки прутков на Ø 13-27 из заготовки Ø30;
- комплект №2 с калибровкой для прокатки прутков на Ø 10-20 из заготовки Ø25;
- комплект №3 с калибровкой для прокатки прутков на Ø 9-8 из заготовки Ø11,0;

По мере износа валков возможна их переточка на другую калибровку.

4. Наладка стана.

4.1. Установка валков на стане.

Валки устанавливаются в кассеты. Порядок сборки и разборки кассет изложен в паспорте на стан.

Кассеты устанавливаются в клеть стана. Порядок сборки и разборки кассет изложен в паспорте на стан.

4.2. Настройка калибра рабочих валков.

Калибр рабочих валков устанавливается по установочному валику необходимого диаметра:

- вывести кассеты винтами в крайнее положение против хода прутка;
- подать установочный валик через проводки клети в раствор валков;
- поочередно, считая обороты, свести валки до зажима валика;
- один из валков отвести на 1-1,5 оборота и вынуть установочный валик;
- вернуть, отведенный валок на прежнее место;
- замерить расстояние от кассет до плиты клети (базы) на всех трех валках, разность размера не более 0,2 мм;
- проверить наличие зазора между валками не менее 0,15 мм.

4.3. Затянуть винты перемещения кассет.

4.4. Настроить проводки соответственно диаметрам заготовки и раската.

45. Установить подогреваемую проводку по высоте и приемный стол в уровень оси раската.

4.6. Установить трубки охлаждения и смазки подшипников.

4.7. Проверить валы приводов.

4.8. Установить защитные ограждения.

5. Требования к исходной заготовки.

5.1. Исходным материалом для изготовления прутков служит литой, кованный, прессованный или катаный пруток диаметром от 30мм до 9 мм.

5.2. Не допускаются на поверхности задиры, плены, ребристость, глубиной более допуска на прокат.

6. Прокатка прутков.

6.1. Заготовка на прокатку поступает партиями. На каждой партии должна быть бирка, на которой должны быть указаны:

- марка сплава;
- диаметр;
- № партии;
- вес;
- дата.

Также на партию должен быть сопроводительный паспорт, в который будут записаны операции при прокатке.

6.2. После проведения наладки стана, производят его включение, согласно паспорту на стан.

6.3. Нагрев заготовок производят в печи №1, длина исходной заготовки рассчитывается исходя из диаметра заготовки, диаметра готового прутка и длины рабочего пространства печи, равной 1500 мм.

6.4. Величины наибольших диаметров заготовок и наименьших диаметров прутков всех сплавов приведены в таблице 2.

Таблица 2 - Размеры заготовок и готовых прутков

Параметр	№ комплекта валков		
	1	2	3
Диаметр заготовки наибольший, мм	30	25	11
Диаметр прокатанного прутка наименьший, мм	13	10	8

6.6. При прокатке устанавливается следующая последовательность операций:

- включить поочередно с интервалом 3-5 сек. двигатели приводов;
- подать нагретую заготовку при помощи клещей в подогреваемую проводку;
- подать при помощи толкателя (пруток с приваренным диском) во вращающиеся валки клети;
- после окончания прокатки вынуть клещами пруток из клети на приемный желоб и рычагом сбросить на стол;
- по результатам прокатки пробной заготовки произвести корректировку калибра;

Далее операции повторяются.

6.7. Охлаждение валков производится через 3-4 прутка. Для чего, кратковременно открывается кран подачи воды на валки.

6.8. Смазку подшипников валков производят с интервалом 7-10 минут работы стана. Смазку нагнетают солидолонагнетателем через пресс- масленки.

6.9. При застревании раската в проводках, буксовании в валках прокатку остановить. Через 1-2 секунды включить реверс и вывести раскат из клети.

6.10. При застревании раската при реверсе остановить стан. Развести валки и вынуть раскат.

7. Окончание работ.

7.1. После выполнения прокатки:

- убедиться в том, что в клети отсутствует заготовка;
- дать поработать стану в холостую 1-2 минуты, охладить валки;
- выключить стан;
- отключить главный автомат;
- выключить подачу воды;

7.2. Убрать рабочее место и доложить мастеру или начальнику участка об окончании работ и замеченных неисправностях и недостатках работы стана.

ТИ 05-01-08 «Изготовление прутков из сплавов на основе Ti, Ni и Fe на стане ПВП 10-30» демонстрирует однозначность и воспроизводимость разработанного технологического процесса прокатки.

Получаемые прутки в зависимости от дальнейшего назначения полуфабрикатов подвергаются различной механической обработке. Прутки диаметром 10-20 мм (рис. 6) передаются на ротационно-ковочные машины (РКМ) для получения кованых прутков диаметром 2-18 мм или на РКУП.

Рисунок 6 - Готовые прутки диам. 20 мм

Исторически метод РКУП для получения больших деформаций был разработан В.М. Сегалом и сотрудниками еще в 1970-х годах [4]. Эти работы явились развитием известного в обработке металлов давлением способа бокового выдавливания. Однако впервые возможность получения ультрамелкозернистых металлов и сплавов с помощью РКУП была продемонстрирована лишь в начале 90-х годов Р.З. Валиевым [5]. Результаты исследований последних лет показали, что РКУ прессование может успешно применяться для получения однородных ультрамелкозернистых микроструктур в различных металлических материалах.

В данной технологической схеме РКУП (рис. 7 и 8) используют для получения заготовок из СПФ диаметром 20 мм и длиной 80 мм (рис. 9) с повышенными механическими и функциональными свойствами. Прессование проводят при начальном нагреве заготовки до 350-500°С. Далее следует изостатическое прессование 3-7 проходов (в зависимости от марки сплава). Из таких заготовок готовые изделия вырезаются электро-эрозионной резкой или на специальных станках. Установка РКУП имеет следующие технические характеристики (Табл. 3):

Таблица 3 - Технические характеристики оснастки РКУП

Характеристика	Значение
Габаритные размеры, мм: Высота Ширина Глубина	 530 450 450
Масса, кг	не более 150
Диаметр рабочего канала, мм	20
Размеры исходной заготовки, мм диаметр длина	 20 не более 80
Режим работы	непрерывный
Максимальная температура нагревательного устройства, ºС	600
Номинальное напряжение нагревательного устройства, В	220
Частота тока, Гц	50
Мощность нагревательного устройства, Вт	2000

Оснастка РКУП состоит из составных частей:
1. Нижняя плита;
2. Опорная катушка (Подставка);
3. Деформирующий блок - матрица в сборе;
4. Нагревательное устройство;
5. Рабочий инструмент – пуансон;
6. Пуансонодержатель со вставками;
7. Верхняя плита.

Общий вид оснастки РКУП (рис. 7).

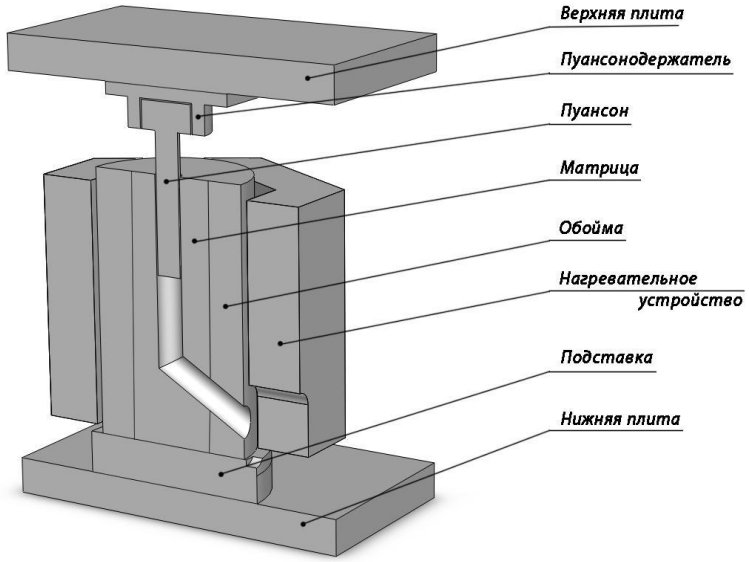


Рисунок 7 - Общий вид оснастки РКУП

Рисунок 8 - Общий вид установки РКУП

Оснастка для РКУП содержит обойму, в которой закреплена матрица с входным и выходным каналом, пуансон, пуансонодержатель, опорную катушку, верхнюю и нижнюю плиту, нагревательное устройство. Нагревательное устройство предназначено для подогрева оснастки до максимальной температуры 600°С с целью обеспечения необходимого теплового режима при прессовании заготовки. Контроль температуры осуществляется встроенной в матрицу термопарой. Регулирование температуры осуществляется измерителем-контролером (не входит в комплект поставки). Значение температуры подогрева оснастки оговаривается в технологической инструкции. В качестве нагревательного элемента использован электрический нагреватель мощностью 2 кВт.

Рисунок 9 - Прутки никелида титана марки ТН1, полученные на установке РКУП

Смешанная ультрамелкозернистая структура, сформированная в результате РКУП, способствует увеличению обратимой деформации никелида титана. Так, среднее значение максимальной полностью обратимой деформации для сплава Ti–50.2% Ni (ат. %) после РКУП за 5 и 7 квазинепрерывных прохода и после периодического РКУП за 20 проходов составило 7.2–7.3%. Использование последеформационного отжига при 400°C приводит к росту величины полностью обратимой деформации до 8–9.5% за счет уменьшения фазового предела текучести при сохранении высокого уровня дислокационного предела текучести. Полученные результаты подтверждают целесообразность применения метода РКУП как составляющей термомеханической обработки (ТМО) СПФ Ti–Ni для получения субмикро- и наноструктурных полуфабрикатов с повышенными механическими и функциональными свойствами [6] .

Получаемая после РКУП заготовка может быть подвергнута ротационной ковке при пониженных температурах (тёплая ковка (ТК)) с целью получения длинномерного полуфабриката с повышенными механическими и функциональными свойствами (сохраняя эти свойства после РКУП).

Комбинацией РКУП и ТК были получены длинномерные прутки диаметром 8-10 мм со смешанной субмикрокристаллической и наносубзеренной структурой. Сочетание этих двух процессов сопровождается сильным деформационным упрочнением.

Использование последеформационного отжига при температуре деформации уменьшает общую дефектность структуры, делает ее более однородной и положительно сказывается на механических и функциональных свойствах исследованных сплавов [7].

Осуществление деформации в условиях всестороннего сжатия, её высокой дробности и при небольших единичных усилиях является особенностью ротационной ковки, что позволяет подвергать формоизменению малопластичные и труднодеформируемые материалы [8]. Ротационная ковка также обеспечивает получение прутка с хорошо проработанной структурой и равномерными свойствами, как по длине, так и в поперечном сечении при высоком качестве поверхности во всём диапазоне химических составов никелида титана. В данной технологической цепочке были применены двухбойковые ротационно-ковочные машины (АО «Прессмаш» г. Таганрог). В России РКМ массово применялись для ковки тугоплавких металлов и твёрдых сплавов – вольфрам, молибден и т.п. Аналогичные РКМ предыдущих поколений массово работали на электроламповых заводах и предприятиях по обработке твёрдых сплавов - АО «МЭЛЗ» (г. Москва), СПО «Лисма» (г. Саранск), ОАО «ОЗТМ и ТС» (г. Москва) и др. Принципиальная схема ковочного узла общая для всех 4-х машин приведена ниже на рис. 10 [9].

Кованые прутки диаметром 1,6–19,8 мм получают на РКМ В2129, В2127 и В2123 последовательно. РКМ аналогичны по своей конструкции и различаются только своими

размерами, массой и мощностью (Таблица № 4). При диаметрах менее 3 мм возможно получение кованой проволоки в бухтах.

Ковка на РКМ никелида титана ведётся с промежуточными подогревами при температуре 750-900°С и с деформациями за проход 5–20%. Порядок работы на РКМ достаточно подробно описан на примере технологической инструкции Промышленного центра МАТЭК-СПФ – **ТИ 01-02-06** (Выпуск 2) «Изготовление прутков из титановых, никелевых, алюминиевых сплавов и сталей на ротационно-ковочных машинах усилием 800 кН, 500 кН и 200 кН».

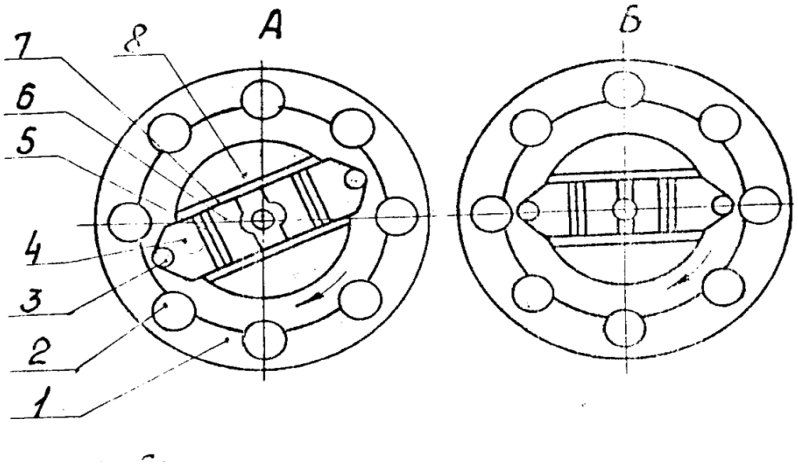


Рисунок 10 - Принципиальная схема ковочного механизма. 1-сепаратор; 2-ролик сепаратора; 3-ролик ползуна; 4-ползун; 5-регулировочные пластины; 6-боёк; 7-бойковая плита; 8- вал.

Таблица 4 - Технические характеристики РКМ

№ п/п	Наименование параметра	Ед. изм.	Модели машин и номера			
			РКМ-1 (В2129.01)	РКМ-2 (В2129.02)	РКМ-3 (В2127.01)	РКМ-4 (В2123.01)
1	Номинальное усилие	кН	800	800	500	200
2	Величина хода бойков	мм	4	3	2,5; 2,0	1,5; 1,2; 1,0
3	Частота вращения шпинделя	мин $^{-1}$	220	240	530	900
4	Частота хода бойков	мин$^{-1}$	1750	1920	4240	7200
5	Наибольший диаметр обрабатываемой заготовки	мм	20,0	8,5	7,0	5,0
6	Наименьший диаметр при горячем обжатии	мм	7	6	3,5	1,68
7	Скорость подачи заготовки (регулировка бесступенчатая)	м/сек	0,1-0,14	0,036--0,048	0,042--0,067	0,051--0,115
8	Точность получаемой поковки	мм	±0,2	±0.2	±0,1	±0,05
9	Габаритные размеры: длина ширина высота	 мм мм мм	 1450 1200 1200	 1100 1200 1700	 1300 900 1700	 1200 700 1600
10	Масса	кг	1000	1500	1100	750

В качестве исходной заготовки для изготовления прутков на РКМ используют литую, горячекатаную, прессованную или волоченую заготовку из титановых, никелевых, алюминиевых сплавов и сталей, в виде круглых прутков диаметром не более 20мм, с обточкой или без обточки поверхности.

Перед операцией ковка, заготовки из титановых, никелевых сплавов и сталей подвергают нагреву в электрических печах.

Ниже перечислены основные положения **ТИ 01-02-06** (Выпуск 2).

1. Ковка на РКМ-1(В2129.01) усилием 800 кН.

1.1. Включить РКМ-1 кнопкой «пуск» на щите управления РКМ-1 и при поступлении смазки на сепаратор и рабочие бойки приступить к работе.

1.2. Открыть дверцу электропечи и клещами взять нагретую, до указанной в сменном задании температуры, заготовку. Работы с разогретым металлом производить в суконных рукавицах. Захват заготовки клещами необходимо производить перпендикулярно оси заготовки на расстоянии четверти длины заготовки со стороны конца заготовки, находящегося ближе к дверце печи .

1.3. Параллельно перенести заготовку к головке РКМ-1 и задать свободный конец заготовки в рабочие бойки, при этом по возможности совместить продольную ось заготовки с осью шпинделя (Рис. 11).

1.4. Скорость задачи заготовки вдоль оси РКМ-1 указана в таблице 4.

1.5. Ковку производить на длину 0,5 заготовки.

1.6. После ковки 0,5 длины заготовка с той же скоростью вынимается из РКМ и кладётся на поворотное устройство. При помощи клещей поворотное устройстве поворачивают на 180° и захватывают клещами с прокованной стороны, после чего заготовку загружают в электропечь.

1.7. После повторного нагрева заготовка куется с обратной стороны как указано в п. п. 1.2.-1.5.

1.8. Заготовки всей партии подвергаются операциям, указанным в п.п. 1.2.-1.7

1.9. Прокованная на определенный диаметр партия заготовок укладывается на стеллаж или загружается в печь для нагрева перед ковкой на другой диаметр, после смены рабочих бойков.

Рисунок 11 - Ковка прутка никелида титана диаметром 18 мм на РКМ-1

2. Ковка на РКМ-2, РКМ-3 и РКМ-4 (Рис. 12).

2.1. Заготовку загружают в трубную электропечь, со стороны противоположной РКМ и при достижении температуры, указанной в сменном задании, приступают к операции «ковка».

2.3. Разогретую заготовку захватывают клещами со стороны РКМ и задают в рабочие бойки со скоростью 2м/мин., периодически перехватывая заготовку до тех пор, пока выходной конец заготовки захватит тянущее устройство РКМ.

2.4. После этого в трубную электропечь загружают следующую заготовку.

2.5. При работе на РКМ-4, при получении прутка диаметром 3,0 мм и менее, возможно применять проводное устройство вместо выходных стеллажей.

3. Скоростные режимы продольной подачи заготовки при ковке на РКМ.

3.1. Продольная подача заготовки при работе на РКМ-1 осуществляется вручную. Скорость подачи должна соответствовать 2 м/мин.

3.2. Продольная подача заготовки при работе на РКМ-2, РКМ-3 и РКМ-4 осуществляется механизмом подачи заготовки, расположенным на станине ротационно-ковочной машины. Механизм подачи включается одновременно с приводом главного шпинделя. Скорость механизма подачи заготовки регулируется вариатором в диапазоне, указанном в таблице 4. Скорость зависит от диаметра заготовки и подбирается таким образом, чтобы заготовка, проходящая через трубчатую электропечь, имела на выходе из печи постоянную температуру по всей длине заготовки. Контроль температуры осуществляют оптическим пирометром на первой заготовке по всей ее длине на выходе из трубчатой электропечи.

3.3. Механизм подачи заготовок имеет регулируемый прижим ведомого ролика. Прижим ролика регулируется в зависимости от диаметра прокованной заготовки. Прижим должен исключать "пробуксовывание" заготовки между ведущим и ведомым роликами и исключать получение отпечатков на заготовке от насечек на роликах.

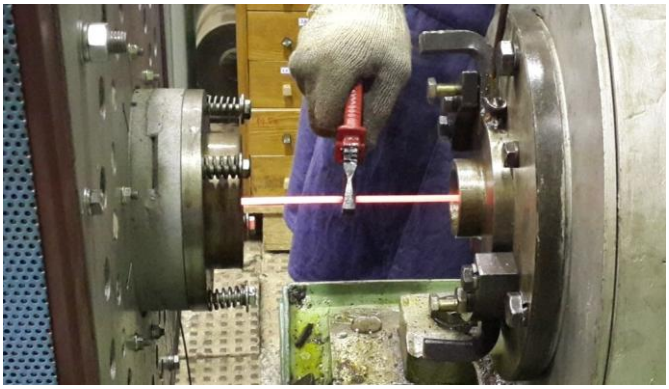


Рисунок 12 - Ковка прутка никелида титана диаметром 4,25 мм на РКМ-3

Описанная технология, с использованием процесса ротационной ковки металла, позволяет в промышленных масштабах получать полуфабрикаты из сплавов с памятью формы на основе никелида титана диаметром 1,6-20 мм, удовлетворяющие современным международным стандартам.

Предложенная технология обработки давлением отличается эффективностью, гибкостью и позволяет управлять термо-деформационными параметрами процесса, а, следовательно, механическими и служебными свойствами производимых полуфабрикатов.

Разработка и освоение технологии получения длинномерных полуфабрикатов из СПФ на основе никелида титана с повышенными механическими и функциональными свойствами с применением РКУП и ТК является одним из важнейших направлений современного производства СПФ [10]. На основе производства опытных партий таких полуфабрикатов и исследований на различных этапах механических, физических и функциональных свойств были разработаны и введены в действие **ТУоп 18.4270–004–16980791–2017** «Проволока и прутки из сплавов с памятью формы марки ТН-1 с повышенными функциональными свойствами».

В настоящее время в России остаётся не решённым вопрос производства труб и трубной заготовки из СПФ на основе никелида титана. В 80-х годах прошлого столетия активно велись разработки в этом направлении (АО «ВИЛС»), к сожалению, проблема не была преодолена до конца. Производство остановилось на горячепрессованных трубах диаметром 24-60 мм (ТУ 1-809-393-82). Свойства таких полуфабрикатов совершенно не соответствуют современным требованиям. Одним из перспективных направлений, которое может решить данные проблемы, является

применение схемы четырёхвалковой прокатки (рис. 13). В настоящее время в трубной промышленности и при производстве сортового проката применяются двухвалковые, трёхвалковые станы винтовой прокатки, а также четырёхвалковые станы планетарного типа. По сравнению с применяемыми, новый четырёхвалковый стан винтовой прокатки предлагаемой конструкции (рис. 14) позволит:

1. Получать прошивкой трубные заготовки без овальности (в отличие от двухвалковых станов). Ранее технологически избежать овальности было невозможно.

2. Избежать течения металла в зазоры между валками (в отличие от трёхвалковых станов) и повысить точность размеров получаемых изделий. Ранее это было технологической проблемой.

3. Более широкий марочный и размерный сортамент (в отличие от планетарных станов).

4. Уменьшение разностенности труб и трубных заготовок, перепада диаметра по длине прутков (по сравнению со всеми применяемыми в настоящее время станами).

Указанные преимущества достигаются благодаря оригинальной схеме прокатки: двумя чашевидными и двумя грибовидными валками, при этом все валки являются приводными и образуют очаг деформации с равномерным распределением активных сил трения в поперечных сечениях и по длине. Стан может быть использован для получения прутков и бесшовных труб из труднодеформируемых сплавов благодаря реализуемой схеме напряжённо-деформированного состояния. На существующих конструкциях решить указанные проблемы и реализовать перечисленные преимущества невозможно [2, 11].

Рисунок 13 - Анализ результатов компьютерного моделирования процессов прошивки

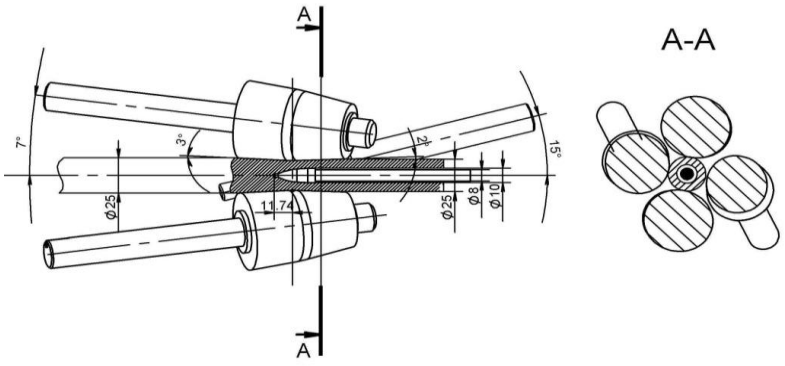


Рисунок 14 - Схема очага деформации

Четырёхвалковый стан винтовой прокатки предлагаемой конструкции, по сравнению с двух- и трёхвалковыми станами винтовой прокатки, используемыми в настоящее время, обеспечит ряд преимуществ:

- реализацию трёх технологических процессов на одном стане: прокатка прутка, прошивка заготовки в полую гильзу, раскатка гильзы в трубу;

- снижение массы и стоимости стана по сравнению с мировыми аналогами на 40%;

- уменьшение на 20-30% энергозатрат при производстве сплошных и полых изделий из труднодеформируемых сплавов и сталей с высоким уровнем физико-механических свойств;

- повышение точности получаемого проката (на 10-20%) за счёт образуемого валками замкнутого калибра.

Исследование и разработка технологии прошивки и раскатки на четырёхвалковом стане винтовой прокатки является перспективным, инновационным направлением в области обработки давлением СПФ на основе никелида титана.

Работа выполнена по государственному заданию № 075-00746-19-00

ЛИТЕРАТУРА

1. Андреев В.А., Юсупов В.С., Перкас М.М. //Актуальные проблемы прочности: Монография в 2-х т. Т.1/А.В. Алифанов [и др]; под ред. В.В. Рубаника. — Витебск: УО «ВГТУ», 2018 — 409 с., Глава 11, с. 192-209. //Вакуумно-индукционная выплавка цилиндрических заготовок диаметром 90-120 мм из сплавов с памятью формы на основе никелида титана для последующей поперечно-винтовой прокатки.

2. Бурханов Г.С., Романцев Б.А., Алещенко А.С., Юсупов В.С. // Тенденции развития и инновационные подходы в обработке металлов давлением. VII Международная конференция «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества». Суздаль. 1-5 октября 2018 г. Сборник материалов. – М: ИМЕТ РАН, 2018, С.463-465 с.

3. Реализация инновационного потенциала универсального способа радиально-сдвиговой прокатки //Галкин С.П., Романцев Б.А., Харитонов Е.А. //НИТУ «МИСиС», Москва, Россия, № 1 (997), 2015, С. 23-28.

4. Сегал В.М., Резников В.И., Копылов В.И., Павлик Д.А., Малышев В.Ф. //Процессы пластического структурообразования металлов// Минск: Наука и техника, 1994. 232 с.

5. Валиев Р.З., Александров И.В. //Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией// М.: Центр “Интеграция”, 2000. С. 10–19.

6. Хмелевская И.Ю., Карелин Р.Д., Прокошкин С.Д., Андреев В.А., Юсупов В.С., Перкас М.М., Просвирнин В.В., Шелест А.Е., Комаров В.С. // Влияние квазинепрерывного равноканального углового прессования на структуру и функциональные свойства сплавов Ti-Ni с памятью формы // Физика металлов и металловедение. 2017. т.118. № 3, С. 293-300.

7. В.А. Андреев, В.С. Юсупов, М.М. Перкас, В.В. Просвирнин, А.Е. Шелест, С.Д. Прокошкин, И.Ю. Хмелевская, А.В. Коротицкий, С.А. Бондарева, Р.Д. Карелин //Механические и функциональные свойства промышленных полуфабрикатов спф марки ТН-1, полученных тёплой ротационной ковкой и РКУП// Деформация и разрушение материалов, №4. 2017, с. 43-48.

8. Радюченко Ю.С. // Ротационное обжатие // Ю.С. Радюченко, Москва, 1972, С. 5-15.

9. Андреев В.А., Юсупов В.С., Перкас М.М., Якушевич Н.В.// Перспективные материалы и технологии: МОНОГРАФИЯ. в 2-х т. Т.1/В.А. Андреев [и др]; под ред. В.В. Клубовича. — Витебск: УО «ВГТУ», 2017 — 467 с., Глава 4, С. 61-69 // Горячая ротационная ковка прутков диаметром 2-20 мм из сплавов с памятью формы на основе никелида титана.

10. Андреев В.А., Юсупов В.С., Перкас М.М., Просвирнин В.В., Бондарева С.А. // Полуфабрикат длинномерного продукта из сплавов Ni-Ti с повышенными механическими свойствами.// Металловедение и термическая обработка металлов № 2(716), 2015, С. 19-21.

11. B. A. Romantsev, M. M. Skripalenko, Tran Ba Huy, M. N. Skripalenko, Yu. A. Gladkov, A. A. Gartvig // Computer Simulation of Piercing in a Four-High Screw Rolling Mill. // Metallurgist, January 2018, Volume 61, Issue 9–10, pp 729–735.

DOI:10.26201/ISSP.2019.45.557/Adv.mater.V.1.Ch.10

Глава 10. ТРЕЩИНОРЕЗИСТЕНТНОСТЬ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ ZrCN:a-C

Онысько С.Р.[1], Хвисевич В.М.[1], Чекан Н.М.[2]
1) Брестский государственный технический университет,
г. Брест, Республика Беларусь, osr@tut.by
2) Физико-технический институт НАН Беларуси,
г. Минск, Республика Беларусь, pec@bas-net.by

Введение

Использование в производственном процессе технологии холодной или горячей штамповки требует тщательного выбора применяемых для изготовления оснастки инструментальных сталей, которые достаточно разнообразны по своей структуре, химическому составу и свойствам. Наиболее нагруженным звеном в процессе формирования готового изделия, который происходит за счет давления, оказываемого рабочими элементами пресса на заготовку, выступает пуансон, характерной особенностью износа которого является выкрашивание его режущей кромки [1]. Так же пуансон подвержен ускоренному усталостному изнашиванию, обусловленному ударной нагрузкой, за счет накопленной энергии деформирования при сколе обрабатываемого материала [2].

Увеличение срока службы штампового инструмента является актуальной задачей любого машиностроительного предприятия, так как предъявляемые к инструменту требования постоянно возрастают. Он должен быть надежным в эксплуатации, обладать повышенной износостойкостью, обеспечивать высокое качество пробивок на протяжении всего срока эксплуатации [3].

Наиболее успешно проблема повышения качества и срока службы такого инструмента решается за счет применения упрочняющих покрытий [4], наносимых различными методами. Однако обычно используемым покрытиям на основе нитридов и карбидов тугоплавких металлов, часто, свойственны такие недостатки, как растрескивание и последующее отслоение при высоких контактных нагрузках [5]. Поэтому контроль процесса трещинообразования (как одного из факторов усталостного изнашивания) в покрытии, является важным моментом при создании эффективно работающего штампового инструмента.

Для оценки процессов разрушения и трещиностойкости покрытия существует множество способов, одним из которых является метод склерометрии, применяемый для определения адгезии [6,7].

В настоящей работе представлены результаты исследования состава покрытий в взаимосвязи с устойчивостью к растрескиванию покрытий нитридов и карбонитридов циркония, осажденных на основу из стали Х12МФ, предварительно проазотированную для придания большей механической устойчивости к деформации.

Получение покрытий и методы их исследований

Покрытия нитрида и карбонитрида циркония осаждались на основу из стали Х12МФ диаметром 25 мм и высотой 4 мм, закаленную на вторичную твердость до (57-60) HRC. Непосредственно перед формированием покрытий поверхность основы обрабатывалась ускоренными ионами аргона для удаления загрязнений. Ионная очистка велась с использованием источника «Радикал» при следующих параметрах: давление аргона $1{,}1\times10^{-2}$ Па, ускоряющее напряжение 3,5 кВ, ускоряющий ток 80 мА, время обработки 20 минут. Покрытия формировались методом катодно-дугового осаждения с использованием мишени из циркония чистотой 99,9 % при токе горения

плазмы порядка 90 А и давлении реакционных газов – N_2 около $2{,}1\times10^{-2}$ Па и C_2H_2 в диапазоне $(0{,}5\text{-}1{,}8)\times10^{-2}$ Па. Параметры осаждения покрытий приведены в таблице 1. Толщина сформированных покрытий по данным интерференционной микроскопии составила (1,0-1,5) мкм.

Таблица 1 – Параметры процесса осаждения покрытий

№ процесса	Ток дуги, А	$P(N_2)$, Па	$P(C_2H_2)$, Па	$U_{смещен.}$, В	t, мин
1	90	$2{,}1\times10^{-2}$	-	-70	10
2			$0{,}5\times10^{-2}$		
3			$1{,}0\times10^{-2}$		
4			$1{,}3\times10^{-2}$		
5			$1{,}8\times10^{-2}$		

Элементный состав и типы химических связей покрытий определялись методами микрозондового энергодиссперсионного анализа (МЭА) на электронном микроскопе Philips SEM-15 оснащенного приставкой для МЭА.

Твердость покрытий измерялась на микротвердометре ПМТ-3 методом восстановленного отпечатка с использованием алмазной пирамидки Кнупа при нормальной нагрузке 50 г.

Анализ прочности сцепления с основой и износостойкости полученных покрытий был выполнен методом скретч-тестирования (царапания) пленок с помощью адгезиметра JLST022 (J&L TECH Co.). Принцип работы данного прибора основан на перемещении в латеральном направлении нагруженного стандартного конического алмазного наконечника Роквела с радиусом закругления при вершине 200 мкм при линейном увеличении нагрузки по мере перемещения. В результате такого воздействия на исследуемой поверхности формируется характерный трек со следами изнашивания, растрескивания и отслоения покрытий последовательно на различных стадиях при достижении определенной критической нагрузки. В ходе эксперимента велась одновременная регистрация таких физических параметров, как величина нормальной нагрузки (F_N), сила трения (F_T), коэффициент трения, а также уровень и частота сигнала датчика акустической эмиссии (АЭ). Появление АЭ сигнала свидетельствует о возникновении и развитии процессов трещинообразования в исследуемом покрытии.

Полученные в результате деформирования тонкопленочных покрытий алмазным наконечником треки, анализировались при помощи оптического микроскопа, оснащенного цифровой приставкой для передачи изображения на монитор компьютера.

Адгезионные испытания для всех образцов проводились при следующих условиях: диапазон нагрузок на наконечник от 1 Н до 60 Н на длине царапины 20 мм; латеральная скорость перемещения алмазного наконечника 0,25 мм/с при скорости нагружения 0,74 Н/с.

На рисунке 1 представлены образцы с тонкопленочными покрытиями на основе циркония.

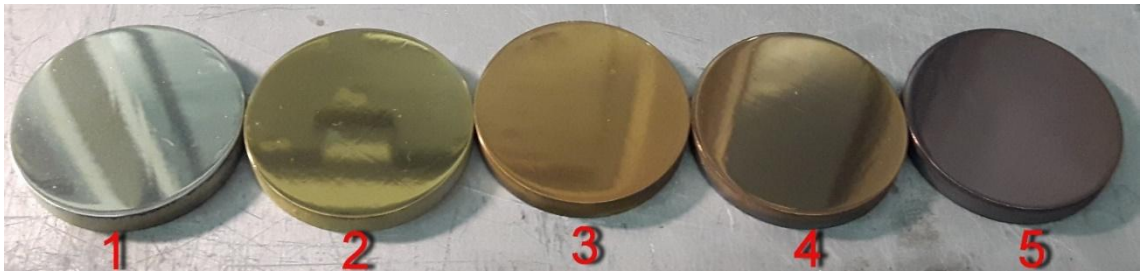


Рисунок 1 – Образцы с нанесенным покрытием нитрида (ZrN) и карбонитрида (ZrCN) циркония

Позиция 1 соответствует нитриду циркония, покрытие которого имеет бледный золотистый цвет, а на позициях (2-5), видна изменяющаяся цветовая гамма покрытий карбонитрида циркония, в зависимости от давления ацетилена в вакуумной камере, которая меняется от ярко-желтого, до темно-фиолетового. Изменение цветовой гаммы косвенно свидетельствует об увеличении концентрации углерода в покрытиях.

Результаты экспериментов и их обсуждение

В таблице 2 приведены данные по элементному составу сформированных покрытий ZrCN.

Таблица 2 – Элементный состав покрытия (ат.%).

Химический элемент	Номер образца				
	1	2	3	4	5
Zr	64,1	63,2	57,3	57,7	58,4
N	30,7	26,0	23,4	23,1	25,6
C	-	5,9	12,7	13,5	14,6
O	5,2	4,9	6,6	5,7	1,4

Вне зависимости от состава газовой реакционной смеси содержание циркония в покрытиях находится примерно на одном уровне в пределах (58-64) ат.%. Рост давления газовой смеси в вакуумной камере в пределах $(0,5\text{-}1,8)\times10^{-2}$ Па приводит к заметному снижению содержания нежелательной примеси – кислорода в покрытиях на верхнем диапазоне давлений. Повышение концентрации ацетилена в газовой смеси приводит к тому, что содержание углерода в покрытии растет достаточно заметно – с 5,9 ат.% до 14,6 ат.%, т.е. более чем в 2 раза, однако в пропорции несколько меньшей по отношению к росту парциального давления ацетилена. Можно видеть, что имеется небольшой избыток непрореагировавшего металла, т.е. состав покрытий не является строго стехиометрическим. Как показывают ранее проведенные исследования [8], в покрытии кроме основной фазы нитрида или карбонитрида циркония присутствуют соединения типа CN и MeO, а также аморфный углерод, т.е. имеет место комплексное влияние различных простых и сложных соединений на механо-трибологические свойства сформированных нанокомпозиционных покрытий. В таблице 3 представлены данные по твердости покрытий ZrCN.

Таблица 3 – Микротвердость покрытий, измеренная по Кнупу.

Номер образца	1	2	3	4	5
Твердость, ГПа	24,3	42,7	30,1	20,0	17,9

Из полученных данных следует, что формирование твердого раствора углерода в покрытии ZrN приводит к возрастанию твердости только при относительно невысоком его содержании. Получение сверхтвердого покрытия в данном эксперименте было реализовано при парциальном давлении ацетилена $0,5\times10^{-2}$ Па, при котором достигается соотношение концентрации углерода и азота в нем на уровне 0,23, как это следует из данных таблицы 1. Дальнейшее увеличение давления углеродсодержащего газа приводит к монотонному снижению твердости покрытия. Уменьшение твердости покрытия ZrCN вероятно связано с образованием большого количества свободного углерода в виде сравнительно мягкого алмазоподобного углерода типа a-C [9], выделяющегося на границах зерен карбонитрида циркония.

Способность материала покрытия противостоять трещинообразованию и иметь ту или иную адгезию к основе оценивалась методами скретч-тестирования с регистрацией характерных пиков акустической эмиссии при образовании трещин в покрытии и участков основы без покрытия [10].

На рисунке 2 приведены оптические изображения фрагментов треков скретч-тестирования с участками интенсивного трещинообразования. Можно видеть, что за исключением образца № 5 не наблюдается отслоения покрытия до основы, что свидетельствует об удовлетворительной адгезии исследуемых тонкопленочных

материалов к основе. Появление участков отслоенного покрытия на образце № 5, вероятно, связано с высоким уровнем внутренних ростовых напряжений в покрытии из-за избыточного содержания углерода, а также более низкой адгезией углеродных покрытий к основе по сравнению с покрытиями нитридной и карбонитрилной керамики. Можно предположить, что этот избыток приводит к превалированию напряжений сжатия, свойственных покрытиям алмазоподобного углерода, над напряжениями растяжения, характерных для нитридных керамик переходных металлов.

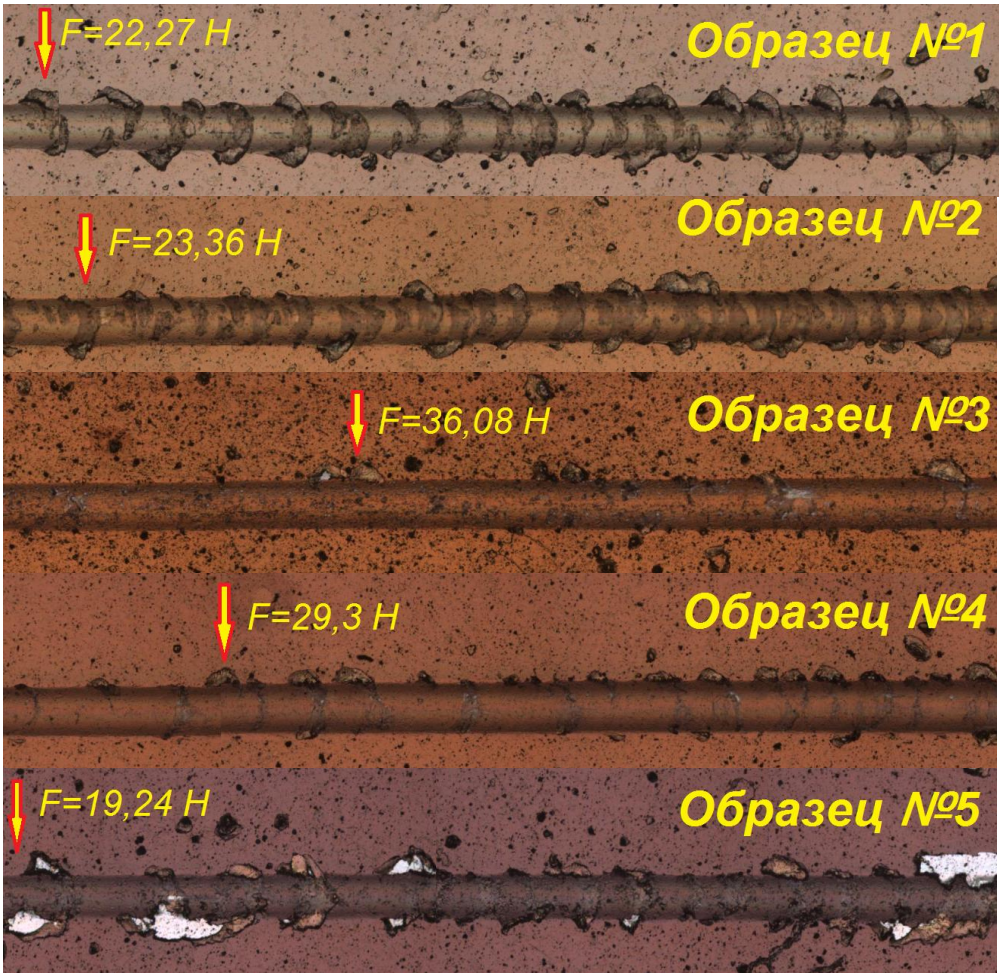


Рисунок 2 – Оптическое изображение треков скреч-тестирования

Анализ полученных результатов свидетельствует о том, что в покрытии на основе ZrN (образец № 1) появление единичных трещин начинается на длине трека 5,5 мм при критической нагрузке L_{c1} = 17,8 Н (рисунок 3). Появление первичных трещин сопровождается генерацией сигнала акустической эмиссии (АЭ), амплитуда которого изменяется в пределах (61-91) % по отношению к его максимальному значению, установленному для данного прибора. Коэффициент трения покрытия в этот момент составляет порядка 0,2. При дальнейшем движении алмазного наконечника, сигнал АЭ существенно возрастает, и на длине трека 7,2 мм начинается интенсивное трещинообразование с появлением их большого количества, расположенных поперек царапины. При этом уровень АЭ возрастает до (91-93) % при нагрузке L_{c2} = 22,3 Н. На этом участке трещины имеют форму полудисков, которые выходят за границы трека. Коэффициент трения в этот момент возрастает до 0,23 и приобретает осциллирующий характер, что может говорить о процессах схватывания/разрушения между наконечником и материалом покрытия. На длине трека от 17,9 мм до 18,7 мм появляются оголенные участки основы, при этом коэффициент трения возрастает до 0,45. Нагрузка на наконечник более L_{c3} = 55,4 Н приводит к полному удалению покрытия с исследуемого образца в области трека.

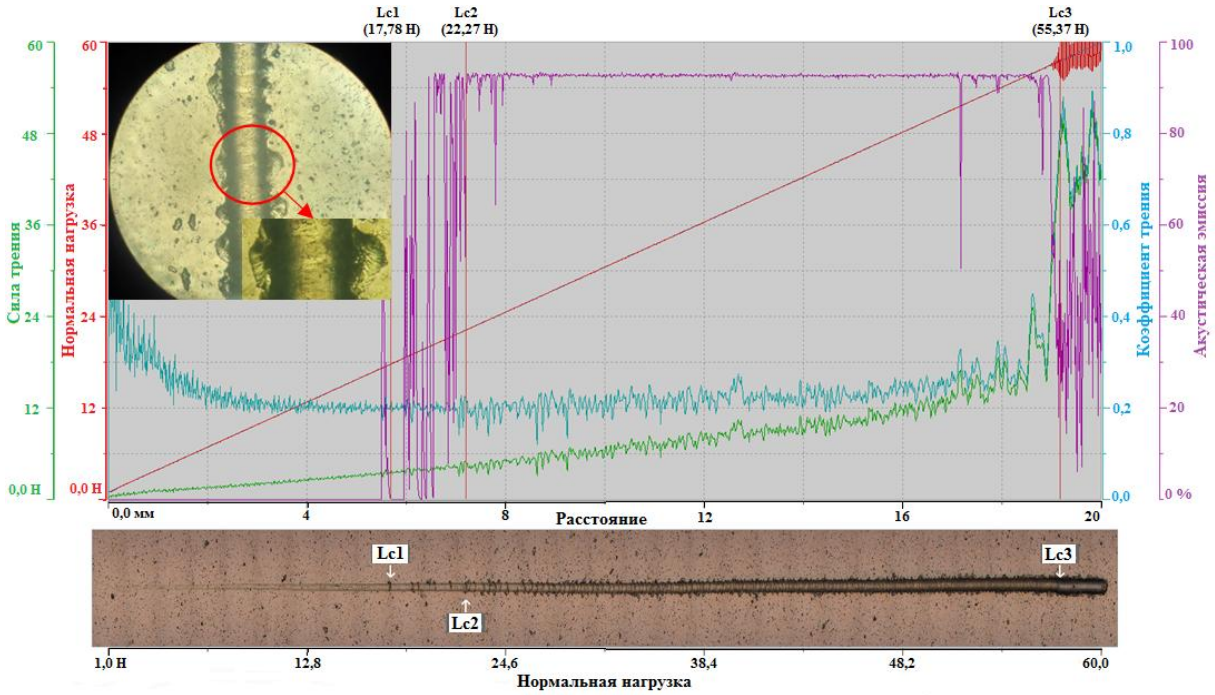


Рисунок 3 – Результаты скретч-тестирования для покрытия ZrN (образец № 1)

Исследование покрытия ZrCN на образце № 2 показало, что образование единичных трещин в нем начинается при нагрузке на алмазный наконечник L_{c1} = 16,5 Н на длине трека 5,3 мм. В этот момент уровень сигнала АЭ достигает (35-44) % при коэффициенте трения порядка 0,17. Резкий рост сигнала АЭ до (75-93) % свидетельствует о начале интенсивного трещинообразования на длине от 7,8 мм до 15,9 мм при нагрузке более L_{c2} = 24 Н. Коэффициент трения на данном участке находится в диапазоне от 0,22 до 0,3. Оголенные участки основы появляются на длине трека от 16 мм до 17 мм, и покрытие полностью удаляется алмазным наконечником при нагрузке более L_{c3} = 52 Н. Среднее значение коэффициента трения стабилизировалось на уровне порядка 0,5. Из соответствующего фрагмента рисунка 2 видно, что трещины имеют форму полудиска и их плотность образования аналогична образцу № 1 (покрытие ZrN). Незначительное отличие заключается в том, что на покрытии ZrCN (образец № 2) выход трещин за периферию трека несколько меньше.

Для образца № 3 (рисунок 4) имеются существенные отличия по сравнению с образцами № 1 и № 2. При прохождении алмазного наконечника по покрытию при длине трека 12 мм не выявлено образования трещин. Незначительные редкие всплески сигнала АЭ до 40 % предположительно свидетельствуют о небольших дефектах поверхности стали Х12МФ, на которую наносилось покрытие, вызывающие эти всплески. Коэффициент трения на протяжении данного участка был стабильно низким и находился в пределах (0,17-0,19). Появление условной первой трещины приходится на нагрузку порядка L_{c1} = 36 Н. Зона интенсивного трещинообразования при этом не наблюдается, а при нагрузке более L_{c2} = 38,2 Н начинают появляться небольшие участки без покрытия на основе. Сигнал АЭ в данном случае не превышает 60 %, коэффициент трения немного возрастает и колеблется в пределах (0,21-0,25). Дальнейший рост АЭ до (82-90) % является следствием отделения тонкопленочного покрытия от основы, причем этот процесс начинает происходить за пределами самого трека. При нагрузке более 47,4 Н (L_{c3}) покрытие полностью удаляется с исследуемого образца.

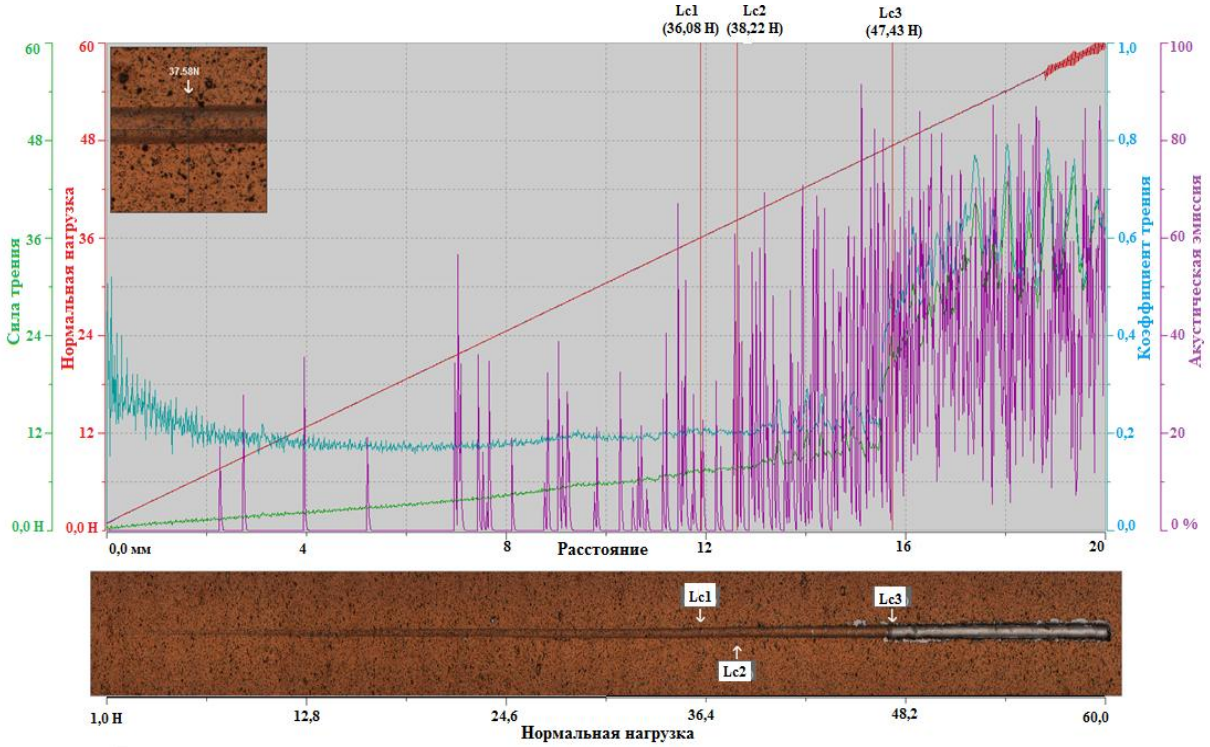


Рисунок 4 – Результаты скретч-тестирования для покрытия ZrCN (образец № 3)

Дальнейшее повышение давления ацетилена до порядка $1{,}3\times10^{-2}$ Па в процессе формирования покрытия карбонитрида циркония (образец № 4) показало появление первых трещин в исследуемом материале при нагрузке L_{c1} = 23,7 Н. Длина пройденного расстояния наконечником по покрытию составила (7,1-7,5) мм, коэффициент трения при этом находился в пределах (0,18-0,19). Интенсивное трещинообразование покрытия проявляется после нагрузки L_{c2} = 29,3 Н, причем оно сопровождается преимущественно односторонним выбросом «чешуек» отслоенного материала за границу трека. Данная область находится на длине трека от 8,5 мм до 15,3 мм. Интенсивность образования трещин значительно ниже, чем для образцов № 1 и № 2. Отклики АЭ для данного образца превышают 90 %, коэффициент трения колеблется в пределах (0,22-0,23). После прохождения наконечником длины участка 15,7 мм коэффициент трения возрастает до 0,35 и на поверхности видны участки без покрытия, причем они появляются как внутри самой дорожки трения, так и за ее границами. Полное удаление покрытия происходит при достижении нагрузки на наконечник L_{c3} = 53,2 Н на расстоянии 17,6 мм.

Исследование трека образца № 5 показало, что появление первой трещины фиксируется при нагрузке L_{c1} = 17,4 Н при прохождении алмазным наконечником пути 5,4 мм. На этом участке уровень сигнала АЭ составляет порядка 70 %. Коэффициент трения на покрытии до этого момента равен 0,21. Длина трека, равная 6,2 мм, и нагрузка в L_{c2} = 19,2 Н является началом интенсивного трещинообразования, при этом значение коэффициента трения возрастает до 0,23, а АЭ до (78-89) %. При дальнейшем увеличении нагрузки на алмазный наконечник происходит образование трещин, которое сопровождается отрывом от основы значительных участков покрытия, причем на начальных этапах отрыв покрытия происходит за границей царапины, а затем покрытие полностью снимается при нагрузке L_{c3} > 38 Н. Данный вид разрушения свидетельствует о высокой хрупкости покрытия, что вероятно связано с избытком в пленке углерода в виде алмазоподобной фазы.

Сводные экспериментальные данные по результатам скретч-тестирования для всех образцов приведены в таблице 4.

Таблица 4 – Значение критической нагрузки на алмазный наконечник для образования трещин.

Номер образца покрытия	Критическая нагрузка, (Н)		
	L_{C1}	L_{C2}	L_{C3}
1	17,8	22,3	55,5
2	16,5	24,0	52,0
3	36,1	38,2	47,4
4	23,7	29,3	53,2
5	17,4	19,2	38,1

Сравнительный анализ данных таблицы 4 показывает, что в целом, покрытия ZrCN:a-C проявляют существенно большую стойкость к образованию трещин при воздействии на них сосредоточенной (точечной) нагрузки. Характеризующие это свойство значения параметров L_{c1} и L_{c2} для образцов, полученных при парциальном давлении ацетилена (10-13) мПа, в (1,3-2) раза превышают соответствующие значения для контрольного монофазного образца ZrN. Из данных таблицы следует, что существует оптимальный диапазон давлений ацетилена, при котором содержание углерода в покрытии не превышало 13 ат.%. В противном случае будет происходить резкое снижение твердости покрытия и его растрескивание при сравнительно малых нагрузках, что снижает его эксплуатационные характеристики.

Заключение

Результаты проведенных исследований демонстрируют, что повышение содержания углерода в покрытии карбонитрида циркония до некоторого предела положительно сказывается на препятствовании процессу трещинообразования. Это является результатом композиционной структуры покрытий, представляющей собой матрицу аморфного алмазоподобного углерода, в которую помещены ультрадисперсные зерна карбонитрида циркония, как это ранее было показано авторами данной работы [8]. Методами скретч-тестирования и акустической эмиссии показано, что композиционные покрытия ZrCN:a-C при содержании углерода около (12-13) ат.% обладают резистентностью к трещинообразованию в (1,3-2) раза более высокой по сравнению с монофазными покрытиями нитрида циркония, при этом твердость покрытий, полученных в оптимальных условиях катодно-дугового осаждения превышает 40 ГПа.

Способность противостоять образованию трещин у полученных особотвердых и сверхтвердых композиционных покрытий говорит о том, что данный тип тонкопленочного материала может быть с успехом использован в качестве износостойких покрытий для металлообрабатывающих инструментов, работающих в условиях ударных нагрузок, таких как вырубные пуансоны, накатные ролики, отрезные ножи и др.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Георгиев, М.Н. Роль трещиностойкости в изнашивании гетерофазных штамповых сталей при вырубке / М.Н. Георгиев, Г.С. Фукс-Рабинович // Физ.-хим. мех. матер. – 1987 – 23, №3. – С. 63-66.

2. Околович, Г.А. Штамповые стали для холодного деформирования металлов: Монография / Г.А. Околович; Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова. Изд. 2-е, переработанное, дополненное. Барнаул: Изд-во АлтГТУ, 2010, 202 с.

3. Холодноштамповые стали Uddeholm. Инструментальное применение. Холодная обработка, выпуск 2, 09.2009.

4. Долматов, А.И. Повышение жизненного цикла оснастки на основе защитных технологий / А.И. Долматов, А.В. Богуслаев. – Запорожье: ОАО «Мотор-Сич», 2000 – 296 с.

5. Wang, Y.X. Toward hard yet tough coatings / Y.X. Wang, S. Zhang. // Surface and Coating Technology, 2014, Vol. 258, P. 1-16.

6. Головин, Ю.И. Наноиндентирование и его возможности. – М.: Машиностроение, 2009. 312 с.

7. Лунёв, В.М. Адгезионные характеристики покрытий и методы их измерения / В.М. Лунёв, О.В. Немашкало // Физическая инженерия поверхности. – 2010. Т. 8, №1. – С. 64-71.

8. Чекан, Н.М. Износостойкие нанокристаллические покрытия для штамповой оснастки / Н.М. Чекан, И.П. Акула, И.Б. Василевич, В.М. Хвисевич, С.Р. Онысько. Материалы Международной научно-технической конференции «Современные методы и технологии создания и обработки материалов», Минск, 16-18 сентября 2014 г. // Минск: ФТИ НАН Беларуси, 2014, Т. 2, С. 6-16.

9. Robertson, J. Diamond-like amorphous carbon // Materials science and engineering. 2002. Vol. 37. P. 129-281.

10. Bull, S.J. An overview of the potential of quantitative coating adhesion measurement by scratch testing / S.J. Bull, E.G. Berasetegui // Tribology International 2006, – V. 39, – P. 99-114.

DOI:10.26201/ISSP.2019.45.557/Adv.mater.V.1.Ch.11

Глава 11. ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ, ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ СВОЙСТВ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ВОЗМОЖНОСТЕЙ ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ ИЗ МАТЕРИАЛОВ С ЭПФ НА РАЗЛИЧНЫХ ЭТАПАХ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ЦИКЛА С УЧЕТОМ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО НАСЛЕДОВАНИЯ

Бледнова Ж.М., Русинов П.О., Балаев Э.Ю.
Кубанский государственный технологический университет, г. Краснодар, Российская Федерация, *blednova@mail.ru*

Приоритетной задачей современного машиностроения является обеспечение долговечности и живучести изделий технологическими методами, которые в значительной степени определяется качеством поверхностного слоя. Одним из эффективных технологических приемов повышения надежности является поверхностное модифицирование. В последние годы для повышения надежности и расширения функциональных возможностей изделий машиностроения все чаще используются интеллектуальные материалы, в том числе материалы с эффектом памяти формы (ЭПФ) [1,2], что объясняется их многофункциональными возможностями: уникальными эффектами термомеханической памяти, высокими прочностными и демпфирующими свойствами, термомеханической надежностью и долговечностью, износо- и коррозионной стойкостью. О росте интереса к указанному направлению можно судить по росту числа публикаций, представление о котором дает анализ публикационной активности, приведенный на рис. 1.

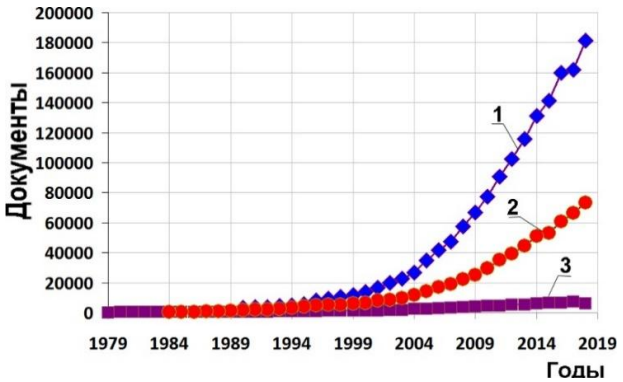


Рисунок 1 - Динамика публикаций по данным системы Scopus, в названии или ключевых словах которых имеются: 1 - "functional" и "material"; 2 – “mechanical”, “properties”, “composite” и “material”; 3 – “absorbing”, “surfaces”

В качестве материала с ЭПФ в технике и медицине широко используется хорошо зарекомендовавший себя никелид титана TiNi. Для изделий машиностроения перспективны толстые многофункциональные покрытия или поверхностные композиции на основе TiNi [2-5]. Одним из способов достижения необходимой многофункциональности является использование многокомпонентных систем порошковых материалов различных типов: металлических, аморфных, керамических, наноструктурированных [6]. Результаты многочисленных исследований, выполненных за последнее десятилетие, показывают эффективность управления функциональными свойствами сплавов с памятью формы, в том числе такими как характеристики формовосстановления и реактивные напряжения, различными способами термосиловых воздействий [7,8]. Эффективность использования материалов с ЭПФ значительно повышается при формировании наноструктурированных поверхностных слоев и многослойных поверхностных композиций [9,10] комплексными высокоэнергетическими методами, при использовании которых реализуются синергетические эффекты, достигаемые только при совмещении различных методов обработки [11].

С позиций синергетики наличие функциональных свойств сплавов с ЭПФ связывают со свойствами, наблюдающимися вблизи неравновесных фазовых переходов в результате самоорганизации. Механизм самоорганизации структуры сплавов с ЭПФ отвечает за проявление уникальных свойств памяти, восстановления, адаптивности. Поэтому можно проследить как совокупность исходных характеристик, а также набор технологических приемов и термосиловых воздействий приводят в действие механизм прямого наследования, и позволяют целенаправленно формировать требуемый комплекс функционально-механических свойств [12,13]. Поскольку поверхностное модифицирование материалами с ЭПФ включает цикл комбинированной обработки, в результате которой поверхностные слои приобретает функциональные свойства памяти, сверхупругости или сверхэластичности, то существенную роль играет наследственная информация передачи и приобретения новых свойств. Закономерности формирования слоя TiNi, сформированного лазерной наплавкой, с позиции технологического наследования приведена в работе [14]. Для формирования многокомпонентных поверхностных слоев и многослойных поверхностных композиций эта задача значительно усложняется [15].

Установление основных закономерностей технологического наследования и их количественных значений позволит определить реальные функциональные и вероятностные количественные соотношения между входными и выходными параметрами процесса поверхностного модифицирования, т.е. условиями последовательной обработки и свойствами поверхностных слоев из материала с ЭПФ и, как следствие, с эксплуатационными свойствами изделий, поверхностно-модифицированными сплавами с ЭПФ. Настоящее исследование посвящено количественной оценке структурных и технологических наследственных закономерностей формирования и трансформации поверхностного слоя из многокомпонентных материалов с ЭПФ для повышения эффективности технологического процесса поверхностного модифицирования.

Количественная оценка наследственных закономерностей трансформации состояния поверхностного слоя из материалов с ЭПФ в условиях комплексных высокоэнергетических воздействий

Технология формирования поверхностных слоев из материалов с ЭПФ. Формирование поверхностных слоев из материалов с эффектом памяти формы - сложный многостадийный процесс, осуществляемый в условиях комплексных высокоэнергетических воздействий. Оценку параметров качества поверхностного слоя в процессе его формирования и эксплуатации изделия целесообразно рассматривать с позиции технологического наследования. Концепцию технологического наследования связывают, как правило, с новыми технологиями изготовления деталей, такими как прототипирование, технологиями формирования поверхностных слоев в условиях высокоэнергетических воздействий: лазерного, плазменного, газопламенного.

В настоящее время уже разработаны технологии поверхностного модифицирования сталей материалам с ЭПФ на основе TiNi аргонодуговой [16] и лазерной [17] наплавкой, плазменным [18], высокоскоростным газопламенным напылением [19], сваркой взрывом [2]. Однако для повышения эффективности и расширения возможностей технологий поверхностного модифицирования многокомпонентными материалами с ЭПФ, а также для формирования многофункциональных поверхностных композиций эта задача значительно усложняется. Поэтому для обеспечения необходимого качества поверхностного слоя и надежности изделий машиностроения целесообразно при разработки технологии формирования поверхностных слоев и композиций из многокомпонентных материалов с ЭПФ учитывать влияние технологического наследования.

Комплексный процесс формирования поверхностных слоев из материалов с ЭПФ включает следующие этапы:

- анализ технологических требований, предъявляемых к изделию, и на основании данных источников информации и опыта собственных исследований выбирают структуру и архитектуру поверхностного слоя, обеспечивающего выполнение требований и достижение требуемых показателей;

- подбор оборудования для реализации комплексного модифицирования, отработку технологичности изделия с учетом эффективного использования комбинированного процесса формирования поверхностной композиции. Рассмотрен наиболее производительный процесс высокоскоростного газопламенного напыления (ВГН), осуществляемый на модернизированной установке GLC (патент № 2535432), снабженной вакуумной камерой, устройством для перемещения газопламенной горелки, технологическим модулем для ионной очистки поверхности детали, устройством подачи жидкого азота, системы подачи газов, устройством для проведения ППД покрытия. Модернизированная установка GLC-720 позволяет осуществлять подачу порошка четырьмя независимыми порошковыми дозаторами в разные зоны газового потока с учетом температур плавления составляющих компонентов наносимого материала;

- подбор по различным источникам информации и собственным исследованиям химического, структурно-фазового состава и архитектуры поверхностного слоя;

- выполнение подготовительных операций, включающих подготовку поверхности изделия, измельчение и механическую активацию наносимых порошков в шаровой мельнице АГО-2У; определение химического и гранулометрического состава;

- расчет времени обработки и технологических параметров, последовательность и место подачи порошка в рабочую зону газового потока с учетом температур плавления составляющих компонентов;

- в целях придания многократно обратимого эффекта памяти формы или псевдоупругих свойств производят ТО и ТМО поверхностным пластическим деформированием (ППД) обжатием или обкаткой функционального слоя из материала с ЭПФ в интервале температур мартенситных превращений с промежуточным отжигом;

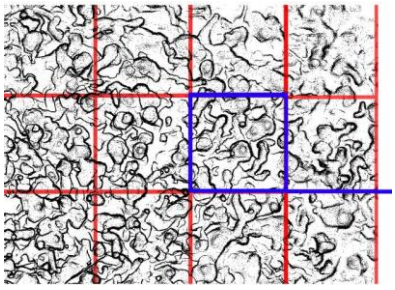
- производят ТО (отжиг) слоя для снятия технологических остаточных напряжений.

Методология количественного описания трансформации структуры с учетом технологического наследования. Свойства поверхностного слоя формируются в ходе выполнения всей совокупности технологических операций, каждый этап которых сопровождается эволюцией структуры. Поэтому все операции рассматривались с позиции системного подхода технологического наследования. Одним из этапов такого подхода является моделирование структуры. Для количественного описания объектов, имеющих сложную структуру, в физике конденсированного состояния и материаловедении используются подходы теории информации, в частности методология мультифрактальной параметризации (МФП) структуры [20]. Эта методология существенно дополняет традиционные методы исследования и позволяет количественно оценить степень однородности и упорядоченности общей конфигурации исследуемой структуры в целом. Перспективность использования методологии МФП для количественного описания структуры успешно продемонстрирована в ряде работ [21-23], в том числе для поверхностных слоев, модифицированных материалами с ЭПФ [24,25]. В настоящем исследовании концепция мультифракталов используется для количественной оценки структурных особенностей поверхности из многокомпонентного материала с ЭПФ на основе TiNiCu, TiNiHfCu, TiNiCo, $Ti_{50}Ni_{45}Cu_5$ [15].

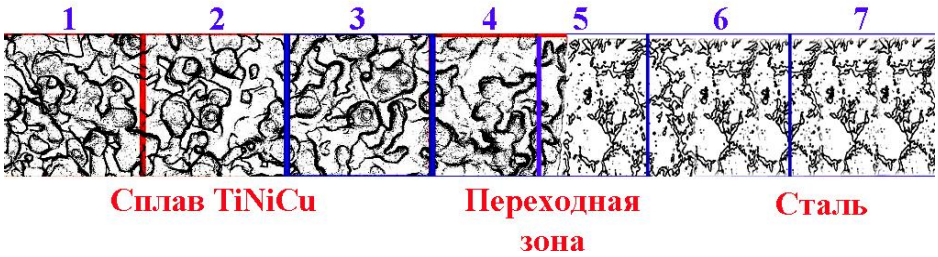
Мультифрактальный анализ наноструктурированного слоя сплава TiNiCu на стали 45 (H_μ=2500 МПа) проводили с использованием цифровых фотографий. Количественную оценку структуры осуществляли по глубине по основным зонам: напыленному слою и переходной зоне сплава TiNiCu на стальной основе. Толщина слоя TiNiCu составляла 1000 мкм. Представленная цифровая фотография микроструктуры размером 150×1800 мкм, разбивалась сеткой на 12 зон, размер ячейки составлял 512×512 px (рис 2).

Зеренную структуру изучали с помощью световой микроскопии. Мультифрактальная параметризация (МФП) структур осуществлялась с помощью компьютерной программы MFRDrom в среде Windows XP, созданной в ИМЕТ им. А.А. Байкова РАН [20]. Суть методики МФП сводилась к выполнению дискретной

аппроксимации плоских компьютерных изображений исследуемых структур и их корреляционному анализу с последующим расчетом традиционных мультифрактальных характеристик (МФХ). Согласно методики [20], основными предметами этого анализа являлись функция спектров размерностей Реньи Dq, где q – параметр меры (q=100), и функция спектров сингулярностей α - f(α) со следующими показателями: Δ_{100} – степень упорядоченности; f100 – степень однородности; D0 – Хаусдорфова размерность, характеризующая однородный фрактал, или размерность самоподобия; D1 – информационная размерность; D2 – корреляционная размерность; D100 – порог устойчивости (табл. 1, рис.3). Эволюция структурных параметров исследовалась с помощью анализа однородности, фрактальной размерности, адаптивности структуры. Изменения МФХ оценивали на различных этапах обработки от исходного материала, используемого для наплавки и в качестве основы, получаемого композиционного материала после ВГН, ТО и ТМО.



а)



б)

Рисунок 2 - Микроструктура покрытия $Ti_{50}Ni_{45}Cu_5$ × 20000 - а); разбиение микроструктуры покрытия наложением сетки – б)

Таблица 1 - Мультифрактальные характеристики структуры по глубине поверхностного слоя $Ti_{50}Ni_{45}Cu_5$ после ВГН на сталь 45

Облас	№	Δ_{100}	f_{100}	D_0	D_1	D_2	D_{100}	δ_d^{ψ}	A_{ψ}
Слой $Ti_{50}Ni_{45}Cu_5$	1	0,257	0,148	1,868	1,734	1,673	1,523	0,192	0,485
	2	0,232	0,172	1,857	1,705	1,607	1,563	0,217	0,562
	3	0,237	0,181	1,841	1,726	1,637	1,597	0,224	0,573
	4	0,269	0,189	1,842	1,621	1,624	1,635	0,234	0,585
Переходная	5	0,241	0,085	1,782	1,769	1,724	1,624	0,185	0,452
Стальная основа	6	0,187	3,358	1,396	1,513	1,498	1,485	0,041	0,032
	7	0,118	2,812	1,417	1,708	1,597	1,497	-0,072	-0,157
Высокоскоростное газопламенное напыление $Ti_{50}Ni_{45}Cu_5$									
Слой TiNiCu		0,300	0,220	1,868	1,865	1,825	1,58	0,28	0,574
Термическая обработка (отжиг) Т = 873К									
Слой TiNiCu		0,322	0,679	1,690	1,602	1,467	1,609	0,309	0,715
Слой TiNiCu		ВГН		ТО, (Т = 873К)			ППД (Р= 10кН)		
A_{ψ}	0,552			0,715			0,603		

В результате МФА размерность самоподобия частиц механоактивированного порошка TiNiCu составляет D_0=0,997, для среднестатистической частицы D_0=0,998, т.е. отдельная частица не обладает фрактальностью, поскольку имеет близкую к нулю адаптивность. Пороговая устойчивость D_{100} =1,287 указывает на принадлежность частиц порошка к квазиупругой среде. Величина размерности самоподобия для сплава $Ti_{50}Ni_{45}Cu_5$ и стали 45 составила D_0=1,888 и D_0=1,417.

Величина порога устойчивости микроструктуры $Ti_{50}Ni_{45}Cu_5$ в выбранном масштабном уровне составила D_{100}=1,523÷1,65, что соответствует области существования пластичных Ф-симметрийных фракталов $1{,}475 \le D_{100} \le 1{,}67$ и изменению структуры за счет деформации превращения (рис. 3). В области переходной зоны начинается плавное снижение показателей D_{100} и Δ_{100} и одновременно резкий рост однородности f_{100}.

Как видно из табл. 1, поверхность стальной основы, граничащая с напыленным переходным слоем, за счет воздействия ВГН механоактивированного порошка претерпела структурную деградацию, наблюдается вырождение мультифрактальности δ^{ψ}. Стальная основа имеет порог устойчивости 1,485÷1,497, принадлежащей области $1{,}3 \le D_{100} \le 1{,}5$ с вакансионным механизмом перестройки структуры. Адаптационные свойства у стальной основы отсутствуют ($A_{\psi} \le 0$) (рис.3). Ширина зоны деградации стали достигает 1÷5 мкм. МФХ фиксируют границы перехода от адаптации к деградации по глубине соединения $Ti_{50}Ni_{45}Cu_5$ - сталь. Анализ распределения МФХ показывает, что глубина слоев TiNiCu, на которой отсутствуют признаки деградации структуры, то есть толщина эффективного слоя, достигает 995 мкм.

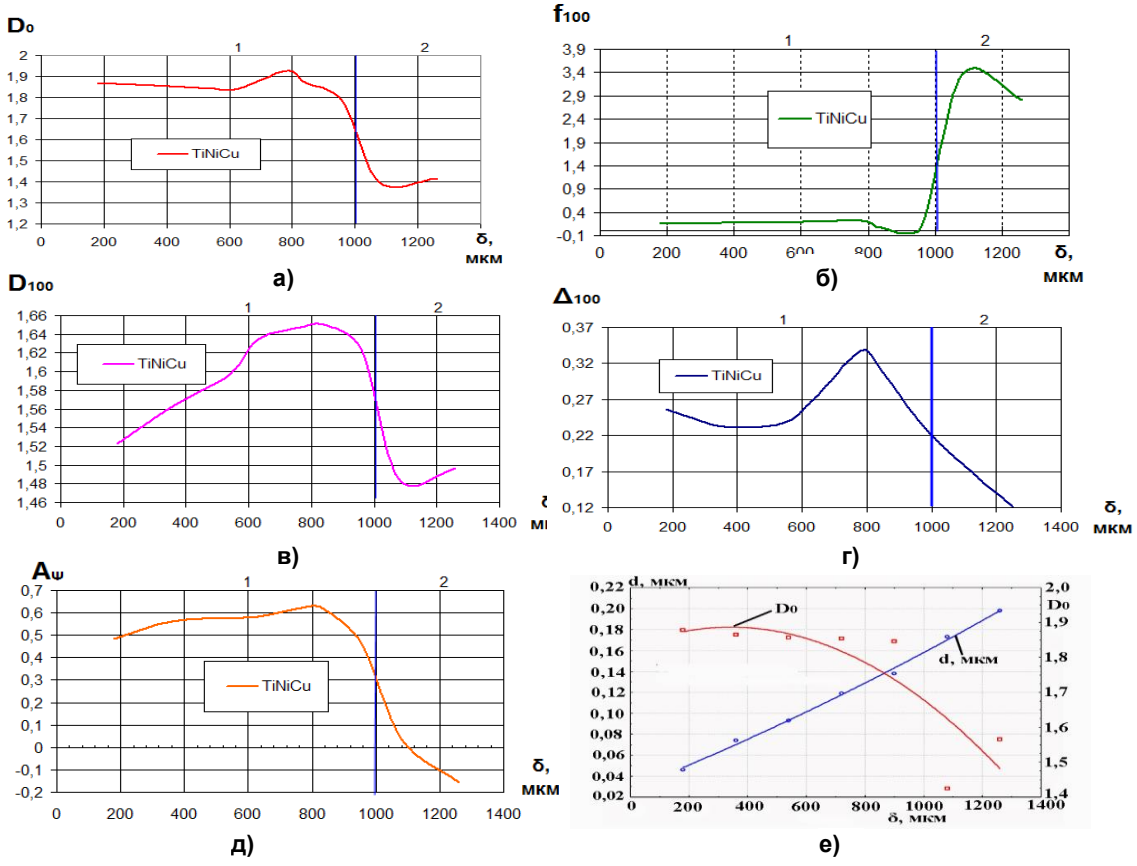


Рисунок 3 – Мультифрактальные характеристики структуры напыленного слоя $Ti_{50}Ni_{45}Cu_5$ по глубине после ВГН: размерность самоподобия D_0 - а); однородность f_{100}- б); скрытая периодичность Δ_{100}- в); порог устойчивости D_{100} – г) и адаптивности A_{ψ} - д); экспоненциальные зависимости распределения размерности самоподобия и размера зерна по глубине поверхностного слоя $Ti_{50}Ni_{45}Cu_5$

Из рис. 3,б,г видно, что показатели однородности f_{100} и скрытой периодичности Δ_{100} изменяются в небольшом пределах и приближенно соответствует результатам,

установленным ранее для поверхностных слоев TiNi, полученных аргонодуговой и лазерной наплавкой [24,25]. Изменение размера зерна и фрактальной размерности по глубине слоев $Ti_{50}Ni_{45}Cu_5$ описывается графиком рассеяния с полиномиальным приближением, представленном на (рис.3,е).

Существенное влияние на мультифрактальные характеристики оказывает ТО и ТМО (рис. 4, табл. 1). Выполненный мультифрактальный анализ структуры после полного термомеханического цикла комбинированной обработки (рис. 3) показал повышение адаптационных свойств поверхностных слоев $Ti_{50}Ni_{45}Cu_5$ (последняя строка табл.1). Как видно из табл.1, полный термомеханический цикл поверхностного модифицирования приводит к повышению адаптивности.

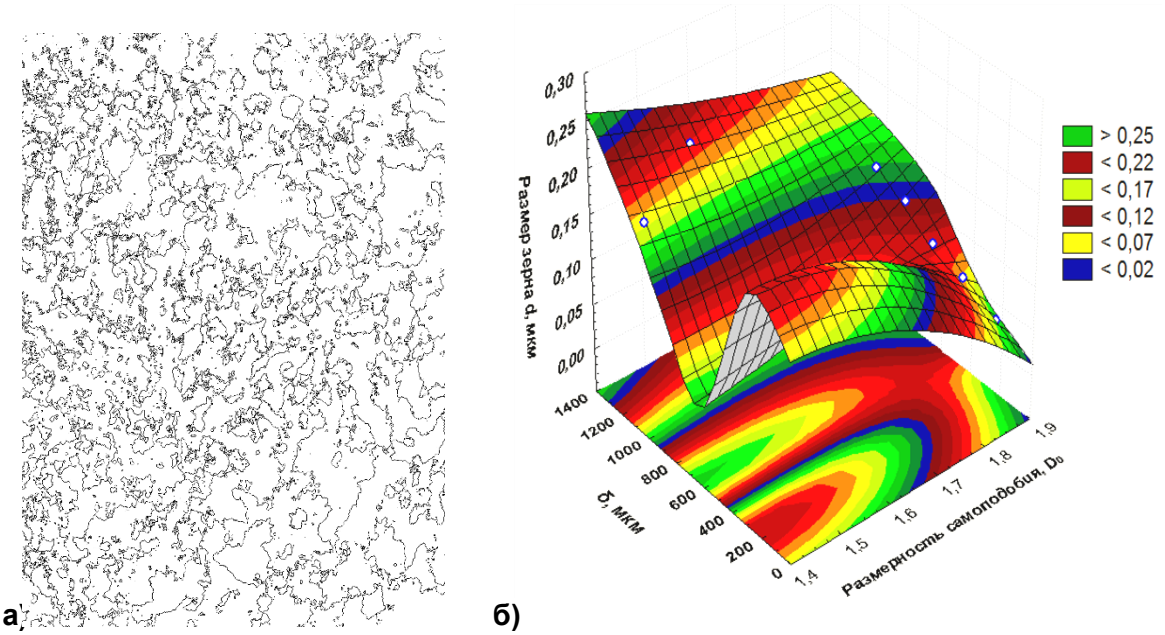


Рисунок 4 - Микроструктура слоя $Ti_{50}Ni_{45}Cu_5$ (×20000) после ТО (отжиг при Т=873К, 1ч) и ППД, битовое изображение границ зерен 512×512 px – а); распределение размера зерна по толщине покрытия TiNiCu после ТМО – б)

Мультифрактальный анализ микроструктуры проводился для всех исследованных многокомпонентных покрытий. В табл. 2 приведена микроструктура поверхностных слоев из исследованных многокомпонентных материалов с ЭПФ и их контрастные изображения, а в табл. 3 приведены основные результаты мультифрактальной параметризации структуры.

Статистическая обработка экспериментальных данных позволила определить взаимосвязь фрактальной размерности и размера зерна:

$$D_{100} = A_1 + B_1 \cdot \delta - C_1 \cdot E - D_1 \cdot \delta^2 \quad (1)$$

$$D_0 = A_2 - B_2 \cdot d - C_2 \cdot E - D_2 \cdot d^2, \quad (2)$$

где d – средний размер зерна TiNiHfCu.

Анализ результатов мультифрактальной параметризации показывает, что наиболее высокие значения однородности f_{100} характерно для отожженных образцов. Максимальная адаптивность достигается после проведения полного цикла обработки поверхностного модифицирования слоев, заключающейся в обкатке и изотермическом отжиге.

Таблица 2 - Микроструктура многокомпонентных покрытий из материалов с ЭПФ и их контрастные изображения

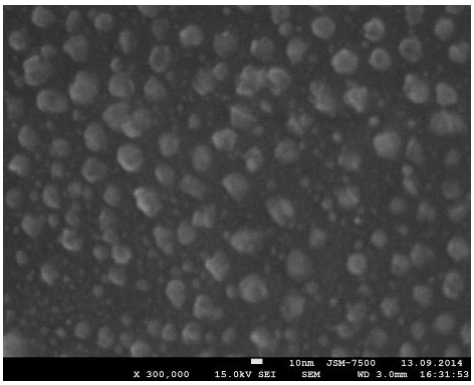
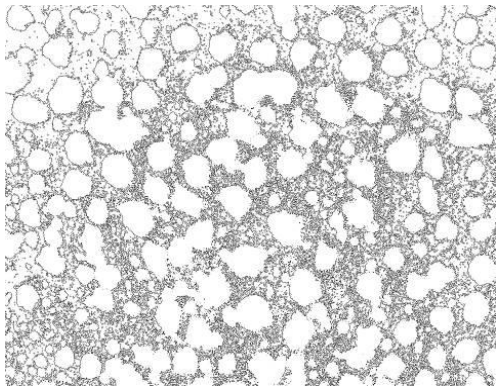
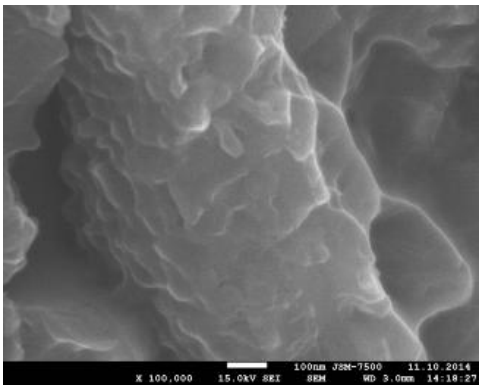
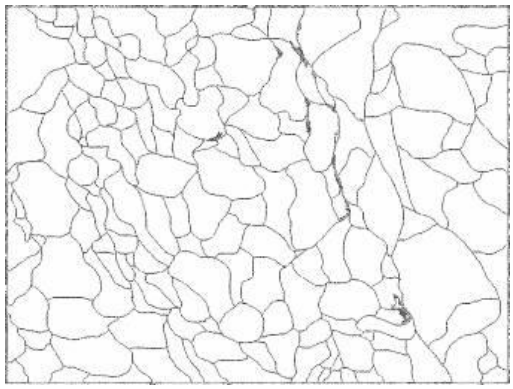
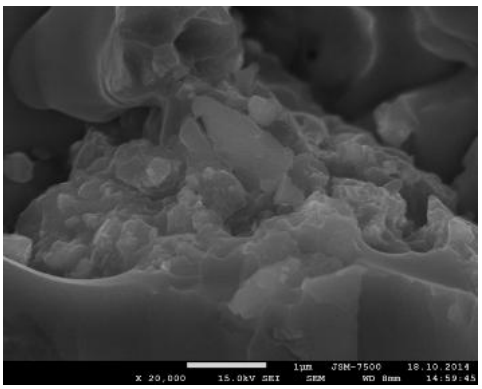
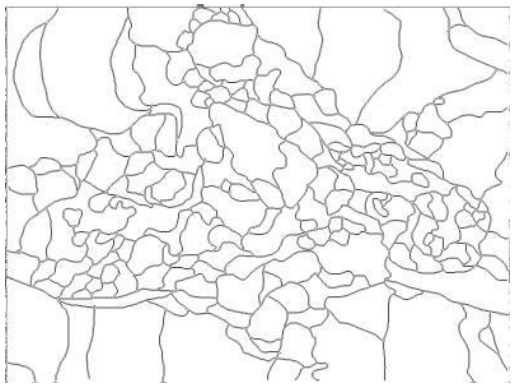
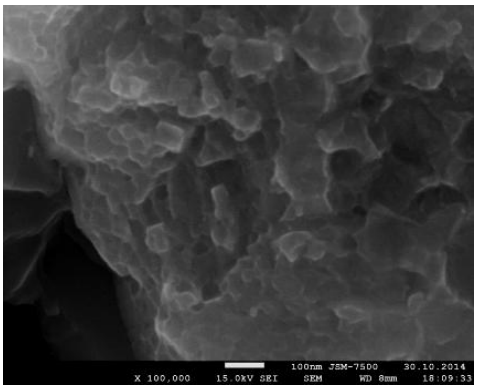
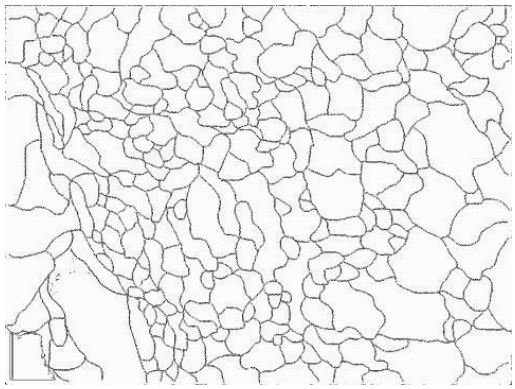
Покрытия	Микроструктура покрытия из материалов с ЭПФ на основе TiNi	Контрастное изображение микроструктуры покрытия
TiNiCo ×300000		
TiNiTa ×100000		
TiNiHf × 20000		
TiNiHfCu × 100000		

Таблица 3 - Мультифрактальные характеристики поверхностно модифицированных материалов с ЭПФ на основе TiNi после полного термомеханического цикла обработки

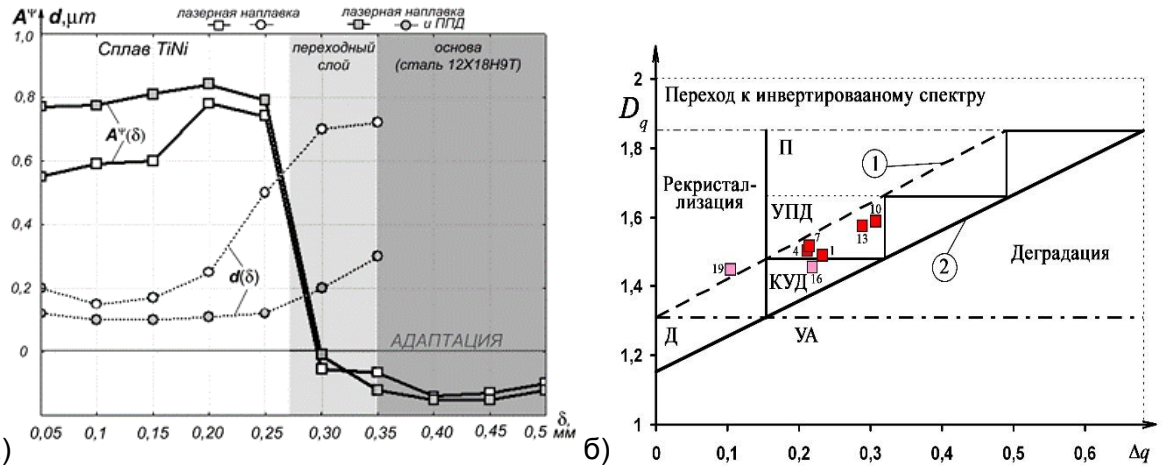
Химическй состав покрыия	Фрактальная размерность D_0,	Адаптивность Aψ слоя осле ТМЦ	Порог устойчивости $D_{100,}$	Размер зерна, нм	Уравнения, описывающие взаимосвязь фрактальной размерности и размера зерна
50%at.Ti-48,7%at.Ni-1,3%aCo	2,08	0.43-0.66	1,56	30-190	$A_1 = 1,5022$; $B_1 = 0,0001$; $C_1 = 3,4848$; $D_1 = 7$. $A_2 = 2,2272$; $B_2 = 0,0018$; $C_2 = 5,1243$; $D_2 = 6$.
50%at.Ni-38%at.Ti-12%at.Ta	1,85-1,9	0.39-0.58	1,48-1,56	50-90	$A_2 = 1,1076$; $B_2 = -0,0114$; $C_2 = 4,0893$; $D_2 = 5$.
49%at.Ni-33%at.Ti-18%at.Zr	2,1-2,4	0.4-0.63	1,48-1.51	80-100	$A_2 = -12,3298$; $B_2 = -0,349$; $C_2 = 0$; $D_2 = 0,0021$.
50%at.Ni-30%at.Ti-20%at.Hf	1.82-1.98	0.36-0.63	1,46-1,63	80-120	$A_1 = 1,0127$; $B_1 = 0,0176$; $C_1 = 7,6353$; $D_1 = 5$.
44%at.Ni-36%at.Ti-15%at.Hf-5%at.Cu	1.78-2,10	0.37-0.64	1.47-1.57	95-140	$A_1 = 1,0127$; $B_1 = 0,0176$; $C_1 = 7,6353$; $D_1 = 5$. $A_2 = 0,4195$; $B_2 = -0,0337$; $C_2 = 0$; $D_2 = 0,0002$.
50%at.Ti-45%at.Ni-5%at.Cu	1.841-1.927	0.485-0.628	1.523-1.65	45-120	

Термин «упорядоченность» используется в качестве оценки относительного порядка расположения информационных элементов (пор, трещин, зерен и др.) в исследуемой области структуры. Как и следовало ожидать, высокие значения Δ_{100} наблюдаются для структур отожженных образцов. По мере удаления от покрытия этот показатель снижается. После поверхностного пластического деформирования степень упорядоченности снижается, ввиду неравномерной пластической деформации по толщине поверхностно-модифицированных слоев. Самые низкие значения Δ_{100}наблюдаются в структурах поверхностно-модифицированных слоев без обработки.

Показано, что: фрактальная размерность (D0) сама по себе не способна определить изменения в структуре, происходящие при различных внешних воздействиях, т.к. две структуры, имеющие совершенно разное с материаловедческой точки зрения строение, могут иметь одинаковую фрактальную размерность. На величину фрактальной размерности оказывает наибольшее влияние ТО и деформационные воздействия. Этим обстоятельством объясняется отличие D0 по толщине напыленного слоя и наибольшее значение D0 после ППД. Степень упорядоченности (скрытая периодичность, □100) используется в качестве оценки относительного порядка расположения информационных элементов (пор, трещин, зерен и др.) в исследуемой области структуры. Степень упорядоченности изменяется не столь значительно, по мере удаления вглубь этот показатель снижается. После обкатки степень упорядоченности снижается ввиду неравномерной пластической деформации по толщине слоя. Самые низкие значения □100 □наблюдаются после напыления без дополнительной обработки. Однородность (f100) после всех видов обработки имеют схожий вид, наиболее высокие значения f100 были для структур отожженных образцов.

По данным МФА после полного цикла комбинированной обработки (наплавка и ППД) повышаются адаптационные свойства поверхностной композиции «сталь-слой

TiNi» (рис. 5). На повышение фрактальной размерности оказывает влияние измельчение зерна [25].



а) б)

Рисунок 5 - Эволюция структурных параметров (адаптивности и размера зерна) по толщине поверхностно-модифицированного слоя TiNi – а); фрактальные карты адаптации структуры слоя TiNi после лазерной наплавки на сталь (канонический спектр; (1) и (2) – образование и распад мультифрактального множества) –б); обозначения на карте соответствуют: УА –упругая адаптация; КУД – квазиупругая деформация; УПД – упругопластическая деформация; П- перколяция; Д - диффузия

Анализ мультифрактальных характеристик с использование карты механизмов адаптации (рис. 5, б), построенной в координатах D_q, Δ_q , показал, что слой TiNi отвечает неупругой фрактальной среде с дислокационным механизмом перестройки структуры и принадлежат зоне УПД [25]. Структуры переходного слоя, хотя и подверглась активному воздействию, не претерпела структурной деградации, отвечают неупругой фрактальной среде с дислокационным механизмом перестройки структуры и принадлежат зоне УПД. Структура стальной основы вблизи переходного слоя, претерпела рекристаллизацию и сопровождается переходом к иному механизму адаптации. При переходе в область стальной основы проявляется и иной механизм адаптации, характеризующейся псевдоспектром Реньи.

Оценка наследственных закономерностей процесса формирования поверхностного слоя из материалов с ЭПФ

Наиболее простой и универсальной методикой учета технологического наследования при разработке технологических процессов является методика, предложенная А. М. Дальским [26], по которой значение любого параметра качества поверхностного слоя после выполнения очередной технологической операции определяется как произведение значения этого параметра качества, сформированного в ходе предыдущей операции, на коэффициент передачи наследственной связи K. Общую схему технологического процесса поверхностного модифицирования можно представить в виде последовательности операций (i = 0, 1, …, p) изменения конечного числа (j=1,2,…v) основных геометрических, структурных, механических и функциональных параметров от базового материала поверхностного слоя к модифицированному. Процесс поверхностного модифицирования представляет собой сложную многомерную технологическую систему, которая может быть представлена в виде ориентированного графа, в котором ребро графа характеризует условия проведения рассматриваемой операции (i=p) при обеспечении рассматриваемого (j=v) параметра.

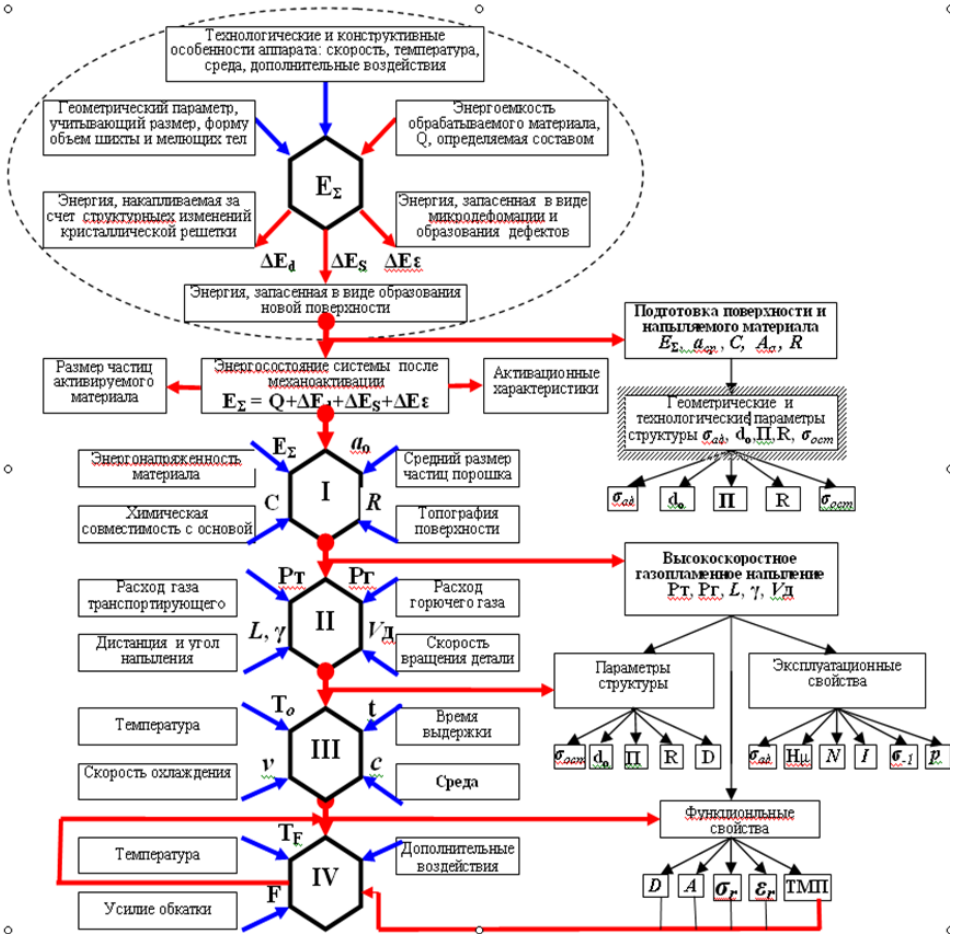
Определенное свойство поверхностного слоя, выраженное вершиной ребра ($S_{v(p-1)}$), изменяется в ходе технологической операции в соответствии с коэффициентом передачи наследственной связи (K) для данной операции и характеризуется новой величиной (S_{vp}). Ориентированные ребра графа показывают передачу свойств ПМ слоя при ВГН, термической и термомеханической обработке. Коэффициент передачи наследственной связи K характеризует количественное изменение свойства и

определяется отношением предыдущих S_j и последующих S_{j+1} значений. Коэффициент передачи наследственной связи K является одним из оценочных критериев технологического наследования, определяющих степень влияния параметров качества поверхностного слоя, полученных на этапе предварительной технологической операции. Математическая модель общего вида ТН многомерна и в общем случае имеет вид [13-15,26,27]:

$$S_{vp} = \sum_{j=1}^{j=s}\left[\sum_{i=0}^{i=(p-1)}\left(\frac{1}{K_{vipj}}\cdot S_{ji}\right)\right], \qquad (3)$$

где K - коэффициент передачи наследственной связи или коэффициент наследования, S_{ji} – количественная характеристика свойства.

На рис. 6 представлена схема последовательности операций технологического процесса формирования поверхностного слоя, устанавливающая связь характеристик материала в исходном состоянии *0* и характеристик поверхностного слоя (ПС) толщиной δ, сформированного ВГН, и их изменение в процессе поверхностного модифицирования. На рис. 6,а представлена схема технологического процесса формирования ПС из многокомпонентных материалов с ЭПФ, включающего предварительную подготовку напыляемого материала (0), поверхности основы (I) и последующее формирования поверхностного слоя в атмосфере аргона (II, III, IV), обеспечивающее заданный комплекс функционально-механических свойств. Подготовка напыляемого материала осуществлялась с учетом всего комплекса влияющих факторов (рис. 6, б), часть из которых принята оптимальными на основе ранее проведенных исследований [28,29].



а) **б)**

Рисунок 6 - Схема технологического процесса поверхностного модифицирования материалами с эффектом памяти формы и исследуемых параметров, учитывающая взаимовлияния технологических параметров и приемов поверхностного модифицирования на функционально-механические свойства поверхностного слоя

Отличительной особенностью этапа подготовки напыляемого материала является механоактивация с учетом энергоемкости напыляемого материала Q, определяемой по термодинамическим характеристикам и диаграммам состояния многокомпонентных систем [30], энергонапряженности E_{Σ} – энергии, усвоенной материалом в процессе МА в виде различного рода дефектов и определяемой по результатам рентгеноструктурного анализа [31]. В качестве основных параметров наследования рассматривались: $\sigma_{ад}$– адгезионная прочность; *d*– размер зерна**;** *D* **–** фрактальная размерность**,** *П* **–** пористость**;** *R* –рельеф поверхности; $\sigma_{ост}$ **–** остаточные напряжения.

Для оценки наследственных закономерностей процесса формирования поверхностного слоя из материалов с ЭПФ на этапах II, III, IV (ВГН, ТО и ТМО) учитывалась совокупность структурно-механических и функциональных свойств: размера зерна (*d*), фрактальная размерность (*D*), адаптивность (*A*), пористость *(П),* рельефа поверхности (*R*), микротвердость (*Hμ*), адгезионная прочность $(\sigma_{ад})$, остаточные напряжения $(\sigma_{ост})$, долговечность при фрикционно-циклическом нагружении (*N*), предел выносливости (σ_{-1}), интенсивность износа (*I*), коррозионная стойкость *(ρ)*, величины деформации восстановления (ε_r) и реактивного напряжения (σ_r) (рис. 5,б).

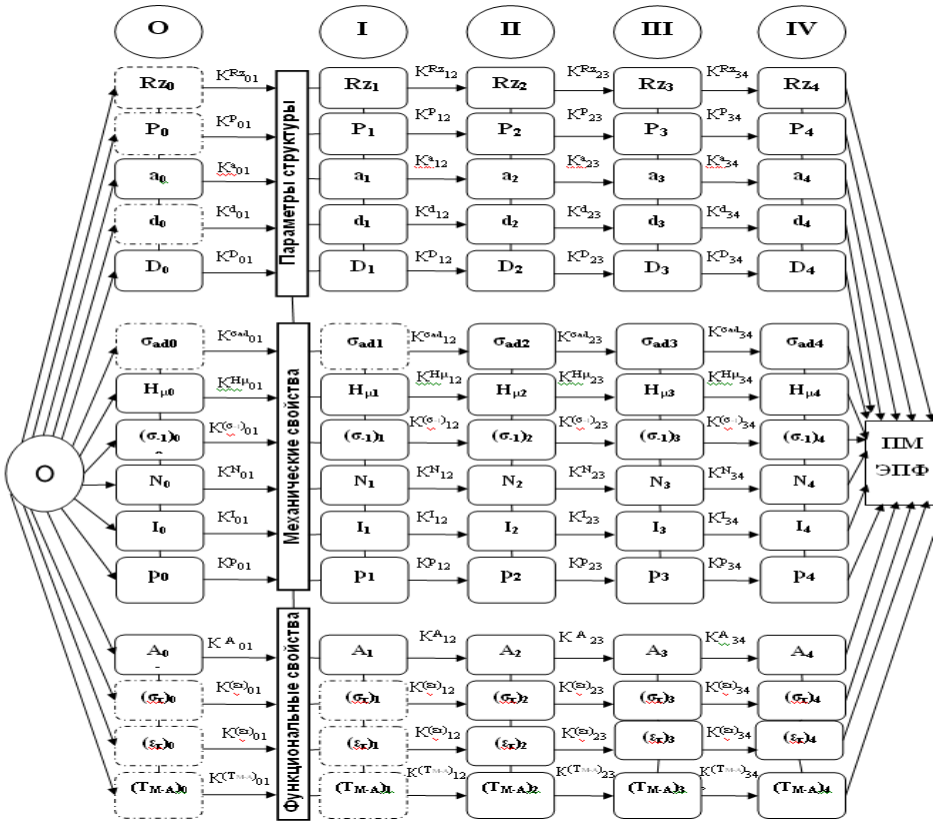


Рисунок 7 - Граф прямой передачи свойств

Анализ показывает, что поверхностное модифицирование пронизывается наследственными связями всех видов (рис. 7). Проявление этих эффектов тесно связано с элементами структуры, наследуемыми при ориентированном обратимом мартенситном превращении, и в процессе технологического наследования активируется с помощью, так называемых, технологических барьеров *II*, *III* [26]. Основными «барьерами» для наследования таких параметров качества как функциональные свойства памяти служат ТО и ТМО. Кроме того, комбинированной ТМО (иногда циклической) обеспечивается многократнообратимый ЭПФ. Эффект памяти формы, обусловленный наследственной природой структурных переходов устойчивость-неустойчивость, можно описать законом положительной обратной связи, которую вносят операции *III* и *IV,* и учитывать коэффициентами передачи свойств (3)

$$\varepsilon_{r2} = \frac{\varepsilon_{r1}}{K_{12}^{E}} + \frac{\varepsilon_{r3}}{K_{32}^{E}}\ ,\ \varepsilon_{r3} = \frac{\varepsilon_{r2}}{K_{23}^{E}} \text{ и } \qquad \frac{\varepsilon_{r1}}{\varepsilon_{r2}} = K_{12}^{E} \cdot (1 - \frac{1}{K_{23}^{E} \cdot K_{32}^{E}}) \qquad (4)$$

Величина (1- 1/(K_{23}·K_{32})) – является коэффициентом обратной связи.

В настоящем работе рассматривается только один термомеханический цикл обратной связи, необходимый для обеспечения функциональных свойств поверхностных слоев, поэтому передачу свойств изучали в рамках одного цикла при разработке технологии, обеспечивающей заданные функционально-механические свойства. На основании экспериментальных данных по формуле (1) определялись коэффициенты: прямой передачи наследования свойств *K*, результирующие Ks_p и сквозные K_m (табл. 4).

Таблица 4 - Коэффициенты прямой передачи свойств в процессе технологического наследования

Операции поверхностного модифицирования $Ti_{50}Ni_{45}Cu_5$		Коэффициенты прямой передачи свойств						
Коэффициенты		**K^{Rz}**	**K^{d}**	**K^{H}**	**K^{N}**	**K^{I}**	**K^{D0}**	**K^{A}**
II→ III- ВГН	K_1	0,183	281	0,381	0,696	2,8	0,759	~0
III – ВГН - ТО	K_2	1,253	0,521	1,382	0,953	1,37	1,105	0,803
IV-ТО↔ТМО	K_3	4,536	5,835	0,615	0,812	1,28	0,893	0,932
Рез. коэффиц.	$K_{SP}=K_1 \cdot K_2 \cdot K_3$	1,04	1,04	854,25	0,324	0,539	4,91	0,749
Сквозной коэф.	$K_m=K_2 \cdot K_3$	5,684	5,684	3,04	0,85	0,774	1,754	0,987

Наряду с методом графов для иллюстрации явлений технологического наследования использовался корреляционный анализ. В настоящее время накоплены экспериментальные данные, позволяющие установить зависимости приведенных выше характеристик качества поверхностного слоя (табл.3, табл. 4). Получение более полных данных, отображающих весь процесс обработки, позволит прогнозировать эксплуатационные и функциональные свойства материалов, ПМ сплавами с ЭПФ, вызывает значительные экспериментальные трудности. Использование математических методов планирования эксперимента позволяет упростить решение задач.

Количественная оценка закономерностей технологического наследования функциональных и механических свойств покрытия

Наибольший интерес представляет описание технологического наследования свойств изделий после формирования покрытия ВГН из материалов с ЭПФ, так как целенаправленное изменение структуры и функционально-механических свойств в значительной степени обуславливается ТО и ТМО в сочетании с интенсивным поверхностным пластическим деформированием. В табл. 5 приведены значения коэффициентов, на которые в наибольшей степени влияют этапы поверхностного модифицирования (R_z – рельеф поверхности, *d*–размер зерен, *H* – микротвердость, *N* – циклическая долговечность при многоцикловом нагружении, *I* – интенсивность изнашивания, D_0 – фрактальная размерность, *A*– адаптивность). Анализ приведенных данных показывает, что на начальном этапе ВГН величины коэффициентов передачи $K >> 1$ и $K << 1$, что указывает на полное изменение всех исходных структурно-механических параметров материала при общем накоплении новых. Комбинированный цикл обработки характеризуется изменением накопленных на первом этапе свойств. Так, для размера зерна каждая операция является технологическим барьером, в то время как адаптивные свойства наследуются слабо и стабилизируются в цикле обработок ($K^A \to 1$). Как и функциональные свойства адаптивные приобретаются в результате термодеформационного воздействия. Величины результирующего и сквозного коэффициентов наследования Ks_p и K_m <1

указывают, что, по крайней мере, одна из операций в той или иной степени приводила к деградации предшествующих параметров.

Анализ зависимостей влияния технологических операций ПМ на накопление и изменение параметров функционально-механических свойств дал возможность выявить четкую картину процесса ПМ сплавом TiNiCu. Описание технологического наследования эксплуатационных свойств в процессе ПМ в настоящей работе основано на использовании экспериментальных моделей. Компьютерный анализ экспериментальных данных проводился с помощью StatSoft v10.0. Полученная общая экспериментальная модель имеет вид полиномиальной функции:

$$F_{S_jP} = k_P + k_{P1} \cdot F_{S_j0} + k_{P2} \cdot F^2_{S_j0}; \quad (5)$$

Сквозное изменение свойств в рамках комбинированного цикла обработки слоя TiNiCu описывается:

$$S_{jm} = c + c_1 \cdot S_{jn} + c_2 \cdot S^2_{jn}, \quad (6)$$

где S_j – исследуемое свойство материала ($j= R_z…A^{\psi}$), характеристика которого изменяется от исходного значения S_{j0} до окончательного S_{jP} после ПМ сплавом TiNiCu; S_{jn}, S_{jm} - свойства слоя сплава TiNiCu, изменяющееся поэтапно в комбинированном цикле посредством технологических операций $i= n…m$; k_P, k_{P1}, k_{P2} и c, c_1, c_2 – статистические коэффициенты процесса ПМ и сквозного описания комбинированного цикла обработки соответственно (табл. 5).

Таблица 5 - Коэффициенты экспериментальной модели технологического наследования эксплуатационных свойств

Свойство S_j		Поверхностное модифицирование			Комбинированный цикл поверхностного модифицирования		
		k_P	k_{P1}	k_{P2}	c	c_1	c_2
Рельеф поверхности	$j= R_z$	-47,23	45,62	-7,12	5128,7	25,1	-5,752
Размер зерна	$j= d$	-29567,5	-78,23	14,21	-0,342	1,42	-0,423
Микротвердость	$j= H$	-0,292	5,12	0,12	-53,81	5,36	2,387
Циклическая долговечность	$j= N$	15,63	4,65	1,358	12,63	-1,58	0,752
Интенсивность изнашивания	$j= I$	2,18	2,12	0,312	0,81	-3,56	$-3{,}0396 \cdot 10^{-12}$
Фрактальная размерность	$j= D_0$	1,917	0,356	0,083	3,18	0,823	0,185
Адаптивность	$j= A^{\psi}$	0,583	1,489	0,28	0,821	0,41	-0,121

На рис. 8 приведено распределение размера зерна по глубине модифицированного слоя. Совмещенные кривые зависимостей эксплуатационных свойств ($j= R_z…A^{\psi}$), на различных этапах поверхностного модифицирования материалом с ЭПФ с учетом влияния предшествующих (накопленных) свойств представлены на рис. 9.

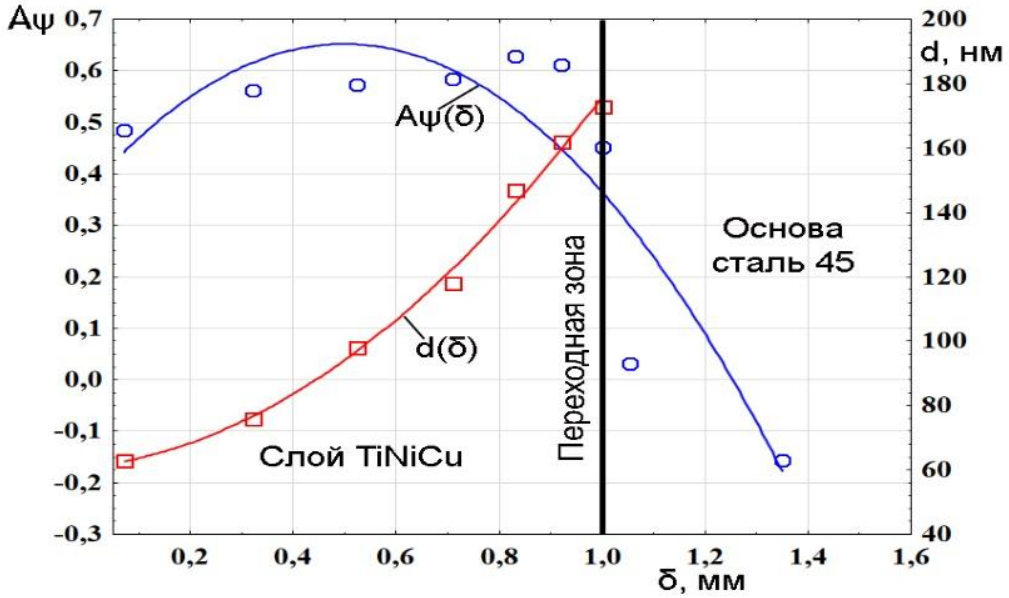


Рисунок 8 - Изменение размера зерен и адаптивности по толщине модифицированного слоя

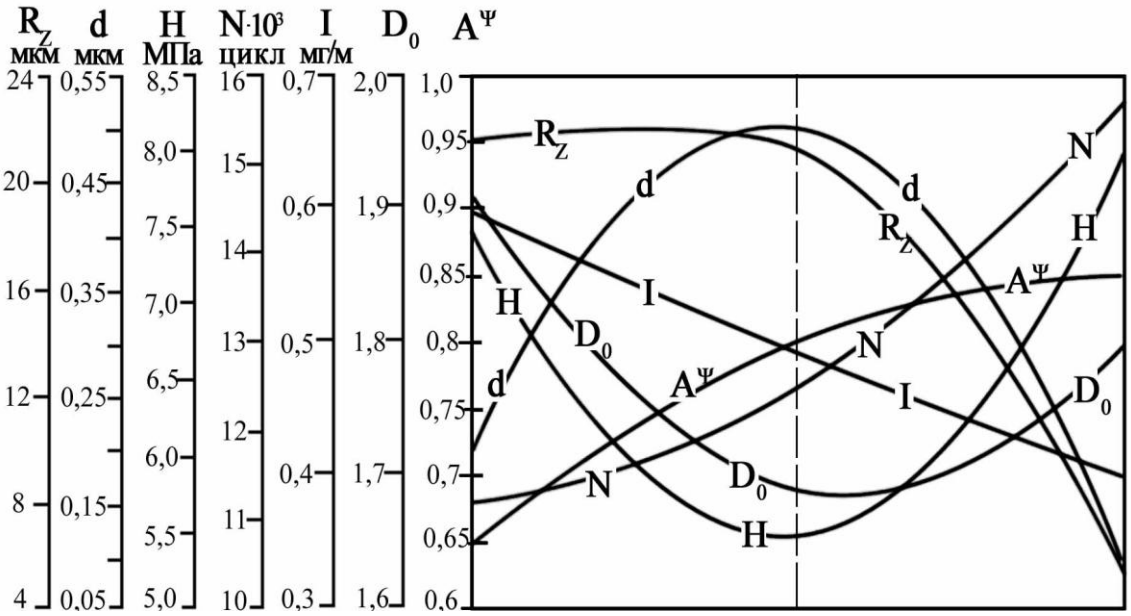


Рисунок 9 - Кривые технологического наследования после полного цикла поверхностного модифицирования стали материалом с ЭПФ Ti50Ni45Cu5

Заключение

Выполненная оценка эволюции структуры поверхностных слоев на всех этапах формирования методом мультифрактальной параметризации позволила определить взаимосвязь сложной структурной организации поверхностно-модифицированных слоев из материалов с ЭПФ с прочностными и эксплуатационными свойствами. На основе комплексных металлофизических исследований поверхностно-модифицированных слоев получены новые сведения о многослойных наноструктурных композициях, фазовом составе, определяющем функциональные свойства, что позволяет разработать пути управления структурой фазовых переходов при формировании композиции сталь - многокомпонентный сплав с ЭПФ» по структурно-чувствительному показателю к изменению внешних условий и химического состава – адаптивности.

Полученные результаты позволяют назначать рациональные режимы обработки, обеспечивающие требуемое качество поверхностного слоя и эксплуатационные свойства изделия. Управления технологическим наследованием позволяет анализировать разработанную технологию, корректировать и устранять причины нестабильности и повышать технико-экономическую эффективность технологического процесса.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (Соглашение № 15-19-00202).

ЛИТЕРАТУРА

1. Razov A.I. Application of TiTaNium Nickelide-Based Alloys in Engineering // The Physics of Metals and Metallography. – 2004. – V. 97. – Supp. I.1. – P. 97–126.

2. Belyaev S., Rubanik V., Rescind N., Rubanik V., Lomakin I. FuncTionAL properties of «$Ti_{50}Ni_{50}$-$Ti_{49,3}Ni_{50,7}$» shape memory composite produced by explosion welding // Smart Materials and Structures. – 23 (2014). – 085029 (8 pp).

3. Бледнова Ж.М., Будревич Д.Г., Махутов Н.А., Чаевский М.И Структурно-механические аспекты обеспечения функциональных свойств материалов поверхностно -модифицированных сплавами с эффектом памяти формы. Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2003. Т. 69. № 9. С. 61-64

4. Бледнова Ж.М., Махутов Н.А., Русинов П.О., Степаненко М.А. Механические и трибологические свойства многофункциональной композиции «основа - материал с эффектом памяти формы», сформированной в условиях высокоэнергетических воздействий. Заводская лаборатория. Диагностика материалов. -2015.- № 3. – С. 41-49.

5. Бледнова Ж.М., Степаненко М.А. Использование композиции "сталь-материал с эффектом памяти формы" для расширения функционально-механических возможностей крепежных изделий. Справочник. инженерный журнал с приложением, 2015, №2 С.3-11.

6. Rusinov P.O., Blednova Zh.M. Perspectives of composition "Base – material with SME - ceramic material" for the formation of multipurpose surface layers on engineering products. Materials Today Proceedings. Vol. 4, Issue 3, Part B, 2017, P. 4658-4663.

7. Shape Memory Alloys: Properties, Technologies, Opportunities. Pfaffikon: Trans Tech Publications, 2015, 640 p.

8. Brailovski V. , Prokoshkin S. D., Terriault P., Trochu F. (Eds.). Shape Memory Alloys: Fundamentals, Modeling and Applications. Montreal: ÉTS Publ., 2003, 851 p.

9. Технология конструкционных наноструктурных материалов и покрытий / Под ред. П.А. Витязя и К.А. Солнцева. – Минск: Беларус. навука, 2011. – 283 с.

10. Русинов П.О., Бледнова Ж.М., Балаев Э.Ю. Методические подходы и технические решения по формированию наноструктурированных слоев TiNi высокоскоростным газопламенным напылением // Известия Самарского научного центра РАН. – 2013. – Т. 15. – № 4(2). – С. 484–488.

11. Иванова В. С., Баланкин А. С., Бунин И. Ж., Оксогоев А. А. Синергетика и фракталы в материаловедении. -М.: Наука, 1994. -383 с.

12. Хейфец М.Л., Васильев А.С., Кондаков А.И., Танович Л. Технологическое управление наследованием эксплуатационных параметров качества материала и поверхности детали. Известия национальной академии наук Беларуси. Серия физико-технических наук. 2015. № 3. С. 10-22.

3.Блюменштейн В.Ю. Структурные модели технологического наследования // Упрочняющие технологии и покрытия. – 2011. – № 1. – С. 23–31.

14.Бледнова Ж.М., Степаненко М.А. Закономерности формирования поверхностного слоя из материала с эффектом памяти формы с позиции технологического наследования // Упрочняющие технологии и покрытия. – 2015. – № 2. – С. 3–11.

15. Blednova Zh.M., Rusinov P.O., Balaev E.Y. Quantification of hereditary regularities of the formation and transformation of the surface layer of multicomponent materials with shape memory in a high-energy impact. Materials Today Proceedings, Vol. 4, Issue 3, Part B, 2017, P. 4652-4657.

16. Blednova J.M., Chaevskiy M.I., Budrevich D.G. The functional and mechanical possibilities of surface alloying by shape memory materials for producing demountable couplings. Journal De Physique. IV: JP International Conference on Martensitic Transformations. editors: J. Pietikainen, 2003, С. 1151-1154.

17. Бледнова Ж.М., Махутов Н.А., Степаненко М.А. Особенности структуры и свойств поверхностных слоев из сплава с эффектами памяти формы, используемых в термомеханических соединениях. Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2006. Т. 72. № 5. С. 42-49.

18. Blednova Z.M., Rusinov P.O. Formation of nanostructured blankets from materials with effect of memory of the form (sma) in the conditions of a plasma dusting and their optimisation for maintenance of its functional-mechanical properties. В книге: ADVANCES IN NANOTECHNOLOGY Emel'yanov V.I., New York, 2012. С. 61-109.

19. Балаев Э.Ю., Русинов П.О., Бледнова Ж.М. Структура и фазовый состав поверхностной композиции TiNiZr-cNB-Co, сформированной высокоскоростным газопламенным напылением //Материаловедение, 2017, No. 9, С. 19-24.

20. Встовский А.Г., Колмаков, Бунин И.Ж. Введение в мультифрактальную параметризацию структур материалов. Изд. Регулярная и хаотическая динамика, 2001,11с.

21. Колмаков А.Г., Витязь П.А., Хейфец М.Л., Сенють В.Т., Ивашко В.С., Лойко В.А., Клименко С.А. Применение метода мультифрактальной параметризации для анализа структуры и свойств износостойких покрытий // Современные проблемы производства и ремонта в промышленности и на транспорте: материалы 15-го Межд. Науч.-техн. семинара, 23-27 февр. 2015 г. Киев: АТМ Украины, 2015. – С. 75 – 77.

22. Клименко С.А., Нос А.О., Рыжов Ю.Э., Хейфец М.Л., Ивашко В.С. Фрактальный анализ структуры и эксплуатационные свойства газопламенных покрытий системы Ni-Cr-B-Si // Упрочняющие технологии и покрытия, 2014, №7. – С.11–17.

23. Ким В.А., Аунг Нгве Тайн. Количественная оценка диссипативных свойств поверхностной структуры стали 25хм, упрочненной импульсным лазерным воздействием Упрочняющие технологии и покрытия,2019. Т15. № 2. С. 70-75.

24. Бледнова Ж.М., Будревич Д.Г. Мультифрактальная параметризация микроструктуры наплавки нитинола на сталь // Байкальские чтения – II по моделированию процессов в синергетических системах. Труды Международной конференции. – Томск: Изд-во ТГУ, 2002. – С. 307–309.

25. Бледнова Ж.М., Степаненко М.А. Эволюция структурообразования при поверхностном модифицировании стали материалом с эффектом памяти формы на основе TiNi // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. – 2013. – Т. 10. – № 1. – С. 60–67.

26. Суслов А.Г., Дальский А.М. Научные основы технологии машиностроения. – М.: Машиностроение, 2002. – 685 с.

27. Патраков Д.Н. Моделирование дискретных технологических систем в производстве деталей аэрокосмической техники с позиции технологического наследования / Сб. «Наукоемкие технологии и интеллектуальные системы – 2003» 4.2. – М.: МГТУ им. Н.Э. Баумана,2003. – С. 143–146.

28. Бледнова Ж.М., Махутов Н.А., Чаевский М.И. Поверхностное модифицирование материалами с эффектом памяти формы. Краснодар: «Издательский дом-Юг», 2009. –354

29. Rusinov P.O., Blednova Z.M. Formation of nanostructured surface layers from Materials with shape Memory effect TiNiCu in Conditions // Materials Science Forum. – Vols. 738–739. – Trans Tech Publications (2013), P. 512–517.

30. Бледнова Ж.М. Прогнозирование циклической долговечности бинарных сплавов и материалов с покрытиями. – 1988. – № 7. – С. 76-81.

31. Ермилов А.Г., Богатырева Е.В., Медведев А.С. Оценка эффективности активации многофазных систем с помощью рентгеноструктурного анализа // Изв. Вузов. Цветная металлургия. – 2006. – № 3. – С. 28–33.

DOI:10.26201/ISSP.2019.45.557/Adv.mater.V.1.Ch.12

Глава 12. ТЕХНОЛОГИИ НАНОРАЗМЕРНОЙ АЛМАЗНОЙ ЛЕЗВИЙНОЙ ОБРАБОТКИ ПОВЕРХНОСТИ ПОДЛОЖЕК ИЗ АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА И МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ ЕЕ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ

Шаронов Г.В.[1], Жарин А.Л.[2], Тявловский А.К.[2]
[1]НИИ ПФП им. А.Н. Севченко БГУ,
г. Минск, Республика Беларусь, sharonovgv@yandex.by
[2]Белорусский национальный технический университет,
г. Минск, Республика Беларусь, tyavlovsky@bntu.by

Введение

Существующая технология размерной обработки резанием базируется на известных теориях формирования поверхности, которые связаны в основном с использованием интегральных параметров поверхностного слоя. Специфика строения поверхности металла (наличие свободных электронов) затрудняет использование известных теоретических предпосылок на практике, так как при формировании сверхгладких поверхностей металла сопутствующее данным процессам образование свободных электронов приводит к окислению поверхности и изменению ее физико-химических параметров. При технологическом воздействии на поверхность металла алмазным резцом электрические явления могут способствовать образованию тонких неметаллических полупроводниковых или диэлектрических пленок, которые ухудшают эксплуатационные свойства изделий. Примером является уменьшение отражательной способности поверхности за счет образования пленки оксида алюминия. Образование пленок связано с формированием при обработке металлической поверхности верхнего граничного слоя, который вследствие специфики электронного строения металлов, обусловленной наличием свободных электронов, по структуре и свойствам отличается от структуры и свойства основного металла. При этом неоднородности поверхности (физические, химические, индуцированные) существенно влияют на распределение электронов в металле. Для неоднородных образцов сила тока, например при анодном окислении зависит не только от расстояния до поверхности, но и от значения локальной работы выхода электрона (РВЭ) в данном конкретном месте поверхности. Чем более гладкой является поверхность, тем более однородно распределены значения РВЭ по этой поверхности, а величина РВЭ стремится к некоторому минимуму. В этом случае образующаяся вследствие адсорбции при алмазном точении оксидная пленка также будет более равномерной и минимальной по толщине. Данные соображения определяют использование пространственного распределения РВЭ как основного параметра при исследовании сверхгладких поверхностей, чувствительного к изменению физико-химического состояния поверхности. Величина РВЭ может быть принята в качестве комплексного параметра оценки физико-химического состояния поверхности и взаимосвязи геометрических характеристик с физико-химическими характеристиками поверхности.

Таким образом, при образовании сверхгладкой металлической поверхности физико-химические характеристики процесса формообразования могут влиять на эксплутационные свойства в большей степени, чем геометрические характеристики. Поэтому для успешного решения проблем наноразмерной обработки поверхности необходимо увязать эксплутационные характеристики изделий с технологическими параметрами процессов обработки и, таким образом, контролировать достижение заданных эксплутационных характеристик.

Технологии наноразмерной алмазной лезвийной обработки поверхности подложек из алюминиевого сплава

Для получения наноструктурированного пористого упорядоченного оксида алюминия большое значение имеет подготовка поверхности металлической подложки (отсутствие окислов, вкраплений, царапин и др. дефектов). Сравнительный анализ показывает, что из всех методов нанообработки наиболее предпочтительным для

суперфинишного полирования является метод алмазного наноточения. Этот вид обработки по сравнению с обработкой свободным абразивом позволяет существенно повысить производительность процесса и, что важно, исключает шаржирование поверхности абразивными частицами.

В настоящее время данный вид обработки получает все большее распространение в промышленности при формировании поверхности суперточных изделий. К таким изделиям можно отнести: 1) детали информационных и силовых оптических устройств наземного, морского, воздушного и космического базирования; 2) зеркала с большой лучевой прочностью для технологических и военных лазеров; 3) лазерные печи для ядерного синтеза; 4) видеоаппаратуру; 5) оптические устройства записи и считывания информации; 6) инфракрасную оптику систем теплового наведения и ночного видения; 7) подложки для гибридных микросхем; 7) теплоотводы для мощных полупроводниковых лазеров; 8) различные растровые структуры, включая линзы Френеля; 9) оборудование точного прецизионного машиностроения, детали для гироскопов, авиационных двигателей, пневмо- и гидроаппаратуры, полиграфических валиков и др.; 10) подложки для получения высокоупорядоченного пористого анодного оксида алюминия для микроэлектромеханических устройств.

Для алмазного наноточения используется специальное высокоточное оборудование, позволяющее обеспечить точность обработки на уровне Ra ≤ 0,005 мкм. Для получения высококачественных поверхностей используют, как правило, резцы с криволинейной радиусной режущей кромкой. Обработка поверхности радиусным резцом состоит из двух процессов: резания и выглаживания. При перемещении резца вдоль обрабатываемой поверхности при подаче, намного меньшей скорости вращения шпинделя, режущая кромка резца многократно проходит по обрабатываемой поверхности, подрезая либо приминая неровности, возникающие в процессе резания. Совмещение процессов резания и выглаживания позволяет получить поверхность с шероховатостью Ra ≤ 0,01 мкм. Для чистовой суперфинишной обработки алмазным резцом очень важно определить оптимальные режимы точения: 1) частоту вращения шпинделя; 2) скорость перемещения поперечного суппорта; 3) глубину врезания резца; 4) давление подачи охлаждающей жидкости в зону обработки; 5) качество заточки резца. Применение технологии алмазного наноточения алюминиевых подложек для получения пористого анодного оксида алюминия (ПАОА) позволяет:

- уменьшить шероховатость и неоднородности в поверхностном слое;
- улучшить воспроизводимость процесса анодирования и стабилизировать поверхностную структуру ПАОА, в, первую очередь, шероховатость и однородность диэлектрического слоя, регулярность упорядоченной структуры и разброс размеров пор;
- проводить первоначальную визуальную разбраковку на наличие дефектов и включений на поверхности подложек;
- улучшить рельеф поверхности подложки до 14 класса чистоты с шероховатостью Ra ≤ 0,005 мкм и рельеф поверхности ПАОА до 12 класса и выше;
- обеспечить снижение интенсивности воздействия химически активных веществ;
- по своему эффекту превосходит все другие методы подготовки поверхности – абразивную и электрополировку;
- увеличить электрическую прочность диэлектрического слоя;
- уменьшить тангенс угла потерь и токи утечки диэлектрического слоя.

Таким образом, освоение технологии алмазного наноточения позволит существенно улучшить качество и конкурентоспособность разрабатываемых устройств на основе ПАОА и расширит их области применения.

Рассмотрим некоторые технологические аспекты алмазного наноточения. Сложной технической задачей является создание специального оборудования, позволяющего реализовать возможности метода алмазного наноточения и инженерного обеспечения по вибро- и шумоизоляции, стабилизации температуры, очистке технологических жидкостей и воздуха. При точении алмазный резец перемещается по траектории, соответствующей осевому сечению обрабатываемой поверхности, поэтому траектория движения должна соответствовать расчетной

траектории с точностью до 0,1 мкм. Параметры станка: точность позиционирования суппорта, радиальное и осевое биение шпинделя, погрешность линейного перемещения суппорта должны также соответствовать этому значению. Важной задачей остается оптимизация погрешности, снижение себестоимости и максимальная автоматизация процесса обработки. Как показывает практика, большое влияние на погрешности процесса обработки оказывают тепловые деформации алмазного резца и заготовки. В связи с этим остается актуальной проблема оптимизации размеров и параметров резца. Как известно в процессе обработки колебания температуры в зоне резания могут приводить к тепловому удлинению резца, которое необходимо компенсировать, чтобы обеспечить точность формы обрабатываемой детали. Применение компенсирующих устройств с оптоэлектронными датчиками и пъезоприводами, управляющими от ПЭВМ и позволяющими в реальном масштабе времени с высокой точностью изменять положение резца по высоте, достаточно дороги. В отдельных случаях применение компенсирующих устройств в силу их технической сложности представляется нецелесообразным. В этой связи с целью оптимизации процесса важно проанализировать факторы влияющие на погрешности обработки. К таким факторам прежде всего относится конструкция и размеры алмазного резца. Чем больше площадь контакта алмаза с державкой и меньше тепловое сопротивление на границе алмаз-металл, тем лучше теплоотвод и меньше температура в зоне резания. В настоящее время теплопроводность синтетических и природных алмазов, используемых а технологии алмазного наноточения может варьироваться от 1000 до 2000 Вт/м·К, что требует проведение предварительной разбраковки кристаллов алмаза на предмет их использования в технологии алмазного наноточения. Наиболее предпочтительным является использование природных безазотных алмазов типа IIa с теплопроводностью на менее 1800 Вт/м·К.

Следует отметить, что эффективность отвода тепла от зоны резания определяется не только размерами и теплопроводностью алмазной вставки, но и достижением минимального теплового сопротивления на границе раздела алмаз-металл. Известно, что алмазу присущи большая плотность упаковки атомов в решетке, высокая поверхностная энергия их связи в кристалле и, соответственно, незначительные эффекты диффузии и внедрения. Эти свойства алмаза обуславливают принципиальные трудности при металлизации и нанесения омических контактов к нему. При разработке адгезионно-активных к алмазу металлических покрытий, в первую очередь, необходимо учитывать тот факт, что значительную степень смачивания алмаза обнаруживают элементы, которые достаточно интенсивно химически взаимодействуют с ним – образуют карбиды, растворяют углерод, диффундируют внутрь твердой фазы. Металлы, химически взаимодействующие с углеродом, дают высокую энергию связи с алмазной поверхностью. Самую высокую активность проявляют титан и хром. В этой связи с целью улучшения отвода тепла от зоны резания за счет уменьшения теплового сопротивления на границе алмаз-металл осуществляется напыление переходных металлических слоев на поверхность алмаза. В силу высокой адгезионной стойкости, низкого теплового сопротивления, дешевизны, доступности материалов и эксплутационных характеристик. наиболее предпочтительными представляются составы Ti-Cu-Ni и Cr-Cu-Ni. Для минимизации тепловых деформаций алмаза в процессе резания целесообразно использовать 1 – 1,5 каратные алмазные вставки. Нами проведены экспериментальные исследования температуры державки резца на границе алмаз-металл в зависимости от каратности алмазной вставки. Были использованы идентичные радиусные алмазные резцы с весом 0,3, 0,4, 0,5 и 0,6 карат. Глубина обработки (врезание резца) варьировалась от 1 до 10 мкм. Проведенные исследования показали, что при использовании вставки с весом $\geq$ 0,5 карат и глубины врезания до 5 мкм температура на границе алмаз-металл практически не меняется. Поэтому с точки зрения минимизации тепловых деформаций алмаза и оптимизации погрешности при суперфинишной чистовой обработки рекомендуется использовать радиусные алмазные резцы каратностью не ниже 0,5. Глубина врезания определяется экспериментально в пределах 1,0 – 3,0 мкм в зависимости от режимов работы станка, химического состава обрабатываемого

материала, качества алмазной режущей вставки и правильности ее заточки и установки.

Следует обратить внимание также на необходимость применения в процессе точения поверхностно-активных веществ (ПАВ). Необходимость применения ПАВ обусловлена требованием получить высокое качество рабочей поверхности Ra < 0,005 мкм. При алмазном наноточении в случае отсутствия ПАВ такого качества поверхности достигнуть не удается, хотя точность формы изделия может быть получена достаточно высокой. Алмазное наноточение происходит на уровне кристаллической решетки и деформация зерен материала практически отсутствует, поэтому радиус заострения режущей кромки резца должен быть соизмерим с размерами кристаллической решетки материала изделия и молекул поверхностного-активных веществ, т.е. порядка 0,1 – 0,5 мкм. Данному требованию к ПАВ соответствует эфир и низкомолекулярные спирты. Поскольку применение эфира небезопасно, в качестве ПАВ используют этиловый спирт. Попадая в зону резания, спирт интенсивно испаряется, что приводит к охлаждению резца и изделия. В результате возникает обратный эффект – укорочение резца вследствие его охлаждения, что при правильном выборе скорости и положения попадания струи спирта в зону резания, приводит к компенсации тепловых деформаций алмаза вследствие нагрева в зоне резания.

Как показывают проведенные исследования при проведении работ по алмазному наноточению, с учетов всех вышеперечисленных факторов, можно существенно повысить производительность работ, избежать использования дорогих алмазов с высокой каратностью и дополнительных специальных устройств для компенсации погрешностей.

Методика и ход исследований

Для изготовления подложек для получения пористого анодного оксида алюминия использовался особо чистый сплав алюминия марки 5086 производства США (4,0% Mg, 0,5 % Mn). В процессе изготовления подложек (токарной обработки и фрезерования) для стабилизации фазового и структурного состояния материала (снятие внутренних напряжений, оптимизации сопротивления пластическим деформациям) проводился стабилизирующий нагрев заготовок. Фрезерование и термическая обработка проводилась в три этапа. Этап 1 - фрезерование заготовки с припуском 1 мм и гомогенизирующий отжиг при температуре 550^0 С в течении 4 часов с последующим охлаждением на воздухе при комнатной температуре. Этап 2 – фрезерование заготовки и припуском 0,5 мм и стабилизирующий отжиг при температуре 95-105 ^{0}С в течение 6 часов с последующем охлаждением на воздухе при комнатной температуре. Этап 3 – фрезерование заготовки с припуском 0,1 - 0,2 мм и стабилизирующее старение при температуре 95-105^0С в течение 10 часов с последующем охлаждением на воздухе при комнатной температуре. Суперфинишная обработка поверхности подложек проводилась на экспериментальной установке, выполненной на базе прецизионного токарного станка модели МК 6501 [1] с вертикальным расположением шпинделя. Общий вид установки и вакуумной планшайбы с двумя закрепленными подложками приведен на рисунке 1. В качестве инструмента использовался специально разработанный резец из СТМ «Алмазот» [2] с радиусной заточкой режущей кромки. Особенности процесса резания алмазными резцами определяются физико-механическими свойствами и структурой алмазов: низким коэффициентом трения по обрабатываемым материалам, высокими значениями тепло- и температуропроводности, обеспечивающими сравнительно низкие температуры в зоне резания и позволяющими проводить обработку на высоких скоростях резания. Для изготовления алмазных резцов были использованы специально отобранные кристаллы алмаза (СТМ «Алмазот») октаэдрической формы весом от 0,3 до 1 карата с низким уровнем напряженности. При разметке кристалла, т.е. при определении режущий кромки резца, следует произвести его кристаллографическую ориентацию, таким образом, чтобы износ инструмента проходил в направлении наибольшей износостойкости, а усилия резания не совпадали с направлением плоскостей спайности, по которым алмаз очень легко раскалывается.

Правильная ориентировка кристалла при закреплении его в державке и установлении правильного положения режущей кромки обеспечивают существенное повышение срока службы резца. Заточку и доводку поверхностей алмаза следует производить навстречу режущей кромки на специальных ограночных станках [3].

а) б)

Рисунок 1 – Общий вид экспериментальной установки(а) и вакуумной планшайбы с двумя закрепленными подложками(б)

Общий вид изготовленных подложек диаметром 100 и 150 мм для получения ПАОА представлен на рисунке 2.

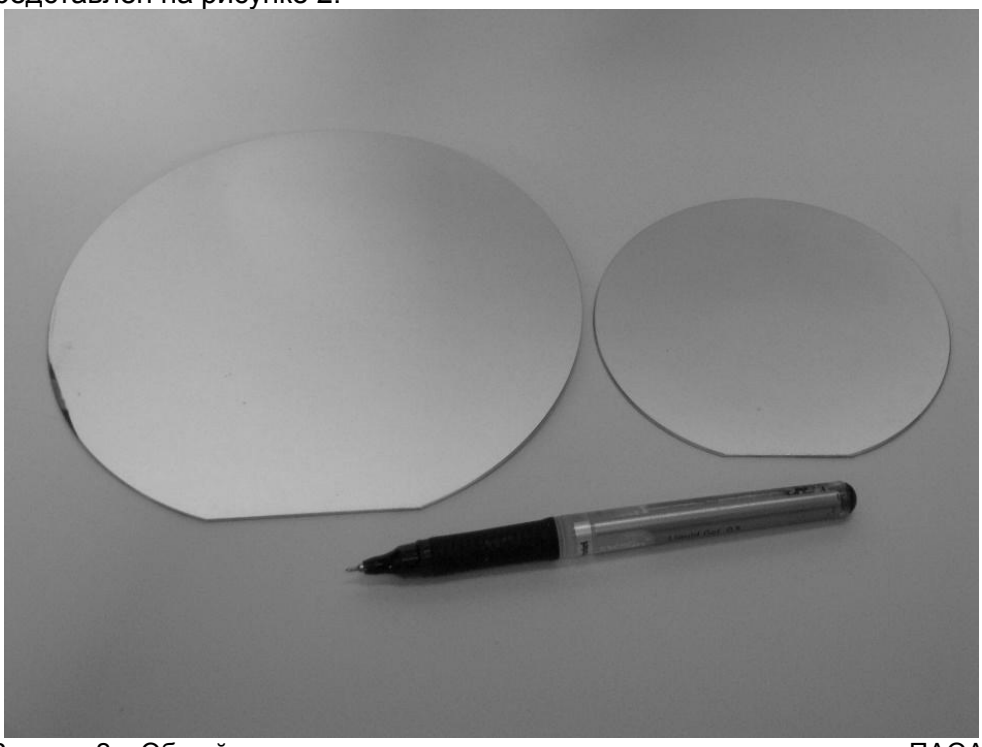


Рисунок 2 – Общий вид подложек из алюминевого сплава для получения ПАОА.

Контроль топографии и электрофизического состояния поверхности подложек из алюминиевого сплава, обработанных по технологии алмазного точения, на основе распределения работы выхода электрона

Исследование топографии и шероховатости поверхности осуществлялось на интерферометре белого цвета New Vew 5000 «Zygo» (трехмерно отображающий анализатор структуры поверхности) с разрешением в вертикальной плоскости 1 Å. Измеренное среднеквадратичное значение шероховатости подложки диаметром 100 мм составило Rz = 12 нм. Как показывает практика, при алмазном точении добиться высоких значений плоскостности поверхности подложки из алюминиевого сплава с

увеличением линейных размеров крайне сложно, что вызвано тепловыми искажениями и внутренними напряжениями металла. Это предъявляет дополнительные требования к оборудованию, материалу, техоснастки, инструменту и условиям эксплуатации.

В соответствии с оговоренными ранее соображениями, в работе дополнительно были проведены измерения РВЭ подложек из алюминиевого сплава, обработанных по технологии алмазного наноточения, и проанализированы ее связи с физико-химическими и геометрическими параметрами поверхности.

Экспериментальные исследования выполнялись на установке для измерения контактной разности потенциалов (КРП) поверхности с помощью бесконтактного зонда Кельвина [4]. Отличительной особенностью методики является отсутствие каких-либо разрушающих воздействий на исследуемый образец и возможность выявление дефектов структуры, недоступных другим неразрушающим (в частности, оптическим) методам контроля. Анализ пространственного распределения КРП прецизионных поверхностей позволяет выявить неоднородность их электрофизических свойств, отражающую распределение дефектов поверхности. Зарегистрированная величина разброса КРП по поверхности может использоваться как количественная характеристика неоднородности электрофизических свойств поверхности [5].

Величины РВЭ и КРП поверхности связаны известным соотношением

$$U_{CPD} = \frac{\varphi_p - \varphi_s}{e}, \quad (1)$$

где U_{CPD} – контактная разность потенциалов;

φ_p – РВЭ чувствительной поверхности зонда Кельвина;

φ_s – РВЭ исследуемого участка поверхности образца;

e – заряд электрона.

Вследствие невозможности независимого определения величины РВЭ чувствительной поверхности зонда Кельвина φ_p значения КРП U_{CPD} не могут быть однозначно преобразованы в значения РВЭ исследуемой поверхности φ_s. В то же время, если величина φ_p является постоянной, что обеспечивается выполнением измерений в режиме сканирования при неизменных внешних условиях в течение одного цикла измерений [6], то относительные изменения КРП ΔU_{CPD} вдоль пути сканирования будут отражать относительные изменения РВЭ $\Delta\varphi_s$ в соответствии с выражением

$$\Delta U_{CPD} = -\frac{\Delta\varphi_s}{e}. \quad (2)$$

Таким образом, относительные значения КРП соответствуют относительным значениям РВЭ участков сканированной поверхности, выраженным в электрон-вольтах и взятых с обратным знаком. Наименьшим значениям РВЭ при этом соответствуют наибольшие относительные значения КРП.

Для характеризации качества прецизионной поверхности можно воспользоваться анализом гистограммы распределения значений КРП по поверхности образца. Положение пика гистограммы определяет математическое ожидание относительной РВЭ для данной поверхности, а полуширина гистограммы распределения – разброс значений КРП, характеризующий класс чистоты поверхности [7]. Визуализированное электропотенциальное изображение распределения относительной РВЭ при этом может использоваться для локализации местоположения создающих неоднородности распределения КРП дефектов.

В таблице приведены значения относительной РВЭ для трех подложек с разной структурой и чистотой обработки поверхности. Подложки № 2, 3 имеют одинаковое минимальное относительное значение РВЭ (–295) мВ, при том, что класс обработки поверхности был разный, соответственно 14 и 10-ый. Как видно из полученных результатов – класс чистоты, шероховатость и электрофизическую однородность поверхности характеризует не столько численное значение РВЭ, сколько изменение (неоднородность распределения) электропотенциала по поверхности ΔU. У подложки, обработанной по технологии алмазного наноточения с 14 классом чистоты, изменение

электропотенциала по поверхности составило ΔU = 5 мВ, а у подложки с 10 классом чистоты соответственно ΔU = 25 мВ. На рисунке 3 приведено электропотенциальное изображение поверхности оксидированной подложки из алюминиевого сплава (образец №1).

На визуализированном изображении хорошо видны неоднородности электрофизических свойств оксидированной поверхности. Так, в области дефекта локальные значения электропотенциала достигают 124 мВ при среднем значении (математическом ожидании) потенциала поверхности 96 мВ. Разброс значений КРП по поверхности в целом составляет ΔU = 66 мВ, что значительно превосходит разброс значений КРП у алюминиевой подложки, обработанной по технологии алмазного наноточения. Можно видеть, что дополнительная технологическая операция (оксидирование) существенно ухудшает однородность распределения электрофизических свойств поверхности.

Таблица – Измеренные значения работы выхода электрона

№ п/п	**Относительное значение работы выхода электрона**	**U_1, мВ**	**U_2, мВ**	**ΔU, мВ**
1	Алюминиевая подложка ПАОА диаметр 100 мм, толщина 1,5 мм	58	124	66
2	Алюминиевая подложка, класс чистоты 10 диаметр 100 мм, толщина 1,5 мм	-295	-290	5
3	Алюминиевая подложка, класс чистоты 14 диаметр 100 мм, толщина 1,5 мм	-295	-270	25

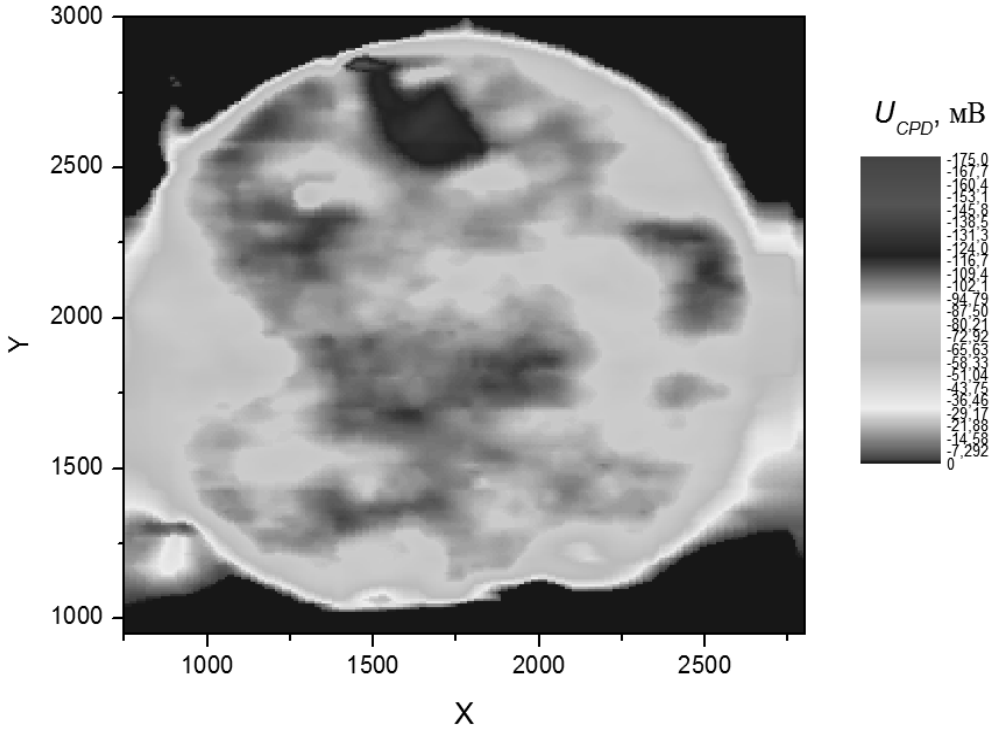


Рисунок 3 – Электропотенциальное изображение распределения РВЭ оксидированной подложки из алюминиевого сплава, предварительно обработанной по технологии алмазного наноточения.

Анализ ранее проведенных работ по классификации изображений, выявленных на визуализированной карте [8-10], показывает, что численные значения КРП характеризуют тот или иной тип дефектов. Это же подтверждается и данными, приводимыми в научной литературе. Так, имеются неоднократно подтвержденные сведения о взаимосвязи РВЭ с поверхности металла с механическими деформациями растяжения и сжатия [11, 12]. В области упругих деформаций растяжения наблюдается

уменьшение РВЭ, а в области упругих деформаций сжатия – ее увеличение. В то же время, при переходе механических напряжений в область пластических деформаций происходит уменьшение регистрируемых значений РВЭ независимо от знака деформации [4]. Из этого следует, что в области пластических деформаций и упругих деформаций растяжения будет наблюдаться увеличение значений КРП относительно таковых для недеформированной поверхности, а в области упругих деформаций сжатия – их увеличение. Следует подчеркнуть, что на формирование измерительного сигнала электрометрического зонда Кельвина оказывают влияние только деформации поверхности образца, а не его объема.

Существующие теории [12, 13] связывают уменьшение РВЭ в области упругих деформаций растяжения с изменением длины и угла межатомных связей, вплоть до формирования дислокаций различного вида, в первую очередь, вакансий, при переходе напряжений в область пластических деформаций. Это приводит к возникновению градиента электрохимического потенциала, под действием которого происходит перемещение электронов в поверхностном слое материала. В результате данного перемещения сформировавшиеся при деформации дефекты приобретают избыточный заряд относительно окружающей их поверхности, при этом поверхность образца в целом остается электронейтральной. Поскольку градиент электрохимического потенциала возникает в области дислокаций независимо от причины их возникновения, данная модель, очевидно, справедлива для любых структурных дефектов наноразмерных масштабов, которые могут быть определены как дислокации различного вида.

Помимо структурных нарушений (дислокаций), наноразмерные дефекты поверхности могут быть связаны с изменением химического состава, как за счет локального окисления / восстановления атомов поверхности, так и за счет адсорбции атомов или молекул из окружающей среды. Как в первом, так и во втором случае имеет место изменение электрохимического потенциала поверхности в области дефекта, что, как и в случае дислокаций, приводит к перераспределению электронов и формированию наноразмерных электрически заряженных областей, которые могут быть выявлены сканирующим электрометрическим зондом Кельвина. С использованием данного метода контроля были выполнены исследования пространственного распределения РВЭ поверхности хромосодержащих сталей [10] и титана [14] до и после ионно-лучевого упрочнения. Сопоставление визуализированных карт распределения РВЭ с данными исследования химического состава и коррозионной стойкости поверхности показало, что наибольшие пространственные градиенты распределения КРП наблюдаются в местах с наименьшей коррозионной стойкостью, указывая на коррозионные дефекты поверхности до их фактического развития.

Таким образом, по значениям РВЭ и их изменениям может контролироваться достижение заданных эксплуатационных характеристик поверхности изделий для оптимизации технологических режимов обработки в соответствии с функциональными назначениями формируемых приборов и устройств.

Заключение

Проведенные исследования показывают, что при наноразмерной обработке металлической поверхности, том числе и по технологии алмазного наноточения, работа выхода электрона и ее изменение по поверхности, характеризуют физико-химическое состояние обработанной поверхности и в совокупности с ее геометрическими характеристиками, прежде всего шероховатостью, позволяет в полной мере контролировать достижение заданных эксплуатационных характеристик обрабатываемых изделий, задавать и оптимизировать технологические режимы процесса обработки. В ходе экспериментальных исследований установлено, что наноразмерная алмазная обработка алюминиевого сплава 5086 позволяет получить высокую электрофизическую однородность поверхностного слоя с минимальным значением работы выхода электрона и минимальным разбросом электропотенциала по поверхности на уровне $\Delta U = 5$ мВ. Использование технологии алмазного наноточения с последующим анодным оксидированием с нанесесением

наноалмазного покрытия позволяет получить однородный теплопроводящий материал. Предложенная методика контроля за электрофизическим состоянием может быть использована для производства электронных изделий на основе ПАОА с повышенными энергетическими характеристиками, где требуется для отвода тепла, монтажа и изготовления печатных плат высокопрочный теплопроводящий материал: светодиодные осветительные системы, гибридные интегральные микросхемы, полупроводниковые лазеры, тиристоры, транзисторы и др.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Специальный особоточный токарный станок для алмазного точения, модель МК 6501.Инструкция по эксплуатации. – 2011. –15 с.

2. Синтетический сверхтвердый монокристалл алмаза. – СТМ «Алмазот» - ТУ РБ 40007852.010 – 2004.

3. Г.В. Шаронов, В.С. Гусев. Наноразмерная обработка поверхности из цветных металлов и сплавов для изделий электронной техники. Материалы 5-ой международной научно-технической конференции «Приборостроение-2012». – Минск, 2012. – С. 94-95.

4. А.Л. Жарин. Метод контактной разности потенциалов и его применение в трибологии. – Минск, Беспринт, 1996. – 235 с.

5. А.К. Тявловский, А.Л. Жарин, К.В. Пантелеев, А.И. Свистун, Н.И. Мухуров, Г.В. Шаронов Контроль качества отражающих оптических поверхностей высшего класса чистоты методами зондовой электрометрии. Материалы 10-й Международной научно-технической конференции «Приборостроение-2017». – Минск, БНТУ, 2017. – С. 81-83.

6. Р.И. Воробей, О.К. Гусев, А.Л. Жарин, А.Н. Петлицкий, В.А. Пилипенко, А.С.Турцевич, А.К. Тявловский. Режим самокалибровки зонда Кельвина для контроля электрофизических параметров полупроводниковых пластин. Приборы и методы измерений. 2014. № 2(9). С. 46-52.

7. Г.В. Шаронов, Г.А. Гусаков, А. Л. Жарин, А.К. Тявловский, Н.И. Мухуров. Совершенствование технологии изготовления и контроля качества зеркал-отражателей из алюминиевого сплава. Весці Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі. Серыя фізіка-тэхнічных навук. 2018. Т. 63, No 3. С. 351–357.

8. М.Г. Киселев, А.В. Дроздов, А.К. Тявловский, С.Г. Монич. Влияние режимов и условий электроконтактной обработки поверхности образцов металлических имплантатов на работу выхода электрона. Метрология и приборостроение. 2014. № 1 (64). С. 28-32.

9. Р.И. Воробей, А.Л. Жарин, О.К. Гусев [и др.]. Контроль дефектов структуры кремний-диэлектрик на основе анализа пространственного распределения потенциала по поверхности полупроводниковых пластин. Приборы и методы измерений. 2013. № 2(7). С. 67-72.

10. А.В. Белый, А.Л. Жарин, А.Н. Карпович, А.К. Тявловский. Работа выхода электрона и физико-механические свойства хромсодержащих ионно-легированных сталей. Весці Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі. Серыя фізіка-тэхнічных навук. 2016. № 1. С. 21-27.

11. А.Л. Жарин, О.К. Гусев, А.К. Тявловский, А.И. Свистун, Р.Ф. Качан, А.В. Дубаневич, Т. Колтунович. О возможности использования методов сканирующей зондовой электрометрии для определения типа дефектов поверхности металлов. Материалы 9-й Межд. Научно-техн. конф. "Приборостроение - 2016". – Минск, БНТУ, 2016. – С. 312-313.

12. A. Kleina, V.V. Pogosov. Simple theory of elastically deformed metals: Surface energy, stress, and work function. Phys. Rev. B. 2000. V. 62. P. 10445-10450.

13. С.В. Лоскутов, В.В. Левитин, В.Н. Гордиенко. Формирование энергетического рельефа металлических поверхностей в процессах трения и изнашивания. Трение и износ. 2002. Т. 23, № 2. С. 176-180.

14. А.В. Белый, А.Н. Карпович, Е.В. Ковальчук, А.К. Тявловский. Работа выхода электрона и физико-химические свойства поверхностных слоев ионно-легированного сплава ВК6. Весці НАН Беларусі. Серыя фізіка-тэхнічных навук. 2017. № 4. С. 17-23.

DOI:10.26201/ISSP.2019.45.557/Adv.mater.V.1.Ch.13

Глава 13. ОБРАБОТКА МАТЕРИАЛОВ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИМИ ПОТОКАМИ МИКРОЧАСТИЦ. СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ

[1]Овчинников В.И., [2]Ильющенко А.Ф.

Обособленное хозрасчетное структурное подразделение «НИИ импульсных процессов с ОП»

Государственное научное учреждение«Институт порошковой металлургии им. академика О.В.Романа» ,

г.Минск, Республика Беларусь, OvchinnikovVI@yandex.ru

В начале шестидесятых годов, параллельно с развитием традиционной порошковой металлургии, группой специалистов под руководством О.В. Романа впервые были начаты исследования процесса компактирования порошков и их композиций с помощью энергии взрыва. Разработка теоретических основ формования с применением импульсных нагрузок позволила создать ряд уникальных технологий и разработать оборудование для их реализации.

Работы по взрывному компактированию заготовок в холодном и горячем состоянии с использованием бризантных взрывчатых веществ дали уникальные результаты по получению высокоплотных крупногабаритных заготовок и изделий из порошков самых различных металлов и керамики. Исследование импульсных методов формования порошковых материалов, явилось важнейшим вкладом в теорию высокоэнергетических методов нагружения твердого тела.

Под руководством академика Романа О.В. группой исследователей разработан и получил широкое применение метод поверхностной и объемной обработки и упрочнения материалов высокоскоростными потоками микрочастиц. Этот метод позволил создать технологии микролегирования и упрочнения поверхностей инструментов горнодобывающего оборудования.

Введение

В ОХП НИИ ИП с ОП ГНУ ИПМ работы по обработке материалов высокоскоростными потоками порошковых микрочастиц, как одного из направлений в области порошковой металлургии и создания композиционных материалов ведутся на протяжении ряда лет. Если изложить хронологическую последовательность выполненных работ в этом направлении, то она будет выглядеть следующим образом.

В конце 70-х годов в целях упрочнения металлов и сплавов было предложено осуществлять обработку металлических матриц потоком дисперсных порошковых микрочастиц, сформированным в ударной волне. При этом впервые был обнаружен эффект проникания микрочастиц в материал преграды на различную глубину, подтвержденный рядом публикаций [1,2].

Были установлены основные закономерности высокоскоростной деформации металлов и изменение их свойств в зоне проникания микрочастиц и ударной волны. Явление проникания при обработке металлической матрицы потоком микрочастиц подтверждено рядом отечественных и зарубежных исследователей [4, 5].

В период 1980-2002 г.г. исследования в основном были направлены на теоретическое обоснование процесса сверхглубокого проникания микрочастиц в материалы, создание различных схем и разработку ускорителей потоков порошковых микрочастиц, изучение влияния технических параметров на изменение характеристик ускоряемого потока микрочастиц, изменение структуры и свойств обрабатываемых металлических преград. В этот период получены результаты по упрочнению инструментальных сталей с повышением износостойкости в 1,5-1,8 раза [6,7,8,9,10].

В 2002 году впервые были получены результаты об электромагнитном излучении, сопровождающем процесс соударения и проникания микрочастиц, ускоренных кумулятивным ускорителем, в металлическую преграду, в виде засветок

рентгеновской пленки, помещенной в специальный контейнер. Однако из-за отсутствия измерительной аппаратуры данный вопрос остался не изученным и были получены лишь косвенные подтверждения о существовании данного эффекта [11].

В 2006 году был разработан прибор и методика по измерению индукции электромагнитного излучения в реальных условиях динамического нагружения твердых тел и конденсированных сред высокоскоростным потоком микрочастиц с применением энергии взрыва, впервые было установлено, что процесс соударения микрочастиц с металлической преградой сопровождается импульсом электромагнитного излучения и формированием магнитного поля с индукцией до 0,5 Тл. Это послужило продолжением исследований в изучении влияния эффекта электромагнитного излучения на технологические параметры и реальные изменения в структурах обрабатываемых материалов с созданием специальных методик регистрации, измерения и анализа индуцируемых электромагнитных полей [12].

В 2007 году, возникла идея использования взрывных ускорителей в моделировании процессов соударения сгустков космической пыли с космическими аппаратами (КА) в земных условиях и изучения воспроизводимых при этом явлений и возможных последствий выхода из строя электронных систем управления. В основу положена существующая аналогия процессов, происходящих при столкновении микрочастиц сгустков космической пыли с КА в космосе и моделируемых в лабораторных условиях [13, 14, 15].

В 2008 году были получены первые результаты процессов, реализуемых при соударении высокоскоростного потока частиц с металлическими контейнерами, на размещенные в них микросхемы. В результате воздействия у ряда микросхем, несмотря на их внешнюю целостность, изменились выходные параметры на 20-40 %, хотя проникновения частиц в структуре микросхем обнаружено не было. Некоторые из них получили внутренние механические повреждения, что могло быть следствием прохождения интенсивной ударной волны и высокого фонового давления. Продолжение научно-исследовательских работ в данном направлении создание методик тестирования интегральных микросхем в условиях ударно-волнового высокоэнергетического импульсного нагружения является актуальным [16,17,18].

В 2009 году были получены результаты влияния высокоскоростных потоков микрочастиц разогнанных взрывным ускорителем на изменение электрофизических характеристик алюминия и его сплавов [19].

С 2010 года и по настоящее время проводятся исследования по изучению влияния, воздействия высокоскоростного удара, ударной волны, электромагнитного излучения и других эффектов сопровождающих воздействие динамического нагружения высокоскоростным потоков микрочастиц на твердое тело.

В работе представлен краткий обзор и результаты исследований воздействия высокоскоростных потоков микрочастиц на материалы, полученные за последние несколько лет, которые могут расширить и дополнить некоторые представления о механизмах динамического нагружения твердых тел и конденсированных сред, пластической деформации, физической механики структурно-неоднородных сред на различных уровнях.

Общая характеристика процессов при взаимодействии высокоскоростных потоков микрочастиц с материалами

Новизна эффекта проникания микрочастиц состоит в том, что микрочастицы, разогнанные с помощью энергии взрыва и ударной волны, проникают в материал преграды на глубины, превышающие на два - три порядка величину диаметра ускоренных микрочастиц [20], причем осуществляется объемное насыщение металлической матрицы материалом внедренных микрочастиц. Объемное насыщение металлической матрицы материалом проникших частиц не достигается ни одним другим из известных методов импульсной обработки, таких как лазерное легирование, электронно-лучевая обработка материалов и др. Эти методы позволяют легировать лишь поверхностные слои, глубина которых измеряется сотнями микрометров. Глубина проникания микрочастиц достигает десятков миллиметров.

Экспериментально зарегистрирована глубина проникания в Al_2O_3 -20 мм, SiO_2 -25 мм, сталь-50 мм, медь-40мм, алюминий 60 мм.

При исследовании этого процесса разными учеными в разное время выявился ряд особенностей, обусловливающих проникание микрочастиц и факторов сопутствующих реализации этого явления:

а) материал преграды подвергается обработке высокоскоростным потоком микрочастиц за счет энергии взрывчатого вещества. Эффект проникания частиц реализуется в интервале скоростей метаемых микрочастиц 1-2,5 км/с [21], что не объясняется ранее изученными процессами проникания быстролетящего твердого тела в металлические преграды со скоростью, при которой соударение еще не приводит к заметному испарению и разлету материала частицы и преграды (Рисунок 1);

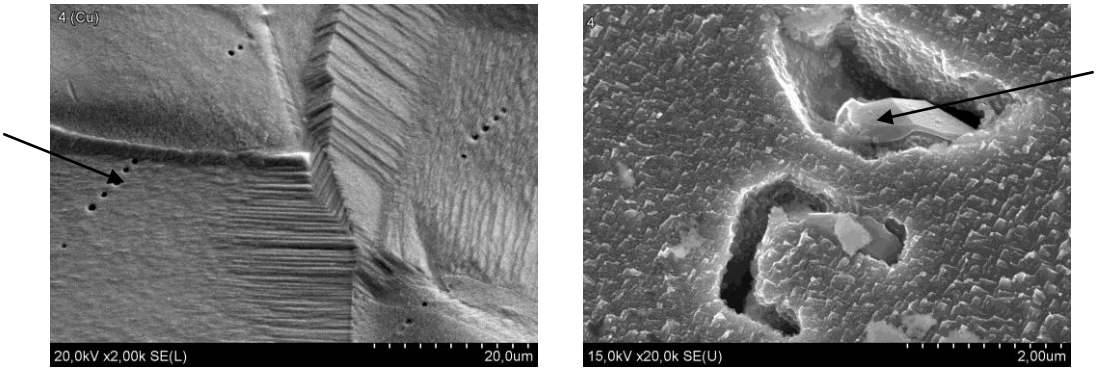


Рисунок 1 - Микроструктура образцов меди после воздействия потоком микрочастиц

б) экспериментальными методами установлена зависимость глубины проникания от характерного размера частицы $h = (10^2\text{-}10^4)d$ (Рисунок 2). Проникание микрочастиц на глубину, превосходящую их раз-мер в сотни и тысячи раз, характеризует аномальность процесса про-никания микрочастиц, т.к. по существующим баллистическим теориям при метании тел макроскопических размеров, глубина проникания не может превышать нескольких диаметров (в пределах 10) ударяющего тела [22];

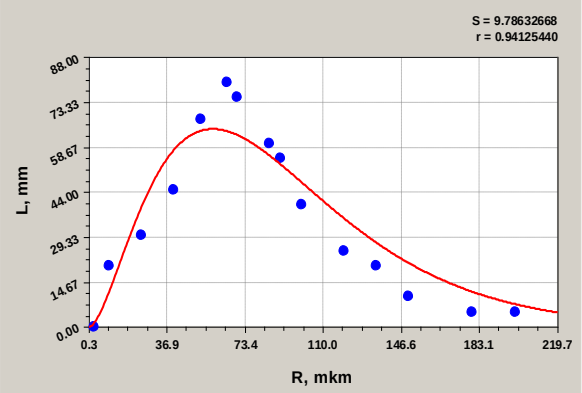


Рисунок 2-Зависимость глубины проникания от размера микрочастиц

в) определен критический размер проникающих микрочастиц $d_K > 10^{-4}$ м [23]. При нагружении преграды потоком микрочастиц с $d > d_K$ явление проникания не наблюдалось

г) процесс проникания микрочастиц реализуется лишь при нагружении металлической преграды потоком высокой плотности ($\rho_i \geq 10^3$ кг/м^3) [24]. Многочисленные экспериментальные и теоретические исследования столкновения с преградами одиночных высокоскоростных (>1км/с) тел не реализуют процесс

проникания, обеспеченного проникание микрочастиц на большие глубины [25,26]. Поэтому предполагается [23], что для внедрения микрочастиц в металлическую преграду необходимо наличие организованного потока частиц, который в хорошем приближении можно рассматривать как непрерывную среду;

д) определено значение давления при соударении потока микрочастиц с преградой около 15 ГПа и выше [24,25]. Вероятно, это значение определялось по известной методике построения ударных адиабат, т.к. нет сведений экспериментального подтверждения этих значений;

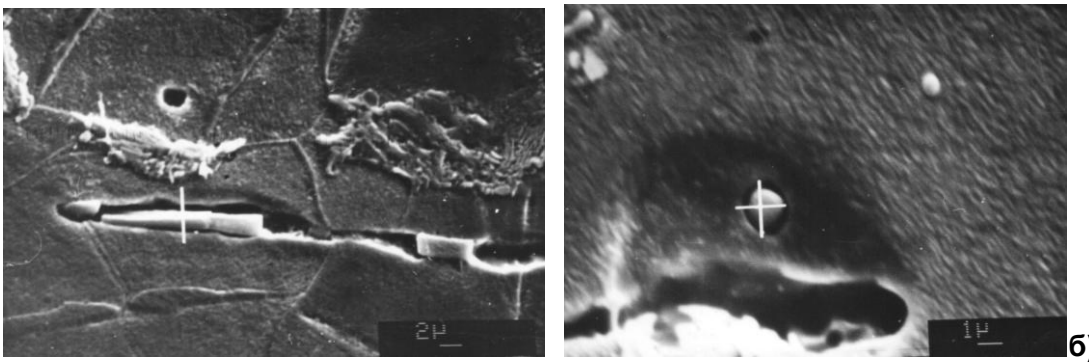
е) зафиксировано время взаимодействия высокоскоростного дисперсного потока микрочастиц с материалом преграды. Оно имеет длительность $\tau_o \sim (2\text{-}7)10^{-5}$ с (Таблица 1);

ж) в объеме матрицы число проникающих микрочастиц составляет 10^2 - 10^3 шт/мм^2 [25]. В зависимости от метода динамического легирования масса внедренных микрочастиц составляет от 1 % [9] до 2-3 % [10] от общей массы метаемых частиц;

з) общая картина эффекта проникания определяется также процессами, происходящими в материале на структурном и субструктурном уровнях, характеризующими динамику изменения состояния вещества. Проникание микрочастиц в преграду сопровождается микроканалированием материала преграды [26]. Такие каналы видны при рассечении преграды вдоль движения частицы при металлографических и электронноoптических методах исследования (Рисунок 3).

Канал, по которому проходит микрочастица, на всем протяжении оказывается почти схлопнувшимся и имеет искривленный вид. Лишь в зоне торможения частицы образуется полость, которая может иметь различный вид от формы типа полости от внутреннего взрыва до щели в виде трещины. Поперечное сечение канала не круглое, также имеет различную форму.

Наблюдаемые параметры треков, остающихся после проникания частиц, имеют размеры порядка 1-3 мкм [27].

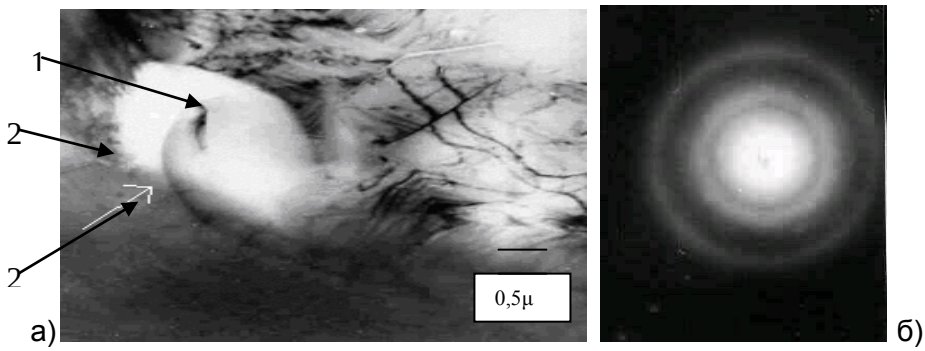


а) продольный микрошлиф, 5000х, б) поперечный микрошлиф, 10000х

Рисунок 3 - Структура канала и фрагментов микрочастиц SiC проникших в структуру стали Р6М5 на глубине 4 мм от поверхности

В случае метания металлических частиц на стенках канала обнаружен тонкий слой материала частиц [26,28]

При ударном воздействии происходит взаимодействие дисперсных частиц с металлической преградой, где в локальных участках реализуются давления, достигающие десятков килобар [24]. Вероятно, в связи с этим взаимодействие частицы с преградой сопровождается интенсивной пластической деформацией в области, непосредственно прилегающей к траектории движения частицы. И как следствие, стенки канала представляют собой аморфный слой повышенной твердости, что вносит дополнительный упрочняющий эффект (Рисунок 4).



а)проникшая микрочастица SiC -1,
б) электронограмма от зоны с аморфной структурой -2, 60000х
Рисунок 4 –Микроструктура вблизи канала проникшей частицы

Материалы и методика эксперимента

В качестве материала матрицы для исследования структурных изменений проводили на модельных образцах из стали 10, 40, 45 в виде цилиндров диаметром d=10-15мм, длиной L=50-60мм, методами оптической (Leica INM 100) , сканирующей (S-4800 Hitachi) и просвечивающей электронной микроскопии (ЭМ-125), микрорентгеноспектрального (AN10000 Link) и рентгеноструктурного анализа (ДРОН-3).

Динамическое нагружение высокоскоростным потоком частиц осуществляли при следующих параметрах: фоновое давление составляло порядка 10 ГПа, средняя скорость частиц - 800-2000 м/с, время воздействия ~20-50 мкс. В качестве материала микрочастиц использовали порошок SiC и Si_3N_4 фракции 50-70 мкм. В качестве взрывчатого вещества применяли аммонит 6ЖВ, количество взрывчатого вещества 200 грамм на один взрыв, высота регулирующей опоры 90 мм.

Эксперименты по изучению зависимости изменений индукции магнитного поля проводились с помощью разработанной методики и прибора (РЭМИ-01) [12-15]. Напряженность электромагнитного поля измерялась трехкоординатным датчиком Холла, установленным на расстоянии 10-15 см от эпицентра взрыва. По результатам измерений проводились расчеты индукции магнитного поля.

Установка для проведения экспериментов Для проведения исследований взаимодействия высокоскоростных потоков микрочастиц с преградой и имитации взаимодействия частиц космической пыли с элементами космических аппаратов (КА), применяли специально разработанную установку, представленную на рисунке 5.

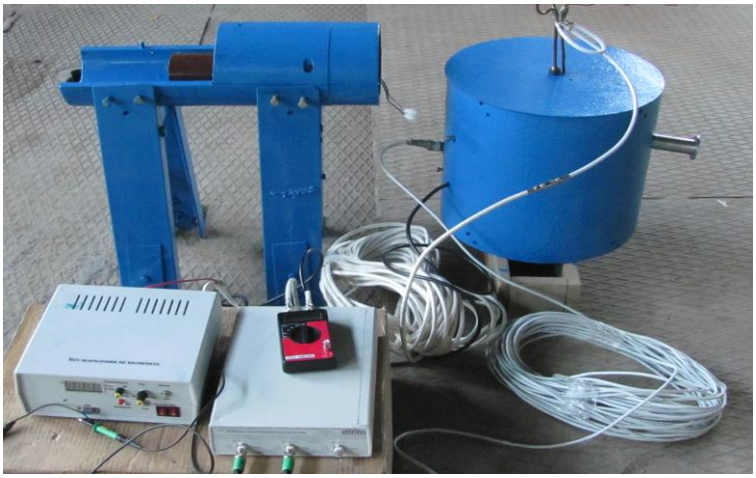


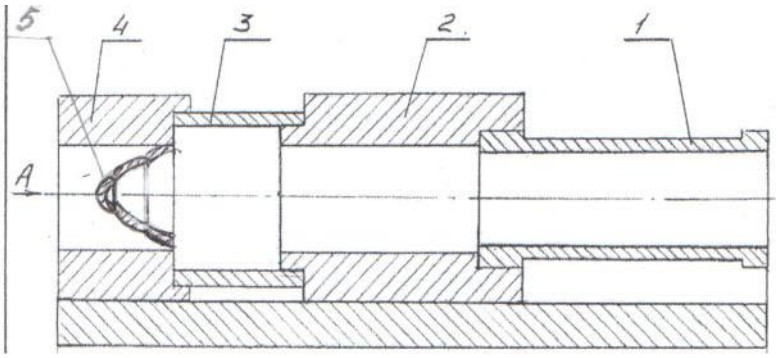
Рисунок 5 - Общий вид экспериментальной установки моделирования и регистрации импульсного электромагнитного излучения

Экспериментальная установка позволяет: моделировать процессы, имитирующие взаимодействие высокоскоростных потоков микрочастиц с космическими аппаратами в лабораторных условиях, проводить испытания элементов микроэлектроники

предназначенной для применения в космических аппаратах. регистрировать и измерять импульсное электромагнитное излучение, изучать другие сопутствующие взаимодействию микрочастиц с преградой явления.

Экспериментальная установка состоит из трех частей: ускорителя потока микрочастиц, камеры размещения образцов и измерительной части (измерительного блока).

Ускоритель для разгона частиц. Для разгона потока микрочастиц использовали взрывной ускоритель (Рисунок 6), с кумулятивной линзой из трех состыкованных полусфер, обеспечивающий скорость потока микрочастиц 1- 2, 5 км/с.



1- направляющая потока частиц нужного диаметра;
2 - регулирующая (фокусирующая) опора;
3 - камера формирования потока частиц;
4 - корпус взрывного устройства;
5 - кумулятивная воронка (линза).

Рисунок 6 - Конструкция ускорителя микрочастиц

Кумулятивная линза выполняет две функции, является контейнером для ускоряемых микрочастиц и формирует поток микрочастиц в виде кумулятивной струи. Кумулятивная линза изготавливается из алюминия.

Измерительный блок. Блок измерительный (Рисунок 7) предназначен для исследования периодических и однократных электрических и частотных сигналов путем их преобразования в цифровую форму, занесения в память компьютера и измерения амплитудных и временных параметров.

Рисунок 7- Измерительный блок экспериментальной установки

В блок измерительный входит несколько измерительных приборов: осциллограф для измерения сигналов низкой частоты 10 - 300 МГц, осциллограф для измерения сигналов высокой частоты в диапазоне
300 - 5000 МГц, устройства усиления, сопряжения и передачи сигналов на регистрирующее устройство.

Уровни структурного изменения в материалах при сверхглубоком проникании микрочастиц и ударноволновой обработке

При импульсной обработке высокоскоростным потоком микрочастиц полиметаллических материалов происходит локализация кинетической энергии удара в узких локальных зонах, формируемых в процессе нагружения (время подъема давления во фронте ударной волны составляет 10^{-8} - 10^{-10} с). В этих условиях возможна потеря структурной устойчивости и образование в этих зонах метастабильных микрокристаллических и аморфных фаз. Наличие таких зон в объеме полиметаллического тела качественно отличает его от аналогичного материала, полученного статической обработкой [21].

Основная идея заключается в повышении физико-механических свойств за счет получения материала с ультрамелкозернистой структурой ее дробления, легирования частицами сверхтвердых материалов, фазовых превращений и частичной аморфизацией в результате высокоэнергетического ударно-волнового воздействия и динамического нагружения высокоскоростным потоком порошковых частиц.

Рассмотрим влияние ударно-волнового нагружения потоком высо-коскоростных частиц на структурные изменения в материалах, на примере сталей, с позиции мезомеханики, согласно которой пластическая дефор-мация нагружаемого твердого тела связана с потерей его сдвиговой устой-чивости и протекает как многоуровневый релаксационный процесс [22,28].

Носителями статического течения на мезоуровне являются трехмерные структурные элементы: зерна, конгломераты зерен, субзерна, ячейки дислокационной структуры, деформационные домены, частицы второй фазы, поры, движение которых характеризуется схемой "сдвиг - поворот". Учитывая, что структурные превращения при динамическом нагружении потоком порошковых частиц проявляются на разных уровнях, оценку структурных изменений проводили, разделив весь процесс по этапам его реализации [29]:

макроуровень:

-кратерообразование, осадка, микротрещины;

мезоуровень:

-проникание микрочастиц;

-протекание фазовых превращений и изменение геометрии зерен;

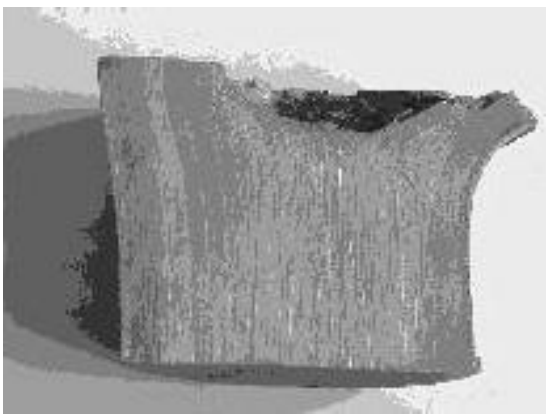
микроуровень:

-разрыв межатомных связей;

-генерирование и движение внутренних дефектов кристаллической структуры материала (дислокации, вакансии),фазовые превращения.

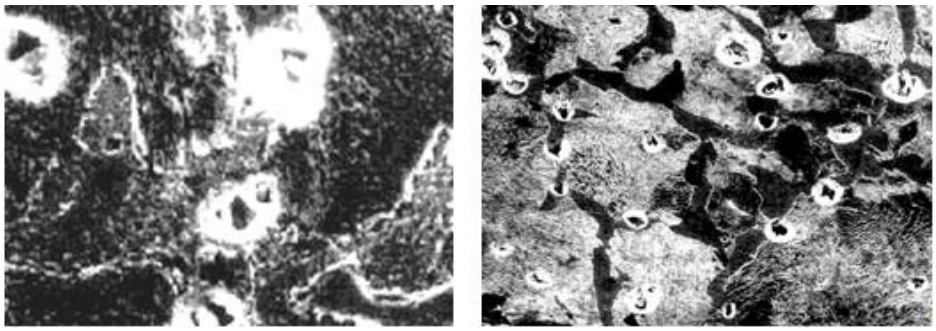
В результате проникания частиц в структуре обрабатываемого материала происходят следующие изменения:

- на поверхности обрабатываемого материала образуются микро- и макрократеры (рисунок 8,а),б));

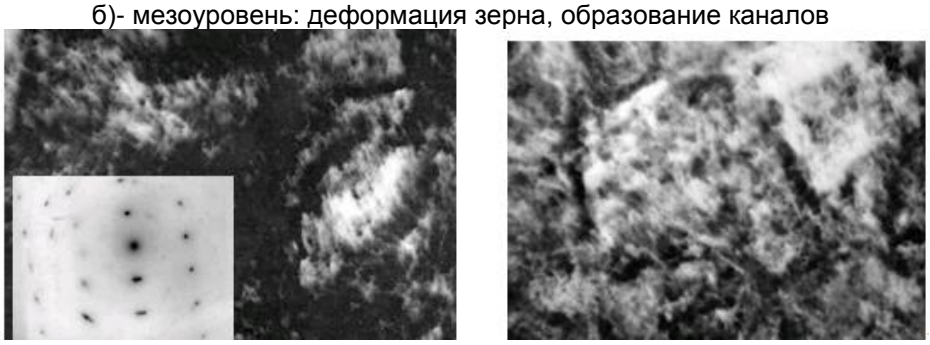
а)  б)

а) общий вид; б) продольное сечение, образование кратера и микротрещин

- происходит аморфизация материала мишени в зоне проникания частиц (рисунок 8д), пластическая деформация (рисунок 8б), включающая процессы сдвига, двойникования (рисунок 8 г), увеличение плотности дислокаций в 2-2,5 раза, фрагментацию и образование ячеистой структуры, обусловленных движением дислокаций (рисунок 8 в);

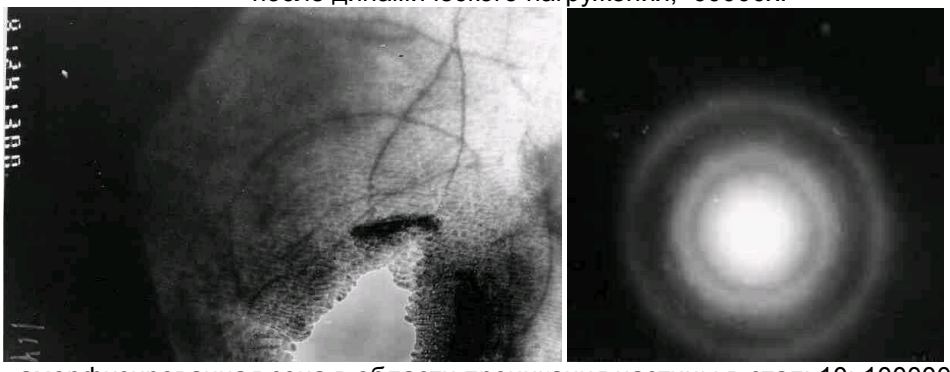


б)- мезоуровень: деформация зерна, образование каналов



в) микроуровень: дислокационная и ячеистая структура в стали 45; 60000x

г) сдвиговая деформация фрагментов субструктуры в стали 40 после динамического нагружения; 60000х.

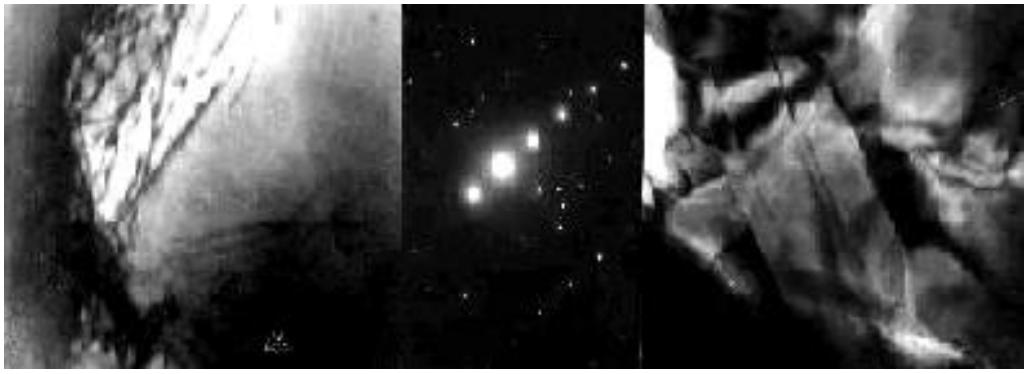


д)- аморфизированная зона в области проникания частицы в сталь10; 100000х

Рисунок 8- Изменения в материалах после обработки высокоскоростным потоком частиц на различных структурных уровнях

Вначале пластической деформации потеря сдвиговой устойчивости в материале происходит на микроуровне в локальных зонах кристаллической решетки. В первую очередь такое структурное изменение наблюдается в зарождении и движении дислокаций, которые формируют субструктуру в рамках исходной структуры образца и вносят дополнительный вклад во внутреннюю энергию системы за счет выделения энергии дислокаций.

Исследование микроструктуры показывает, что при достигнутом значении плотности дислокаций теряется сдвиговая устойчивость в локальных зонах образца. На этом уровне при ударно-волновой деформации образцов сталей 10 и 40 зарегистрировано возникновение новых типов дефектов: микрополос и микродвойников (рисунок 9 в). Можно предположить, что эти типы дефектов зарождаются на концентраторах напряжений мезоуровня и распространяются на большие расстояния через структурные элементы независимо от их кристаллографической ориентации. Это дает возможность перемещения в деформируемом твердом теле объемных элементов типа: субзерен, зерен, их конгломератов (рисунок 9). Формирование такой дислокационной структуры обеспечивает переход на уровень макродеформации.



а) б) в)

а) формирование дислокационного ансамбля на границе зерна;
б) электронограмма; в) микродвойники в теле зерна; 60000х
Рисунок 9- Микроструктура стали 40

Исходя из приведенных результатов, опишем общие закономерности структурных изменений, характерных для металлических материалов (армко-железо, стали и других), обработанных потоком высокоскоростных частиц.

Так, при движении частиц в матрице каналы и близлежащие канальные зоны представляют наиболее деформированные области. В зонах матрицы, непосредственно прилегающих к каналу не содержатся дефекты деформации типа дислокаций, микродвойников, дефектов упаковки. Электронограммы свидетельствуют о нахождении тонкого слоя металла на поверхности каналов в аморфном состоянии (рисунок 8 д). Это объясняется оплавлением металла от тепла, выделяемого при трении от движения частицы и высокой скоростью охлаждения за счет передачи тепла в массивную металлическую матрицу, а также высокой степенью развития пластической деформации. Пластическая деформация вблизи частиц и траекторий их движения реализуется в виде волн релаксации, имеющих сдвиговую и ротационные компоненты и протекающих с высокой скоростью.

Вдали от канала образуется структура, которая характеризуется малой степенью деформации. Но по направлению к каналам и проникшим частицам выявляется сильно фрагментированная ячеистая и дислокационная структура, прилегающая к аморфной зоне. Существенной особенностью ударноволновых процессов в кристаллах является очень быстрый (за времена порядка 10^{-11} - 10^{-12} с) подъем давления во фронте УВ, что создает большие деформации, искажения кристаллической решетки на границе сжатого состояния - невозмущенного вещества. Это обстоятельство вызывает дробление кристаллических зерен различных материалов на более мелкие

кристаллиты, что подтверждается областями когерентного рассеяния (ОКР, таблица 1). Аналогичные результаты были получены при рентгеноструктурном и структурных исследованиях в сканирующем электронном микроскопе стали 10, обработанной высокоскоростным потоком частиц Sic.

Таблица 1- Размеры ОКР сохраненных кристаллов

Состав обрабатываемого материала	Кристаллографическое направление	$D_{исх.}$	$D_{обж.}$
Fe	100 111	650 660	160 180
M_o	110	1000	400
C_u	100 111	800 750	280 320

Размеры ОКР сохраненных после взрывного воздействия кристаллов лежат в пределах I00-I000A^0, причем дробление увеличивается с ростом давления и повышением жесткости обжимаемого материала. Поскольку увеличение импульсного давления всегда сопровождается ростом остаточной температуры, одновременно с ударным дроблением зерен идет процесс их срастания, тепловой рекристаллизации. Именно поэтому при объемном динамическом нагружении взрывом не удавалось раздробить кристалл до рентгеноаморфного состояния все более сильными ударными волнами. Минимальное значение ОКР (100-150 A^0) не удается снизить повторным ударным сжатием того же материала. Аморфизации структу-ры можно добиться в результате нагружения металлов высокоскоростным потоком микрочастиц при их проникании (рисунок 8д).

Методом рентгенофазового анализа установлено, что в рассматриваемых условиях обработки плотность дислокаций, генерируемых ударно - волновым нагружением имеет значение, в стали 40- $\rho = 2{,}1 \cdot 10^{11}$ см$^{-2}$, в стали 10- $\rho = 2{,}4 \cdot 10^{11}$ см$^{-2}$.

а) б)

а)-микроструктура с высокой плотностью дислокаций, 80000х,
б)- сдвиговая деформация и разрушение стали 10, 60000х
Рисунок 10- Дислокационная структура в стали 10, после ударно-волновой обработки

Таким образом, ударно-волновое нагружение приводит к чрезвычай-но большой плотности дислокаций у кристаллических веществ. Эта плотность является почти критической - при повышении концентрации дислокаций еще на один-два порядка мы можем прийти к потере кристалла как регулярной пространственной структуры, т.е. к разрушению кристаллического вещества (рисунок 10б). Это может произойти, если к поверхностным дислокациям добавятся в значительной концентрации объемные дислокации. Объемные дислокации в кристалле вызываются искажением и микронапряжениями решетки.

Под действием ударной волны в материале локализуются области высокого давления, в которых реализуются динамические фазовые переходы. При исследовании образцов из конструкционной стали и железо-никелевых сплавов были зарегистрированы α-ε-α и α-γ превращения. Объем материала, претерпевший фазовое

превращение, составляет 5 - 6 % объема обрабатываемого образца. Методом электрон-ной микроскопии зарегистрировано образование плотной двойниково-подобной слоистой структуры, рассматриваемой, как признак фазового перехода. Заметное изменение микроструктуры в сталях происходит в том случае, если ударное давление превышает давление перехода. На глубине 5-10 мм от поверхности соударения микрочастиц SiC с образцами из стали, зарегистрировано повышение дисперсности феррито-цементитной смеси. В результате ударно-волнового нагружения, происходит измельчение структуры обрабатываемого материала. Перлит преобразуется в структуру типа троосто-сорбит.

В условиях реализации динамического фазового перехода в металлах формируется субструктура с различной степенью деформации. В объеме материала, окружающем остатки проникших микрочастиц, наблюдаются существенные пластические сдвиги и повороты, свойственные сильно деформированному состоянию.

Область нового применения импульсных методов нагружения высокоскоростным потоком частиц

В результате проведенных экспериментов было установлено, что при соударении высокоскоростного потока частиц (скорость 800-1200 м/с), происходит:

- проникание частиц ~1% на глубину до 50мм;
- образуется ударная волна, и ряд вторичных ударных волн;
- формируется импульс электромагнитного и ионизирующего излучения.

Основными факторами при соударении высокоскоростных потоков микрочастиц (сгустков космической пыли), которые могут оказать воздействие на элементы микроэлектроники транзистор, микросхемы, элементы памяти и т.п. могут быть:

- ударные волны, а также генерируемые ими высокочастотные процессы и условия резонанса;
- электромагнитное и ионизирующее излучение, индуцируемые магнитные и наведенные электрические поля;
- тепловое воздействие;
- проникающие микрочастицы.

Каждый из этих факторов может влиять на изменение структуры материалов их функциональные и физико-технические свойства, отклонение параметров от заданных в системах электронного оборудования.

Процессы аналогичные приведенным выше возможны при высокоскоростном соударение потоков микрочастиц космической пыли с космическими аппаратами, сопровождаются ударно-волновым характером взаимодействия, высоким давлением, проникание микрочастиц, импульсом электромагнитного и ионизирующего излучения, т.е. комплексом эффектов [15, 16].

Гипотеза авторов нового применения высокоэнергетических технологий состоит в моделировании процессов соударения сгустков космической пыли с КЛА в земных условиях и изучения воспроизводимых при этом явлений и возможных последствий выхода из строя электронных систем управления [30].

Сгусток плазмы, образующийся в момент удара, может быть источником импульсной электронной и ионной эмиссии, светового и высокочастотного излучений. Это может создавать помехи оптическим датчикам и электронным приборам [20]. Из лабораторных экспериментов по взаимодействию ускоренных металлических микрочастиц с алюминиевой мишенью была получена эмпирическая формула по выходу импульсной электронной эмиссии [22], Ye:

$$Ye=10\text{-}0{,}88m1{,}02(v/5)3{,}48\ , \qquad (1)$$

где m – масса ускоренной микрочастицы, г;

v – скорость частицы, км/с.

В интервале скоростей бомбардирующих частиц 1-15 км/с, наблюдается, что Ye.>Yi,

где: Yi – выход импульсной ионной эмиссии.

Этот факт создает условия для возможности возникновения в момент удара микрочастиц кратковременного скачка потенциала в локальной зоне на поверхности

диэлектрика внешней поверхности интегральных микросхем (ИМС). Этот скачок потенциала не должен превышать 10 В. Выход импульсной, ионной эмиссии, Yi, описывается формулой (2) [20]:

$$Yi = cm\alpha v\beta, \quad (2)$$

где c; α; β – константы;

β – имеют значения 3,5 – 4,74;

α ~ 1.

Энергия эмитируемых ионов при ударе ускоренных частиц лежит в пределах 5 – 40 эВ [20].

Этот процесс связан с тем, что в зоне распространения ударной волны импульсное давление за счет ударного сжатия может достигать 1-10 ГПа. При таких давлениях у диэлектрических и полупроводниковых материалов резко снижается удельное сопротивление [24]. На рисунке 11 приведены зависимости удельного сопротивления от давления для различных материалов.

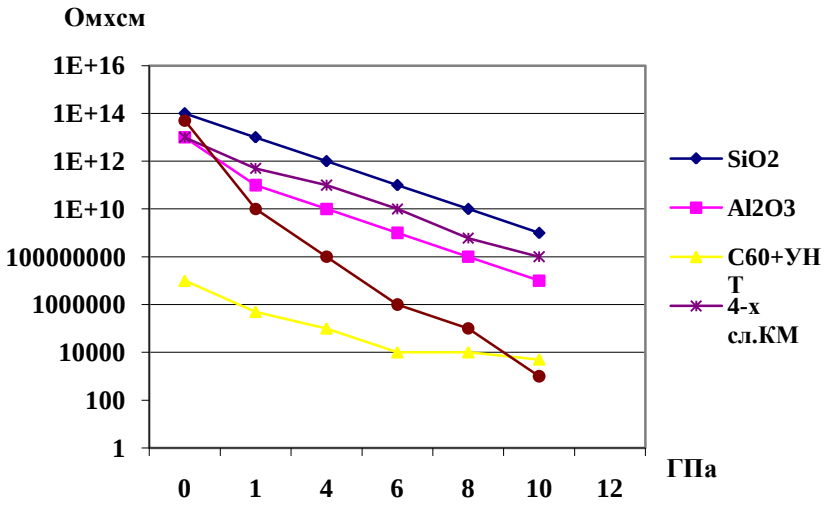


Рисунок 11 - Зависимость изменения удельного электросопротивления от воздействия ударной волны

Хорошими объектами для определения воздействия высокоскоростных потоков микрочастиц на материалы и деградацию элементов микроэлектроники, являются интегральные микросхемы (ИМС). Отличительная особенность испытания ИМС заключается в том, что ИМС выполняют роль чувствительных детекторов по отношению к факторам воздействия. По изменению выходных эксплуатационных параметров можно определить не только их работоспособность, но и использовать полученные результаты при разработке защитных материалов и экранов. Приведем некоторые из полученных результатов.

В экспериментах использовали микросхемы двух видов: интегральные микросхемы типа-логики, в металлическом корпусе, и микросхемы (АС10) Последние предназначены для работы на борту КА (рисунок 12).

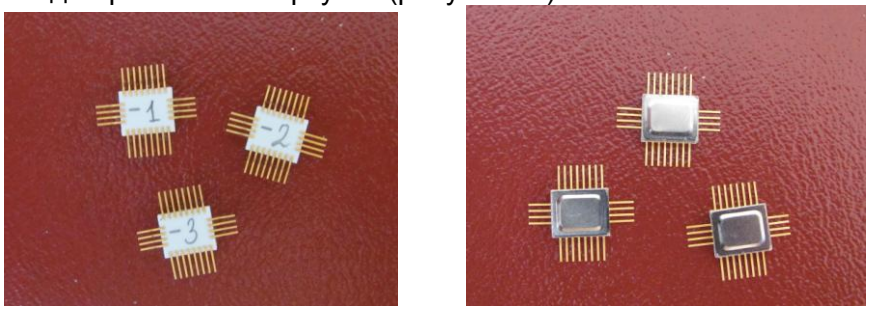


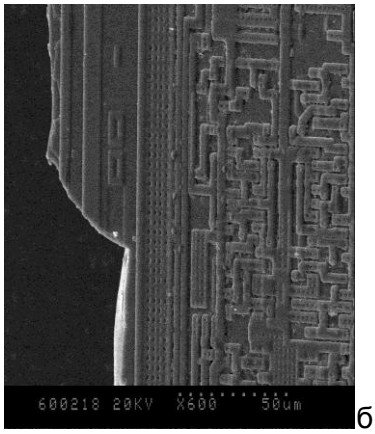
Рисунок 12 - Микросхемы применяемые в КА

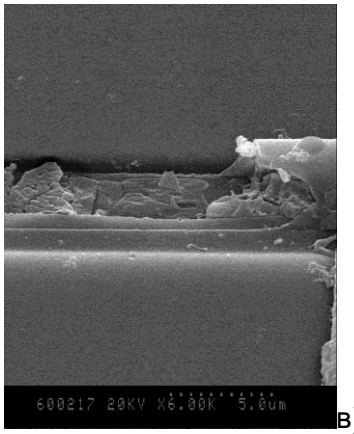
В соответствии с техническими условиями выбранные микросхемы исследовали визуально и осмотром при увеличении 5 крат, просвечиванием рентгеном и тестированием выходных параметров на специальном стенде.

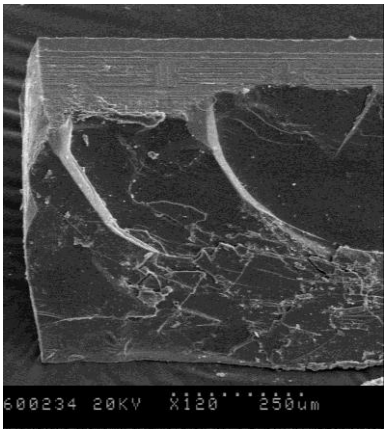
После тестирования образцы ИМС размещали в камере экспериментальной установки (рисунок 5) и подвергали воздействию потока микрочастиц SiC (фракции 10-100 мкм) в диапазоне скоростей соударения 800 – 1500 м/с многократно (до трех раз). После проведения эксперимента, извлеченные из камеры микросхемы исследовали в соответствии с нормами предприятия. Визуальный осмотр, просвечивание микросхем рентгеном не позволило обнаружить каких-либо дефектов. После проведения лабораторных испытаний ИМС подвергали внешнему осмотру, просвечиванию рентгеном, тестированию на специальном стенде, исследованиям в оптическом и сканирующем электронном микроскопах.

Визуальный осмотр, просвечивание двух микросхем рентгеновским излучением не обнаружили каких-либо дефектов, однако микросхемы изменили рабочие параметры на 30 %.

На рисунке 13 представлены снимки микросхемы после лабораторных испытаний на экспериментальной установке при скорости потока микрочастиц 2500 м/с., на которых наблюдали повреждения кристалла микросхемы. При визуальном осмотре обнаружены повреждения керамической части корпуса в виде отверстий размером ~0,5- 1,2 мм. После вскрытия в отдельных микросхемах наблюдали механические повреждения в виде разрывов и сколов в местах проволочных соединений, дорожек и контактных площадок (рисунок 13 а, б, в).

а) 

б) 

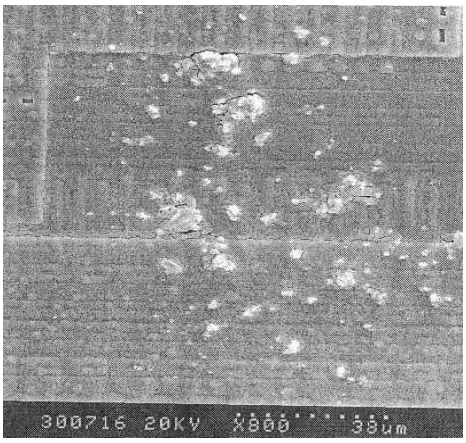
в) 

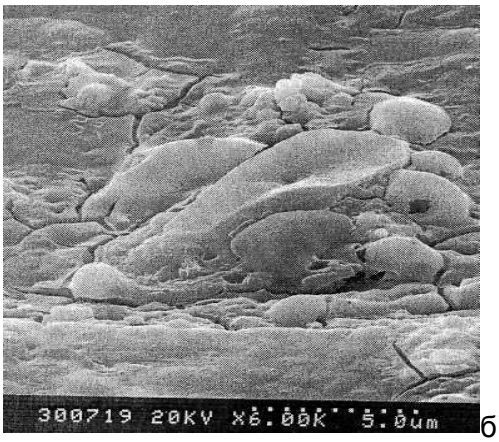
а, б) дефекты в области контактов, х1000, х2000, в) сколы на кристалле, х500
Рисунок 13 - Повреждения микросхемы полученные в результате испытаний

Образование таких повреждений можно объяснить возникновением градиента напряжений в местах контакта разнородных материалов. Можно предположить, что это является результатом распределения ударно-волновых возмущений, сложная картина которых возникает из-за несовпадающих во времени отражений от границ раздела разнородных по структуре материалов.

Тестированием на стенде было установлено отклонение рабочих параметров вольт-амперных характеристик микросхем от допустимых значений на 10 - 40 %, за пределы допустимых норм.

В зонах повреждения наблюдаются места локального разогрева, причем столь существенного, что приводит к возникновению и росту новых кристаллов из материала микросхемы (рисунок 14 а, б).

а) 



б)

а) инородные включения; б) рост кристалла

Рисунок 14 - Дефекты локальных повреждений микросхемы

Перспективы. Подводя итоги основных результатов выполненных научных исследований в области динамического ударно-волнового нагружения материалов высокоскоростными потоками микрочастиц разогнанных энергией взрыва можно оценить их значение и определить области новых исследований:

- 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;
- большое научное значение представляет феноменальность самого эффекта сверхглубокого проникания, не вписывающегося в традиционные представления физических процессов механики сплошной среды, гидродинамики и требующего нетривиального научного подхода и теоретических обоснований;
- процесс сверхглубокого проникания микрочастиц в материалы сопровождается рядом магнитодинамических эффектов, которые оказывают влияние на процесс взаимодействия и технологические условия.

Результаты работы по исследованию материалов, подвергавшихся воздействию высокоэнергетических потоков частиц, позволят выработать основные требования как к материалам, используемым в технологическом цикле создания интегральных микросхем, так и к материалам корпусов микросхем. На основании этих требований можно будет проводить работы по созданию новых материалов в полупроводниковой технологии, а также получать материалы с улучшенными защитными свойствами корпусной части, что позволит увеличить сроки эксплуатации интегральных микросхем в условиях космоса и других специальных условиях.

Заключение

1. Основными определяющими факторами при взаимодействии высокоскоростных потоков частиц с твердым телом и конденсированными средами являются: ударные волны, а также генерируемые ими высокочастотные процессы и условия резонанса, электромагнитное и ионизирующее излучение, индуцируемые магнитные и наведенные электрические поля, тепловое воздействие, проникающие микрочастицы.

2. Динамическое взаимодействие потока микрочастиц с металлической матрицей, реализующее проникание позволяет упрочнять металлические материалы твердыми дисперсными частицами и изменять физико-механические и эксплуатационные свойства металлов. Процесс упрочнения идет по нескольким механизмам и является многофакторным. Проникающие частицы способствуют дисперсионному упрочнению материала, являясь препятствием на пути движения дислокаций. Происходит армирование материала вследствие возникновения каналов и специфической близлежащей структурой. Упрочняющее действие создает аморфизация

микрообластей вблизи стенок каналов и легирование зон элементами проникающих частиц.

3. Проведенные исследования показали возможность использования энергии взрыва и динамического нагружения потоком микрочастиц в новой области научных исследований: экспериментах по моделированию процессов соударения микрочастиц (космической пыли) их воздействия на защитные материалы и элементы микроэлектроники в экстремальных условиях эксплуатации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Горобцов, В.Г. 0 некоторых эффектах обработки высокоскоростной струей рабочего вещества [Текст]/ В.Г.Горобцов, С.М. Ушеренко, В..Я. Фурс //В кн. Порошковая металлургия. Минск: Высшая школа ,1979. Вып 3,- с. 8-12.

2. А.С, 778280 СССР.МКИ С21 D 1/78. Способ упрочнения изделий.// Таран Ю.Н., Ушеренко С.М., Губенко СИ.. Шилкин В.А. .Соболев В.В. и Слободской В.Я.- 1977.

3. Ворошнин, Л.Г.Упрочнение быстрорежущей стали Р6М5 при динамическом микролегировании и термической обработке[Текст]/ Л.Г., Ворошнин, В.Г. Горобцов, В.А. Шилкин //ДАН БССР. Т.29, N1,- с.57-58.

4. Мержиевский, П.А. Особенности взаимодействия высокоскоростных частиц с экраном при ударе под углом. [Текст]/ П.А Мержиевский, В.П. Урушкин //ФГВ.- 1980.- N5.- С.81-87.

5. Горобцов, В.Г. Исследование влияния бомбардировки микрочастицами на структуру стальной мишени[Текст]/ В.Г.Горобцов, К.И., Козорезов, С.М Ушеренко.//В сб.: Порошковая металлургия., Мн.: Высшая школа.-1982.- В.6.- С.19-22.

6. Ушеренко, С.М. Об упрочнении стали дисперсными частицами при импульсном воздействии. [Текст]/ С.М Ушеренко., В.Ф Ноздрин., С.И. Губенко //Физ. прочности и пластичности металлов и сплавов.Тез.докл.Всес.конф.,27-28 июня.1989.- Куйб.,- С.313.

7. Ноздрин, В.Ф. 0 механизме упрочнения металлов при сверхглубоком проникании высокоскоростных частиц. [Текст]/ В.Ф. Ноздри, С.М. Ушеренко, С.И. Губенко //ФХОМ - 1991.- N6.- С,19-24.

8. Ноздрин, В.Ф. Упрочнение стали 08Х18Н10Т дисперсными частицами при взрывном воздействии. [Текст]/ В.Ф. Ноздрин, С.И Губенко., С.М. Ушеренко //Изв. вузов. Чер.металлургия.- 1991.- N10.- С.60-63.

9.Ушеренко, С.М. Сверхглубокое проникание частиц в преграды и создание композиционных материалов[Text]/ //Минск, 1998, с.208.

10.Ушеренко, С.М. Исследование возникновения электромагнитного и рентгеновского излучения в условиях сверхглубокого проникания частиц порошков – при динамическом нагружении твердого тела. [Текст]/ С.М. Ушеренко, В.И Овчинников., О. И. Коваль // Сотрудничество ОИЯИ с Институтами, университетами и предприятиями Белоруссии, Дубна, 2002, с. 74-76

11. Ушеренко, С.М. Современные представления о комплексе физических эффектов в условиях сверхглубокого проникания[Текст]/ С.М. Ушеренко, А.С. Калиниченко, В.И. Овчинников// МК 7-е Харитоновские тематические чтения "Экстремальное состояние вещества. Детонация. Ударные волны" г. Саров, 2005г. стр. 236-238

12.Овчинников, В.И. Измерительно-вычислительный комплекс регистрации квазистатических и динамических процессов электромагнитного излучения [Текст]/ В.И.Овчинников**,** Е.А.Дорошкевич, С.М. Ушеренко, А.С Калиниченко// Известия высших учебных заведений и энергетических объединений СНГ. Энергетика .Изд. БНТУ Минск 2007. с.18-26.

13. Овчинников, В.И. Область нового применения импульсных методов нагружения высокоскорос-тным потоком частиц, разогнанных взрывным ускорителем. [Текст]/ В.И.Овчинников, О.В. Роман, А.И. Белоус, Л.Д. Буйко, Т.В.Петлицкая// Сборник научных трудов " Физика и техника высокоэнергетической обработки материалов " г.Днепропетровск , Арт-Пресс, 2007г. -С. 143-153.

14. Овчинников, В.И. Эффекты электромагнитного излучения наблюдаемые в условиях нагружения высокоэнергетическим потоком порошковых частиц[Текст]/ В.И. Овчинников, Е.А. Дорошкевич, А.И. Белоус, Т.В. Петлицкая, О.П. Реут, С.М. Ушеренко //Сборник научных трудов " Физика и техника высокоэнергетической обработки материалов " г.Днепропетровск , Арт-Пресс . 2007г. -С.153-160.

15. Овчинников, В.И. Устройство для измерения индукции переменного магнитного поля. [Текст]/ В.И. Овчинников, Е.А.Дорошкевич, В.М. Александров, В.Т. Шмурадко //Патент РБ №9111 зарегистрирован 11.01.2007г..

16. Овчинников, В.И. Исследование поражающих факторов, при анализе причин отказа интегральных микросхем, после специально смоделированного процесса и взаимодействия с высокоскоростным потоком частиц[Текст]/ В.И. Овчинников, Е.А. Дорошкевич, А.И. Белоус, Л.Д. Буйко, Т.В. Петлицкая // Материалы докладов 8-й МНТК Новые материалы и технологии г.Минск, 2008, с.48-51.

17. Белоус, А.И. Моделирование процессов воздействия высокоскоростных частиц космической пыли на электронную аппаратуру интегрированных навигационных систем аэрокосмических объектов [Текст]/ А.И. Белоус, В.С.Сякерский, В.И., Овчинников Л.Д. Буйко, Т.В. Петлицкая// Сб. материалов Юбилейной 15-й Санкт-Петербургской Международной конференции по интегрированным навигационным системам г. Санкт-Петербург, Россия. 2008, с.338-340.

18.. Овчинников, В. И. Влияние импульсного высокоэнергетического воздействия потоков микрочастиц на свойства материалов и элементов микроэлектроники. [Текст]/ В. И. Овчинников, А.И. Белоус, Т.В. Петлицкая, О.П. Реут, Е.Е. Петюшик, Е.А.Дорошкевич//Сб. докладов 4-й международной научно-технической конференции"Современные методы и технологии создания и обработки материалов"19-21 октября 2009 года, Минск. С

19. Белоус, А.И. Влияние факторов высокоскоростного соударения потоков частиц на изменение свойств материалов и деградацию элементов микроэлектроники[Текст]/ А.И. Белоус, В. И. Овчинников, Е.А.Дорошкевич, О.П. Реут, Т.В. Петлицкая, А.Н. Петлицкий Сб. трудов 16-й МНТК «Машиностроение и техносфера 21 века» Донецк. 2009. с. 86-90.

20. Мохов, В.Н. Высокие плотности энергии [Текст]/ В.Н. Мохов, Р.Ф.Трунин, В.М.Горбачев, Л.А. Илькаев. //Сб. научн. трудов. Саров: РФЯЦ-ВНИИЭФ, 1997, с.572 (с.421-432).

21. Грязнов, И.М. Насыщение стали углеродом под действием ударных волн [Текст] / И.М. Грязнов, К.И. Козорезов, Л.И. Миркин, Н.Ф Скугорова// ДАН СССР.- 1970.- Т.194,N1.- С.70-72.

22. H o a re, M. R. Physical cluster mechanics: statistical thermodinamics and nucleation theory for monoatomic sistem. [Text] / M. R. H o a re, P. P a 1//dv. Phys., 1975, 24, p. 645—678. v

23. Бокштейн, Б.С., Копецкий Ч.В., Швиндлерман Л.С. Термодинамика и кинетика границ зерен в металлах. [Текст] / Б.С. Бокштейн, Ч.В. Копецкий, Л.С. Швиндлерман// М.: Металлургия, 1986. – 224с.

24**.** Овчинников, В.И. Отчет "Разработать модель процесса обработки сталей высокоскоростным потоком частиц порошка и неидеальной плазмы" [Текст]/ В.И.Овчинников, О.В. Роман, Е.А. Дорошкевич и другие.// НИИ ИП с ОП БГНПК ПМ НАНБ, Минск, 2004, 17с.

25**.** Андилевко, С.К. Анализ Эффекта сверхглубокого проникания в условиях высоких давлений. [Текст] / С.К. Андилевко, О.В. Роман, С.М. Ушеренко, Г.С. Романов// В кн.: Изменение свойств материалов под действием высоких давлений. Сб.научн. трудов -Киев: ИПМ АНУССР, 1986, с.134-138.

26**.** Андилевко, С.К. Сверхглубокое проникание частиц порошка в металлическую преграду в условиях переменного по ее толщине поля давлений [Текст] С.К. Андилевко, О.В. Роман, С.М. Ушеренко, Г.С. Романов //Порошковая металлургия Мн.: Вышейшая школа-1987, Вып.11, с.6-11**.**

27**.** Зворыкин, Л.О. Подвижность атомов в металлах при прохождении ударных волн [Текст] / Л.О. Зворыкин, В.М. Фальченко //В кн.:Применение высоких давлений для получения новых материалов и создания интенсивных процессов химических технологий. Тез. докл.-Москва -1986,ч.1с.23..

28. Овчинников, В.И. Упрочнение инструмента методом динамического легирования и неидеальной плазмой ускоренной энергией взрыва [Текст]/ В.И. Овчинников, С.М. Ушеренко, О.И. Коваль //Сб. статей Международной НТК "Материалы, технологии и оборудование для упрочнения и восстановления деталей машин.// Новополоцк, 2003, с. 53-55.

29**.** Овчинников, В.И. Уровни структурного изменения в материалах при легировании потоками частиц высоких энергий" [Текст]/ В.И. Овчинников Сборник материалов 3-й МНТК Современные методы и технологии создания и обработки материалов Книга 2 Минск, ФТИ НАН Беларуси, 2008, с.240-246

30. Овчинников, В.И. Область нового применения импульсных методов нагружения высокоско-ростным потоком частиц, разогнанных взрывным ускорителем [Текст]/ В.И. Овчинников ***//*** Порошковая металлургия, Минск, «Белорусская наука», вып. 32, 2009. с.105-112

DOI:10.26201/ISSP.2019.45.557/Adv.mater.V.1.Ch.14

Глава 14. СТРУКТУРА, ОПТИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ Ti-AL-N И Ti-AL-C-N ПОКРЫТИЙ ДЛЯ КОСМИЧЕСКОЙ ТЕХНИКИ

[1]Климович И.М., [1,2]Комаров Ф.Ф.
[1]Белорусский государственный университет
г. Минск, Беларусь, E-mail: imklimovich@gmail.com
[2]Научно-исследовательское учреждение «Институт прикладных физических проблем имени А.Н.Севченко»
Белорусского государственного университета
г. Минск, Беларусь, E-mail:KomarovF@bsu.by

Аннотация

Наноструктурные пленки Ti-Al-N и Ti-Al-C-N формировались методом реактивного магнетронного осаждения в различных технологических режимах. Поверхностное сопротивление измерялось четырехзондовым методом. Оптические характеристики сформированных покрытий изучались спектрофотометрическими методами. Исследуемые покрытия являются хорошо проводящими и характеризуются небольшими значениями поверхностных сопротивлений (1,07—20,82 Ом/□). Эта важная характеристика позволяет избежать накопления статического заряда на поверхности космических систем. Обнаружено, что для покрытий Ti-Al-N в зависимости от потенциала смещения и температуры нагрева подложки коэффициент поглощения солнечного излучения α_s находился в диапазоне от 0,64 до 0,72, для Ti-Al-C-N – от 0,24 до 0,75. Коэффициент эмиссии ε_0 для Ti-Al-N имел значение от 0,33 до 0,51, для Ti-Al-C-N – от 0,31 до 0,52. Соотношение α_s/ε_0 для Ti-Al-N находилось в пределах от 1,43 до 1,97, для Ti-Al-C-N – от 0,60 до 2,14. Изменяя режимы нанесения покрытий, а следовательно элементный состав и структуру удается варьировать этими оптическими параметрами в широких пределах, что может быть использовано при создании покрытий для терморегуляции аппаратов космической техники.

Введение

Ti-Al-N и Ti-Al-C-N пленки обладают набором характеристик, необходимых для термических преобразователей солнечной энергии: температурной стабильностью, механической прочностью и высокой поглощательной способностью [1]. Более того, солнечные поглотители актуальны для использования не только на Земле, но и в космосе. При этом следует учесть, что условия космоса определяют жесткие требования к характеристикам поверхности космического оборудования:

1) поверхность должна быть проводящей во избежание локального скопления заряда, вызванного столкновением с заряженными частицами и способного повредить внутреннюю электронику ($R_□ \leq 250$ kΩ/□ – эмпирическое значение), что исключает использование всех изоляционных материалов;

2) поверхность должна выдерживать агрессивную космическую среду (в космосе материалы подвержены бомбардировке ударными частицами льда и пыли), иметь высокую ударную стойкость и химическую стабильность.

Помимо альтернативной энергетики, существует другая важная задача для материалов космической техники – термический контроль спутников и автономных систем для защиты внутренней электроники от перегрева солнечным излучением. Данная задача усложняется тем, что проводимость и конвекция за пределами атмосферы Земли отсутствуют и нагрев определяется только излучательным обменом. Для нано- и пикоспутников (массой < 10 кг), а также для микроспутников (10—100 кг) хорошим инженерным решением проблемы температурного контроля является покрытие их поверхности оптически селективными пленками [2], важным и неоспоримым преимуществом которых является их небольшая масса.

Основное требование к функциональным материалам для температурного контроля состоит в способности переизлучать поглощенную тепловую энергию от

солнца и от внутренней электроники. Это означает, что материал должен иметь высокий коэффициент термического излучения в ИК диапазоне, что исключает использование для этих целей массивных металлов [3].

Пленки на основе TiN хорошо удовлетворяют всем необходимым условиям для температурного контроля в условиях космоса и могут использоваться в качестве покрытий для температурного контроля [4].

Таким образом, покрытия Ti-Al-N и Ti-Al-C-N – перспективные кандидаты как на роль покрытий, поглощающих солнечное излучение, так и на роль материалов для температурного контроля спутников и малых космических аппаратов.

Формирование наноструктурированных Ti-Al-N и Ti-Al-C-N покрытий и методы исследования их свойств

Для осаждения покрытий использовались подложки из монокристаллического Si(100), окисленного кремния (слой SiO_2 толщиной ~1,5 мкм) и натриево-кальциевого стекла.

Перед напылением покрытий производилась ионная очистка поверхности подложек. Режим работы ионного источника задавался следующими параметрами: давление аргона $P = 6{,}0 \cdot 10^{-2}$ Па; ток разряда $I = 20$ мА; напряжение разряда $U = 2{,}4$ кВ; время очистки $t = 5$ мин.

Осаждение покрытий Ti-Al-N и Ti-Al-C-N проводилось методом реактивного магнетронного распыления. Для контроля расхода азота использовалась зависимость характеристик спектра оптического излучения разряда от содержания азота в вакуумной камере. Количество углерода в составе покрытий контролировалось соотношением парциальных давлений реактивных газов N_2/C_2H_2, которое задавалось в пропорции 1/1.

В работе применялся одноканальный алгоритм контроля расхода газов, который сводится к регистрации и поддержанию на заданном уровне интенсивности одного контрольного спектрального элемента – линии титана TiI 506,5 нм. Используемая система управления расхода газов позволяет поддерживать постоянное соотношение потоков распыленных атомов металла мишени и потока реактивного газа на подложку при постоянных рабочем давлении и параметрах на источнике питания. Такой способ управления и контроля процессом реактивного магнетронного осаждения обеспечивает воспроизводимость процесса формирования покрытий по составу и толщине [5].

Распыление проводили с использованием мозаичных мишеней, показанных на рисунке 1.

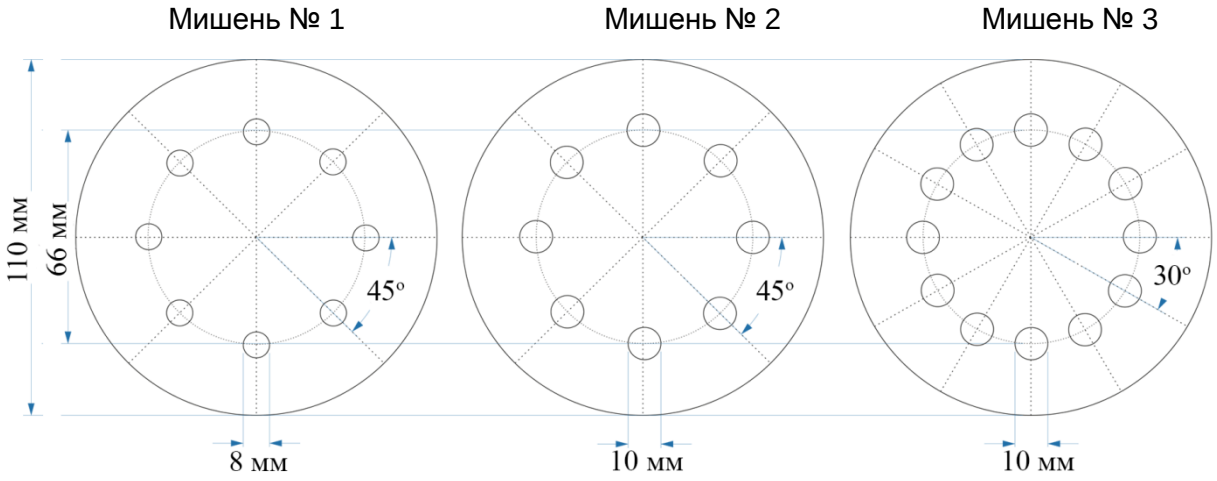


Рисунок 1 – Составная мишень, используемая при напылении

Основами мишеней являлся титан марки ВТ1-00 (ГОСТ 19807-91) диаметром 110 мм. Цилиндрические вставки были сделаны из алюминия А995, изготовленного по ТУ 6365-052-46594157-2004 (для осаждения пленок Ti-Al-N), и из алюминиевого сплава АК1.0, изготовленного в соответствии с ТУ BY 100185302.098-2015 (для осаждения покрытий Ti-Al-C-N), и расположены по среднему диаметру зоны эрозии (66 мм).

Были выбраны следующие режимы реактивного магнетронного нанесения: давление $P = 7{,}0 \cdot 10^{-2}$ Па; горение магнетронного разряда в режиме постоянного тока; напряжение на источнике питания U = 300—320 В для Ti-Al-N, U = 370—470 В для Ti-Al-C-N (в зависимости от состава мишени); ток разряда I = 1,3–1,75 А для Ti-Al-N, I = 1,5 А для Ti-Al-C-N; для определения влияния потенциала смещения на структуру и свойства покрытий выбиралось три значения $U_{см}$: -90 В, -150 В и -200 В; для определения влияния температуры подложки T_s на структуру и свойства покрытий выбиралось три значения T_s: 220 °С, 340 °С и 440 °С. Подслои TiAl и TiAlN напылялись в течение 1 мин каждый. Нумерация образцов покрытий в соответствии с технологическими условиями их осаждения представлена в таблице 1.

Таблица 1 – Нумерация образцов покрытий нитридов Ti-Al-N (обозначены N) и карбонитридов Ti-Al-C-N (обозначены CN) в соответствии с технологическими условиями их осаждения

Мишень	№ 1			№ 2			№ 3		
$U_{см}$, В	-90	-150	-200	-90	-150	-200	-90	-150	-200
T_s = 220 °С	CN1.1	CN1.4	CN1.7	CN2.1	CN2.4	CN2.7	CN3.1	CN3.4	CN3.7
				N1	N4	N7			
T_s = 340 °С	CN1.2	CN1.5	CN1.8	CN2.2	CN2.5	CN2.8	CN3.2	CN3.5	CN3.8
				N2	N5	N8			
T_s = 440 °С	CN1.3	CN1.6	CN1.9	CN2.3	CN2.6	CN2.9	CN3.3	CN3.6	CN3.9
				N3	N6	N9			

Время напыления покрытий Ti-Al-N было равным 10 мин и 30 мин. Для улучшения адгезионных качеств покрытий выполнялось осаждение подслоя TiAl в течении 1,5 мин. Время осаждения Ti-Al-C-N покрытий равнялось 20 мин.

Морфология и микроструктура исследуемых покрытий на кремниевых подложках изучались методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) с помощью электронных микроскопов Hitachi S-4800 (Япония) и Merlin Carl Zeiss (Германия). Ускоряющее напряжение электронного пучка варьировалось от 3 кВ до 20 кВ. Толщину покрытий измеряли с помощью РЭМ на сколах образцов.

Оба микроскопа оснащены датчиками рентгеновского излучения (энерго-дисперсионным спектрометром), позволяющими определять элементный состав исследуемых покрытий методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДРС).

Поверхностное сопротивление $R_{\square}$ покрытий Ti-Al-N и Ti-Al-C-N на подложках Si с диэлектрическим слоем SiO_2 измеряли четырехзондовым методом на приборе ИУС-3. При известных толщинах покрытий и значениях их поверхностного сопротивления можно определить удельное сопротивление $R_{уд}$ по формуле:

$$R_{уд} = R_{\square} \cdot h, \quad (1)$$

где h - толщина пленки.

Спектры отражения и пропускания Ti-Al-N и Ti-Al-C-N покрытий на подложках из натриево-кальциевого стекла в диапазоне 360—1000 нм изучались с помощью системы спектрофотометрического контроля на базе малогабаритного монохроматора S-100 (Solar Laser Systems, Беларусь). Диаметр измерительного пятна составлял 10 мм. В диапазоне 1000—1300 нм спектры отражения измерялись на спектрофотометре Photon RT (ООО "ЭссентОптикс", Беларусь) под углом падения излучения 8 градусов от нормали. Измерительное пятно имело размеры 6×1 мм. Для

снятия спектров отражения от покрытий в диапазоне 1,3—25 мкм использовался ИК Фурье спектрометр Vertex70 (Bruker, Германия) с приставкой Pike (США). Падение света осуществлялось по нормали с фокусировкой измерительного пятна размером 10×10 мм.

Элементный состав сформированных Ti-Al-N и Ti-Al-C-N пленок

С целью изучения влияния температуры подложки и потенциала смещения на элементный состав покрытий Ti-Al-N и Ti-Al-C-N проводилось исследование методом ЭДРС. В таблице 2 приведен элементный состав покрытий Ti-Al-N.

Таблица 2 – Элементный состав покрытий Ti-Al-N, осажденных из мишени №2 при различных температурах подложки и напряжениях смещения

Мишень	№2								
$U_{см}$, В	-90			-150			-200		
T_s, °C	220	340	440	220	340	440	220	340	440
Ti, ат. %	38,2	37,7	36,7	40,4	37,1	35,1	38,8	37,1	35,6
Al, ат. %	24,9	24,0	23,6	23,4	21,8	24,1	24,0	22,4	24,8
N, ат. %	37,0	38,4	39,7	36,3	41,1	40,8	37,2	40,6	39,7
Al/Ti	0,65	0,64	0,64	0,58	0,59	0,69	0,62	0,60	0,70
(Al+Ti)/N	1,70	1,61	1,52	1,76	1,43	1,45	1,69	1,47	1,52

Как показывают результаты ЭДРС, $U_{см}$ при осаждении покрытий Ti-Al-N не оказывает значительного влияния на элементный состав и соотношение между элементами в пленках. С повышением T_s концентрация Ti в составе Ti-Al-N незначительно падает.

В таблицах 3-5 представлены элементные составы и соотношения между элементами Al/Ti и (Al+Ti)/(C+N) для покрытий Ti-Al-C-N. При этом следует учитывать, что точность определения атомной концентрации методом ЭДРС выше для более тяжелых элементов [6].

Таблица 3 – Элементный состав образцов покрытий CN1.1—CN1.9

Мишень	№1 (низкое содержание Al)								
$U_{см}$, В	-90			-150			-200		
T_s, °C	220	340	440	220	340	440	220	340	440
C, ат. %	10,4	7,3	14,7	10,8	12,2	6,3	8,9	6,5	8,2
N, ат. %	18,6	22,6	27,1	21,4	23,5	26,1	18,8	22,5	20,3
O, ат. %	4,0	4,4	2,9	3,9	3,8	1,2	1,5	1,2	1,2
Mg, ат. %	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	0,1	0,2	0,1
Al, ат. %	17,9	16,6	14,8	14,3	13,8	15,9	15,2	15,9	14,2
Si, ат. %	0,3	3,5	5,3	6,9	4,9	0,3	1,7	0,7	2,5
Ti, ат. %	47,4	44,4	34,3	40,9	40,0	49,2	51,1	51,6	52,1
Cu, ат. %	0,3	0,4	0,3	0,3	0,2	0,2	0,2	0,3	0,2
Ni, ат. %	0,1	0,2	0,1	0,1	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0
Zr, ат. %	0,1	0,2	0,1	0,2	0,2	0,0	0,0	0,0	0,0
Fe, ат. %	0,2	0,2	0,1	0,2	0,2	0,0	0,0	0,0	0,0
Ar, ат. %	0,5	0,3	0,2	1,1	1,1	0,8	1,4	1,4	1,2
Al/Ti	0,38	0,37	0,43	0,35	0,35	0,32	0,30	0,31	0,27
(Al + Ti)/(C + N)	2,25	2,04	1,18	1,72	1,51	2,01	2,39	2,33	2,33

Таблица 4 – Элементный состав образцов покрытий CN2.1—CN2.9

Мишень	№2								
$U_{см}$, В	-90			-150			-200		
T_s, °C	220	340	440	220	340	440	220	340	440
C, ат. %	18,3	17,4	21,0	22,5	21,5	12,0	9,3	21,0	18,6
N, ат. %	30,3	30,3	26,1	24,6	28,7	28,3	30,9	32,1	23,9
O, ат. %	6,4	6,1	6,7	9,0	6,9	2,7	1,8	2,9	3,9
Mg, ат. %	0,2	0,3	0,2	0,2	0,2	0,6	0,5	0,3	0,0
Al, ат. %	19,1	19,3	18,8	15,7	15,6	28,7	26,7	20,2	25,3
Si, ат. %	5,5	6,2	6,5	9,8	9,5	0,2	0,4	2,4	0,8
Ti, ат. %	19,7	20,0	20,2	17,8	17,1	26,5	29,1	20,2	26,5
Cu, ат. %	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
Mn, ат. %	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0
Fe, ат. %	0,0	0,1	0,1	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0
Ar, ат. %	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,6	0,9	0,6	0,7
Al/Ti	0,97	0,97	0,93	0,88	0,91	1,08	0,92	1,00	0,96
(Al + Ti)/(C + N)	0,80	0,82	0,83	0,71	0,65	1,37	1,39	0,76	1,22

Таблица 5 – Элементный состав образцов покрытий CN3.1—CN3.9

Мишень	№3 (высокое содержание Al)								
$U_{см}$, В	-90			-150			-200		
T_s, °C	220	340	440	220	340	440	220	340	440
C, ат. %	12,8	10,3	12,6	10,4	11,8	9,1	9,5	15,5	11,2
N, ат. %	26,6	27,6	29,2	28,8	28,6	24,2	22,4	30,9	24,3
O, ат. %	2,6	2,5	2,4	2,2	2,5	2,5	2,9	3,2	3,8
Mg, ат. %	0,4	0,4	0,3	0,2	0,3	0,5	0,6	0,2	0,0
Al, ат. %	32,2	35,8	32,8	34,6	34,6	38,7	38,3	28,2	35,9
Si, ат. %	4,8	1,6	2,7	1,6	1,2	0,2	0,4	4,0	0,3
Ti, ат. %	19,4	20,5	18,8	20,1	18,8	22,8	24,0	15,9	22,3
Cu, ат. %	0,6	0,8	0,6	0,7	0,7	0,6	0,7	0,6	0,7
Mn, ат. %	0,2	0,2	0,1	0,1	0,2	0,0	0,0	0,1	0,0
Fe, ат. %	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,0	0,0	0,1	0,0
Ar, ат. %	0,3	0,4	0,4	1,2	1,4	1,5	1,3	1,5	1,6
Al/Ti	1,66	1,74	1,74	1,72	1,84	1,69	1,59	1,78	1,61
(Al + Ti)/(C + N)	1,31	1,49	1,23	1,40	1,32	1,85	1,96	0,95	1,64

Соотношение Al/Ti в составе образцов покрытий Ti-Al-C-N, осажденных из мишени № 1 с низким содержанием Al (таблица 3), в среднем составляло 0,34. Усредненное значение (Al + Ti)/(C + N) для образцов серии CN1.1—CN1.9 равнялось 1,97.

В составе пленок, осажденных из мишени № 2 (таблица 4), соотношение Al/Ti в среднем составляло 0,95. Усредненное значение (Al + Ti)/(C + N) для образцов серии CN2.1—CN2.9 равнялось 0,95.

Для образцов покрытий, полученных из мишени №3 (таблица 5), среднее значение соотношения Al/Ti составляло 1,71. Усредненное значение (Al + Ti)/(C + N) для этих образцов равнялось 1,46.

Как видно из приведенных выше таблиц, в составе пленок Ti-Al-C-N присутствуют примесные элементы сплава АК1.0, который использовался в качестве алюминиевых вставок в мишенях. Также в состав всех покрытий Ti-Al-C-N входит кислород и аргон.

Можно отметить, что с повышением $U_{см}$ от -90 В до -200 В наблюдается: уменьшение концентрации кислорода, увеличение атомарного содержания Ar, рост соотношения (Al+Ti)/(C+N). Заметного влияния нагрева подложки во время осаждения от 220 °C до 440 °C на элементный состав пленок Ti-Al-C-N не обнаружено.

Структурные особенности Ti-Al-N и Ti-Al-C-N покрытий

Микроструктура поперечных сечений покрытий Ti-Al-N показана на рисунке 2. Морфология поверхности пленок Ti-Al-N изображена на рисунке 3.

Из рисунка 3 видно, что для образцов N1—N8 характерна плотная столбчатая микроструктура, с увеличивающимися в диаметре столбцами по мере роста покрытий. При этом для образцов N3, N4, N5 и N6 наблюдалось существенное уширение столбцов – пленки имели V-образную структуру, в то время как образцы N1, N2, N7 и N8 характеризовались более равноосными столбцами.

Для образца N9, сформированного при $U_{см}$ = -200 В и T_S = 440 °C, наблюдается переход от столбчатой структуры к глобулярной, что согласуется с результатами работы [7].

Поверхность всех образцов Ti-Al-N гладкая и однородная. В структуре отсутствуют трещины и пустоты, ухудшающие механические свойства покрытий [8, 9].

Результаты РЭМ на сколах покрытий Ti-Al-C-N с низким содержанием Al (не более 18 ат.%) серии CN1.1—CN1.9 изображены на рисунке 4. Топология их поверхности показана на рисунке 5.

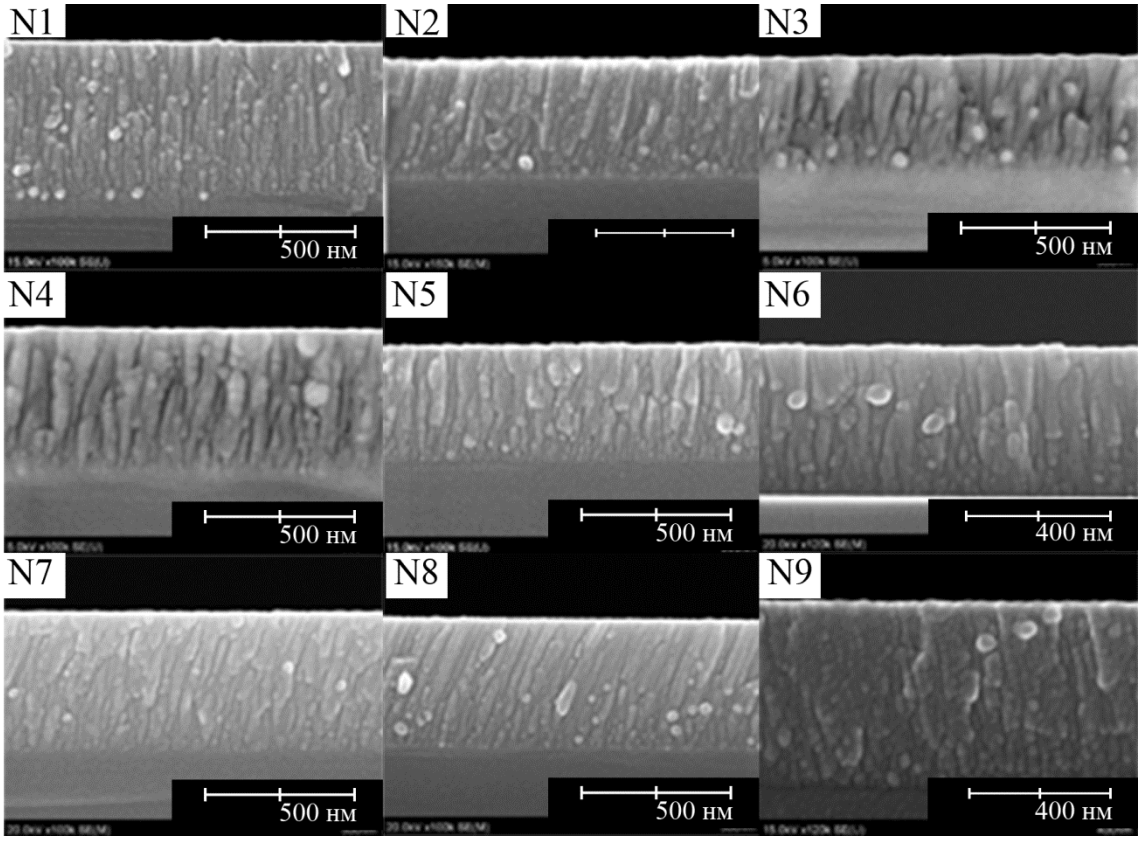


Рисунок 2 – РЭМ-изображения покрытий Ti-Al-N на сколах

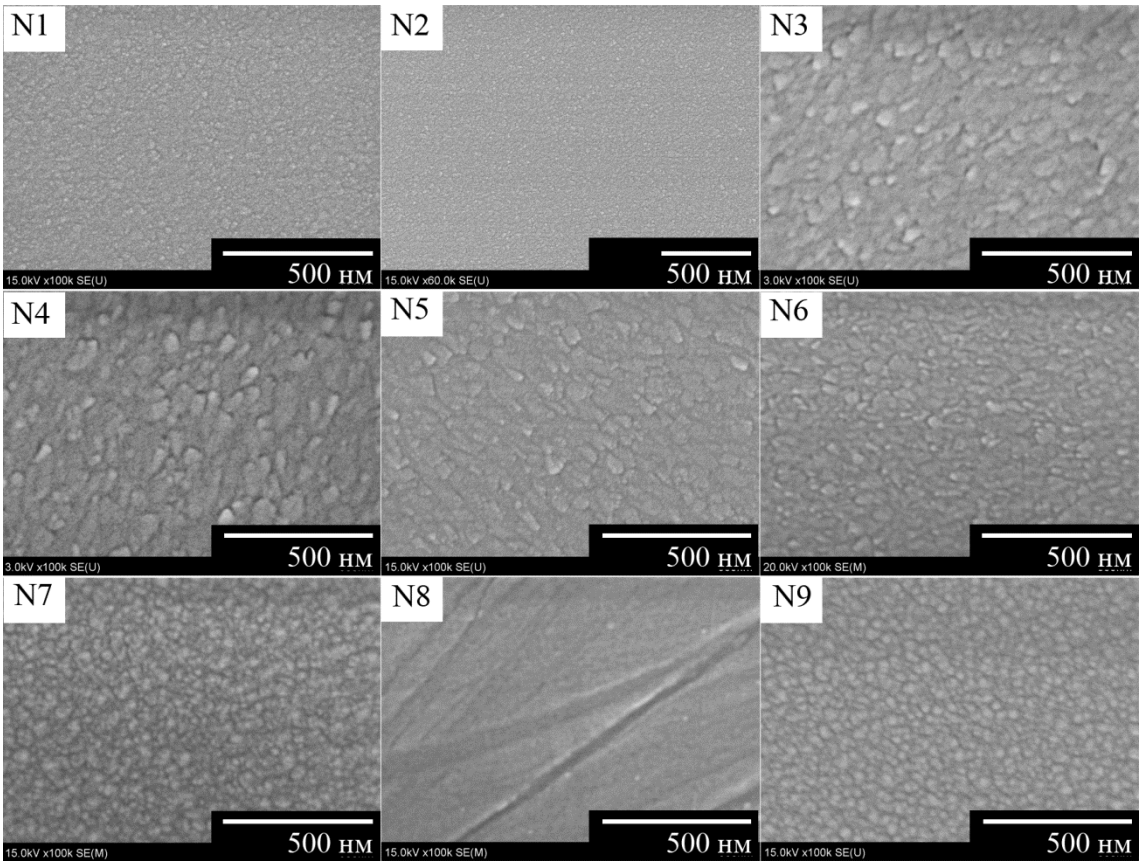


Рисунок 3 – РЭМ-изображения поверхности покрытий Ti-Al-N

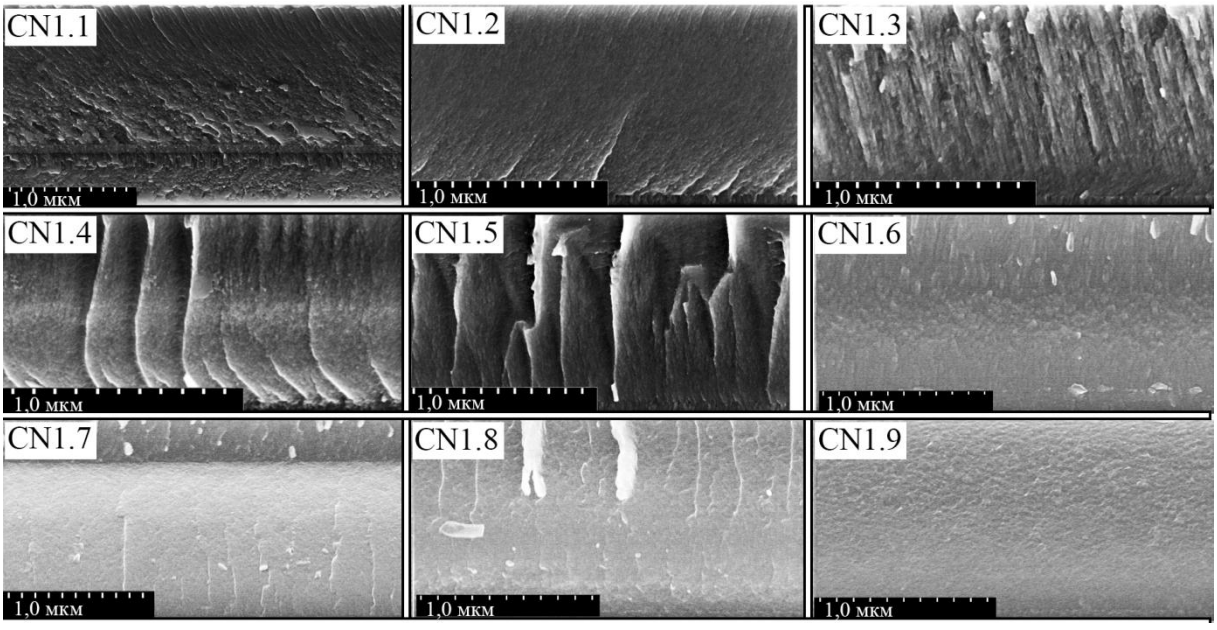


Рисунок 4 – РЭМ-изображения сколов покрытий Ti-Al-C-N, осажденных из мишени № 1 с низким содержанием Al (CN1.1—CN1.9)

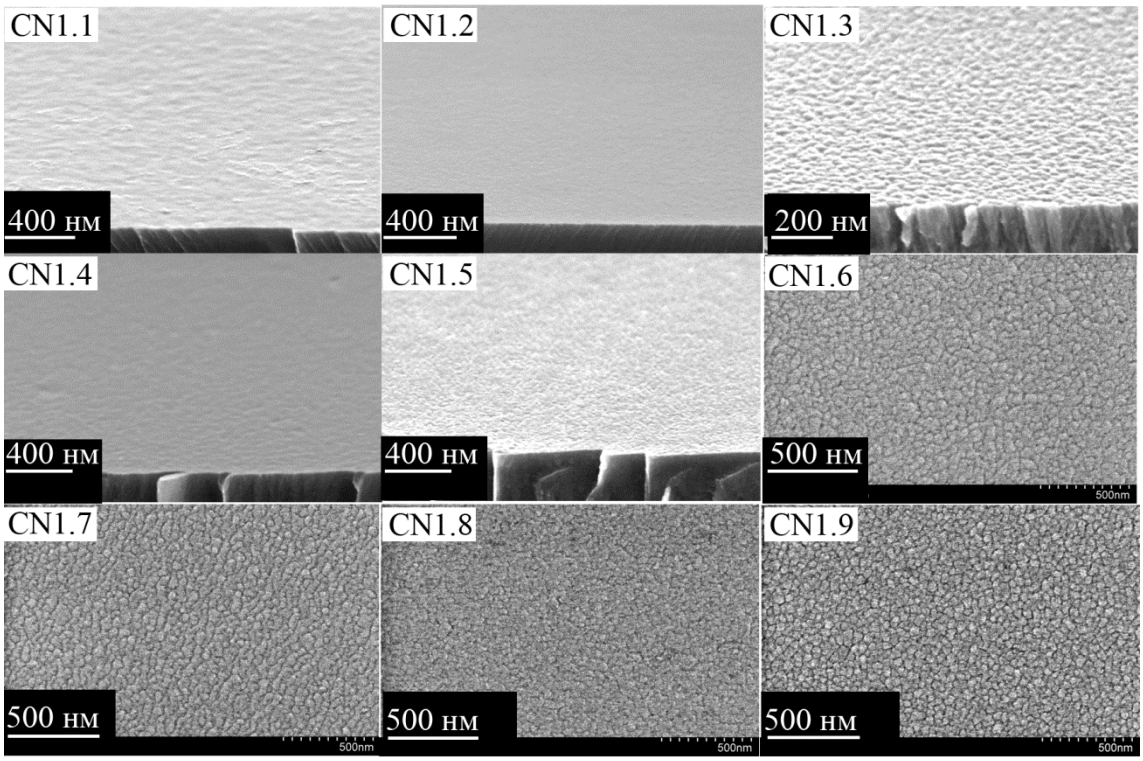


Рисунок 5 – РЭМ-изображения поверхности образцов CN1.1—CN1.9

Из рисунка 5 видно, что образец CN1.3 ($U_{см}$ = -90 В, T_s = 440 °C) имеет столбчатую равноосную структуру, в пленках CN1.1, CN1.6 и CN1.7 структура по мере роста переходит от зернистой к столбчатой, а для остальных образцов характерно образование мелких зерен. Поверхность покрытий CN1.1—CN1.9 гладкая и однородная. Пленки CN1.1—CN1.9 являются сплошными, без видимых пустот между элементами структуры.

Результаты РЭМ на изломах покрытий Ti-Al-C-N серии CN2.1—CN2.9 представлены на рисунке 6. Поверхность пленок CN2.1—CN2.9 изображена на рисунке 7.

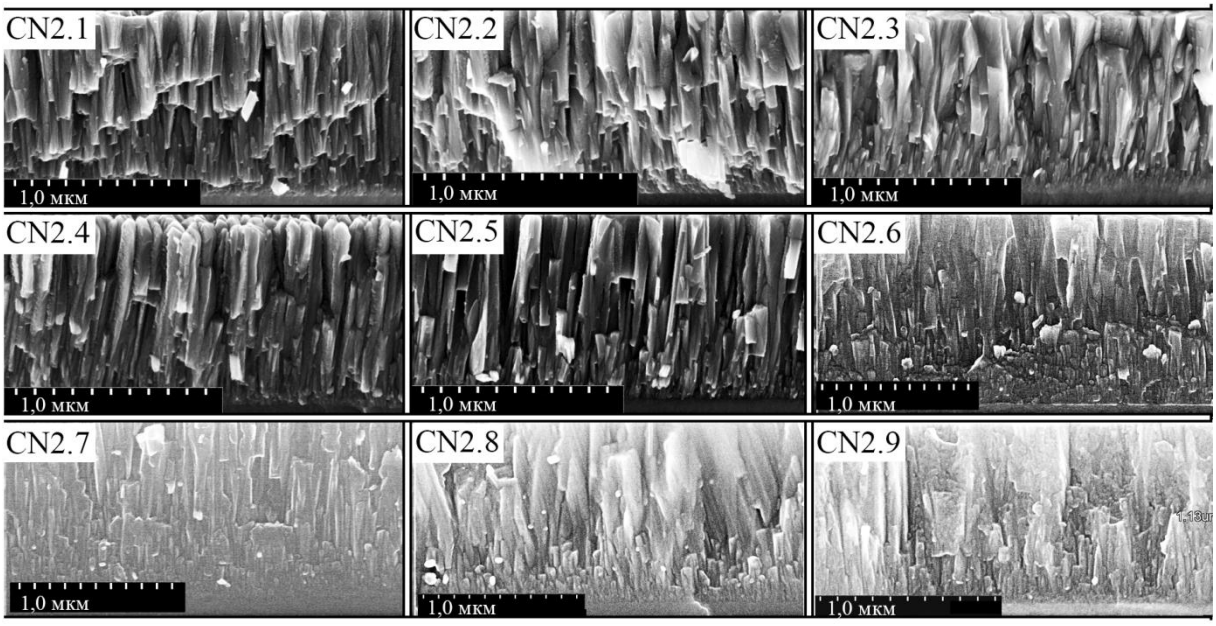


Рисунок 6 – РЭМ-изображения сколов покрытий Ti-Al-C-N, осажденных из мишени № 2 (CN2.1—CN2.9)

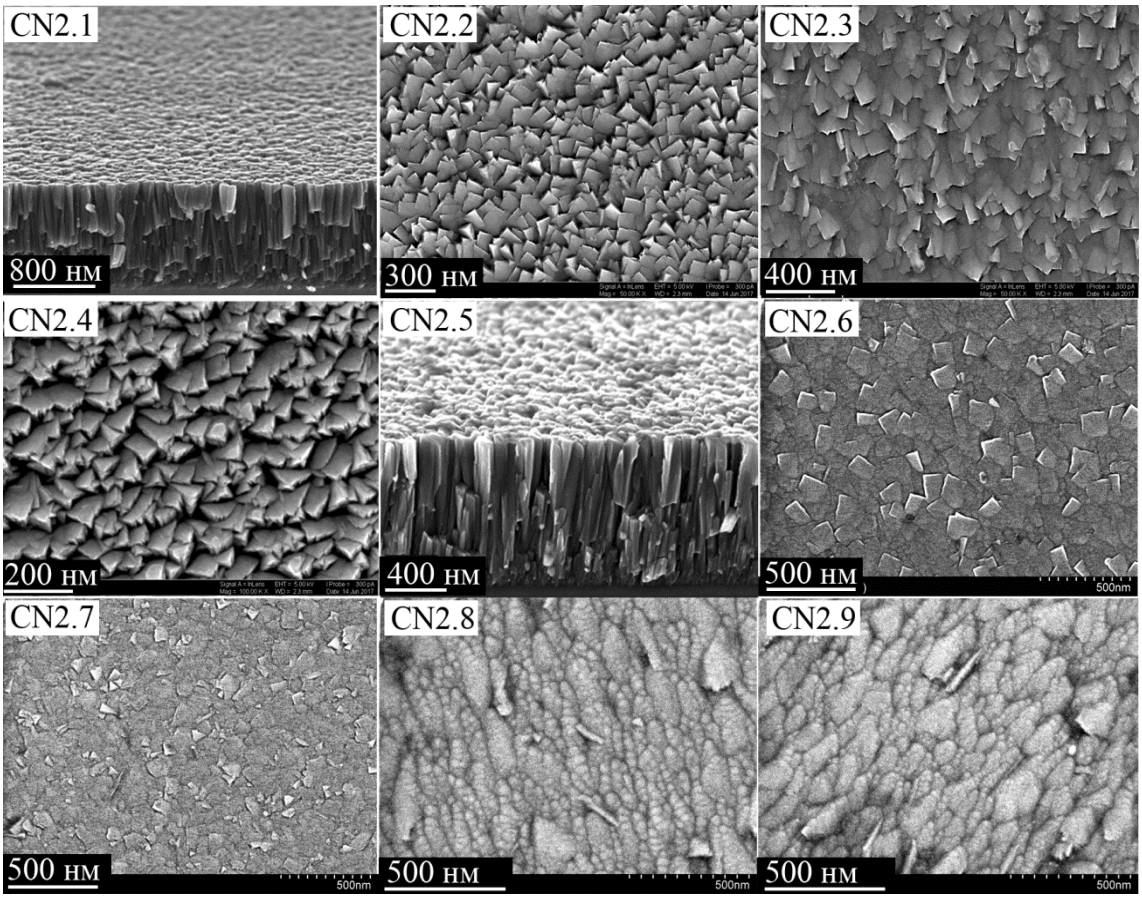


Рисунок 7 – РЭМ-изображения поверхности образцов CN2.1—CN2.9

Пленки серии CN2.1—CN2.9 имеют столбчатую структуру с пустотами между столбцами. Из рисунка 7 видно, что увеличение $U_{см}$ способствует сокращению количества пустот и повышению плотности покрытий, а рост T_s приводит к изменению формы столбцов.

Результаты РЭМ для покрытий Ti-Al-C-N серии CN3.1—CN3.9 с высоким содержанием Al на сколах показаны на рисунке 8. РЭМ-изображения поверхности пленок CN3.7—CN3.9 представлены на рисунке 9.

Образцы CN3.1—CN3.9 характеризовались мелкозернистым типом структуры, для CN3.8 изначально столбчатая структура по мере роста пленки переходили к мелкозернистой. Поверхность образцов CN3.1—CN3.6 серая и гладкая, без разрывов и пустот. Однако на поверхности образцов CN3.7—CN3.9 ($U_{см}$ = -200 В) видны отличия – при T_s = 220 °C поверхность пленки волнистая, с повышением T_s до 340 °C на поверхности появляются неглубокие поры овальной формы размерами от 15 нм до 75 нм, а при дальнейшем нагреве до 440 °C количество пор уменьшается.

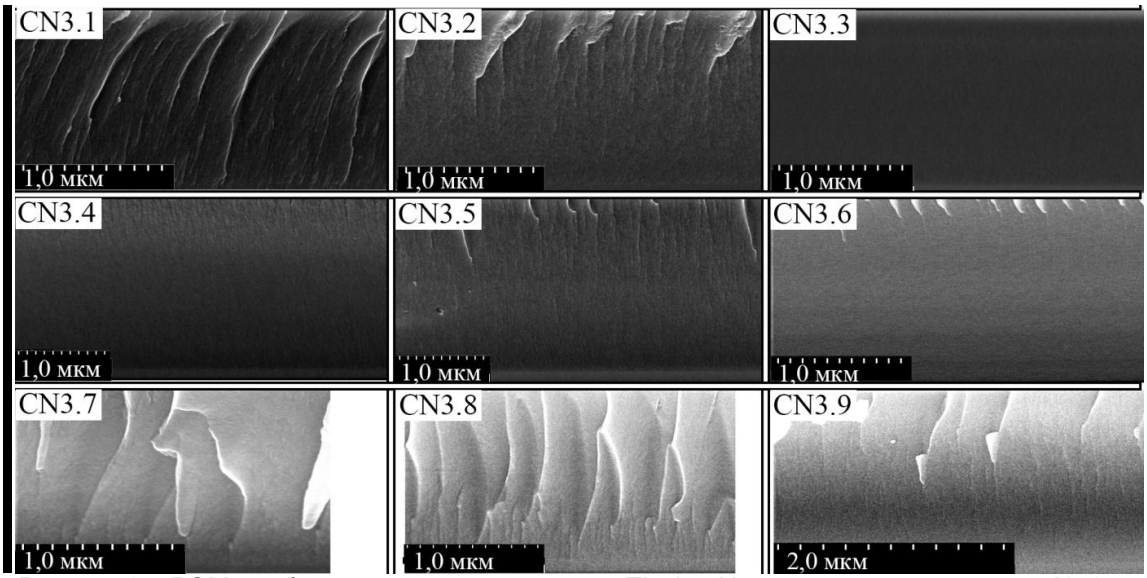


Рисунок 8 – РЭМ-изображения сколов покрытий Ti-Al-C-N, осажденных из мишени № 3 с высоким содержанием алюминия

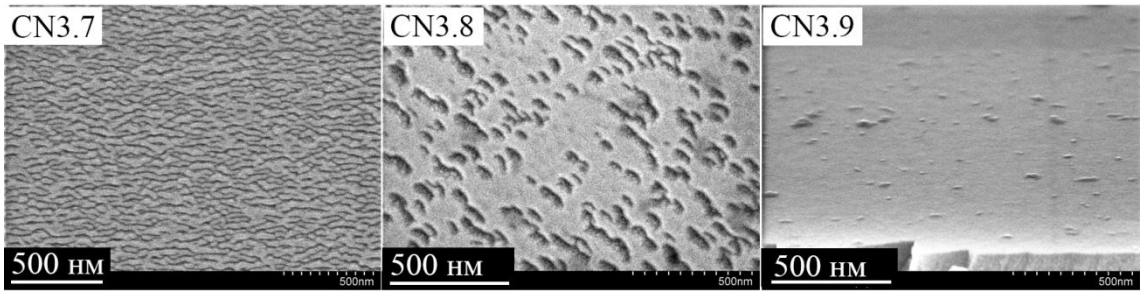


Рисунок 9 – РЭМ-изображения поверхности образцов CN3.7, CN3.8 и CN3.9

Электросопротивление покрытий Ti-Al-N и Ti-Al-C-N

Результаты расчета поверхностного $R_{\square}$ и удельного электро сопротивлений $R_{уд}$ для Ti-Al-N покрытий представлены в таблице 6. Сопротивления $R_{\square}$ и $R_{уд}$ для Ti-Al-C-N покрытий приведены в таблице 7.

Таблица 6 – Значения $R_{\square}$ и $R_{уд}$ покрытий Ti-Al-N, сформированных из мишени № 2 в различных технологических режимах

№ образца	N1	N2	N3	N4	N5	N6	N7	N8	N9
$R_{\square}$, Ом/□	7,43	14,67	13,22	11,61	15,82	16,93	13,09	17,44	20,82
$R_{уд}$, мкОм•см	385	397	501	578	616	710	624	771	1060

Таблица 7 – Значения поверхностного и удельного сопротивления покрытий Ti-Al-C-N, сформированных из мишеней № 1, № 2 и № 3 в различных технологических режимах

мишень № 1									
№ образца	CN1.1	CN1.2	CN1.3	CN1.4	CN1.5	CN1.6	CN1.7	CN1.8	CN1.9
$R_{\square}$, Ом/□	1,07	1,63	1,83	2,00	2,47	2,48	2,01	2,01	2,13
$R_{уд}$, мкОм•см	2000	2038	2042	1982	3079	3169	3008	2389	2557
мишень № 2									
№ образца	CN2.1	CN2.2	CN2.3	CN2.4	CN2.5	CN2.6	CN2.7	CN2.8	CN2.9
$R_{\square}$, Ом/□	7,26	16,14	9,78	13,69	7,19	7,37	7,08	5,52	6,53
$R_{уд}$, мкОм•см	8404	16184	9809	13970	7814	9135	9065	7280	7380
мишень № 3									
№ образца	CN3.1	CN3.2	CN3.3	CN3.4	CN3.5	CN3.6	CN3.7	CN3.8	CN3.9
$R_{\square}$, Ом/□	6,07	3,83	6,74	5,14	6,51	5,91	4,89	4,91	5,27
$R_{уд}$, мкОм•см	8591	5839	10685	11419	14965	9048	6302	7027	8700

Наименьшие значения $R_{□}$ и $R_{уд}$ для покрытий Ti-Al-N соответствуют образцу N1, сформированному при наименьших температуре нагрева подложки T_s = 220 °C и потенциале смещения $U_{см}$ = -90 В. Наибольшие значения $R_{□}$ и $R_{уд}$ наблюдались на образце N9, сформированном при наибольших температуре нагрева T_s = 440 °C и смещении $U_{см}$ = -200 В.

Минимальные наблюдаемые значения $R_{□}$ и $R_{уд}$ для пленок Ti-Al-C-N соответствовали серии образцов CN1.1—CN1.9, сформированных из мишени № 1 с наименьшим количеством Al. Сопротивления $R_{□}$ и $R_{уд}$ для образцов серий CN2.1—CN2.9 и CN3.1—CN3.9 сопоставимы друг с другом.

Все сформированные покрытия Ti-Al-N и Ti-Al-C-N имеют небольшие значения поверхностных (1,07—20,82 Ом/□) сопротивлений и являются проводящими. Наименьшие $R_{□}$ и $R_{уд}$ для пленок Ti-Al-C-N наблюдались у образцов серии CN1.1—CN1.9 с наименьшей концентрацией Al в составе (Al/Ti ≈ 0,34 и (Al + Ti)/(C + N) ≈ 1,97). Для пленок Ti-Al-N обнаружено, что с увеличением нагрева и потенциала смещения растет значение сопротивления, что связано с ухудшением кристалличности структуры пленок, формированием бóльшего количества дефектов, на которых рассеиваются носители заряда, а также с образованием диэлектрической фазы AlN при нагреве подложки до 440 °C.

Оптические характеристики пленок Ti-Al-N и Ti-Al-C-N

С целью определения оптических характеристик наноструктурных покрытий Ti-Al-N и Ti-Al-C-N различного состава и структуры, были проведены спектроскопические исследования – измерение спектров отражения и пропускания, расчет спектров поглощения и излучения, а также расчет коэффициентов солнечного поглощения, эмиссии и равновесных температур.

Стоит отметить, что сформированные пленки Ti-Al-N и Ti-Al-C-N являются непрозрачными из-за их достаточно большой толщины (более 0,5 мкм), поэтому коэффициент пропускания не оказывал влияния на расчет спектров поглощения.

Спектральный коэффициент поглощения $A(\lambda)$ рассчитывался из закона сохранения энергии по формуле:

$$A(\lambda) = 1 - T(\lambda) - R(\lambda) \quad (2)$$

где $T(\lambda)$ – коэффициент пропускания (в нашем случае $T(\lambda) = 0$ во всем исследуемом спектральном интервале),

$R(\lambda)$ – коэффициент отражения, λ – длина волны падающего излучения.

Так как пропускание $T(\lambda) = 0$, соотношение между спектральными коэффициентами отражения $R(\lambda)$, излучения $\varepsilon(\lambda)$ и поглощения $A(\lambda)$ можно определить с помощью закона Кирхгофа:

$$\varepsilon(\lambda) = A(\lambda) = 1 - R(\lambda) \quad (3)$$

Коэффициенты солнечного поглощения α_s и коэффициенты излучения ε_0 для покрытий Ti-Al-N и Ti-Al-C-N рассчитывали согласно теории [10] по формулам:

$$\alpha_S = \frac{\int_0^\infty A(\lambda) P_\lambda^i d\lambda}{P_\lambda^i d\lambda} = \frac{1}{S}\int_0^\infty A(\lambda) P_\lambda^i d\lambda \quad (4)$$

$$\varepsilon_0 = \frac{\int_0^\infty \varepsilon(\lambda) P_\lambda^{bb}(T) d\lambda}{\int_0^\infty P_\lambda^{bb}(T) d\lambda} \quad (5)$$

где P^i_λ – спектральная плотность мощности падающего солнечного излучения,

$P^{bb}_\lambda(T)$ – спектральная плотность мощности излучения АЧТ (абсолютно черного тела), $A(\lambda)$ – спектральный коэффициент поглощения, $\varepsilon(\lambda)$ – спектральный коэффициент излучения, λ – длина волны падающего излучения, S – солнечная постоянная (1360 Вт/м^2).

Спектральная плотность мощности излучения АЧТ рассчитывалась по формуле Планка. Величины $A(\lambda)$ и $\varepsilon(\lambda)$ рассчитывали по формуле (3). Коэффициенты α_s и ε_0 вычисляли по формулам (4) и (5) соответственно. При вычислениях $P^{bb}_\lambda(T)$

использовалось значение T = 23 °C (или 296,15 К). Для расчетов α_s использовался спектр мощности солнечного излучения P^i_λ за пределами атмосферы (воздушная масса AM0).

Равновесная температура тела в космосе определяется внутренним нагревом (от электроники внутри) и излучательным обменом с окружающей средой. Нагрев спутника от работающей внутри электроники обычно мал в сравнении с внешним нагревом от солнца, поэтому в теоретических расчетах им зачастую пренебрегают. Расчет равновесной температуры T_p проводился по формуле [11]:

$$T_{\text{p}} = \sqrt[4]{\frac{S\alpha_s}{4\varepsilon_0\sigma}} \tag{6}$$

где σ – постоянная Стефана-Больцмана (σ = 5,67·10^{-8} Вт·м$^{-2}$·К$^{-4}$).

На рисунке 10 представлены графики зависимости рассчитанных коэффициентов солнечного поглощения α_s и термического излучения ε_0 для Ti-Al-N и Ti-Al-C-N покрытийв зависимости от $U_{см}$ и T_s.

Для образцов CN1.1—CN1.9 в зависимости от $U_{см}$ и T_s коэффициент солнечного поглощения α_s составляет от 0,24 до 0,54, для образцов CN2.1—CN2.9 – от 0,61 до 0,75, для CN3.1—CN3.9 – от 0,59 до 0,70, и для покрытий Ti-Al-N (N1—N9) – от 0,64 до 0,72.

Коэффициент эмиссии ε_0 в зависимости от $U_{см}$ и T_s для CN1.1—CN1.9 находится в диапазоне от 0,37 до 0,52, для CN2.1—CN2.9 – от 0,31 до 0,52, для CN3.1—CN3.9 – от 0,43 до 0,50, и для N1—N9 – от 0,33 до 0,51.

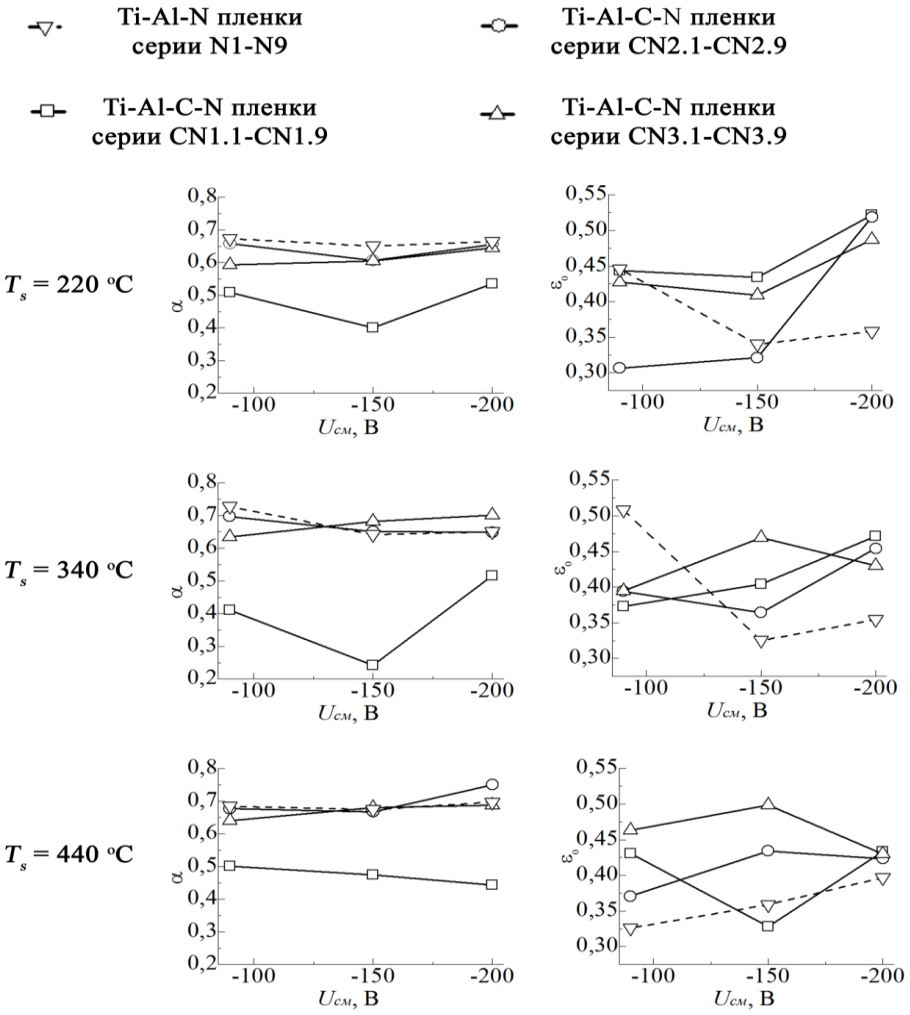


Рисунок 10 – Зависимость коэффициента солнечного поглощения и коэффициента излучения от потенциала смещения при различных температурах подложки для покрытий Ti-Al-N и Ti-Al-C-N

Важным параметром для выбора покрытия в качестве селективного поглощающего либо материала для температурного контроля спутников является соотношение между коэффициентом солнечного поглощения и коэффициентом излучения. Чем меньше соотношение α_s/ε_0, тем более эффективным будет теплоотвод. Поэтому для использования покрытий в качестве температурного контроля необходимо, чтобы коэффициент ε_0 был больше α_s, т.е. чтобы выполнялось неравенство $\alpha_s/\varepsilon_0 < 1$. Для фототермических преобразователей желателен низкий коэффициент излучения и высокий коэффициент солнечного поглощения, в связи с чем соотношение α_s/ε_0 должно быть как можно больше.

В таблице 8 представлены результаты расчета отношения α_s/ε_0, а также равновесная температура T_p исследуемых покрытий.

Таблица 8 – Соотношение α_s/ε_0 для покрытий Ti-Al-N и Ti-Al-C-N

№ обр.	**N1**	**N2**	**N3**	**N4**	**N5**	**N6**	**N7**	**N8**	**N9**
α_s/ε_0	1,51	1,43	2,10	1,91	1,97	1,88	1,86	1,84	1,76
T_p, °C	35,33	31,21	61,78	54,06	56,71	52,72	51,62	50,77	47,21
№ обр.	**CN1.1**	**CN1.2**	**CN1.3**	**CN1.4**	**CN1.5**	**CN1.6**	**CN1.7**	**CN1.8**	**CN1.9**
α_s/ε_0	1,15	1,10	1,17	0,92	0,60	1,44	1,03	1,09	1,02
T_p, °C	16,64	12,07	16,01	-0,55	-28,36	31,91	6,92	11,50	6,73
№ обр.	**CN2.1**	**CN2.2**	**CN2.3**	**CN2.4**	**CN2.5**	**CN2.6**	**CN2.7**	**CN2.8**	**CN2.9**
α_s/ε_0	2,14	1,77	1,83	1,89	1,79	1,54	1,26	1,43	1,77
T_p, °C	63,58	47,77	50,34	53,12	48,62	36,70	21,80	31,01	47,93
№ обр.	**CN3.1**	**CN3.2**	**CN3.3**	**CN3.4**	**CN3.5**	**CN3.6**	**CN3.7**	**CN3.8**	**CN3.9**
α_s/ε_0	1,39	1,61	1,38	1,48	1,45	1,37	1,32	1,63	1,60
T_p, °C	28,92	40,08	28,63	33,85	32,35	27,64	25,38	41,38	39,75

Соотношения α_s/ε_0 для серии образцов N1—N9 находятся в пределах от 1,43 до 1,97, для CN1.1—CN1.9 – от 0,60 до 1,44, для CN2.1—CN2.9 – от 1,26 до 2,14, и для CN3.1—CN3.9 – от 1,32 до 1,63. Самые низкие значения α_s/ε_0 соответствуют покрытиям Ti-Al-C-N серии CN1.1—CN1.9 с малой концентрацией Al, наименьшими сопротивлениями $R_{\square}$, $R_{уд}$ и коэффициентами α_s. Наименьшее значение $\alpha_s/\varepsilon_0 = 0,60$ наблюдали на образце CN1.5, сформированном при $U_{см} = -150$ В и $T_s = 340$ °C, наибольшее $\alpha_s/\varepsilon_0 = 2,14$ – на образце CN2.1, сформированном из мишени № 2 при $U_{см} = -90$ В и $T_s = 220$ °C.

Из формулы (6) видно, что T_p материала зависит от соотношения α_s/ε_0 – чем меньше α_s/ε_0, тем меньше равновесная температура. Поэтому самая низкая равновесная температура $T_p = -28$ °C наблюдалась на образце CN1.5, а наибольшая $T_p = 64$ °C – на образце CN2.1.

Параметры α_s/ε и T_p для монослойных покрытий TiN, TiAlN, TiCN рассчитывались в исследованиях, посвященных температурному контролю космических летательных аппаратов и спутников [3, 11].

Брогрен и др. в [11] показали, что для варьирования равновесной температуры покрытий TiAlN важными являются элементный состав и количественное соотношение между элементами, а также толщина пленок. Авторы считают, что варьированием толщины можно добиться такого эффекта интерференции, при котором максимум отражения будет близок к максимуму излучения АЧТ, что приведет к росту коэффициента эмиссии. Наименьших значений $\alpha_s/\varepsilon_0 = 1,50$ и $T_p = 34,6$ °C исследователям удалось добиться на пленке $Ti_{0,16}Al_{0,41}N_{0,43}$ толщиной 650 нм. С утолщением пленки до 840 нм α_s/ε_0 увеличивалось до 1,85, а равновесная температура вырастала до 50,7 °C.

В более поздней работе [3] Брогрен и др. подтверждают важность оптимального выбора композиционного состава и толщины покрытий TiAlN. Авторы считают, что повышение концентрации Al в пленках способствует спаду коэффициентов отражения

в ИК-области и увеличению излучения, вследствие чего происходит уменьшение равновесной температуры. В этом исследовании авторам удалось добиться минимальной T_p = 32,48 °C на образце $Ti_{0,14}Al_{0,47}N_{0,40}$ толщиной 505 нм.

TiAlN пленки также нашли свое применение в качестве поглощающих слоев многослойных селективных солнечных поглотителей. В частности, Гонг и др. в работе [12] рассматривали влияние атмосферного отжига на коэффициент солнечного поглощения и излучения покрытий TiAlN. В результате исследования авторы обнаружили, что при температуре отжига менее 500 °C происходит незначительная оксидация покрытия и рост α_s (от 0,77 до 0,82) и ε (от 0,36 до 0,54). При повышении температуры отжига до 600 °C наблюдалось сильное окисление, вследствие которого происходило превращение пленки TiAlN в TiAlNO. После отжига при 700 °C α_s повышался до 0,92, а после отжига при 800 °C коэффициенты α_s и ε уменьшались до 0,89 и 0,38 соответственно. Авторы обратили внимание на то, что различие коэффициентов α_s вызвано, прежде всего, изменением элементного состава пленки при окислении, в то время как различие коэффициентов ε обусловлено шероховатостью поверхности.

В результате исследования оптических свойств покрытий Ti-Al-N и Ti-Al-C-N, можно сделать следующие выводы:

- на образцах Ti-Al-C-N пленок серии CN1.1—CN1.9 с низким содержанием Al варьирование режимов осаждения позволило добиться изменения коэффициента солнечного поглощения в диапазоне от 0,24 до 0,54. Для образцов серий N1-N9, CN2.1—CN2.9 и CN3.1—CN3.9 варьирование технологических режимов формирования пленок не оказало существенного влияния на коэффициент α_s, который находился в диапазоне 0,60—0,75. Рассчитанные для покрытий Ti-Al-N и Ti-Al-C-N значения коэффициентов термического излучения ε_0 находились в диапазоне 0,31—0,52;

- диапазон значений α_s/ε_0 для серии образцов N1—N9 находится в пределах от 1,43 до 1,97, для CN1.1—CN1.9 – от 0,60 до 1,44, для CN2.1—CN2.9 – от 1,26 до 2,14, и для CN3.1—CN3.9 – от 1,32 до 1,63. Наименьшие соотношения α_s/ε_0 соответствуют покрытиям Ti-Al-C-N серии CN1.1—CN1.9 с низким содержанием Al. Наименьшее соотношение α_s/ε_0 = 0,60 наблюдается на образце CN1.5 ($U_{см}$ = -150 В и T_s = 340 °C), максимальное α_s/ε_0 = 2,14 – на образце CN2.1 ($U_{см}$ = -90 В и T_s = 220 °C). Наименьшее значение T_p = -28 °C соответствовало образцу CN1.5, наибольшее T_p = 64 °C – образцу CN2.1.

Заключение

По результатам проведенного исследования можно сделать следующие выводы:

1) Методом ЭДРС установлено, что для пленок Ti-Al-C-N повышение потенциала смещения от -90 В до -200 В приводит к изменению концентрации элементов в составе: уменьшению содержания кислорода, увеличению содержания аргона и росту соотношения между металлами и неметаллами (Al + Ti)/(C + N).

2) С помощью метода РЭМ обнаружены изменения микроструктуры покрытий Ti-Al-N и Ti-Al-C-N различного элементного состава при вариации $U_{см}$ и T_s:

- для покрытий Ti-Al-N, сформированных при наибольшем используемом потенциале смещения минус 200 В и наибольшей температуре нагрева подложки 440 °C, наблюдается переход от столбчатого V-образного типа структуры к зернистому;

- пленки Ti-Al-C-N с соотношением концентраций элементов Al/Ti ≈ 0,34 и (Al+Ti)/(C+N) ≈ 1,97 имели столбчато-зернистую структуру без пор и видимых дефектов;

- Ti-Al-C-N с соотношением концентраций элементов Al/Ti ≈ 0,95 и (Al+Ti)/(C+N) ≈ 0,95 имели столбчатую пористую структуру с изменяющимися в зависимости от технологических условий осаждения формами столбцов (треугольные, квадратные и овальные;

- Ti-Al-C-N с соотношением концентраций элементов Al/Ti ≈ 1,71 и (Al+Ti)/(C+N) ≈ 1,46 имели мелкозернистую (близкую к рентгеноаморфной) структуру.

3) Изучение электрофизических характеристик пленок Ti-Al-N и Ti-Al-C-N показало, что исследуемые покрытия имеют небольшие значения поверхностных сопротивлений (1,07—20,82 Ом/□) и являются проводящими. Наименьшие $R_□$ и $R_{уд}$

(1,07—2,48 Ом/□ и 1982—3169 мкОм·см) для пленок Ti-Al-C-N наблюдались у образцов серии CN1.1—CN1.9 с наименьшей концентрацией Al в составе (Al/Ti ≈ 0,34 и (Al + Ti)/(C + N) ≈ 1,97).

4) Изучение оптических характеристик показало, что для покрытий Ti-Al-N в зависимости от $U_{см}$ и T_s коэффициент солнечного поглощения α_s составлял от 0,64 до 0,72, для Ti-Al-C-N – от 0,24 до 0,75. Коэффициент эмиссии ε_0 в зависимости от $U_{см}$ и T_s для Ti-Al-N имел значение от 0,33 до 0,51, для Ti-Al-C-N – от 0,31 до 0,52. Соотношение α_s/ε_0 для Ti-Al-N находилось в пределах от 1,43 до 1,97, для Ti-Al-C-N – от 0,60 до 2,14. Наименьшая равновесная температура T_p = -28 °C соответствовала образцу CN1.5, наибольшая T_p = 64 °C – образцу CN2.1.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Optical characterization of $TiAlN_x/TiAlN_y/Al_2O_3$ tandem solar selective absorber coatings / A. Soum-Glaude [et al.] // Sol. En. Mat. Sol. Cells. - 2017. - Vol. 170. - P. 254–262.

2. Baturkin, V. Micro-satellites thermal control—concepts and components / V. Baturkin // Acta Astronaut. - 2005. - Vol. 56, No 1–2. - P. 161–170.

3. Titanium–aluminum–nitride coatings for satellite temperature control / M. Brogren [et al.] // Thin Solid Films. - 2000. - Vol. 370, No 1–2. - P. 268–277.

4. Huang, S.-H. BGA cutter improvement utilizing nano-TiAlN coating layers synthesized by cathodic arc ion plating process / S.-H. Huang, T.-E. Hsieh, J.-W. Chen // Surf. Coatings Technol. - 2009. - Vol. 204. - № 6. - P. 988–991.

5. Бурмаков, А.П. Система управления газовым напуском для магнетронных технологий нанесения пленочных покрытий / А.П. Бурмаков, В.Н. Кулешов, А.В. Столяров // Международный конгресс по информатике: Информационные системы и технологии. Минск: БГУ. - 2016. - С. 771–776.

6. TiAlN coatings deposited by triode magnetron sputtering varying the bias voltage / D.M. Devia [et al.] // Appl. Surf. Sci. - 2011. - Vol. 257, No 14. - P. 6181–6185.

7. Трибомеханические свойства и структура нанокомпозитных покрытий $Ti_{1-x}Al_xN$ / В.П. Сергеев [и др.] // Известия Томского политехнического университета. - 2006. - Т. 309, № 2. - С. 149–153.

8. Structural and mechanical properties of titanium–aluminium–nitride films deposited by reactive close-field unbalanced magnetron sputtering / P.W. Shum [et al.] // Surf. Coatings Technol. - 2004. - Vol. 185, No 2–3. - P. 245–253.

9. Structural and mechanical properties of CVD deposited titanium aluminium nitride (TiAlN) thin films / S. Das [et al.] // Appl. Phys. A. - 2017. - Vol. 123, No 6. - P. 412.

10. Veszelei, M. Optical properties and equilibrium temperatures of titanium-nitride-and graphite-coated Langmuir probes for space application / M. Veszelei, E. Veszelei // Thin Solid Films. - 1993. - Vol. 236, No 1–2. - P. 46–50.

11. Ti_xAl_yN coatings for temperature control of spacecraft / M. Brogren [et al.] // EUROPTO Conference on Advances in Optical Interference Coatings. Berlin, Germany: SPIE. - 1999. - Vol. 3738. - P. 493–501.

12. The effect of annealing under non-vacuum on the optical properties of TiAlN non-vacuum solar selective absorbing coating prepared by cathodic arc evaporation / D. Gong [et al.] // J. Wuhan Univ. Technol. Sci. - 2013. - Vol. 28, No 2. - P. 256–260.

DOI:10.26201/ISSP.2019.45.557/Adv.mater.V.1.Ch.15

Глава 15. КОМПОЗИТНЫЕ ОКСИДНЫЕ ВОЛОКНА И КОМПОЗИТЫ С ХРУПКИМИ МАТРИЦАМИ НА ИХ ОСНОВЕ

Кийко В.М., Новохатская Н.И.
Институт физики твердого тела РАН,
г. Черноголовка Московской области, Россия, kiiko@issp.ac.ru

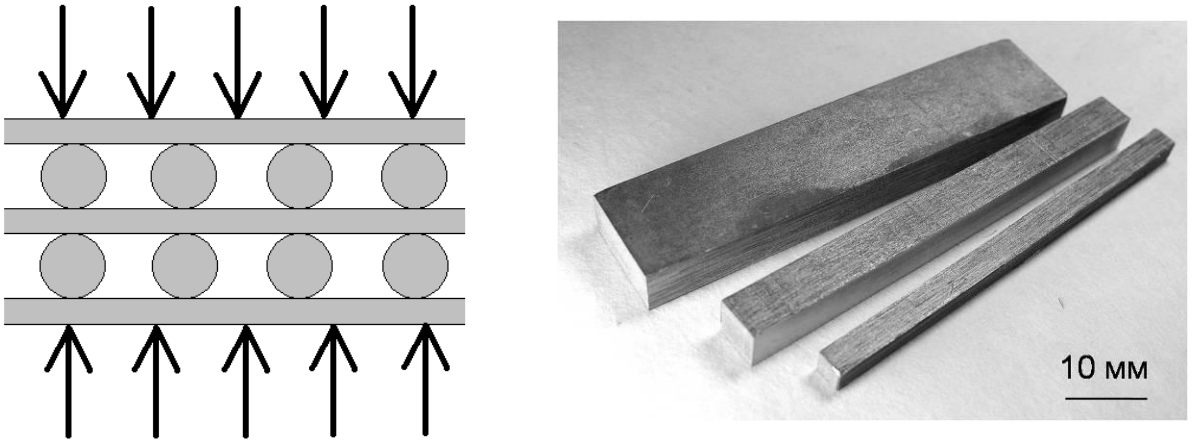
Введение

Растущие потребности по увеличению потолка рабочих температур конструкционных материалов приводят к необходимости включения в их состав традиционно не используемых соединений (оксидов, интерметаллидов) в качестве основных компонентов структуры. Обладая потенциально высокой прочностью и сопротивлением ползучести, эти соединения во многих случаях являются хрупкими. Возникает задача разработки нехрупких структур, содержащих хрупкие компоненты. Наиболее известные способы ее решения – разработки композитных материалов с относительно непрочными границами раздела между компонентами, которые могут служить тормозами трещин при разрушении. По-видимому впервые, в четкой постановке была проанализировна ситуация с напряжениями в изотропном теле, содержащем эллиптический вырез, имитирующий трещину, и слабую плоскость, перпендикулярную большой оси эллипса, в работе [1]. Показано, что при растяжении такого материала вдоль малой оси эллипса перед кончиком трещины-эллипса вдоль большой оси возникают напряжения, способные разрушить слабую плоскость, образуя несплошности, затупляющие трещину и замедляющие ее распространение. Известны примеры практической реализации этой идеи. Так, в работе [2] представлены результаты получения и исследования механизмов разрушения как слоистых композитных материалов (алюминия-алюминия, титана-титана), так и волокнистых (бороалюминия, стали-алюминия, бора-стали-алюминия), содержащих специально организованные границы раздела между компонентами, которые служат эффективным тормозом усталостных трещин. А управление трещиностойкостью в композитах с полимерной матрицей и волокнами бора в работе [3] осуществлялось изменением прочности границы раздела волокно-матрица путем нанесения непрочного прерывистого покрытия на волокно перед помещением его в эпоксидную матрицу. В работе [4] описан композит, который состоит из керамического, специально отобранного материала матрицы из различных оксидов и армирующих пластин, произвольно ориентированных в материале матрицы и химически не взаимодействующих с нею. Это могут быть, например, пластины из оксида алюминия. В результате изготовления композита в специальном режиме по границе раздела пластина–матрица возникает пористая достаточно непрочная зона, обеспечивающая увеличения трещиностойкости композитной структуры. В работе [5] описан способ получения трещиностойких волокнистых оксид-оксидных композитов, в которых торможение трещин обеспечивается организацией относительно слабых границ раздела между параллельными высокопрочными волокнами. Классическим способом получения слабой границы раздела волокно-матрица, служащей тормозом трещин, является нанесение покрытий на волокна. В оксид-оксидных композитах в работе [6] на волокна наносится – из монацитов – ортофосфат лантана, который способен деформироваться при значительно меньших температурах, чем другие оксиды, а в работе [7] – из хибонитов – гексаалюминат кальция, а также другие гексаалюминаты [8]. Как правило, эти покрытия выполняют на поликристаллических оксидных волокнах, обладающих ограниченным сопротивлением ползучести при высоких температурах, и, кроме того, технологическая процедура нанесения покрытий приводит к усложнению изготовления композитов и повышению их стоимости. Для получения волокон, предназначенных для армирования хрупких матриц, в данной работе предлагается применять композитные волокна, в состав которых, входит высокопрочный сапфир и гексаалюминат кальция, наличие слабых плоскостей в слоистой кристаллической

структуре которого может обеспечить «квазипластическое» поведение композита в целом. Для повышения крипостойкости в волокна могут быть введены также сложные оксиды, содержащие иттрий.

Методики получения и испытаний композитных образцов и волокон

Для получения волокон и композитов с хрупкой молибденовой матрицей применен метод внутренней кристаллизации [9–11], который вкратце состоит в следующем. Из молибденовой фольги и проволоки путем намотки изготавливается многослойная заготовка каркаса, которая затем подвергается диффузионной сварке в вакууме под давлением (участок поперечного сечения каркаса показан на рисунке 1а). В представленной работе использовалась фольга тощиной 40 мкм и проволока диаметром 80 мкм с шагом намотки в два диаметра проволоки. Изготовленный таким образом молибденовый каркас содержит полые цилиндрические аксиальные каналы, образованные поверхностями фольги и проволоки. Каркас может быть разрезан на отдельные образцы (рисунок 1б).

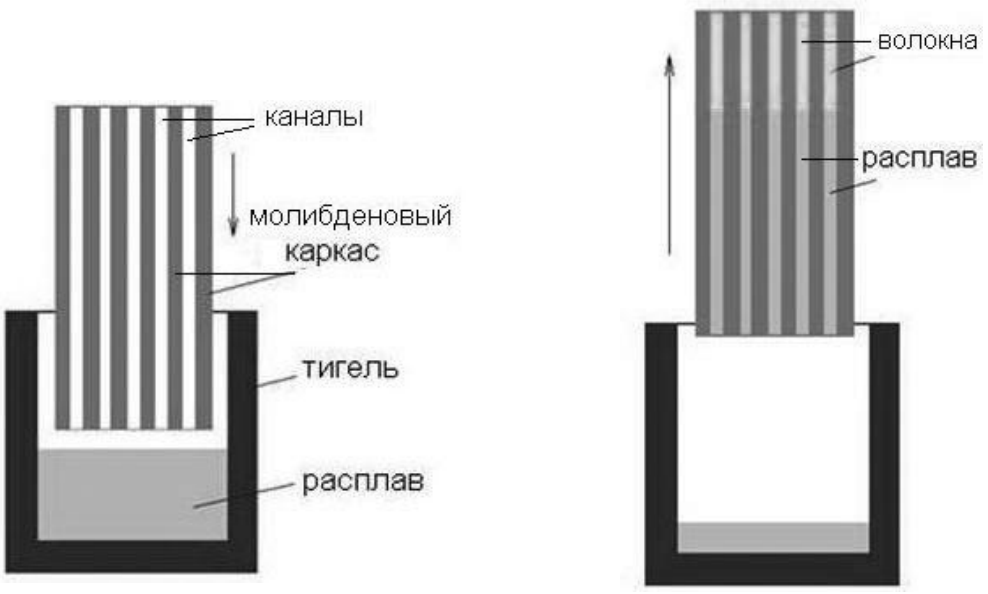


а б

Рисунок 1 – Схема изготовления молибденового каркаса из фольги и проволоки (каркас в поперечном сечении), давление показано стрелками (а); вид молибденовых каркасов (б)

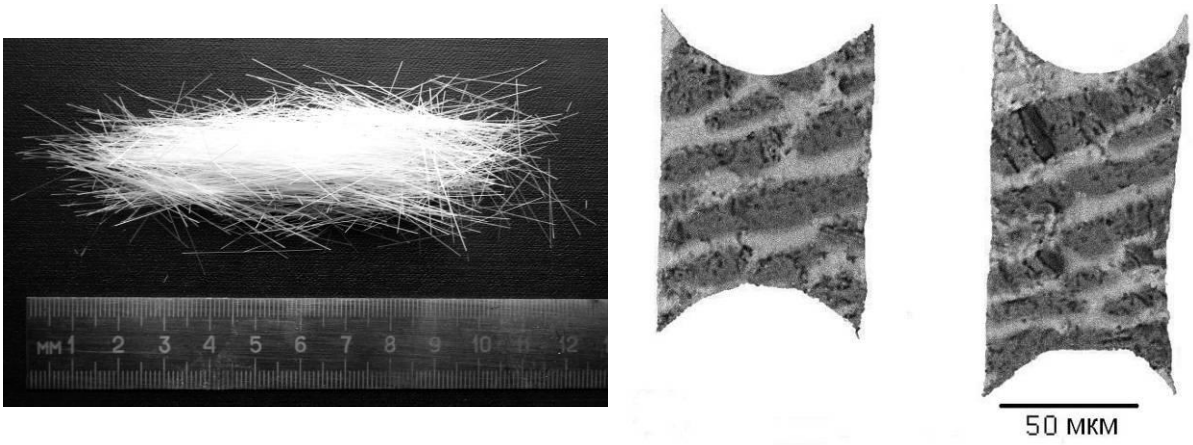
Исходным материалом волокон служили смеси порошков оксидов. Использовались оксиды алюминия Al_2O_3, кальция CaO, иттрия Y_2O_3. Навески порошков оксидов необходимого состава смешивались в этиловом спирте, подсушивались, прессовались в таблетки, которые спекались на воздухе при температуре 1300 ^oC в течение 3-х часов. Затем таблетки помещались в молибденовый тигель, плавились в вакуумной камере и служили материалом (шихтой) для получения волокон. В вакуумной камере при температуре, несколько превышающей температуру плавления шихты, молибденовый каркас опускался торцом вниз в расплав шихты (рисунок 2а), и за счет капиллярных сил расплав заполнял полые каналы каркаса. После чего с заданной скоростью V каркас поднимался в холодную зону камеры, и происходила кристаллизация волокон, форма которых определялась формой каналов (рисунок 2б). В такой технологической процедуре происходит нагрев образца до примерно 2000^{o}C с последующим охлаждением до комнатной температуры. Это приводит к рекристаллизации технически чистого молибдена каркаса и его охрупчиванию. В результате получается композитный образец с хрупкой молибденовой матрицей и оксидными волокнами.

Для получения собственно волокон молибденовый каркас-матрица может быть удален вытравливанием молибдена смесью азотной и соляной кислот. В качестве примера на рисунке 3 показана партия полученных таким образом композитных волокон из исходной смеси оксидов алюминия и кальция, состав смеси указан в подписи к рисунку (здесь и далее указывается исходный весовой состав смеси порошков оксидов для получения волокон).



а б

Рисунок 2 – Схема получения оксид/молибденовых композитов и оксидных волокон:
а – пропитка молибденового каркаса расплавом оксидов, б – кристаллизация волокон в каркасе;
стрелками показано направление движения каркаса



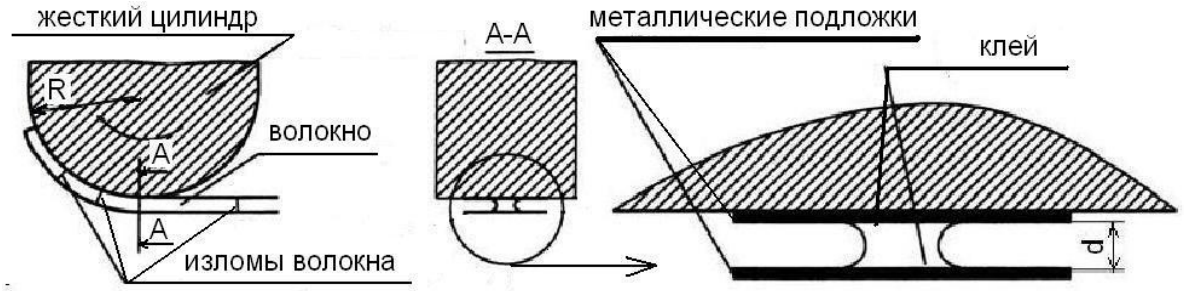
а б

Рисунок 3 – Общий вид партии композитных волокон Al_2O_3 – 4.2вес.%CaO, V=2 мм/мин;
б – поперечные сечения композитных волокон: темные области волокон – оксид алюминия,
светло-серые – кальций содержащие

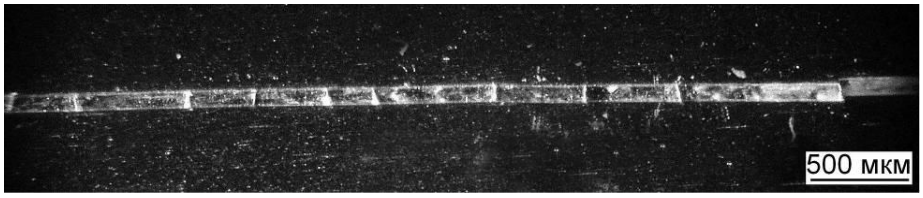
Образцы композитных материалов с оксидной Al_2O_3 и интерметаллидными матрицами NiAl и Nb_3Al изготавливались методом горячего прессования в вакууме в графитовых пресс-формах. Перед прессованием пресс-формы заполнялись порошками материалов матрицы и однонаправленными волокнами.

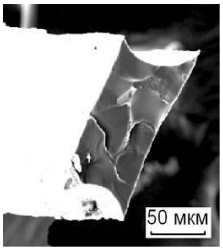
Прочность волокон определялась по оригинальной методике, специально разработанной для волокон, полученных методом внутренней кристаллизации [12], схематично показанной на рисунке 4а. Вкратце, методика состоит в том, что волокна, закрепленные резиновым клеем между подложками из гибкой молибденовой фольги, наматываются на серию жестких цилиндров последовательно от максимального до минимального диаметра в опыте. В процессе намотки происходят изломы волокон. На каждом диаметре подсчитывается максимальная деформация, возникающая в волокне $\varepsilon = d / 2R$ (d – высота поперечного сечения волокна, R – радиус цилиндра) и среднее расстояние между изломами в волокне. На рисунке 4б и 4в показаны волокна после испытаний с изломами. В результате испытаний получаем зависимость предельной деформации (деформации разрушения) ε в волокне от его длины. Учитывая линейность деформационной зависимости оксидного материала волокна,

умножая ε на величну модуля Юнга материала волокна, получаем зависимость прочности волокна от его длины.



а





б в

Рисунок 4 – Схема испытаний волокна на прочность (а), волокно на подложке после испытаний (б), вид поверхности излома волокна (в)

Испытания композитных цилиндрических образцов прямоугольного сечения проводились при нагружении трехточечныи изгибом. Величина прочности образцов определялась по известным формулам сопротивления материалов (см., например, [13]). Трещиностойкость в величинах критического коэффициента интенсивности напряжений $K*$ вычислялась по соотношениям, приведенным в работе [14]):

$$K* = \frac{P*l}{bh^{3/2}} f(a/h),$$

где

$$f(a/h) = 2.9\left(\frac{a}{h}\right)^{1/2} - 4.6\left(\frac{a}{h}\right)^{3/2} + 21.8\left(\frac{a}{h}\right)^{5/2} - 37.6\left(\frac{a}{h}\right)^{7/2} + 38.7\left(\frac{a}{h}\right)^{9/2},$$

$P*$ – максимальная нагрузка, l – расстояние между крайними опорами, b – толщина образца, h – высота образца, a – величина бокового надреза по вертикали посередине между крайними опорами (см. врезку рисунка 8а).

Эффективная поверхностная энергия композитных материалов $g*$ задавалась выражением $g* = (1/2S)\int_y P(y)dy$, где P – нагрузка на образец, y - перемещение точки приложения нагрузки к образцу (прогиб образца), S – площадь поперечного сечения образца [15]. Величина $g*$ определялась численно по экспериментальной зависимости нагрузка – прогиб образца с использованием программной системы MathCAD.

Испытания волокон и образцов, в основном, проводились при комнатной температуре; в иных случаях температура специально указана.

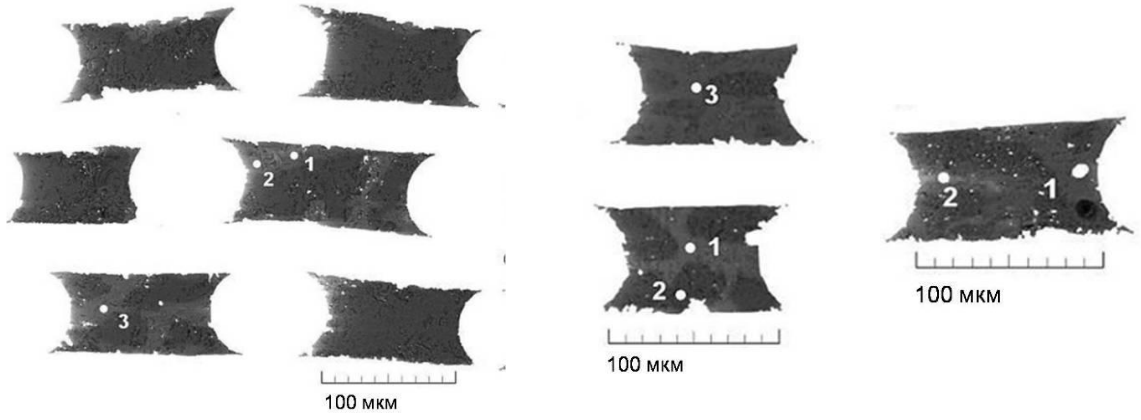
Исследование структуры композитов и волокон выполнялось на цифровых электронных сканирующих микроскопах Tescan VEGA-II XMU и CamScan MV230 (VEGA TS 5130MM), оснащенных энергодисперсионными рентгеновскими микроанализаторами.

Эксперименты и обсуждения результатов

В работе получены оксидные композитные волокна двух типов, определяемых исходным составом оксидов. Волокна первого типа изготавливались из смесей оксидов алюминия и кальция, второго – из смесей оксидов алюминия, кальция и иттрия. В результате кристаллизации композитных волокон первого типа формировались структуры композитных волокон, включающих высокопрочную компоненту в виде сапфира Al_2O_3 и менее прочные соединения сложных оксидов кальция и алюминия, прежде всего, гексаалюмината кальция $CaAl_{12}O_{19}$, имеющего слоистую структуру с относительно непрочными плоскостями, который призван обеспечить необходимую трещиностойкость по механизму, описанному выше, как собственно волокон, так и всей композитной структуры в целом. Волокна второго типа дополнительно содержали оксиды, включающие иттрий (алюмоиттриевый гранат $Y_3Al_5O_{12}$ и перовскит $YAlO_3$), которые обладают повышенным сопротивлением ползучести в сравнении с Al_2O_3. [16].

Для изучения влияния исходного состава на структуру и механические свойства получаемых волокон первого типа составы навесок порошков варьировались в диапазоне от (Al_2O_3 – 0.0вес.%CaO) до (Al_2O_3 – 8.4 вес.%CaO). То есть от номинального состава сапфира до гексаалюмината кальция согласно диаграмме состояния системы Al_2O_3 – CaO [17]. Кроме исходного состава другим определяющим параметром являются условия кристаллизации волокон. Поскольку условия кристаллизации расплава в каналах молибденовой матрицы сложны, трудноконтролируемы и требуют специальных исследований, то на данном этапе работы в качестве макроскопической обобщающей характеристики условий кристаллизации использованы величины V скорости вытягивания образца – молибденового каркаса с каналами, заполненными расплавом оксидов, – в холодную зону камеры. Примеры структур получаемых волокон показаны на рисунках 3б, 5, 6. Изображения волокон и поэлементный состав в «точках» (размеры «точек» - областей возбуждения материала при микроанализе около 5 мкм) получены в сканирующем электронном микроскопе и представлены на рисунках 5, 6 и в таблице 1. Химические соединения идентифицировались по результатм поэлементного микроанализа и диаграмме состояния системы Al_2O_3 – CaO [17].

На рисунке 7 в качестве примеров приведены результаты испытаний волокон ряда партий. Видно, что для различных составов или скоростей вытягивания волокон в холодную зону предельные деформации, а следовательно, и прочность волокон от длины имеют примерно линейные зависимости в логарифмических координатах с различным наклоном и различными абсолютными значениями. Это позволяет выбрать для различных целей волокна с наиболее подходящими параметрами. Значения прочности представленных волокон при оценочной величине модуля упругости 400 ГПа на длине 1мм превышают 1000 МПа.



а б в

Рисунок 5 – Фрагменты поперечного сечения композитного образца (Al_2O_3 – 3.2вес.%CaO)/Mo, V = 2 мм/мин. Белые области – молибденовая матрица, черные – Al_2O_3, серые – кальций содержащие оксиды. Результаты рентгеновского микроанализа в пронумерованных «точках», показанных на рисунке, представлены в таблице 1

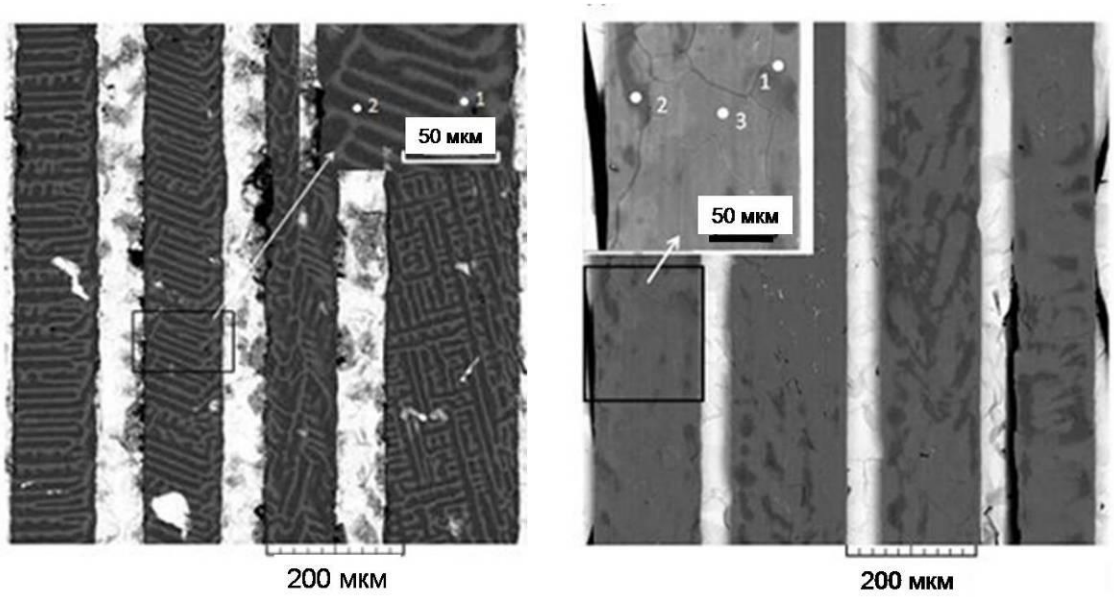


Рисунок 6 – Фрагменты продольных сечений композитых образцов (Al_2O_3 – 2.1вес.%CaO)/Mo, V = 250 мм/мин (а); (Al_2O_3 – 3.2вес.%CaO)/Mo, V = 1 мм/мин (б). Белые области – молибденовая матрица, черные – Al_2O_3, серые – кальций содержащие оксиды. Результаты рентгеновского микроанализа в пронумерованных «точках», показанных на рисунке, представлены в таблице 1.

Таблица 1 - Характеристики микроструктур композитных волокон. «Точка» – номер зоны рентгеновского микроанализа, показанной на рисунках 5 или 6; CaO, вес.%. – весовое содержание CaO в процентах в исходной смеси порошков оксидов Al_2O_3 и CaO; V – скорость вытягивания образца в холодную зону при кристаллизации расплава в молибденовом каркасе-матрице; Al:Ca, ат. – отношение концентраций атомов в зоне микроанализа

Рисунок	«Точка»	CaO, вес.%	V, мм/мин	Al:Ca, ат.	Соединение
6а	1	3.2	2	11	$CaAl_{12}O_{19}$
–//–	2	3.2	2	11	$CaAl_{12}O_{19}$
–//–	3	3.2	2	9.4	$CaAl_{12}O_{19}$
6б	1	3.2	2	4.3	$CaAl_4O_7$
–//–	2	3.2	2	>100	Al_2O_3
–//–	3	3.2	2	11	$CaAl_{12}O_{19}$
6в	1	3.2	2	10	$CaAl_{12}O_{19}$
–//–	2	3.2	2	2	$CaAl_2O_4$
7а	1	2.1	250	4	$CaAl_4O_7$
–//–	2	2.1	250	>100	Al_2O_3
7б	1	3.2	1	10	$CaAl_{12}O_{19}$
–//–	2	3.2	1	14	$CaAl_{12}O_{19}$
–//–	3	3.2	1	4	$CaAl_4O_7$

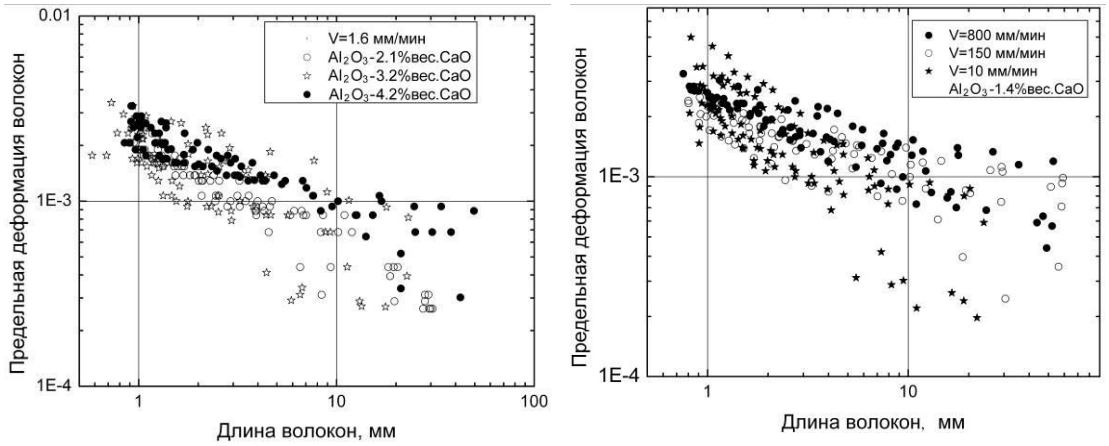


Рисунок 7 – Результаты испытаний волокон на изгиб при комнатной температуре, полученных из шихты с различным исходным весовым составом Al_2O_3 и CaO при одинаковой скорости V (а); из шихты с одинаковым весовым составом при различных скоростях вытягивания V (весовые составы и скорости вытягивания указаны в поле графиков)

Выявлено, что в результате испытаний волокна имеют развитую поверхность разрушения с траекториями разрушения по светлым (на рисунке 4в) кальций содержащим участкам.

При испытаниях композитные образцы с оксидными композитными волокнами и хрупкой молибденовой матрицей демонстрируют «квазипластичные» кривые деформирования, как показано для одного из образцов на рисунке 8а. Образец испытывался на трещиностойкость, схема испытаний представлена на врезке рисунка. Величина критического коэффициента интенсивности напряжений $K*$ для данного образца, полученного при скорости вытягивания образца в холодную зону V=10 мм/мин, составила 22 МПа·м$^{1/2}$, что вполне приемлемо для конструкционных материалов такого типа. Получена также зависимость величин критического коэффициента интенсивности напряжений $K*$ подобных образцов с волокнами одного исходного состава Al_2O_3 – 3.2вес.%CaO от скорости вытягивания V их в холодную зону при кристаллизации волокон (рисунок 8б). Такой же характер зависимостей имеют и образцы с исходными весовыми составами Al_2O_3 и 2.1, 2.6, 4.2 вес.%CaO (рисунок 9а).

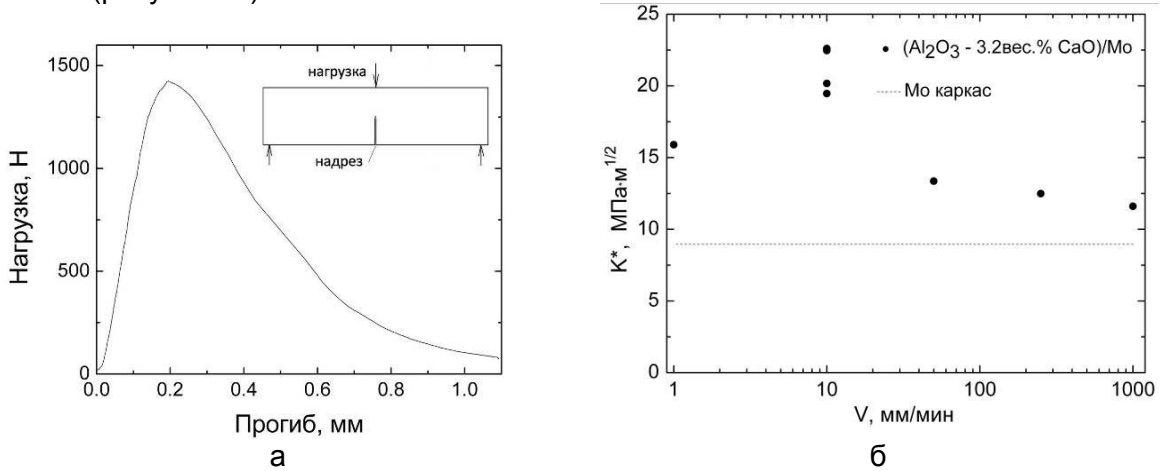


Рисунок 8 – Результаты испытаний композитных (Al_2O_3 – 3.2вес.%CaO)/Mo образцов на трещиностойкость (размеры образцов ≈5×15×60 мм): зависимость прогиб – нагрузка одного из образцов (V=10 мм/мин), стрелками на врезке показаны направления приложения нагрузки (а); зависимость критических коэффициентов интенсивности образцов $K*$ от скоростей V вытягивания их в холодную зону при кристаллизации волокон, пунктирная линия – значение $K*$ молибденового образца-каркаса без волокон

Зависимости имеют максимумы, что открывает возможности оптимизации параметров технологических режимов по трещиностойкости композитов. Видно также, что трещиностойкость всех композитных образцов существенно превосходит трещиностойкость образца из молибденовой матрицы-каркаса без волокон (K^* для молибденвого каркаса – пунктирная линия на рисунке 8б).

Получены также зависимости критических коэффициентов интенсивности образцов K^* композитных образцов с молибденовой матрицей от величины весовой части оксида кальция в исходной смеси оксидов алюминия и кальция, приготовляемой для получения волокон. На рисунке 9б эти зависимости приведены для двух партий композитных образцов, волокна в молибденовой матрице которых кристаллизовались при охлаждении вместе с печью (V=0 мм/мин) и при вытягивании образцов в холодную зону со скоростью V=10 мм/мин. Видно, что с ростом доли оксида кальция величина K^* также, в общем, возрастает, но при этом, очевидно, убывает прочность композитов.

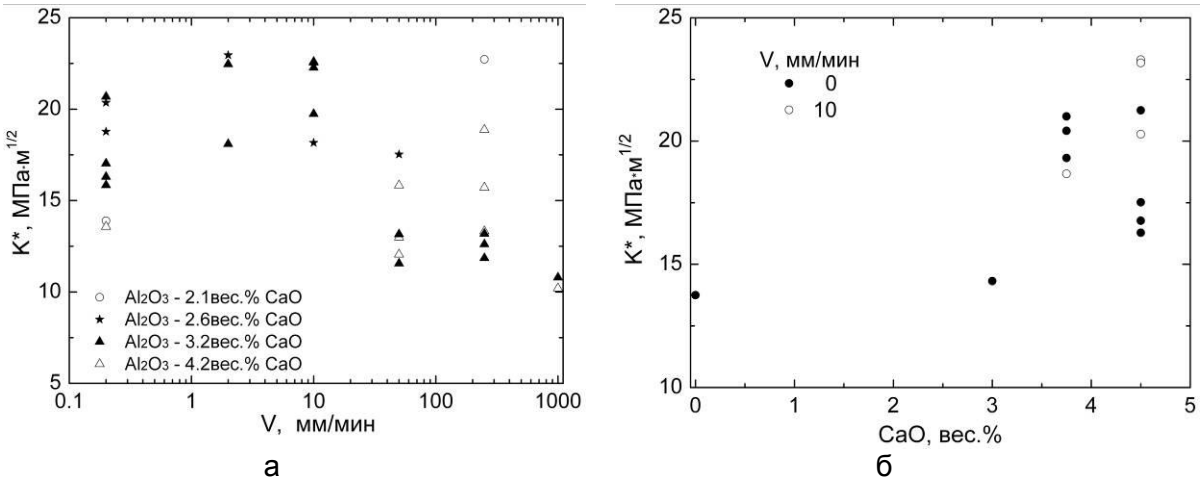
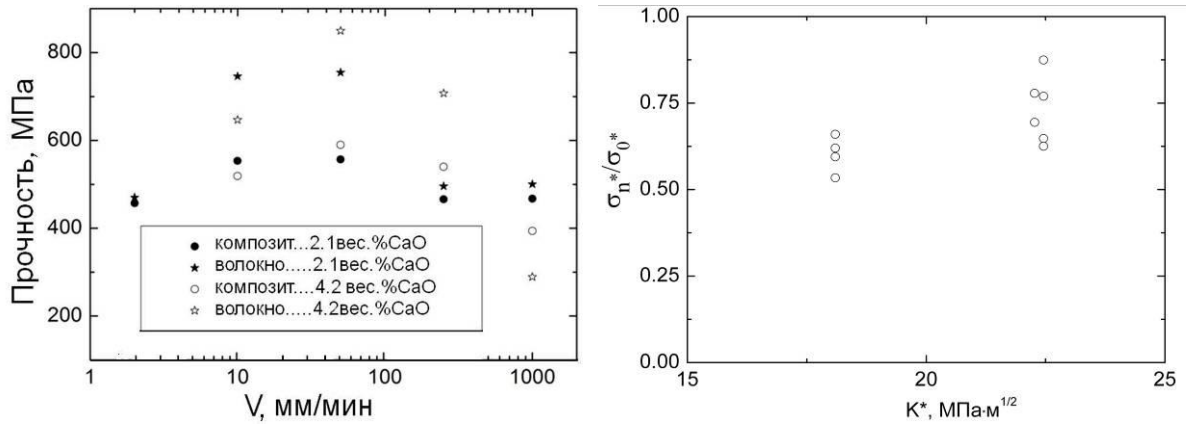


Рисунок 9 – Зависимость критических коэффициентов интенсивности K^* композитных оксид/молибденовых образцов от скоростей V вытягивания их в холодную зону при кристаллизации волокон различного исходного состава (указано в поле графика) (а); зависимость критических коэффициентов интенсивности K^* композитных оксид/молибденовых образцов от весового содержания CaO в исходной смеси оксидов Al_2O_3 – CaO волокон

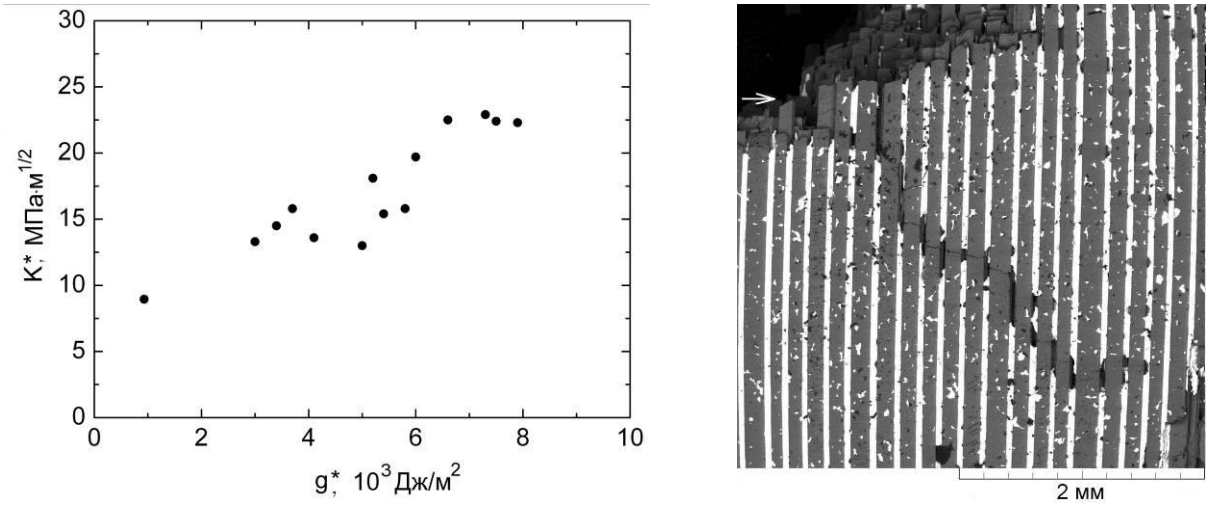
На рисунке 10а представлены зависимости прочности композитных волокон и композитных образцов с молибденовой матрицей и соответствующими волокнами от скорости вытягивания образцов в холодную зону при кристаллизации волокон двух исходных составов в каналах молибденовой матрицы. Зависимости, коррелирующие между собой, имеют определенно выраженный максимум. Это открывает возможности по оптимизации технологических параметров по прочности композитов так же как и по трещиностойкости, на что указывалось выше.

В данной работе в качестве таких параметров могут выступать исходные составы смесей оксидов и условия кристаллизации расплава волокон в каналах молибденовой матрицы, в значительной мере определяемые скоростью вытягивания образцов в холодную зону после пропитки матрицы смесью расплавов оксидов, – см. рисунок 2б. Следует отметить, что полная оптимизация характеристик композитных волокон и композитов, полученных на их основе, выходит за рамки настоящей работы.



а б

Рисунок 10 – Зависимость прочности оксидных волокон и композитных оксид/молибденовых образцов от скоростей вытягивания V при кристаллизации волокон различного исходного состава (в поле графика указано весовое содержание CaO в исходной смеси оксидов Al_2O_3 – CaO) (а); б – связь между критическими коэффициентами интенсивности напряжений K* и чувствительностью оксид/молибденовых образцов к надрезу (σ_n^* – прочность образцов с надрезом, σ_0^* – прочность образцов без надреза)



а б

Рисунок 11 – Корреляция между критическими коэффициентами интенсивности напряжений K* и эффективной поверхностной энергией при разрушении g* композитных оксид/молибденовых образцов (а); б – продольное сечение испытанного образца (Al_2O_3 – 2.1вес.%CaO)/Mo, V=250 мм/мин, K*=23 МПа·м$^{1/2}$ с разветвленной макротрещиной, стрелка указывает начальное направление распространения макротрещины

Проведены также испытания на прочность оксид/молибденовых образцов с надрезами и без надрезов. Чувствительность образцов к надрезам представлена как σ_n^*/σ_0^*, где σ_n^* – прочность образцов с надрезом, σ_0^* – прочность образцов без надреза. Это отношение может приближаться к единице, свидетельствуя о слабой чувствительности композитных образцов к надрезам. Кроме того, величины этих отношений коррелируют с величинами трещиностойкости K* соответствующих образцов (рисунок 10б).

По результатам испытаний образцов с надрезами численным интегрированием зависимостей нагрузка-прогиб образцов (см., например, рисунок 8а) по формуле для определения g*, приведенной выше, были получены величины эффективной поверхностной энергии g* композитных образцов, которые коррелируют с величинами их трещиностойкости K* (рисунок 11а). Это, в частности, свидетельствует о верности принятых подходов и значений получаемых величин.

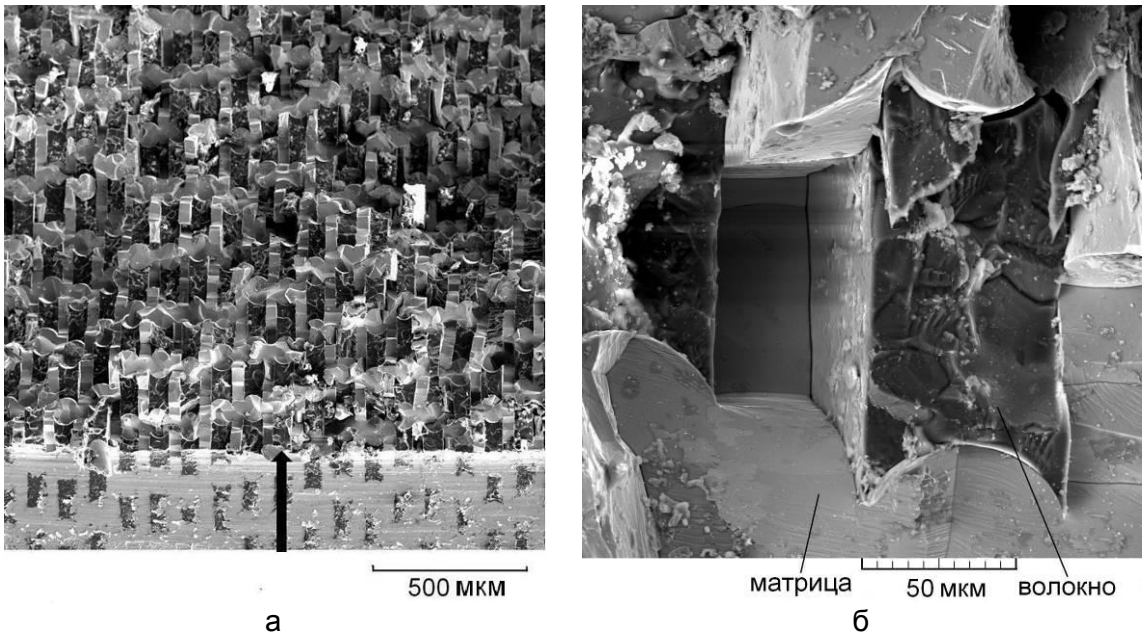
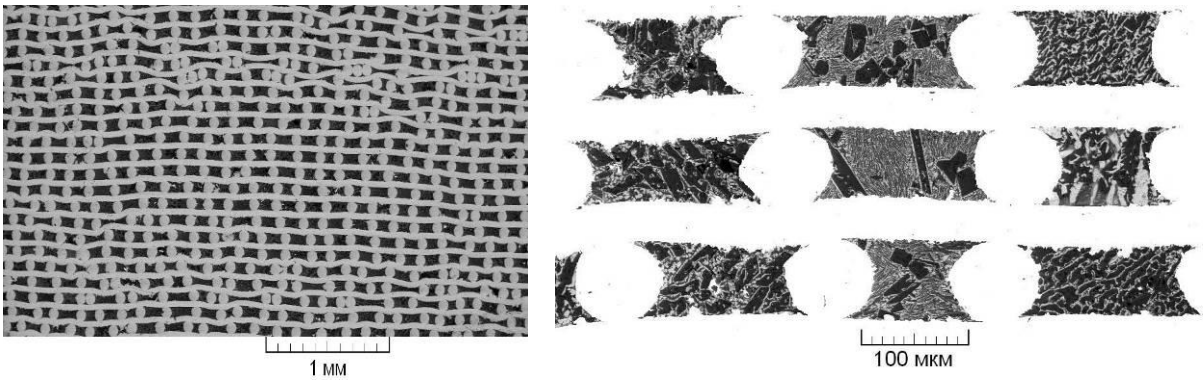


Рисунок 12 – Поверхность разрушения композитного образца (Al_2O_3 – 4.2 вес.%CaO)/Mo, V=50 мм/мин с надрезом после испытаний на трещиностойкость: участок поверхности разрушения, стрелкой показана глубина исходного надреза (а); одно из композитных волокон в молибденовой матрице (б).

Помимо полученных нелинейных зависимостей нагрузка–прогиб образцов (см., например, рисунок 8а), величин трещиностойкости K* и эффективной поверхностной энергии g*, характеризующих поведение композитных материалов на макроскопическом уровне, «нехрупкость» разрушения подтверждают также микроскопические наблюдения поверхностей разрушения композитных образцов. На рисунках 11б и 12 видны: ветвление макротрещины, расслоения и сдвиги по границам раздела волокно-матрица, вытягивания волокон из матрицы, рельефность поверхности разрушения собственно композитных волокон, что вносит существенный вклад в общую трещиностойкость композитов.

Кроме волокон первого типа, полученных на основе исходного состава оксидов Al_2O_3 – CaO, как указывалось выше, были получены и исследованы волокна второго типа на основе исходного состава оксидов Al_2O_3 – CaO – Y_2O_3 и композиты на их основе с хрупкой молибденовой матрицей из рекристаллизованного молибдена. Известна возможность более высокого сопротивления ползучести при высоких температурах волокон на основе алюмоиттриевого граната $Y_3Al_5O_{12}$, чем волокон на основе сапфира Al_2O_3. Количественно два исходных соотношения оксидов было выбрано с тем, чтобы обеспечить два состава волокон после кристаллизации: 1-й – 0.7 объемных долей $Y_3Al_5O_{12}$ и 0.3 $CaAl_{12}O_{19}$ и 2-й – 0.7 объемных долей эвтектики Al_2O_3-$Y_3Al_5O_{12}$ и 0.3 $CaAl_{12}O_{19}$. Такой выбор был обусловлен – для 1-го состава – стремлением получить волокна с реализацией высокого сопротивления ползучести при высоких температурах алюмоиттриевого граната $Y_3Al_5O_{12}$, а для 2-го состава – с целью дополнительного использования повышенной трещиностойкости эвтектической компоненты Al_2O_3-$Y_3Al_5O_{12}$ структуры волокна, – см., например, работы [11, 16, 18]. ,

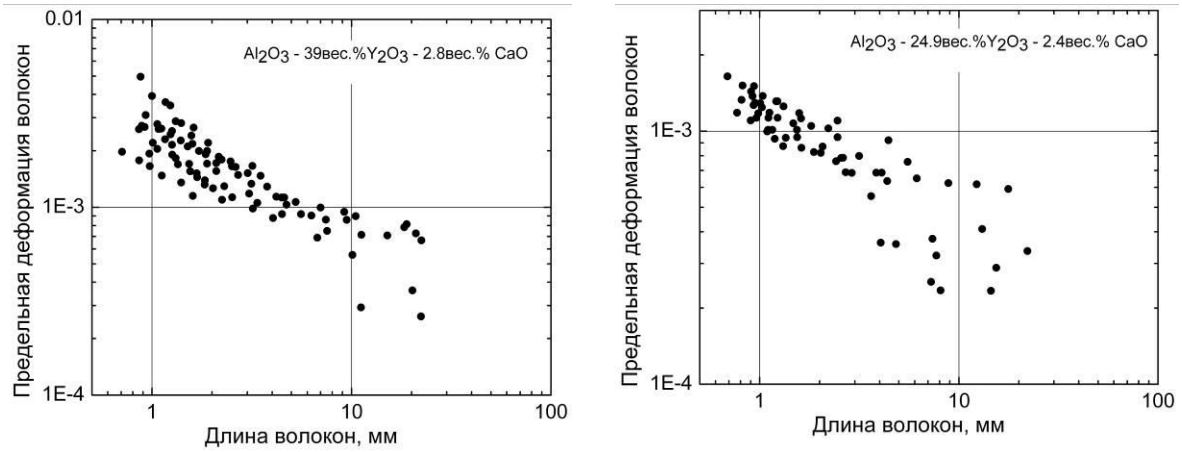
Были проведены механические испытания волокон второго типа и композитов на их основе, а также микроскопические исследования.



а б

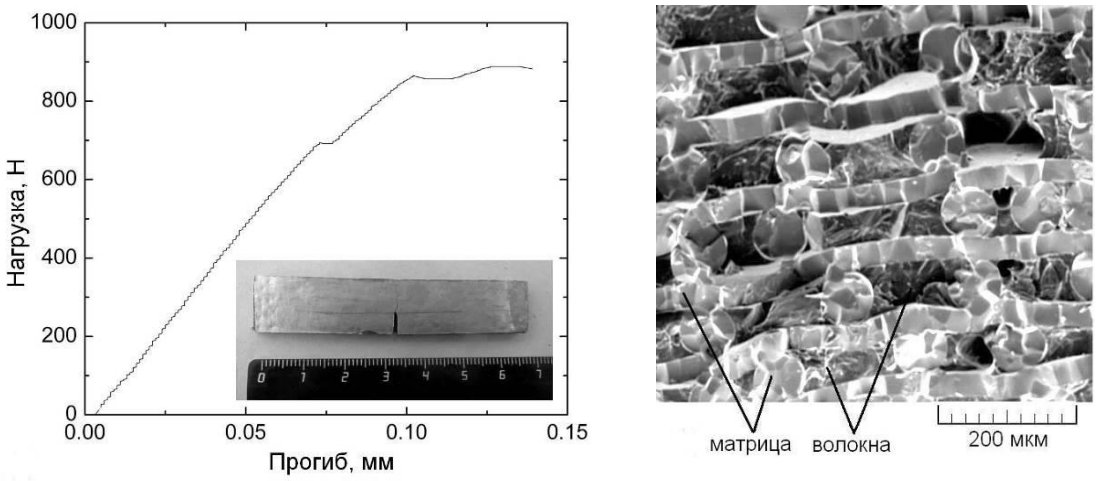
Рисунок 13 – Участок поперечного сечения композита (Al_2O_3 – 39вес.% Y_2O_3 – 2.8вес.% CaO)/Mo, V=50 мм/мин: а – светлого цвета – молибденовая матрица, темного – волокна; б – группа волокон в поперечном сечении композита (черные участки – Al_2O_3, серые участки – кальций содержащие, светло-серые – иттрий содержащие, белого цвета – молибденовая матрица)

На рисунке 13 показана структура таких композитов и композитных волокон в поперечном сечении, а на рисунках 14, 15, и 16а показаны результаты механических испытаний. Значения прочности волокон при оценочной величине модуля упругости материалов волокон 350 ГПа на длине 1мм превышают 1000 МПа. Вид кривой деформирования и развитые поверхности разрушения указывают на нехрупкий «квазипластичный» характер разрушения композитов.



а б

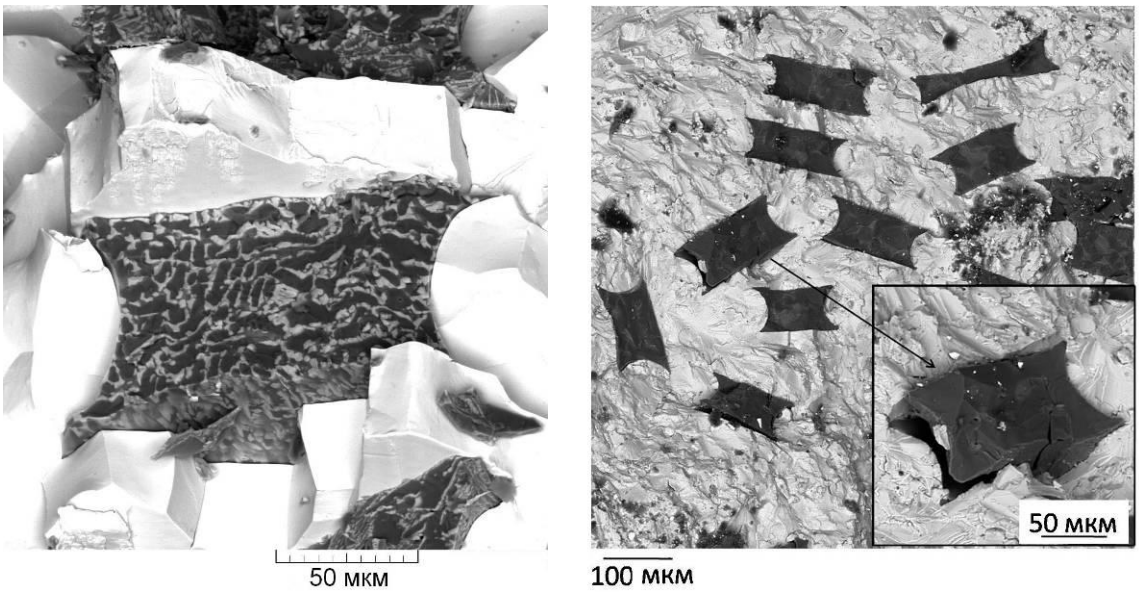
Рисунок 14 – Зависимости предельной деформации от длины композитных волокон при испытаниях на изгиб двух исходных составов (а) и (б), – исходный состав волокон указан в поле графиков, волокна получены при скорости вытягивания V=10 мм/мин



а б

Рисунок 15 – Вид кривой деформирования композитного образца (Al_20_3 – 39.0 вес.%Y_2O_3 – 2.8 вес.%CaO)/Mo, V=50 мм/мин с надрезом при испытаниях на трещиностойкость, K*=19 МПа·м$^{1/2}$, на врезке вид образца после испытания (а); участок поверхности разрушения образца (б).

Кроме образцов с хрупкой молибденовой матрицей в работе методом горячего прессования были изготовлены композитные образцы с хрупкими матрицами из оксида алюминия Al_2O_3 и интерметаллидов NiAl и Nb_3Al, армированными оксидными композитными волокнами первого типа. Образцы изготавливались в режимах: с Al_2O_3 матрицей – 1450^{o}C – 30 мин – 20 МПа, с NiAl матрицей – 1425^{o}C – 30 мин – 20 МПа, с Nb_3Al матрицей – 1450^{o}C – 30 мин – 30 МПа. На рисунке 16б в качестве примера приведены результаты испытаний одного из образцов с NiAl матрицей, поверхность излома которого свидетельствует о нехрупком характере разрушения такого композита.



а б

Рисунок 16 – Участки поверхностей разрушения композитных образцов после испытаний на прочность: а – образца (Al_2O_3 – 24 вес.% Y_2O_3 – 2.4 вес.% CaO)/Mo, V=50 мм/мин, σ_0*=560 МПа, темного цвета – композитные волокна, белого цвета – молибденовая матрица; б – образца (Al_2O_3 – 4.2вес.%CaO)/NiAl, σ_0*=320 МПа, волокна получены при скорости V=250 мм/мин, на снимке волокна темного цвета

Учитывая, что волокна и композиты нацелены на работу в широком диапазоне температур, были проведены также испытания композитов с композитными

волокнами и молибденовой матрицей из рекристаллизованного молибдена на прочность в диапазоне температур 20÷1400 ^{o}C, данные которых приведены на рисунке 17. Результаты испытаний образцов свидетельствуют, что композиты имеют вполне приемлемые механические характеристики, – см., например, обзор работ по высокотемпературным композитам [19, 20].

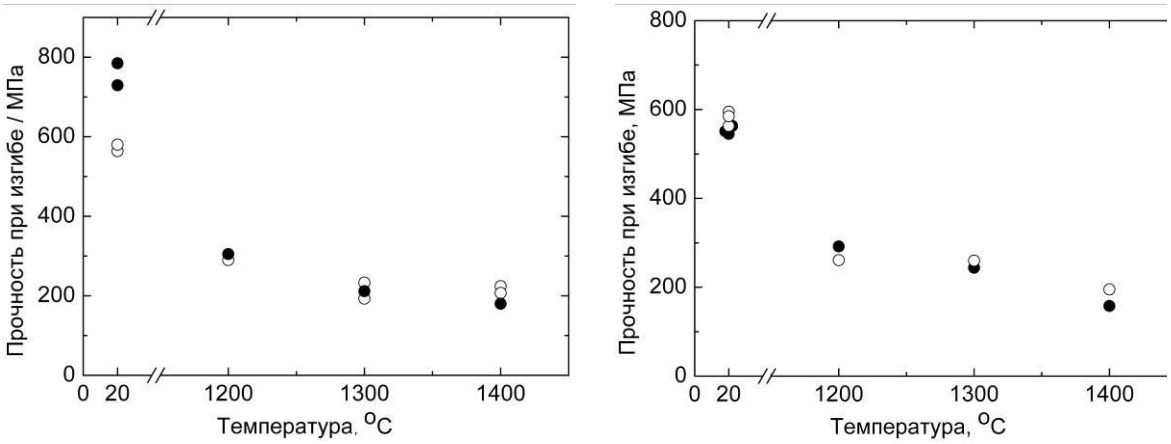


Рисунок 17 – Зависимости прочности композитных образцов с композитными волокнами и молибденовой матрицей от температуры с различными исходными составами и условиями кристаллизации волокон: а – (Al_2O_3 – 3.2вес.%CaO)/Mo, V=50 мм/мин (черные точки на графике) и (Al_2O_3 – 4.2вес.%CaO)/Mo, V=250 мм/мин; б –композиты (Al_2O_3 – 39вес.% Y_2O_3 – 2.8вес.% CaO)/Mo, V = 50 мм/мин (черные точки) и (Al_2O_3 – 24вес.% Y_2O_3 – 2.4вес.% CaO)/Mo, V = 50 мм/мин

Заключение

Методом внутренней кристаллизации из исходных смесей различных оксидов получены оксидные композитные волокна, содержащие прочную компоненту из оксида алюминия и менее прочные соединения сложных оксидов, включающие алюминий и кальций, прежде всего, гексаалюминат кальция, особенности слоистой структуры которого позволяют обеспечить приемлемую трещиностойкость волокнистых композитов с хрупкой матрицей. Получены также оксидные композитные волокна, в состав которых входят кроме указанных соединений сложные оксиды алюминия и иттрия, включая алюмоиттриевый гранат, обладающий повышенным сопротивлением ползучести. Исследования полученных волокон методами сканирующей электроннной микроскопии и рентгеновского микроструктурного анализа подтверждают их композитный состав.

Испытания композитных волокон по специально разработанной методике позволили получить зависимости предельных деформаций волокон от длины и показали, что практически все волокна на длине 1 мм имеют прочность на изгиб, превышающую 1000 МПа, что вполне достаточно для обеспечения необходимой прочности композитных материалов, полученных с применением этих волокон.

На основе оксидных композитных волокон изготовлены и исследованы композиты с хрупкими матрицами: из рекристаллизованного молибдена, оксида алюминия Al_2O_3 и интерметаллидов NiAl и Nb_3Al.

Нелинейный характер деформационных зависимостей композитов и развитые поверхности разрушения, величины трещиностойкости, превышающие 20 МПа·м$^{1/2}$, приемлемая прочность в диапазоне температур 20÷1400 ^{o}C указывают на то, что основная цель работы – разработка и получение композитов с оксидными композитными волокнами и хрупкими матрицами с трещиностойкостью и прочностью, отвечающими требованиям для конструкционных материалов такого рода, – достигнута. Таким образом, показана возможность получения на основе непластичных компонентов волокнистых композитов с «квазипластическими» характеристиками.

Работа выполнена в рамках госзадания ИФТТ РАН при частичном финансировании РФФИ (проект 17-03-01136).

Авторы выражают также благодарность за ценные предложения, обсуждения и помощь в работе Милейко С.Т., Колчину А.А., Мицкевичу А.Я., Чумичеву В.А., Абашкину А.А.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Cook, J. A mechanism for the control of crack propagation in all-brittle systems / J. Cook, J.E. Gordon // Proceed. of the Royal Society A, 1964. – V. 282, Iss. 8. – PP. 508–520.

2. Анищенков, В.М. Усталостное разрушение слоистого композита / В.М. Анищенков, С.Т. Милейко // ДАН СССР, 1978. – Т. 241, №5. – С. 1068–1069.

3. Atkins, A.G. Intermittent bonding for high toughness/high strength composites / A.G. Atkins // J. Mat. Sci., 1975. – V. 10, Iss. 5. – PP. 819-832.

4. Kriven, W. M. High temperature tolerant ceramic composites having porous interphases / W. M. Kriven, S.-J. Lee // US patent № 6887569, May 3, 2005.

5. Милейко, С.Т. Трещиностойкие волокнистые керамические композиты / С.Т. Милейко, А.А. Колчин, В.М. Кийко, А.Н. Толстун, Н.И. Новохатская // Патент на изобретение № 2588534, Бюллетень №18, 27.06.2016.

6. Попова, Н.А. Получение монацитовой прослойки в структуре оксид-оксидных композитов на основе МВК-волокон / Н.А. Попова, А.Н. Толстун // Наука – производству, 2007. – Т. 95, № 2. – С. 58–61.

7. Cinibulk, M.K. Hexaluminates as a cleavable fiber-matrix interphase: synthesis, texture development, and phase compatibility / M.K. Cinibulk // J. European Ceramic Society, 2000. – V. 20. – PP. 569-582.

8. Marcys, G. Cain. In Situ Reacted Rare-Earth Hexaaluminate Interphases / G. Cain Marcys, L. Cain Rebecca, H. Lewis Michael // J. American Ceramic Society, 1997. – V.80, Iss. 7. – PP. 1873–1876.

9. Милейко, С.Т. Получение композитов методом внутренней кристаллизации / С.Т. Милейко, В.И. Казьмин // Механика композитных материалов, 1991. – № 5. – С. 898–908.

10. Mileiko, S.T. Single crystalline oxide fibres for heat-resistant composites / S.T. Mileiko // Compos Sci. Technol., 2005. – V.65. – PP. 2500–2513.

11. Кийко, В.М. Микроструктура и механические свойства эвтектических оксидных волокон, получаемых методом внутренней кристаллизации / В.М. Кийко, А.Н. Толстун, В.Н. Курлов, А.А. Колчин, Н.И. Новохатская, Н.С. Саркисян, М.Ю. Старостин, С.Т. Милейко // Наука – производству, 2007. – №6. – С. 5–14.

12. Kiiko, V.M. Evaluation of room temperature strength of oxide fibres produced by the internal crystallization method / V.M. Kiiko, S.T. Mileiko // Compos Sci. Technol, 1999. – V. 59, Iss. 13. – PP. 1977–1981.

13. Рудицин, М. Н. Справочное пособие по сопротивлению материалов / М. Н. Рудицин, П.Я. Артемов, М.И. Любошиц – Минск: Вышэйшая школа, 1970. – 630 с.

14. Броек, Д. Основы механики разрушения / Д. Броек – М.: Высшая школа, 1980. – 368 с.

15. Кийко, В.М. Оценка эффективной поверхностной энергии материалов в условиях изгиба / В.М. Кийко // IX Междун. конференция "Фазовые превращения и прочность кристаллов", Сборник тезисов. – Черноголовка, 2016. – С. 156.

16. Mileiko, S.T. Fabrication, properties and usage of single-crystalline YAG fibers / S.T. Mileiko, V.N. Kurlov, A.A. Kolchin, V.M. Kiiko // J. European Ceramic Society, 2002. – V. 22. – PP. 1831–1837.

17. Phase Equilibria Diagrams ACerS–NIST, 2003. – Version 3. – CD-ROM, Database.

18. Милейко, С.Т. Монокристаллические волокна иттрий-алюминиевого граната: микроструктура и прочность при комнатной температуре / С.Т. Милейко, В.М. Кийко, Н.И. Новохатская, А.Н. Толстун, А.А. Колчин // Деформация и разрушение материалов, 2008. – № 5. – С. 2–7.

19. Светлов, И.Л. Высокотемпературные Nb–Si-композиты / И.Л. Светлов // Материаловедение, 2010. – № 9. – С. 29– 38.

20. Светлов, И.Л. Высокотемпературные Nb–Si-композиты / И.Л. Светлов // Материаловедение, 2010. – № 10. – С. 18– 27.

DOI:10.26201/ISSP.2019.45.557/Adv.mater.V.1.Ch.16

Глава 16. ИЗУЧЕНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК ПРИПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СПЛАВОВ С ПОМОЩЬЮ МЕТОДОВ АКУСТОМИКРОСКОПИЧЕСКОЙ ДЕФЕКТОСКОПИИ

Кустов А.И., Мигель И.А. [(1)]
Воронежский государственный педагогический университет, Российская Федерация;
[(1)]*Военный Учебно-Научный Центр ВВС Военно-Воздушной Академии им. профессора Н.Е.Жуковского и Ю.А.Гагарина, Воронеж, Российская Федерация*
akvor@yandex.ru

Аннотация: Металлические сплавы получили в современном мире широкое распространение. Определение значений физических характеристик таких материалов – самостоятельная актуальная задача. На свойства материала или конкретного объекта влияют, прежде всего, слои, называемые *приповерхностными*. В работе предлагается для анализа структуры таких слоев и набора их физико-механических характеристик использовать современные средства неразрушающего контроля – методы акустомикроскопической дефектоскопии (*АМД-методы*). С их помощью без какого-либо химического травления поверхности получали акустические изображения микроструктуры приповерхностных слоев на различной глубине, проводили анализ зеренного строения и распределения зерен по размеру, значения скорости ПАВ в изучаемых локальных областях и величину коэффициента затухания акустических волн. Предлагаемые методики обеспечили расчет упругих модулей материалов, величину условного предела текучести и предела упругости без разрушения образцов.

Ключевые слова: физические свойства, оценочные критерии структуры материалов, неразрушающий контроль параметров, методы акустомикроскопической дефектоскопии.

Abstract: Metal alloys have become widespread in the modern world. Determination of the values of physical characteristics of such materials is an independent actual task. The properties of a material or a particular object are primarily affected by layers called near-surface layers. The paper proposes to analyze the structure of such layers and a set of their physical and mechanical characteristics using modern means of non-destructive testing – methods of acoustic microscopic flaw detection (AMD-methods). With their help, without any chemical etching of the surface, acoustic images of the microstructure of the subsurface layers at different depths were obtained, the grain structure and grain size distribution were analyzed, the surfactant velocity values in the studied local areas and the attenuation coefficient of acoustic waves were analyzed. The proposed methods provided for the calculation of elastic moduli of materials, the value of the conditional yield strength and the elastic limit without fracture of samples.
Key words: physical properties, evaluation criteria of materials structure, non-destructive parameter control, methods of acoustic microscopic flaw detection.

§1. Введение Одна из актуальных проблем современного материаловедения - изучение состояния материалов и определение его параметров. Оно в значительной степени определяется характеристиками элементов материалов, их структурой. При этом в большинстве случаев характеристики зависят от свойств *приповерхностных слоев*, составляющих от единиц до сотен микрометров. Поэтому, задача характеризации структуры таких слоев является самостоятельной задачей, решение которой требует инновационных подходов. Взаимосвязь структуры материалов с уровнем их свойств обуславливает важность этой задачи. При этом необходимо исследовать строение как аморфных, так и кристаллических материалов. Не менее значимой задачей является задача выявления связи параметров свойств и структуры

материалов с параметрами внешних воздействий (диффузионных температурных, коррозионных, деформационных). Было предложено решить перечисленные задачи с помощью инновационных методов, к которым следует отнести и *АМД-методы*, или методы акустомикроскопической дефектоскопии [1,2]. Они основаны на использовании *акустических волн* (*АВ*) различных диапазонов и используют преимущества прозрачности для звука большинства материалов. С их помощью неразрушающим способом проводится расчет ряда физических параметров образцов. Исследования проводятся как на основе акустических изображений [3], так и с использованием V(Z)-кривых - характерных зависимостей выходного акустического сигнала от расстояния Z линза-объект [4,5].

При этом наибольший интерес представляют подповерхностные слои, играющие ведущую роль при диагностике начальных стадий разрушения.

С помощью АМД-методов чрезвычайно эффективно прямое и косвенное наблюдение областей локального разрушения, анизотропии структур, зеренного строения металлических сплавов, оценки прочностных характеристик. Кроме того, в большинстве случаев, контроль параметров структуры с помощью сканирующего акустического микроскопа (*САМ*) позволяет надежно выявлять начало локального разрушения и наблюдать наступление предельных состояний.

Цель работы*: разработка моделей изучения и характеризации подповерхностных слоев металлических сплавов, и создание методов получения дополнительной информации об их структуре и свойствах с помощью акустических волн, а также, практическая реализация пред-ложенных методов и моделей.*

Актуальность проблемы

В настоящее время традиционные методы дефектоскопии в значительной степени исчерпали свои возможности. Этот факт на первый план выдвинул необходимость создания новых неразрушающих методов дефектоскопии, которые позволили бы значительно увеличить инфор-мативность данных, получаемых при исследовании материалов, об их структурных составляющих, о процессах зарождения и взаимного прев-ращения, дефектов и границ фаз, о масштабном факторе, об анизотропии. При этом актуальна задача перманентного совершенствования взаимодополняющих методов дефектоскопии - методического, программного, информационного, математического.

Появление в последние три десятилетия такого направления ис-следований как акустомикроскопическая дефектоскопия [6-8] позволило кар-динально расширить функциональные возможности изучения структур и дефектов. В настоящей работе предлагается использовать *АМД-методы*, применимые к практически неограниченному классу объектов в кон-денсированном состоянии. При этом успех исследований практически не зависит от их природы, кристаллического или аморфного строения, химического и фазового состава [9-11].

Предлагаемые методы основаны на взаимодействии акустических волн (АВ) мега- и гигагерцевого диапазонов со структурными элементами изучаемых объектов, с дефектами в них – именно в этом и заключается новизна в постановке проблемы. Отраженный от изучаемых слоев объекта сигнал, преобразованный в радиоэлектронный, несет информацию о характеристиках объекта, в том числе и физико-механических. Акустические волны, в отличие от других видов излучений, проникают в подповерхностные слои изучаемых объектов, и характеризуют их, предоставляя информацию в виде акустических изображений и специфических интерференционных картин – V(Z)-кривых [12-14].

Сформулированная проблема направлена на разработку и совершенствование новых перспективных универсальных методов получения информации об объектах, об их подповерхностных слоях. Её решение позволит:

- *визуализировать* структуру приповерхностных слоев твердотельных материалов, нарпимер, таких как полупроводники, пьезокомпозиты, металлы, стали, керамики;

- оценивать *по акустическим изображениям* прочностные характе-ристики исследуемых материалов;

- получать локальные и аксиальные значения скоростей акустических волн в приповерхностных слоях исследуемых материалов; по полученным значениям рассчитывать величину упругих модулей материалов, оцени-вать флуктуации физико-механических характеристик;

- определять значения пористости и плотности керамических и аморфных порошковых материалов неразрушающим способом;

- находить оптимальные режимы механической обработки материалов на основании корреляционных зависимостей " скорость акустических волн – свойство";

- характеризовать материалы с текстурой, изучать их кристаллографические ориентации, определять величину упруго-механических характеристик.

Научная новизна работы заключается:

1. В разработке принципов получения информации о приповерх-ностных слоях металлических сплавов с помощью АВ гигагерцевого диапазона.

2. В создании нового конструктивно-технологического решения САМ, существенно расширяющего возможности определения параметров материалов в конденсированном состоянии.

В реализации метода оценки значений физических параметров объектов по уровню затухания акустических волн, по форме V(Z)-кривых.

§2. Методы испытаний Известно, что АМД - методы исследования структуры и свойств материалов в конденсированном состоянии [15,16], активно развивающиеся в последние десятилетия, имеют ряд перспективных направлений. Главным из них является метод акустической визуализации, а также методы, связанные с использованием характерных V(Z)-кривых [17].

Функционирование сканирующего акустического микроскопа (САМ) происходит в режиме *акустической визуализации* следующим образом (рис.1).

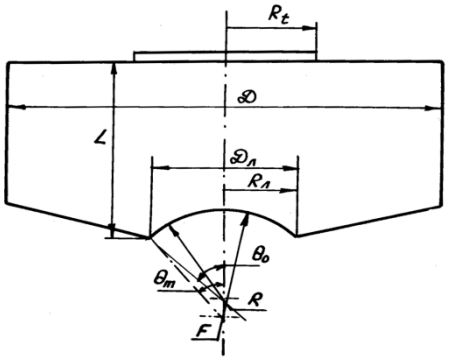


Рисунок 1 - Звукопровод с пьезопреобразователем, акустической линзой и его основные параметры (R_t – радиус пьезопреобразователя, $R_л$ – радиус апертуры линзы, D – диаметр звукопровода, $D_л$ – диаметр апертуры линзы, L – длина звукопровода, R – радиус кривизны линзы, F - фокусное расстояние акустической линзы, θ_0 – угол раскрытия линзы, θ_m – апертурный угол).

Излучение и прием АВ при работе в режиме отражения (рис.1.) произ-водится одним и тем же элементом. Несущий информацию о структурно-механических свойствах области отражения полезный сигнал, отра-женный от исследуемого объекта, прошедший через акустическую линзу и звукопровод, попадает на пьезопреобразователь, где превращается в электрический сигнал. Затем он отправляется для дальнейшей обработки в радиоэлектронный тракт САМ. Для получения изображения участка поверхности образца, необходимо производить *взаимное сканирование* объекта и акустического пучка. Это осуществляется или сканированием акустической линзы, или - путем механического сканирования в плоскости *x-y* исследуемого объекта. Особенности упруго-механических свойств объекта в исследуемом растре проявляются в виде зависимостей амплитуды (или фазы) отраженного сигнала в результате сканирования. Режим акустической визуализации осуществляется в ходе воспроизведения амплитудного или фазового акустического изображения поверхности микрообъекта на экране монитора.

Теория получения характерных V(Z)-кривых выстроена на основе представлений Фурье-анализа [18]. При этом основные трудности связаны с определением вида функции зрачка линзы, которая влияет вид зондирующего и отраженного сигналов. Рассчитать форму этих кривых и определить с их помощью ряд упруго-механических характеристик исследуемых объектов, как показала практика, можно на основании геометрической модели [12]. С помощью САМ с параметрами частоты импульсов 100 –1000 МГц и радиусами акустических линз 50 – 400 мкм на ряде металлических материалов были проведены эксперименты, которые показали, что предложенный подход обеспечивает практическое совпадение получаемых результатов с расчетными или табличными значениями.

Понять суть процесса формирования *V(Z)*-кривых можно исходя из геометрии хода лучей в акустической ячейке. *V(Z)* – кривая, характерная для данного материала получается в результате суммирования отраженных лучей, осуществляемого при относительном перемещении линза – объект. Такое движение приводит к явлению интерференции, формирующему такие зависимости. На примере сравнения фаз рэлеевского и параксиального лучей объясняется возникновение волн утечки рэлеевского типа, их “распространения” из виртуального фокуса, периодичность этих кривых.

Разность фаз между этими двумя лучами определяется условием интерференционных минимумов, которое выполняется в случае, когда разность фаз $\Delta\Phi$ кратна произведению нечетного числа на π. Следовательно:

$$Z = \Delta Z_N \cdot N = \frac{\lambda_R \cdot (1 + \cos\theta_R)}{2 \cdot \sin\theta_R} \qquad (1)$$

где θ_R – рэлеевский угол, а остальных параметров понятен из рис.2. Выражение 1 позволяет рассчитать значения скорости (υ_R) поверхностных акустических волн (ПАВ) в материале по экспериментально измеренной величине ΔZ_N :

$$\upsilon_R = \frac{\upsilon_l}{\sqrt{1 - \left(1 - \frac{\upsilon_l}{2 \cdot f \cdot \Delta Z_N}\right)^2}} \qquad (2)$$

Таким образом, по измеренным экспериментально расстояниям ΔZ_N между интерференционными максимумами (или минимумами), при известных рабочей частоте (*f*) и скорости (υ_l) АВ в иммерсионной жидкости, можно рассчитать значения скорости (υ_R) ПАВ в материале. Пример характерной *V(Z)*-кривой приведен на рис.2.

Расстояния ΔZ_N и высота главного (1) и побочного (2) максимумов являются наиболее важными параметрами этой кривой. Высота макси-мумов связана с поглощательной способностью (или коэффициентами затухания АВ) материала относительно распространяющихся в нем акустических волн. По вертикальной оси откладывается относительная ве-личина отраженного сигнала, которая может быть нормирована или может измеряться в вольтах. Выходной сигнал – это напряжение на пьезопре-образователе, получаемое после отражения. Высота максимумов, в принципе, определяется мощностью подаваемых на вход преобразователя импульсов. Фиксация этих характерных значений для данного материала, позволяет по изменению высоты максимумов судить об изменении физико-механического состояния материалов. Например, при таких внешних воздействиях как термические, диффузионные, механические, высота максимумов изменяется, а это позволяет судить о размерах и распределении в образце флуктуаций плотности, пористости, скорости ПАВ, упругих модулей и т.д.

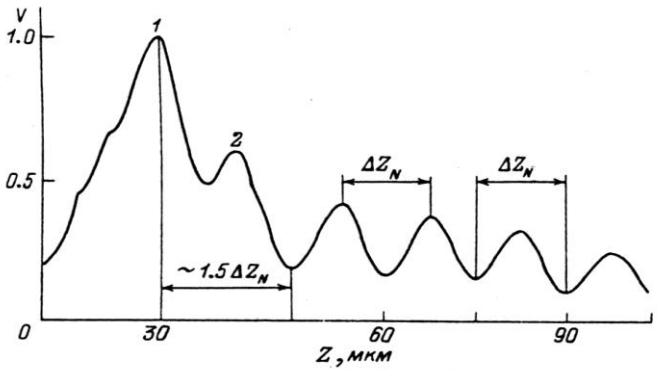


Рисунок 2 - Вид характерной V(Z)-кривой для твердотельных материалов (V – выходной сигнал в относительных единицах; 1 и 2 – главный и побочный максимумы; Z – смещение поверхности образца к линзе).

Режим *V(Z) – кривых* САМ, главным образом, применяется для определения некоторых количественных характеристик изучаемых твердотельных объектов, таких как скорость ПАВ, уровень их затухания (*V/V%)* и проч. По величине υ_R САМ позволяет проводить измерения параметров упругости.

Для измерения скорости $\upsilon_{ПАВ} = \upsilon_R$ на экране видеоустройства САМ получали изображение *V(Z)* – кривой. По ней с помощью датчиков прецизионных перемещений линзы определяли величину ΔZ_N с точностью не хуже $0{,}5 \cdot 10^{-6}$ м. В соответствии с выражениями 1 и 2 находили значения υ_R . При этом, при определении υ_R достоинством метода V(Z) –кривых является возможность проведения измерений на локальных участках малых размеров твердотельных материалов. Расчет минимального диаметра d_m участка для проведения измерений (см.3) на основе геометрических представлений проведен нами в наших более ранних работах [19].

$$d_m = 2 \cdot tg\theta_R \cdot Z_m = 2 \cdot tg\theta_R (N + 1{,}5)\Delta Z_N \qquad (3)$$

По расчетам, для проведения измерений с помощью разработанного САМ (при рабочих частотах 0,5 ГГц) для различных твердотельных материалов достаточно площадки диаметром 25-70 мкм. Результаты расчета подтвердились при проведении калибровочных экспериментальных из-мерений. Основанные на применении V(Z)-зависимостей методы нераз-рушающего контроля имеют существенные преимущества. Они позволяют получать такие количественные характеристики изучаемых объектов как упругие модули *E, G,* уровень затухания акустических волн *ΔV/V%* и др. За счет корреляционных связей этих характеристик с другими параметрами образцов, область информации об их свойствах может быть существенно расширена.

Оценка пределов применимости выражений для расчета упруго-механических характеристик объектов с помощью компьютерного моделирования на основе приближения углового спектра [18], и проведенный нами анализ, показали, что изменения в широком диапазоне амплитуд давления по дифракционной расходимости, апертуре, и затуханию ПАВ не влияют на величину ΔZ_N.

Внешний вид блока сканирования и визуализации САМ отража-тельного типа в режиме измерения υ_R по кривым V(Z) показан на рис.3. Гашение обратного хода луча для него осуществляется по известной методике. При получении кривой *V(Z)* исследуемого объекта для его фиксации в держателе устройства перемещения может быть использован тот же метод, что и при металлографических и минералогических исследованиях, так как погрешность юстировки поверхности образца в пределах $\pm 4^0$ при точности измерений ~1% не влияла на результат.

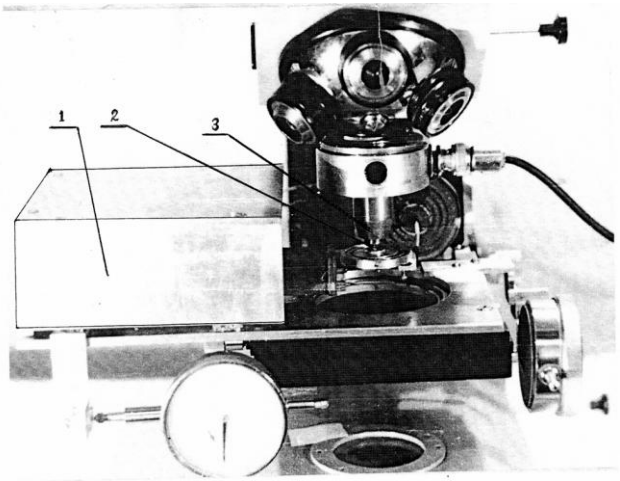


Рисунок 3 - Общий вид оптико-механической части разработанного акустического микроскопа 1 – блок сканирования САМ; 2 – объект исследований на карданной подвеске с механическим сканированием; 3 – линзовый акустический элемент.

В процессе измерений объект фиксировался в держателе устройства перемещения, амплитуда колебаний которого изменялась до ~100 мкм. При помощи микрометрического устройства акустическая линза перемещалась в направлении поверхности объекта и устанавливалась на расстоянии 80 – 100 мкм от нее. На экране устройства визуализации при этом возникал начальный участок кривой V(Z). Далее, вращая микромет-рический винт, устанавливали V(Z) – кривую в такое положение, при котором максимум первой осцилляции совпадал с какой-либо отметкой на экране осциллографа, например, с одной из вертикальных линий ко-ординатной сетки. Затем, перемещая акустическую линзу в направлении объекта, отмечали совпадение с этой меткой соответствующих экстре-мумов *V(Z)* – кривой. По измеренным значениям Z и числу осцилляций определяли период ΔZ_N, а потом *рассчитывали значения скоростей ПАВ*. Масштаб изображения *V(Z)* по вертикали можно изменять регулировкой усиления в канале полезного сигнала, а масштаб по горизонтали – из-менением амплитуды сканирования объекта. Экс-периментальные оценки минимальных размеров образца, проведенные на торцах кварцевых волокон с диаметрами 120, 80, 65 и 50 мкм хорошо согласуются с расчетными (~ 48 мкм). Полученные значения υ_R с точностью ~1% сов-падают с результатами измерений на массивных образцах из того же материала и показывают возможность определения скорости ПАВ на участках диаметром $\geq$50 мкм.

Разработанный САМ дополнен *блоком совмещения* изображений, что существенно снижает зависимость результатов от квалификации операто-ра. Для расчета разрешающей способности САМ в конкретных экспериментах, глубин визуализации структур, характеризации неоднородностей необходимо было рассчитывать коэффициенты трансформации и отражения АВ на границе объекта, для чего применялся подход, предложенный Л.Бреховских [20]. Полученные выражения для амплитудных и энергетических коэффициентов отражения и трансформации позволяют рассчитывать глубины визуализации, оценивать значения аберрации, разрешающую способность САМ, подбирать иммерсионные жидкости.

Таким образом, *режим визуализации* с относительным сканированием поверхности образца и акустической линзы позволяет получить акустическое изображение структуры объекта. Изменяя расстояние (Z) линза-поверхность объекта, формировали изображения *на различной глубине* от поверхности. Снимки позволяли надежно рассчитывать размеры отдельных зерен, оценивать их форму, определять как средние значения, так и величину дисперсии.

Второй применяемый нами *базовый метод* акустической микро-скопии - метод V(Z)-кривых. Он позволяет рассчитывать значения ско-ростей акустических волн с точностью до 0,2%. Деформация металла, возникновение упругих неоднородностей или микротрещин, всё это про-является в трансформации характерной зависимости

выходного сигнала преобразователя V от расстояния Z до линзы. Сканируя поверхность об-разца при ее перемещении в *x-y*-плоскости в режиме V(Z)-кривых, полу-чали профили зависимостей от координат, и определяли значения в конкретных, пространственно ограниченных областях (размеры которых изменяли путем задания масштаба).

Сравнительными методами контроля являлись *оптическая микроскопия*, измерение *твердости* образцов, разрушающие методы исследований. Следующий этап исследований был связан с проведением экспериментов на модельных объектах и с определением ряда физических параметров подповерхностных слоев образцов из металлических материалов.

§3. Эксперименты и их обсуждение.

3.1. *АМД-методы и определение характеристик подповерхностных слоев материалов*

В данной работе объектами изучения были металлические материалы различных типов. Прежде всего, это чистые металлы и *стали*, подвергнутые различным внешним воздействиям. В качестве *модельных объектов* использовались полупроводниковые монокристаллы, для которых с помощью САМ рассчитывались значения различных физических параметров. Прежде всего, это скорость ПАВ (υ_R), уровень затухания $\Delta V/V\%$ акустических волн и др. По характерным *V(Z)*-кривым определяли высоту главного максимума, связанную с величиной коэффициента затухания акустических волн в материале объекта *($\Delta V/V\%$)*. Лежащая правее область периодических осцилляций определяет значение характерного расстояния ΔZ_N, которое позволяет рассчитать величину скорости υ_R поверхностных акустических волн (ПАВ) (см. 4 и 5):

$$\Delta Z_N = \frac{\upsilon_l}{2 \cdot f} \cdot \left[1 - \sqrt{1 - \left(\frac{\upsilon_l}{\upsilon_R} \right)^2} \right]^{-1} \quad (4) \qquad \upsilon_R = \upsilon_l \cdot \left[1 - \left(1 - \frac{\upsilon_l}{2 \cdot f \cdot \Delta Z_N} \right)^2 \right]^{-\frac{1}{2}} \quad (5)$$

При изменении кристаллографической ориентации приповерхностных слоев объекта менялись и характеристики распространения акустических волн в нем. На рис.4 представлена характерная кривая для Si <111>. Акустическое изображение одного из участков исследований образца демонстрируется на рис.4*б*.

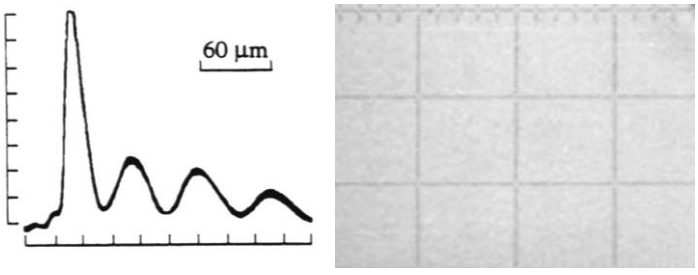


Рисунок 4 - *а*) Характерная интерференционная зависимость – V(Z)-кривая – для монокристаллического кремния Si <111> (*f* = 0,5 ГГц, масштаб 20 мкм/дел., и 1 V по вертикальной оси); *б*) Акустическое изображение участка образца (масштаб 18 мкм/дел.)

а) *б*)

Отдельный интерес при изучении АМД-методами представляют *слоистые структуры* (или *покрытия* различной природы и толщины, способов получения). Благодаря различию импедансов подложек и покрытий с помощью АМД-измерений получали *дисперсионные зависимости* υ_R, по которым рассчитывали с высокой степенью надёжности значения *толщины покрытий* []. Благодаря существенному различию значений скоростей ПАВ для изучаемых материалов точность определения толщины составляла ~60 ангстрем. Однако, наиболее интересные результаты были получены при изучении влияния внешних воздействий на металлические образцы. При поверхностной закалке, при азотировании и цементации, при нагартовке поверхности создается слой с измененными свойствами. По значениям коэффициента АВ или по набору значений υ_R рассчитывался такой важный параметр как глубина измененного слоя. На рис.5*а* представлен пример такой зависимости для стали 15Х2НМФА. Глубина слоя при этом равна 90 мкм. На рис.5*б* представлены результаты измерений

упругого модуля для стали 35ХГСМЛ, из анализа которых видно, что вдоль различных направлений прокатки наблюдается существенное различие свойств.

3.2. *Результаты экспериментов, определяющих параметры слоев с измененными свойствами.* Используя полученные зависимости $\Delta V/V\%$ и υ_R определяли глубину слоя диффузии веществ в металлические материалы на примере процессов цементации и азотирования (рис.6 и 7).

Изменение времени проводимого процесса приводило к изменению структуры приповерхностных слоев и, как следствие, к изменению их акустических характеристик. Азотирование проводили в атмосфере аммиака, что приводило к насыщению поверхности азотом и к повышению её твёрдости (сохраняемой до ~680 ^{0}C, т.е. на ~300-330 ^{0}C выше, чем для цементованных материалов).

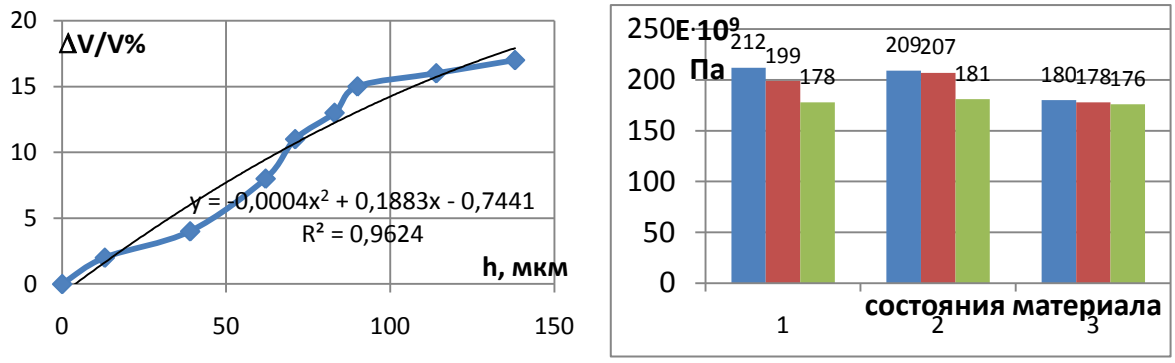


Рисунок 5 - *а*) Определение параметров материалов АМД-методами; *а* - зависимость затухания АВ(ΔV/V%) в стали 15Х2НМФА от глубины зондирования (*h*); *б*) Анизотропия эффективного модуля упругости $E_{эфф.}$ после ТМО различного вида для образцов стали 35ХГСМЛ: 1 – деформация волочением до 66%; 2 – патентирование; 3 – эталонный образец без деформации; (синие и красные столбцы – измерения в направлении, *вдоль* прокатки, зеленые – *поперек*)

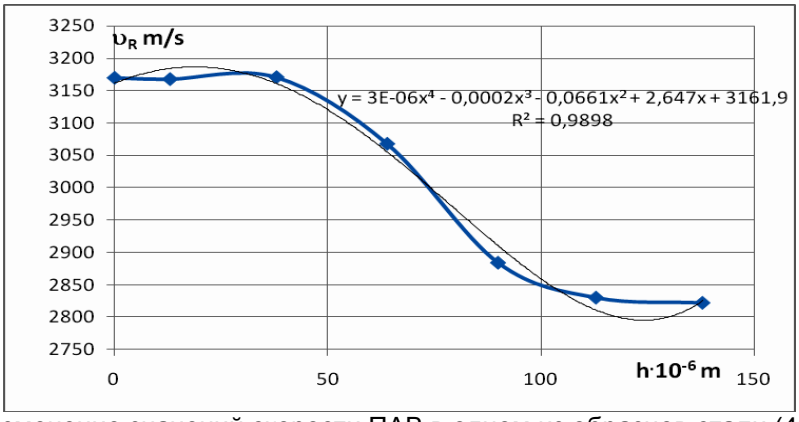


Рисунок 6 - Изменение значений скорости ПАВ в одном из образцов стали (40ХН) в зависимости от глубины зондирования (корреляция υ_R с глубиной слоя диффузии h в мкм).

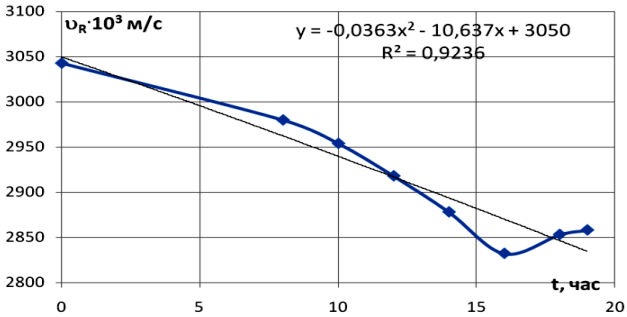


Рисунок 7 - Изменение скорости ПАВ в стали (30ХГТ), в зависимости от времени цементации (при контроле с поверхности за 16-17 часов скорость υ_R снижается на 7% - с 3050 до 2840 м/с)

По порядку величины полученные значения глубины слоя h_i продемонстрировали хорошее совпадение с расчетными и составили ~100 мкм (см. рис.6). Результаты измерений с помощью САМ скоростей ПАВ, подтверждающие высокую точность и достоверность предложенного метода, представлены в табл.1.

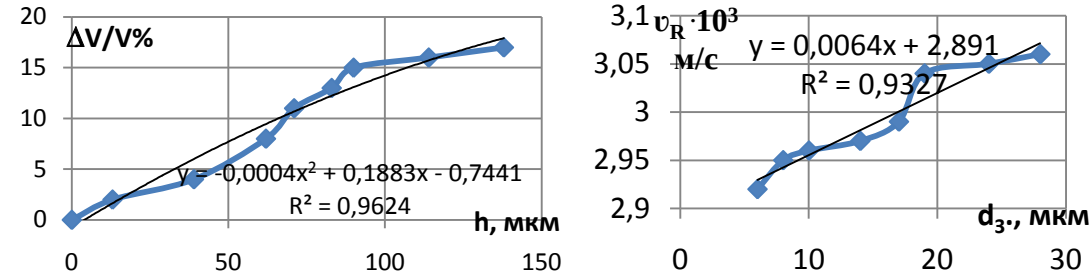
На рис.8 представлены результаты измерения с помощью САМ коэффициента затухания АВ в зависимости от глубины зондирования и скоростей ПАВ, связанных со значениями размера зерна в образцах сталей. Они подтверждают эффективность АМД-методов при при расчете глубин внешних воздействий и доказывают возможность определения размера зерна по значениям скорости ПАВ.

На рис.9 приведены результаты измерений толщины слоя с измененными свойствами, полученного в процессе *азотирования* стали (при 500 ^{0}C) в зависимости от времени процесса (до 72 час.). Глубина азотирования рассчитанная стандартными металлографическими методами составила ~400 мкм, что хорошо согласуется с результатами, полученными АМД-методами.

Таблица 1 - Результаты измерений физических характеристик металлических материалов АМД-методами

№	Материал	*Коэффициент Пуассона,* (γ)	Плотность (ρ)10^3 (кг/м^3)	Скорость продольных АВ (υ_L) 10^3 (м/с)	Скорость поперечных АВ (υ_S) 10^3 (м/с)	Скорость рэле-евских ПАВ (υ_R) 10^3 (м/с)
1	2	3	4	5	6	7
1	Cr	0,31	7,19	4,20	2,41	2,20
2	Al	0,34	2,70	6,42	3,06	2,82
3	W	0,36	19,3	5,46	2,62	2,51
4	V	0,36	6,02	6,08	2,81	2,63
5	Cu	0,35	8,94	4,70	2,26	2,12
6	Ni	0,31	8,90	5,63	2,96	2,73
7	Ti	0,32	4,52	6,33	3,11	2,87
8	Латунь	0,35	8,10	4,43	2,12	1,94

Напомним, что разработанные и примененные нами методы [] позволяют независимо от расчетов с помощью V(Z)-кривых определять значения размера зерна стали по акустомикроскопическим изображениям (рис.10). Снимки позволяют надежно рассчитывать *размеры* отдельных *зерен*, оценивать их форму, определять как среднее значение, так и величину дисперсии. Известно, что эти параметры в значительной степени определяют *прочностные свойства* металлических материалов.



а *б*

Рисунок 8 - Определение параметров материалов АМД-методами; *а* - зависимость затухания АВ(ΔV/V%) в стали 15Х2НМФА от глубины зондирования (*h*); *б* - зависимость скорости ПАВ в образце стали (38ХМЮА) от размера зерна (υ_R определена по методу V(Z)-кривых, а d_3 из акустических изображений).

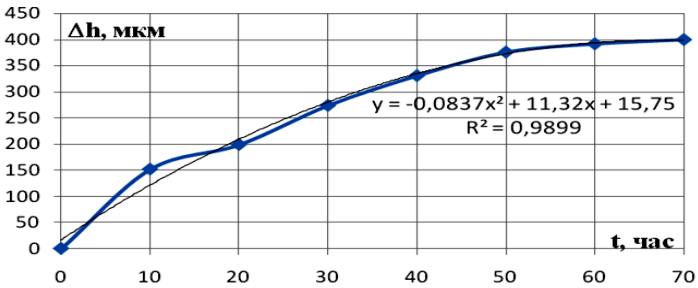
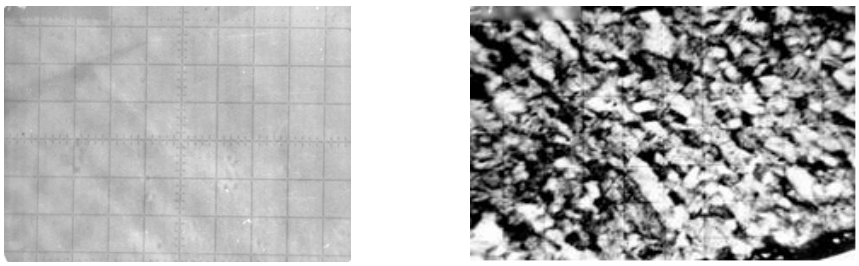


Рисунок 9 - Зависимость толщины слоя с измененными свойствами от времени азотирования, полученной по изменению скорости ПАВ в стали (40ХНМА), (T^0 процесса 500^{0}С; оптимальное время 60 часов).

Эксперименты по расчёту размера зерна (d_3) с использованием подповерхностных акустических изображений подтвердились при сравнении результатов с полученными в режиме V(Z)-кривых. На рис. 11 представлены результаты исследований зависимости величины скорости ПАВ (υ_R) в образцах от размера зерна. Разработанная методика обеспечивает экспрессный расчет d_3, который подтверждается данными акустической визуализации.



а) *б*)

Рисунок 10 - Оптическое (*а*) и акустическое (*б*) изображения структуры приповерхностных слоев стали *10Х12Н2ВМФ (* масштаб: 20 мкм/дел., Z = - 17 мкм).

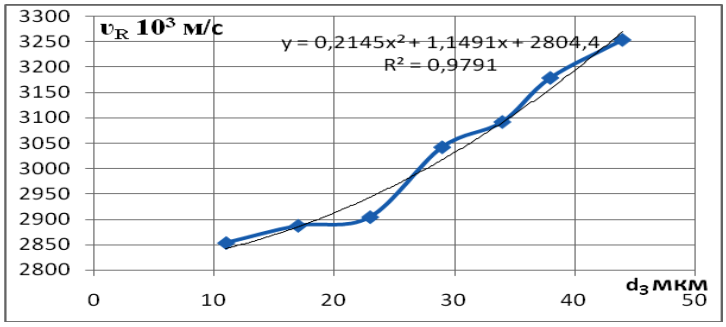


Рисунок 11 - Изменение скорости ПАВ (υ_R) от размера зерна стали 40ХГСН3ВА

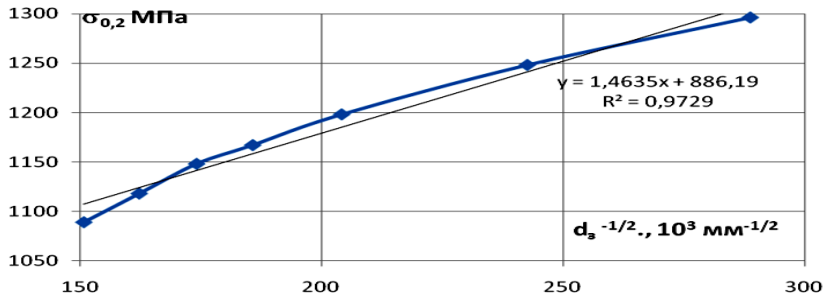


Рисунок 12 - Зависимость предела текучести стали 40ХГСН3ВА от размера зерна .

Применение метода *V(Z)*-кривых позволило измерить значения величин υ_R, и рассчитать величину упругих модулей *E* и *G* (которая сов-пала в пределах погрешности с табличными данными). Сравнение полу-ченных данных позволяет сделать вывод о том, что измеряя υ_R (или $d_з$) можно просто и надежно оценивать значения $\sigma_{0,2}$ (рис.13).

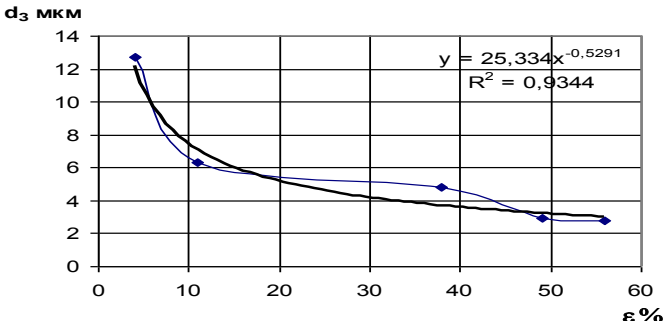


Рисунок 13 - Зависимость размера зерна (d_3) стального образца (ст.70) от степени деформации.

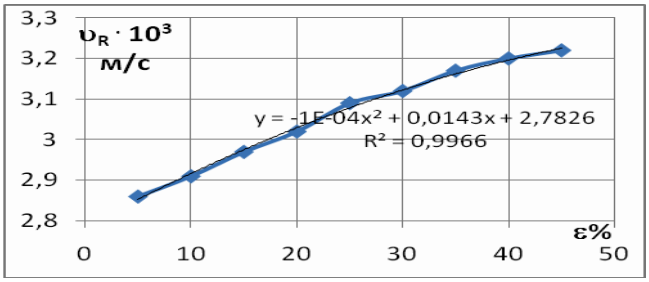


Рисунок 14 - Зависимость скорости ПАВ стального образца (ст.40ХГСН3ВА) от степени деформации.

Проведенные эксперименты подтвердили, что с помощью САМ отражательного типа [19] можно надежно получать зависимости параметров образцов от степени их механической деформации (см. рис.13,14).

§3.3. Влияние внешних воздействий на свойства слоев с измененными свойствами.

Изменение структуры и свойств материалов связано в большинстве случаев с *внешними воздействиями (ВВ)*. К наиболее эффективным следует отнести различные явления переноса, в том числе диффузию различных веществ с поверхности, а также механическую деформацию. Эти вопросы рассмотрены нами ранее [14,15]. Обозначим лишь основные моменты в этой области. Например, при азотировании и цементации сталей меняется структура приповерхностного слоя, его физические параметры. Измеряя скорости ПАВ и коэффициенты их затухания определяют глубину обработки, оптимизируют режим диффузии (время выдержки, температуры и проч.). На рис.15и 16 представлена две характерных зависимости для стали 18 ХГТ, которые позволяют оценить время, после которого диффузия вещества внутрь объекта практически прекращается (для 18 ХГТ ~10 час.) и для стали 08Х18Н10Т расчет глубины слоя азотирования.

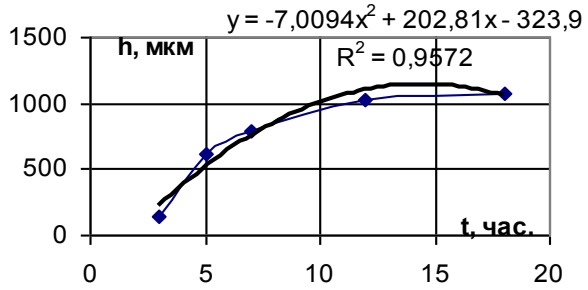


Рисунок 15 - Зависимость глубины цементованного слоя от времени выдержки

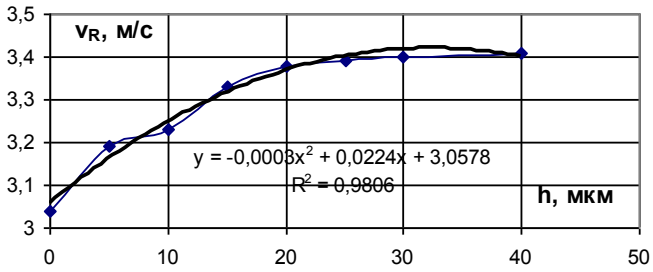


Рисунок 16 - Изменение скорости υ_R в стали 08Х18Н10Т в зависимости от глубины азотированного слоя

Методики, разработанные для контроля параметров диффузионных процессов в сталях с помощью АМД-методов показали высокую эффективность и при анализе деформационных воздействий. В частности, они обеспечивают расчет таких характеристик как $\sigma_{0,2}$, E, G (6 и 7). При наличии метода V(Z)-кривых определить значения $\sigma_{0,2}$ можно с использованием значений упругих модулей, которые рассчитываются на основе представлений, изложенных в [4,26]:

$$E = \upsilon_R^2 \cdot \frac{2\rho \cdot (1+\gamma)^3}{(0{,}87+1{,}12\gamma)^2}; \quad (6) \qquad G = \upsilon_R^2 \cdot \rho \cdot \left(\frac{1+\gamma}{0{,}87+1{,}12\gamma}\right)^2. \quad (7),$$

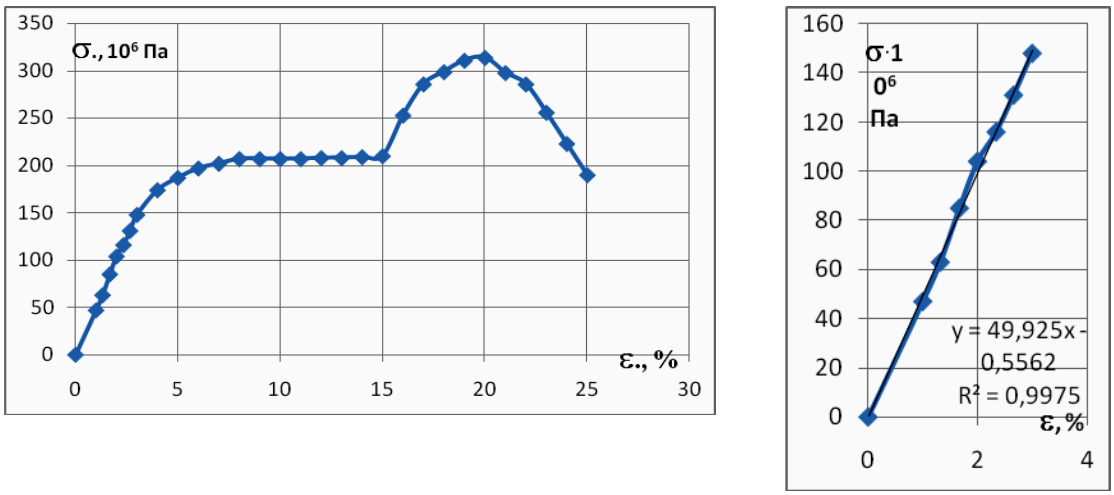
где ρ-плотность материала образца, υ_R скорость ПАВ в нем, γ коэффициент Пуассона. Оценка значений предела прочности проводилась в соответствии с известным выражением $\sigma_{0,2} \cong \frac{G}{10^2 \cdot n \cdot \pi}$. Полученные этим методом значения $\sigma_{0,2}$ совпали в пределах погрешности 5% со значениями, рассчитанными по размеру зерна. При этом, АМД-методы обеспечивают и различение анизотропии модуля упругости в 4-7%. Результаты расчёта *упругих модулей* и *скорости ПАВ* с помощью АМД-методов в ряде металлических материалов приведены в табл.2.

Таблица 2.

Металл	**E * 10^{-5}, МПа**	**G * 10^{-5}, МПа**	**υ_R * 10^3, м/с**	**γ**
Железо	2,17	0,83	***3,15***	0,28
Цинк	1,30	0,72	***2,31***	0,33
Медь	1,25	0,44	***2,22***	0,37
Титан	1,08	0,43	***3,02***	0,31
Серебро	0,83	0,28	***1,6***	0,36
Золото	0,83	0,29	***1,1***	0,41
Алюминий	0,72	0,26	***3,03***	0,31

Представленные в таблице 2 результаты проведенных нами АМД-измерений параметров ряда материалов в конденсированном состоянии подтверждают достоверность и объективность экспериментов, так как в пределах погрешностей совпадают с данными, полученными рядом независимых авторов. Поэтому, можно считать доказанным, что предложенные АМД-методы обеспечивают надежное и точное измерение характеристик кристаллических и спеченных материалов, в том числе и подвергнутых диффузионной или деформационной обработке.

Следующий этап был посвящен традиционным инструментальным экспериментам, позволяющим находить предел пропорциональности ($\sigma_{пц}$), предел упругости (σ_y), *условный предел текучести* ($\sigma_{0,2}$), предел текучести (σ_T), предел прочности (σ_B). Эти расчеты производятся на базе полученной экспериментально кривой σ - ε, один из вариантов которой для ст.3 представлен на рис.17*а*, а также область упругих деформаций (рис.17*б*).



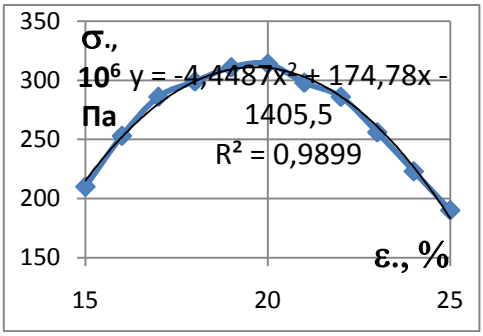
а *б*

Рисунок 17 - Экспериментальная кривая, полученная с использованием разрывной машины (*а*-общая кривая, *б*-область чисто упругих деформаций)

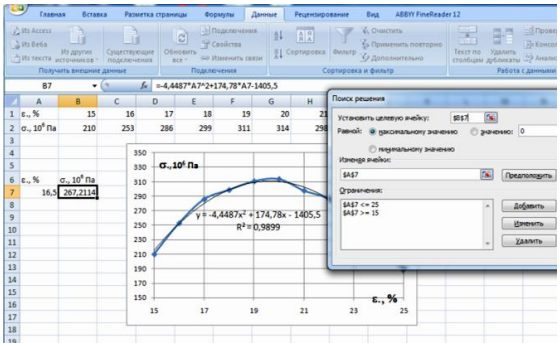
Экспериментальные данные полученные для ст.3 с помощью разрывной машины после предварительной статистической обработки были использованы для построения с помощью *MS Excel* графической зависимости «σ–ε» (рис.16*а*). Условно она была разделена на ряд областей (0 – 3%; 3 – 6%; 6 – 15%; 15 – 20 и 20 – 25%). Анализ процессов в каждой из областей *средствами ИТ* имело смысл проводить раздельно, рассчитывая присущие материалу параметры (упругие модули, *E* и *G*, значение предела пропорциональности, условного предела текучести; предела текучести; предела прочности; величины предельной деформации и проч.) (см. рис.17). Из рис.17*б* был определен угол наклона линейного участка кривой к оси деформаций. Он составил 66^O, а тангенс его – 2,246. При этом, напряжению в 148 МПа ($\sigma_{пц}$) соответствует деформация в $(6{,}58\cdot10^{-2})$%. Отношение этих величин, если выразить его в сотнях ГПа, будет численно равно тангенсу угла наклона прямой упругости к оси деформаций и модулю упругости (в Паскалях) 225 ГПа. Таким образом, на данном этапе были определены *предел пропорциональности* и *модуль упругости* материала. Из второй области кривой σ-ε для стали 3 было рассчитано значение $\sigma_{0,2}$, которое составило 177 МПа. При деформациях в 8 – 14% для данного сорта стали наблюдалась площадка текучести (σ_T = 207,5 МПа). Следует отметить, что значения полученных характеристик подтверждают достоверность данных, получаемых с помощью предложенных методов расчета физико-механических параметров испытуемых материалов.

Для четвертой области кривой σ-ε (рис.18) рассчитывались значения предела прочности (σ_B) и соответствующая предельная деформация ε_B. Решение этой задачи осуществлялось на основе алгоритма оптимизации (с использованием функции «Поиск

решения» приложения Windows *MS Excel*). После введения соответствующих ограничений и счета получали оптимальные значения (рис.18*б*) искомых величин (оптимальные значения: ε., % = ***19,64394,*** σ_B = ***311,184*** $\cdot 10^6$ Па), которые в пределах погрешности совпадают со стандартными значениями и со значениями, рассчитанными АМД-методами.



а



б

Рисунок 18 - Расчет предельных деформаций и предела прочности материала с помощью функции-оптимизатора «Поиск решения»(*а* – вид тренда для экспериментальной кривой; *б* - этап решения)

Они позволили рассчитать для металлических образцов значения упругих модулей *E* и *G*, величину размера зерна и условного предела текучести по скорости поверхностных акустических волн и из акустических изображений. При взаимном перемещении акустической линзы и поверхности объекта вдоль оси Z получали характерные для данного материала интерференционные V(Z)-кривые. Они позволили рассчитать характерное расстояние ΔZ_N.

На основании выражений 4 и 5 были рассчитаны значения υ_R по *V(Z)*-кривой, которое используется для определения значений упругих модулей: υ_R = $1483 \cdot (1 - (1 - (1483/(2 \cdot 407 \cdot 10^6 \cdot 15{,}04 \cdot 10^{-6}))^2)^{-1/2}$ = $3{,}107 \cdot 10^3$ м/с, где γ - коэффициент Пуассона исследуемого материала. В ходе инструментальных исследований были рассчитаны плотность стали ($\rho_{cm.}$ = 7820 кг/м^3) и коэффициент Пуассона (γ = 0,28). При этом скорость акустических волн в иммерсионной жидкости при 20^{0}C υ_l = 1483 м/с. $\upsilon_s \cdot \alpha' = \upsilon_R$, где α' = (0,87+1,12*γ)/ (1+γ) = 0,925; $\upsilon_s = \upsilon_R/\alpha' = 3{,}36 \cdot 10^3$ м/с.

В соответствии с выражениями 6 и 7 рассчитывали значения упругих модулей (*E* = $226 \cdot 10^9$ Па и *G* = $88{,}3 \cdot 10^9$ Па), которые совпали в пределах погрешности со значениями, приводимыми в известных изданиях.

Применяемые в АМД-методах для расчёта толщины покрытий *V(Z)*-кривые нечувствительны к природе и подложек, и материала покрытий. Поэтому, эти методы обеспечивают высокий уровень надёжности и точности измерений и для подложек из *спекаемых* (*порошковых*) материалов. Например, применение АМД-методов для изучения пьезокерамики типа ЦТС (ЦТС-23) позволило при использовании информационных технологий (функции «Поиск решения» в алгоритме оптимизационных задач) определить *оптимальную температуру отжига* материала. На рис.19 – 26 представлен расчет оптимальной температуры отжига керамики ЦТС-23 с помощью алгоритма решения оптимизационных задач.

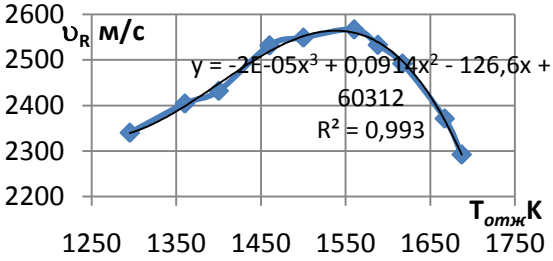


Рисунок 19 - Зависимость υ_R от $T_{отж}$ ЦТС-23

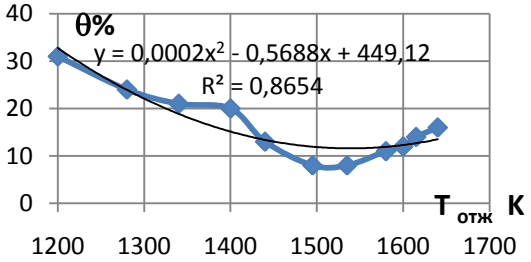
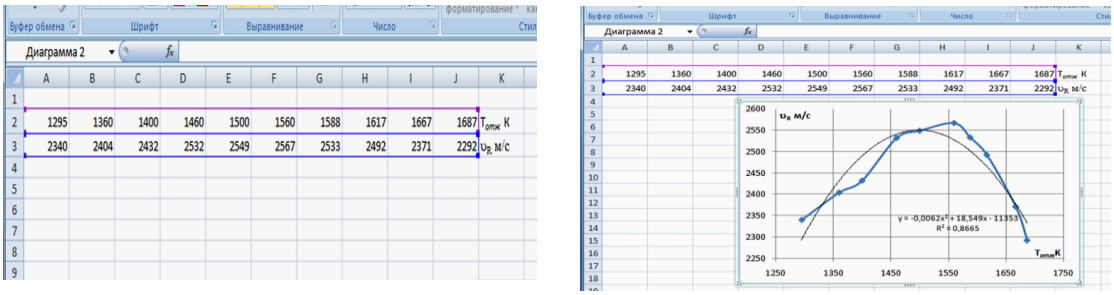
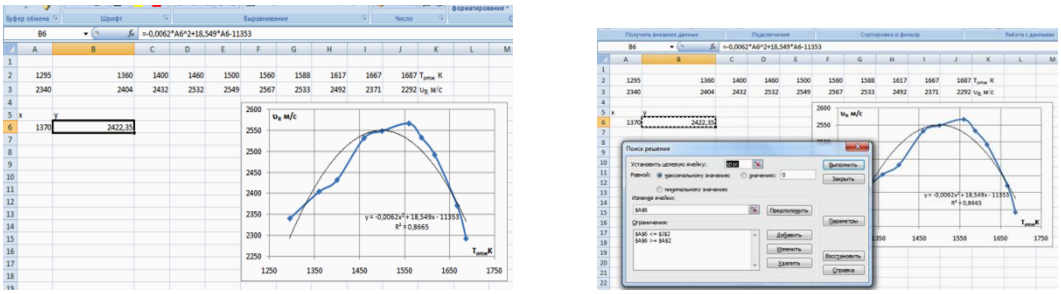


Рисунок 20- Зависимость $\theta_п$ от $T_{отж}$ ЦТС-23



а *б*

Рисунок 21 - Введение начальных данных (*а*) и построение графика, с трендом и его уравнением для ЦТС-23



а *б*

Рисунок 22 - Выделение целевой и текущей ячеек (*а*) и вызов функции оптимизации (*б*) для ЦТС-23

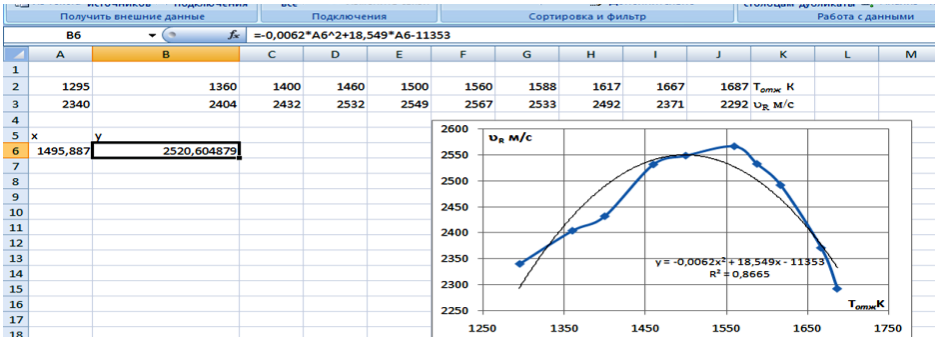
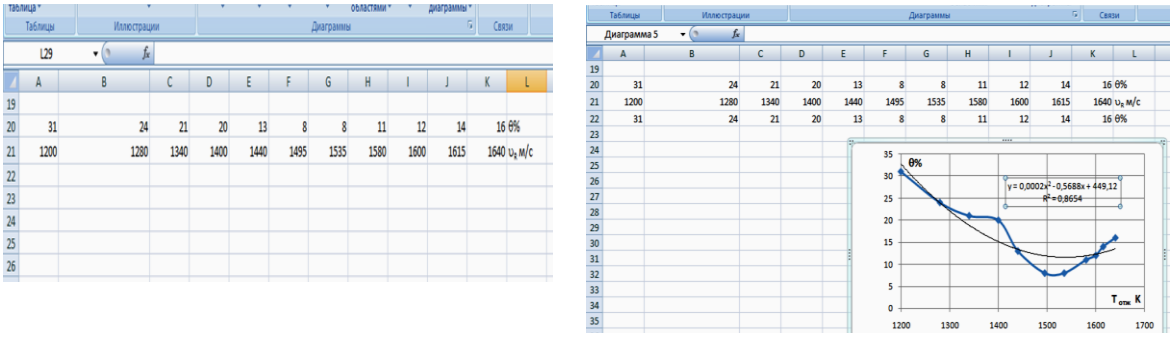
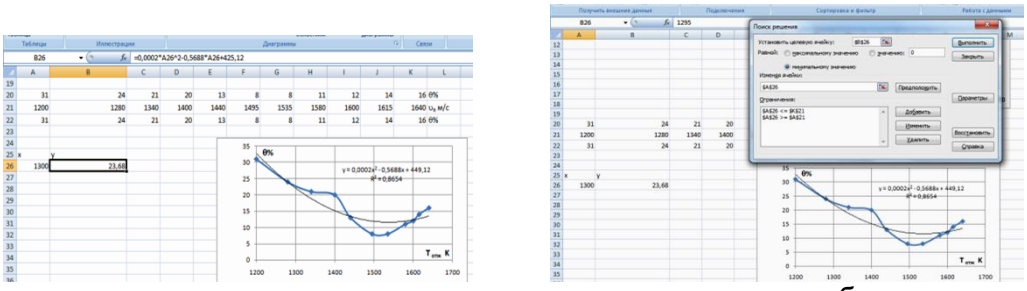


Рисунок 23 - «Отчет по результатам» и определение оптимальной $T_{отж}$ =1520 К для ЦТС-23



а *б*

Рисунок 24 - Начальные данные (*а*), построение графика, тренда и получение уравнения (*б*) для зависимости пористости (θ) ЦТС-23 от температуры отжига



а *б*

Рисунок 25 - Задание целевой ячейки (*а*) и применение функции «Поиск решения» (*б*) для ЦТС-23

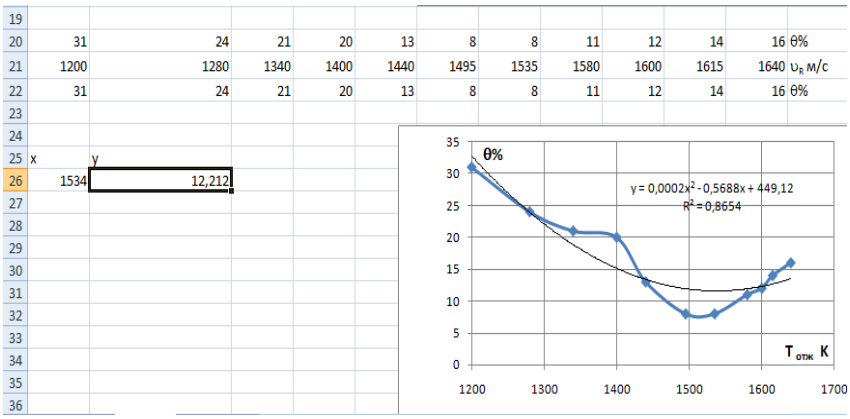


Рисунок 26 - Оптимизация по пористости $T_{отж}$ ЦТС-23 (1530 К)

§4. Заключение:

Таким образом:

1. В работе рассмотрено функционирование сканирующего акус-тического микроскопа (САМ) в режиме *акустической визуализации* и в режиме V(Z)-кривых.

2. Представлен ряд характерных интерференционных зависимостей – V(Z)-кривых для различных материалов и определены параметры ма-териалов, хорошо совпадающие с приводимыми в надежных источниках данными.

3. Продемонстрирована выявленная АМД-методами анизотропия эффективного модуля упругости $E_{эфф.}$ после ТМО для ряда материалов.

4. Получены зависимости скорости ПАВ в образцах сталей от размера зерна, позволяющие рассчитывать этот размер по методу V(Z)-кривых и из акустических изображений.

5. Доказана зависимость скорости ПАВ стальных образцов от степени их деформации.

6. Проведен расчёт значений *упругих модулей* и *скорости ПАВ* с помощью АМД-методов в ряде металлических материалов.

7. Разработан и предложен метод расчета предельных деформаций и предела прочности материала с помощью функции-оптимизатора «Поиск решения».

8. Осуществлен с помощью АМД-методов расчет оптимальных значений температур отжига при производстве керамики типа ЦТС-23 с использованием функции-оптимизатора «Поиск решения».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Куэйт К.Ф., Аталар А., Викрамасингх Х.К. Акустическая микроскопия с механическим сканированием // ТИИЭР, 1979 – т.67 - №8 – с.5 – 31.

2. Lemons R.A., Quate C.F. Acoustic microscopy // in Physical acoustics: principles and methods. ed. Mason W.D., Thurston. 1979 – v.XII – p.83-156.

3. Кустов А.И., Кулаков М.А., Морозов А.И. Визуализация подповерхностных дефектов в твердотельных материалах с помощью акустического микроскопа // Труды 1-

го Международного Симпозиума по микроскопической фотометрии и акустической микроскопии. Москва, 1985 - с.120-124.

4. Kustov A.I., Migel I.A. Investigation of Physicomechanical characteristics of glasses by acoustic waves // Glass Physics and Chemistry, 1996 - v.22 - № 3, p. 245-247.

5. Atalar A. A Physical model for acoustic signatures // J. Appl. Phys., 1979 – v.50 – №12 – p.8237-8239

6. Кустов А.И., Кустов Ан.И. Исследование структуры и свойств приповерхностных слоев перспективных твердых материалов с помощью методов акустической микроскопии // Труды XXXYI семинара “Физика процессов деформации и разрушения и прогнозирование механического поведения материалов”, Витебск, Беларусь, сентябрь, 2000 - с.396-400.

7. Кустов А.И., Мигель И.А. Прочность, как один из базовых критериев предельного состояния материалов и её определение методами акустомикроскопической дефектоскопии // Вестник Тамбовского университета., сер. “Естественные и технические науки”. – Тамбов, 2010.- Т.15. – вып.3. часть I. 376 с. (1060-1061).

8. Кустов А.И., Буданов А.В., Кустов Ан.И. Исследование с помощью методов акустической микроскопии неоднородностей в поверхностных слоях твердотельных материалов и их роли в процессах разрушения // Вестник Тамбовского университета. Серия: Естественные и технические науки, т.5 – вып.2-3 - 2000 – с.320-322.

9. Кустов А.И., Мигель И.А. Разработка акустомикроскопических методов оценки влияния внешних воздействий на состояние поверхности материалов и их физические свойства // Вестник Тамбовского университета., сер. “Естественные и технические науки”. – Тамбов, 2010.- Т.15. – вып.3. часть I. 376 с. (1062-1063)

10. Кустов А.И., Мигель И.А. Выработка критериев оценки деформации поверхности твердотельных материалов АМД-методами // Вестник Тамбовского университета. Сер. Естественные и технические науки. – Тамбов, 2013. – Т.18. – Вып.4. Часть 2. – 612 с. – ISSN 1810-0198 (с. 1875-1877).

11. Мигель И.А., Кустов А.И. Определение параметров упрочнения или восстановления свойств поверхности материалов с помощью инновационных методов физического экспериментов–АМД-методов//Фундаментальные проблемы совре-менного материаловедения., том 11, №4/2., 2014. – ISSN 1811-1416 (с. 592 -598).

12. Parmon W., Bertoni H.L. Ray interpretation of the material signatures in the acoustic microscope // Electron. Lett. 1979 – v.15 – №21 – p.684-686.

13.Weglein R.D., Wilson R.G. Characteristic material signatures by acoustic microscopy // Electron. Lett., 1978 - v.14 - № 12 – p.352-354.

14. Мигель И.А., Кустов А.И. Прогнозирование поведения материалов в конденсированном состоянии с помощью акустических волн. // Вестник Тамбовского университета. Серия Естественные и технические науки. – Тамбов, 2018. – Т.23, №122. – 348с. – с.148-151.

15. Мигель И.А., Кустов А.И. Зеленев В.М. Расчет количественных параметров предельных состояний металлических материалов АМД-методами // Вестник Тамбовского университета. Серия Естественные и технические науки. – Тамбов, 2018. – Т.23, №123. – 227с. – с.436-440.

16. Мигель И.А., Кустов А.И. Оценка влияния деформации материалов на их структуру и определение параметров их сопротивления разрушению АМД-методами // Фундамент. проблемы современного материаловедения., 2018. №4 (15)., с.476-481.

17. Мигель И.А., Кустов А.И. Оценка параметров анизотропии свойств 224етали-ческих материалов с использованием АМД-методов // Фундаментальные проблемы современного материаловедения., 2017., Т. 14. № 1. С. 44-50.

18. Atalar A. An angular spectrum approach to contrast in reflection acoustic microscopy // J. Appl. Phys., 1978 – v.49 – №10 – p.5130-5139.

19. Мигель И.А., Кустов А.И. Расчет характеристик металлических материалов с помощью АМД-методов // Вестник Пермского национального исследователь-ского политехнического университета. Машиностроение, материаловедение. 2017., Т. 19., № 1., С. 78-97.

20. Бреховских Л.М. Волны в слоистых средах // М., 1957 – 372 с.

DOI:10.26201/ISSP.2019.45.557/Adv.mater.V.1.Ch.17

Глава 17. СПОСОБЫ УПРАВЛЕНИЯ ДЕФОРМАЦИОННО-СИЛОВЫМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ИЗ НИКЕЛИДА ТИТАНА

Хлопков Е.А.[1], Макарова Т.А.[1], Вьюненко Ю.Н.[2]
[1] Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, г.Санкт-Петербург, Россия, hlopkovelisey@mail.ru
[2] ООО "ОПТИМИКСТ ЛТД", г.Санкт-Петербург, Россия

Введение

Технологический процесс изготовления слоистых структур антивибрационных средств защиты, основанный на механизме эффекта памяти формы, существует более 10 лет. Усилия равзвиваемые миниатюрными приводами прессов – парой кольцевых силовых пучковых элементов (КСПЭ, "металлические мышцы") достигают 1200 Н. Объемные экспериментальные исследования позволили определить факторы, влияющие на деформационные параметры данных конструкций, и дали возможность прогнозирования их поведения. Появление специального деформатора для контролируемого формоизменения силовых элементов и возможность сварки колец из проволоки никелида титана дали новые возможности в обеспечении качества технологических операций. В работе представлены данные о способах управления деформационно-силовым поведением функциональных элементов из материалов с памятью формы. Показаны влияние способов деформирования "металлических мышц" и геометрических параметров конструкций на характеристики эффектов памяти формы и обратимой памяти формы, влияние скорости изменения температуры на показатели пластичности превращения и как следствие на работу КСПЭ.

1. Двухстадийный характер деформирования кольцевых силовых пучковых элементов из сплава TiNi

В настоящее время в технологических процессах изготовления серийной продукции уже применяются приводы, действующие на эффекте памяти формы (ЭПФ). Более 1600 срабатываний в производственном процессе осуществили кольцевые силовые пучковые элементы из никелида титана в операциях выпуска слоистых изделий на первом опытном промышленном устройстве (рис.1.1) [1]. Данные конструкции работают в малогабаритных прессах ШеР, обеспечивая необходимый уровень давления на пакет заготовок. Один из вариантов исполнения КСПЭ продемонстрирован на рис.1.2.

Возможность расширения сферы применения данных механизмов указывает на необходимость повышения точности прогноза уровня генерируемых усилий. Решение этой задачи для работы "металлических мышц" в ШеРе нашли в создании механической деформационной машины, адаптированной для кольцевых конструкций.

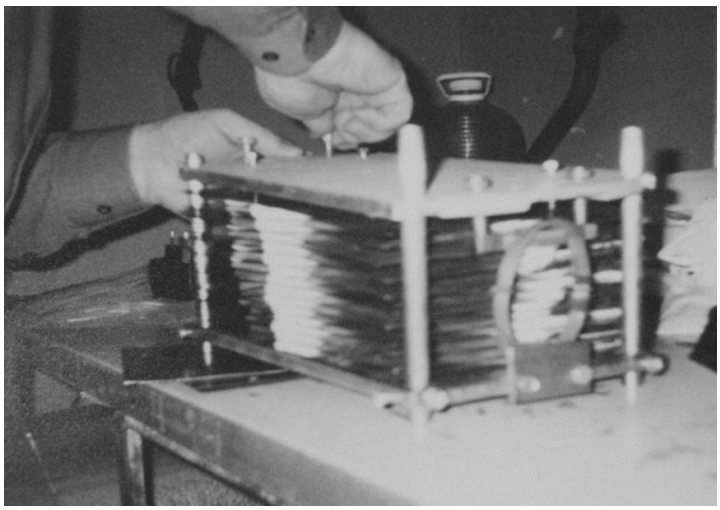


Рисунок1.1 - Технологическая установка ШеР

Рисунок 1.2 - Внешний вид КСПЭ

Деформатор ДТВ (рис.1.3) оборудован специальными захватами для кольцевых образцов [2]. Схема деформирования "металлических мышц" представлена на рис.1.4. Подвижный захват имеет скорость перемещения ~ 0.8 мм/мин (2, рис.1.4), диапазон измерения тензодатчика составляет 0 ÷ 4000 Н (3, рис.1.4). Управление перемещением и обработка данных происходит как с помощью специального программного обеспечения, так и в режиме ручного управления.

Испытывали "металлические мышцы" в виде бухт, состоящих из 5 замкнутых витков проволоки диаметром 2 мм из сплава TiNi50,35ат.%. Исходный диаметр $d_{исх}$ КСПЭ был равен 63 мм. Деформирование силовых элементов проводили в мартенситном состоянии. На рис.1.5 приведены кривые, демонстрирующие характер формоизменения КСПЭ при изменении силового воздействия от 0 ÷ 200 Н. Данные сопоставили с результатами полученными на испытательной машине Instron 5985 (кривая 2, рис.1.5). Отличия в величинах формоизменений могут быть обусловлены небольшими отклонениями в режимах термомеханической обработки изделия при подготовке экспериментов и различием в конструкции захватов испытательных машин.

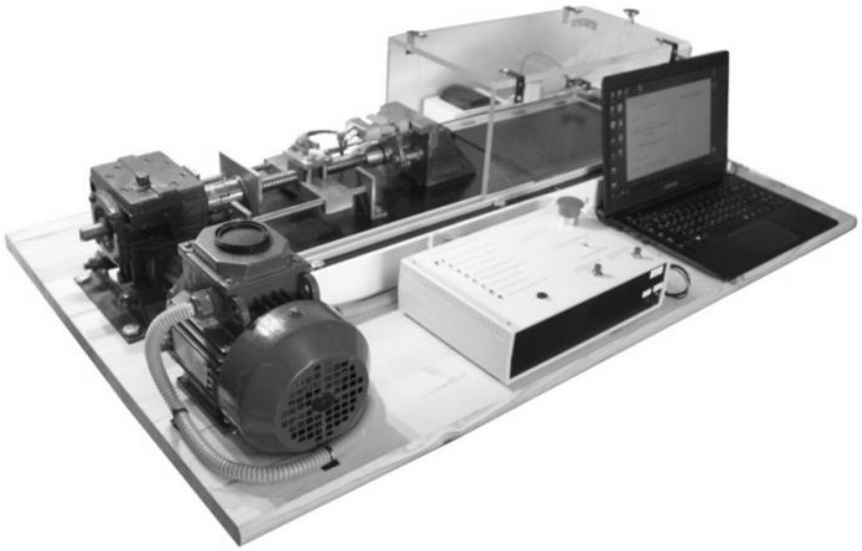


Рисунок 1.3 - Деформатор ДТВ

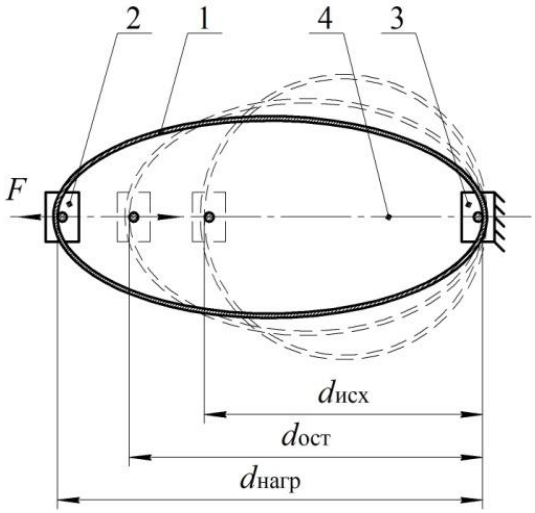
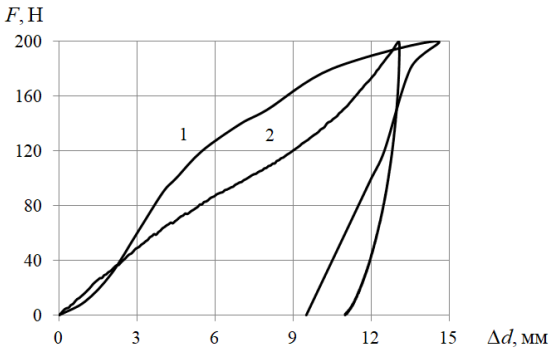


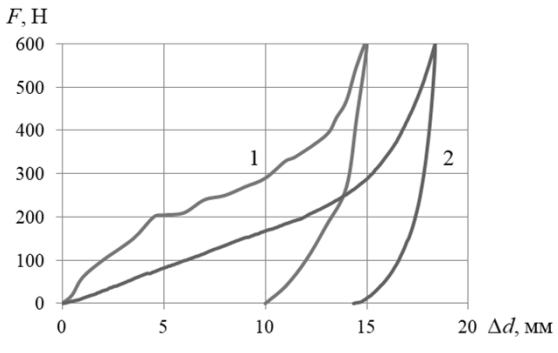
Рисунок 1.4 - Схема формоизменения КСПЭ в деформаторе ДТВ: 1 – КСПЭ, 2 – подвижный захват, 3 – захват с тензодатчиком, 4 – линия направления движения захвата 2, $d_{исх}$ – форма КСПЭ перед нагрузкой, $d_{нагр}$ – размер овала КСПЭ при растяжении, $d_{ост}$ – полученное значение эллипса КСПЭ после снятия нагрузки F

Повышая деформирующие силы от 0 ÷ 600 Н (рис.1.6), отметили схожую картину формоизменения "металлических мышц" при измерениях на деформаторе и Instron 5985. Превышение усилия в 400 Н привело к резкому скачку значений F до 600 Н при удлинении овала на Δd = 2 мм. Аналогичная ситуация произошла и при испытаниях на Instron 5985. Начиная с отметки в 15 мм (2, рис.1.6), прежняя скорость формоизменения приводит к резкому нарастанию действующих на КСПЭ усилий. Таким образом, процесс нагружения состоит из 2-х стадий. Двустадийность деформационного портрета "металлических мышц" обусловлена переходом процесса формоизменения от деформации изгиба овала к растяжению материала силовых элементов.



а

Рисунок 1.5 - Зависимость формоизменений Δd от приложенной нагрузки F и последующей разгрузки КСПЭ, полученная на деформационных машинах ДТВ (1), Instron 5985 (2)



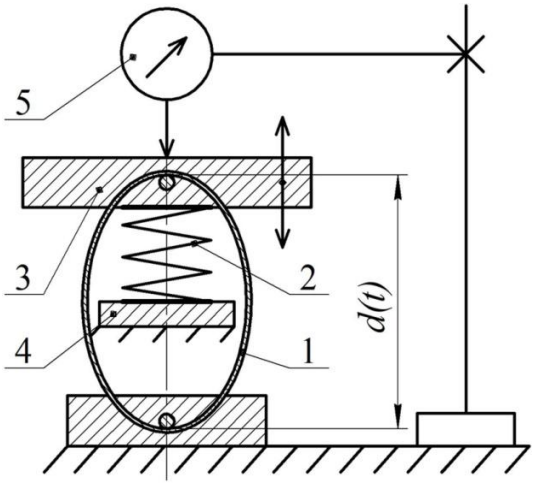
б

Рисунок 1.6 - Двустадийная зависимость формоизменений Δd от приложенной нагрузки F и последующей разгрузки КСПЭ, полученная на деформационных машинах ДТВ (1), Instron 5985 (2)

Определение деформационно-силовых характеристик "металлических мышц" после формоизменения на деформаторе ДТВ осуществляли с помощью специального динамометра ЛИНД [3], схематически представленного на рис.1.7. Силовое воздействие на "металлические мышцы" регулируется степенью сжатия контртела. Временную зависимость деформационно-силовых параметров ЭПФ измеряли, нагревая ЛИНД в термостате при 400 К. Начальное силовое взаимодействие контртела с КСПЭ было равно 0.

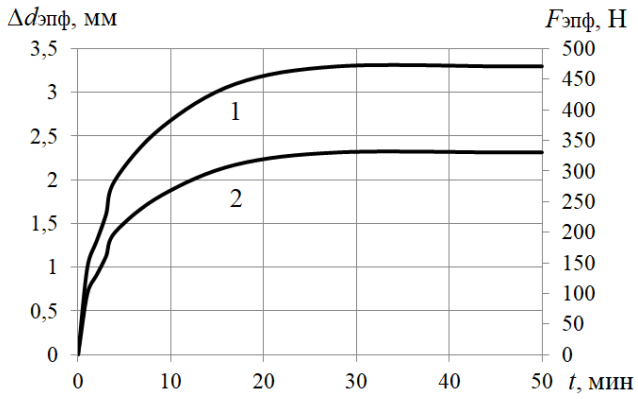
Основное развитие эффекта памяти формы наблюдали в первые 15 мин нагрева, с 15 по 30 мин получили дополнительное смещение контрольной точки, после 30 мин деформационный процесс прекратился (рис.1.8). При этом произошла генерация усилий парой силовых элементов в 330 Н, определяемая по формуле $F_{эпф} = k \cdot \Delta d_{эпф}$, где k = 100 Н/мм – жесткость пружины, $\Delta d_{эпф}$ = 3,3 мм – максимальное перемещение, полученное в результате эффекта памяти формы. Эксперименты в заданном режиме провели при разных степенях формоизменения на деформаторе. В таблице 1.1 приведены деформационно-силовые характеристики пары КСПЭ.

Из таблицы 1.1 видно, что с увеличением величины деформации "металлических мышц" в ДТВ происходит возрастание эффекта памяти формы и генерации усилий.



а

Рисунок 1.7 - Схема динамометра ЛИНД: 1 – КСПЭ, 2 – контртело (спиральная пружина), 3 – подвижная пластина, 4 – регулирующая подвижная пластина, 5 – измерительная система, $d(t)$ – характеристический размер КСПЭ



б

Рисунок 1.8 - Развитие ЭПФ (1) и генерируемых усилий *F*эпф (2) при нагреве в камере термостата (T = 403 К) после формо-изменения на деформаторе ДТВ с усилием в 600 Н

Таблица 1.1 - Деформационно-силовые характеристики при подготовке к работе КСПЭ на деформаторе.

Опыт	d_0, мм	$d_{нагр}$, мм	F, Н	$d_{ост}$, мм	$d_{эпф}$, мм	$F_{эпф}$, Н
1	78,5	88,5	300	85,0	82,0	300
2	78,5	93,5	600	88,0	84,7	330
3	79,0	99,0	2400	93,5	87,8	570
4	80,0	105,0	5600	97,0	90,5	650

Полученные результаты показывают возможность прогнозирования уровня генерации усилий КСПЭ в технологических операциях. Приведенные результаты позволяют определить взаимозависимость $\Delta d_{эпф}$ и $F_{эпф}$ для каждой пары силовых элементов за счет специально проведенных экспериментов.

2. Обратимая память формы в кольцевых конструкциях

Подготовка КСПЭ к работе в производственном цикле может проводиться как с помощью активного деформирования "металлических мышц" в низкотемпературном состоянии, так и с использованием состояния пластичности превращения (ПП) при их охлаждении под нагрузкой через интервал температур прямого мартенситного

перехода [3]. При этом "металлические мышцы" показывают величину хода при нагреве до 25 % относительно их начального размера. В спиральных силовых элементах изменение высоты в результате действия ЭПФ может достигать 150 % от начального состояния с плотным прилеганием витков, однако данные актюаторы в настоящее время сложны в изготовлении [3]. В недавнем прошлом стало возможным изготовление кольцевых силовых элементов из никелида титана, не только в виде бухт из проволоки или ленточных колец [4], замкнутых механическим способом, но и с применением технологии сварки. Этот факт позволил предположить возможность расширения способов управления работой кольцевых конструкций за счет эффекта обратимой памяти формы (ОПФ) при охлаждении. Однако, для оценки применимости данного вида изделий в технологическом процессе необходимо было провести испытания на прочность сварного соединения. Опыты осуществляли на разрывной машине 2167Р-50. Скорость деформирования устанавливали равной 1 мм/мин. Длина рабочей части образца была равна ~ 100 мм. Проволока диаметром 2 мм была изготовлена из сплава никелида титана с содержанием Ni ~ 50,35ат.%.

Графики на рис.2.1 демонстрируют удлинение исходного (кривая 1) и сварного (кривая 2) образцов. Эксперимент показал, что разрушение во втором случае произошло в зоне сварки. Удлинение до разрыва оказалось в 3 раза меньше, чем у исходного образца. Но уровень разрушающей нагрузки составил 60 % от величины, соответствующей сплошному проволочному образцу. Полученные данные говорят в пользу возможного применения сварных КСПЭ в технологических операциях. Обеспечение достаточного уровня генерации усилий для конкретной технологической операции стало возможным за счет подбора необходимого количества колец ввиду их аддитивного действия.

Наличие жестко замкнутого контура сделало необходимым оценить в "металлических мышцах" формоизменения эффекта обратимой памяти формы. Для этого изготовили сварные кольца диаметром ~ 62 мм. Образцы деформировали в условиях пластичности превращения в динамометре. Силовое воздействие осуществляли с помощью растянутой спиральной пружины (рис.2.2). В свободном состоянии кольцо нагревали в термостате до 400 К (рис.2.2, 1). При такой температуре материал силового элемента находился в аустенитном состоянии. В этих условиях кольцо приводили во взаимодействие с пружиной. Силовое взаимодействие образца с контртелом равнялось 22,6 Н. Диаметр, вдоль которого действует сила, увеличился на ~ 1 мм (рис.2.2, 2). Затем система пружина-кольцо охлаждались вместе с термостатом. До 330 К форма кольца оставалась постоянной. Далее начинался процесс формоизменения. При температуре 320 К нарастание удлинения овала достигло максимальной величины на один градус изменения температуры (рис.2.3, кривая 1). Кольцо вытянулось в направлении действия растягивающей силы на Δd = 13 мм, приобретая при этом форму эллипса (рис.2.2, 3). Сила, действующая на овал, уменьшилась до ~ 15,6 Н в результате деформаций пластичности прямого превращения. После разгрузки образца и последующего нагрева первоначальная форма была полностью восстановлена (рис.2.3, кривая 2). На следующей стадии охлаждения, уже без силового воздействия со стороны пружины, наблюдали эффект обратимой памяти формы. Максимальное увеличение диаметра образца в процессе ОПФ $\Delta d_{\text{опф}}$ составило 2,3 мм. Последующий нагрев вернул кольцо к исходному состоянию (рис.2.2, 4).

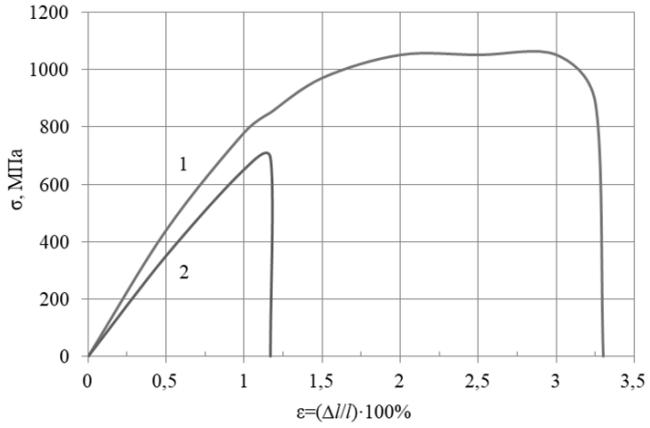


Рисунок 2.1 - Сравнение механических свойств исходных (1) и сваренных (2) образцов TiNi

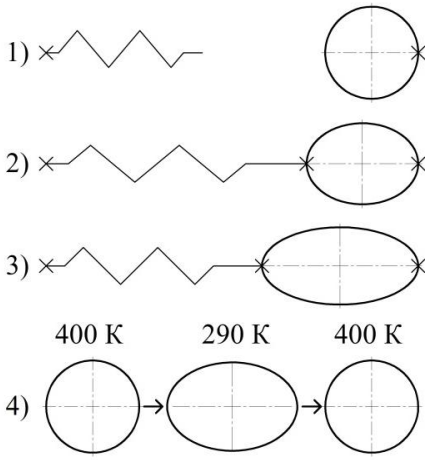


Рисунок 2.2 - Схема наращивания обратимой памяти формы

Авторы [5] исследовали влияние термоциклирования образца из сплава TiNi на ОПФ в случае активного деформирования в низкотемпературном состоянии. Поочередное воздействие механической и тепловой нагрузки позволило постепенно повысить деформационные эффекты при охлаждении. В связи с этим с целью выяснения возможности повышения формоизменений кольца было проведено многократное термоциклирование образца в предложенном на рис.2.2 режиме. После 12 термоциклов изменение диаметра Δd в результате реализации пластичности превращения повысилось до 16,5 мм (рис.2.3, кривая 3). Первоначальную форму образца восстановили при нагреве за счет эффекта памяти формы (рис.2.3, кривая 4). Далее следили за деформационными эффектами ОПФ $\Delta d_{опф}$, которые возросли более чем в 3 раза и достигли значений 8 мм (рис.2.4, кривые 1 и 2). Температурные интервалы в результате термоциклирования сместились в сторону более низких температур на ~ 10 К.

В течении последующих 20 термоциклов величина $\Delta d_{опф}$ постоянно росла и превысила 12 мм, а затем практически стабилизировалось (рис.2.5). При дальнейших теплосменах наблюдали деформационные процессы кольца в свободном состоянии. Это привело к уменьшению эффекта ОПФ на ~ 20 %. Однако при оценке способности генерации усилий отметили возможность этого явления не только в условиях нагрева, но и при охлаждении.

На рис.2.6 приведена схема опыта. В аустенитном состоянии вдоль направления формоизменения кольца закреплялась пружина с нулевым силовым воздействием. При охлаждении в интервале от 320 К до 300 К кольцо вытянулось и деформировало контртело (рис.2.4, кривая 3). Силовое воздействие со стороны кольца на упругую спираль составило ~ 3,7 Н. Таким образом кольцевой силовой элемент совершил работу в условиях охлаждения.

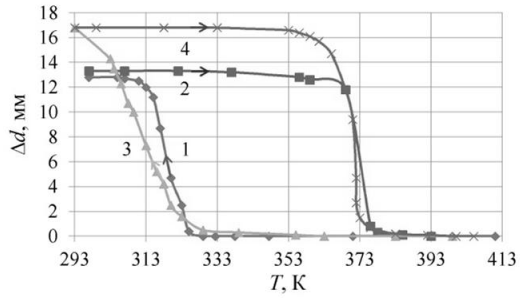


Рисунок 2.3 - Температурная зависимость формоизменения сварного кольца в результате пластичности превращения и ЭПФ Δd в 1 термоцикле (1, 2) и после 12 теплосмен (3, 4)

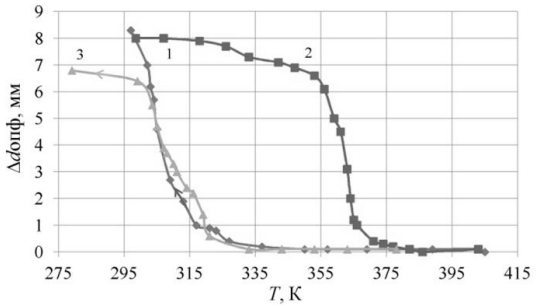


Рисунок 2.4 - Температурная зависимость формоизменения сварного кольца в результате ОПФ $\Delta d_{опф}$ после 12 термоциклов (1, 2) и с генерацией усилий при охлаждении (3)

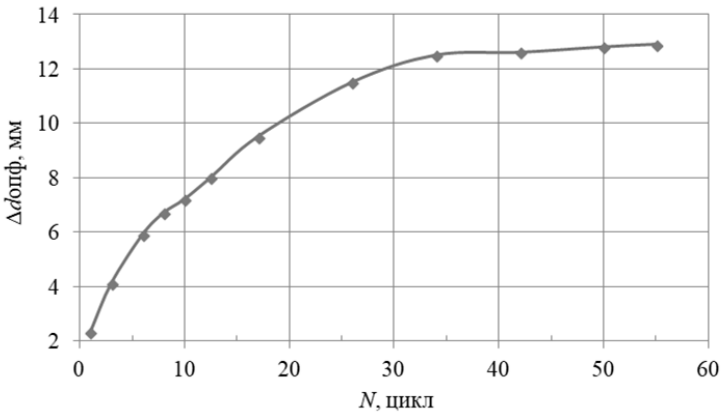


Рисунок 2.5 - Циклический рост обратимой памяти формы

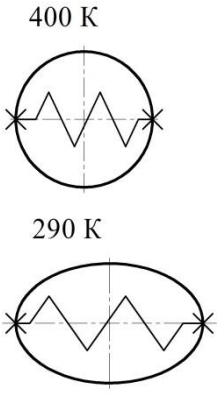


Рисунок 2.6 - Схема реализации обратимой памяти формы с генерацией усилий

Полученный экспериментальный результат говорит в пользу возможного применения эффекта обратимой памяти формы в технологических процессах.

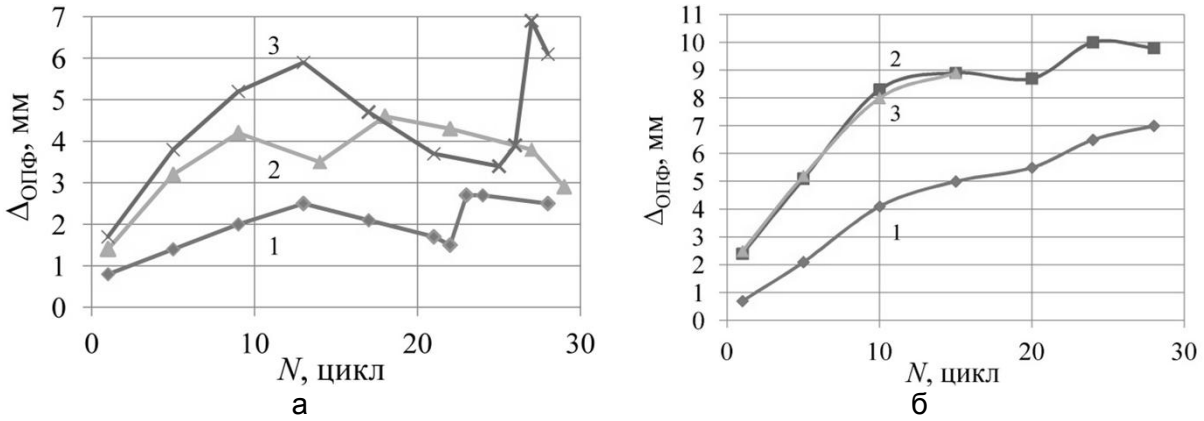
3. Температурный и силовой фактор в реализации ОПФ

В работе [6] показано, как с помощью деформирования при разных температурах в интервале прямого мартенситного превращения можно изменять деформационно-силовые характеристики КСПЭ. При одинаковых начальных силовых воздействиях на "металлические мышцы" добивались существенных различий в деформационно-силовых характеристиках кольцевых силовых пучковых элементов. Оценку возможностей применения этого метода регулирования деформационных свойств в развитии процесса обратимой памяти в сварных кольцах при термоциклировании от температуры M_m ($M_f \le M_m \le M_s$) до $A_{sup} > A_f$ (где M_s и M_f – температуры начала и конца прямого мартенситного превращения соответственно, A_f – температура окончания обратного фазового перехода) провели в следующих экспериментах. Деформирование образца в условиях пластичности прямого превращения производили с помощью спиральной пружины (рис.2.2). Сварные кольца диаметром ~ 62мм были изготовлены из проволоки диаметром 2 мм. Сама проволока была произведена из сплава TiNi50,4ат.%. Охлаждение образцов проводили в изотермических условиях при температурах холодильных камер 270 К – внутри интервала [M_s; M_f], 255 К – ниже M_f (рис.2.2, 3). Нагрев колец осуществляли без нагрузки в термостате. Температура в камере поддерживалась равной 430 К (выше A_f) (рис.2.2, 4). При этом во время нагрева первоначальная форма восстанавливалась полностью. На следующей за нагревом стадии остывания колец определяли значения деформационного эффекта ОПФ (рис.2.2, 4).

После описанного выше термоцикла производили несколько теплосмен для "тренировки" изделия. Во время этого этапа образцы находились под нагрузкой на стадии понижения температуры и в свободном состоянии при развитии ЭПФ во время нагрева. Были испытаны 3 кольцевых силовых элемента при разных значениях начального усилия на стадии охлаждения в каждом цикле: 8,2 Н, 18,8 Н, 32,7 Н.

На рис.3.1. продемонстрировано изменение размера колец вдоль направления деформирования в процессе ОПФ при термоциклировании в указанном режиме. При начальных усилиях F = 8,2 Н в течение 28 циклов наблюдали почти линейный рост величины формоизменения ОПФ (рис.3.1, б). Во второй серии опытов, увеличив силовое воздействие пружины на образец до 18,8 Н, обнаружили, что процесс повышения значений ОПФ достиг уровня насыщения к 10 циклу. А при усилии 32,7 Н эволюция деформационного эффекта ОПФ осталась прежней. Несмотря на 77 % возрастание нагрузки изменение геометрических параметров овала за счет ОПФ совпало с результатами предыдущей серии экспериментов. На рис.3.1, а представлено как развивались деформационные явления обратимой памяти, когда термоциклирование проводили с нижней температурной границей внутри интервала прямого фазового перехода. Отметим, рост характеристик обратимой памяти формы

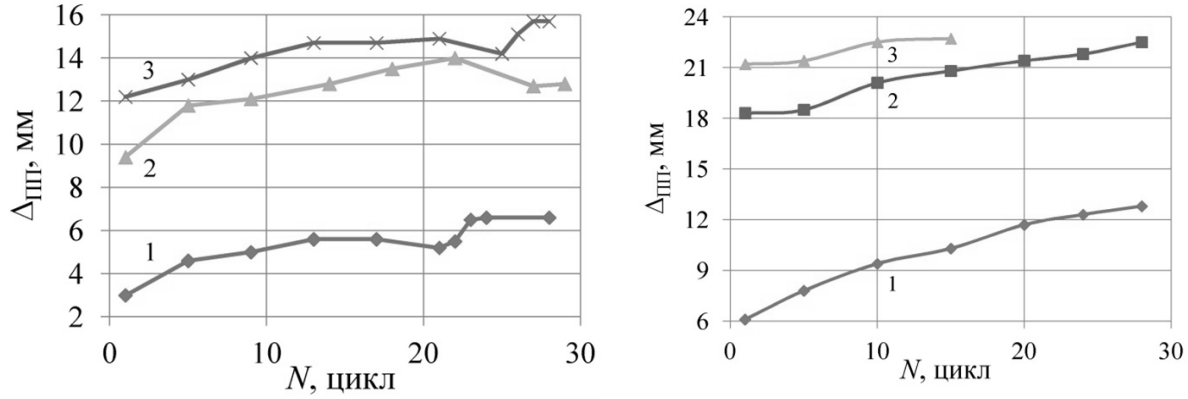
после 9 цикла на кривой 2 и после 13 цикла на кривых 1 и 3 прекращался и происходил их спад. Дальнейшее термоциклирование приводило к немонотонному изменению параметров ОПФ кольцевых силовых элементов при охлаждении.



а б

Рисунок 3.1 - Изменение величины обратимой памяти формы $\Delta_{ОПФ}$ при минимальных температурах термоциклов 270 К (а), 255 К (б) и F: 1 - 8,2 Н, 2 - 18,8 Н, 3 - 32,7 Н

Кривые на рис.3.2 иллюстрируют эволюцию формоизменений кольцевых силовых элементов при термоциклировании, обусловленных деформированием в состоянии пластичности превращения. Отметим, что



а б

Рисунок 3.2 - Изменение величины деформации пластичности прямого превращения $\Delta_{ПП}$ при минимальных температурах термоциклов 270 К (а), 255 К (б) и F: 1 - 8,2 Н, 2 - 18,8 Н, 3 - 32,7 Н

несмотря на рост $\Delta_{ПП}$ овалов при $M_f \le M_m \le M_s$ (рис.3.2, а), происходили осциляции значений деформационных параметров обратимой памяти формы (рис.3.1, а). В случае охлаждения системы пружина-кольцо в камере с температурой M_m ниже M_f наблюдали линейное повышение уровня деформаций пластичности превращения (рис.3.2, б). А при подготовке ОПФ с начальным усилием F = 8,2 Н зафиксировали постепенное повышение $\Delta_{ПП}$ более чем в 2 раза (рис.3.2, б) в результате 24 термоциклов.

Образец, подготавливаемый к ОПФ с усилием 32,7 Н, после 16 термоцикла разрушился в зоне сварного шва во время нагружения в аустенитном состоянии. Ресурс кольца, полученного с помощью технологии сварки, до поломки составил 73 срабатывания, что значительно меньше результата получаемого на замкнутых механическим способом КСПЭ в производственных условиях [3].

Таким образом, для достижения контролируемого формоизменения силовых элементов за счет ОПФ в технологических установках необходимо обеспечить полноту прямого мартенситного превращения, то есть M_m должна быть существенна меньше

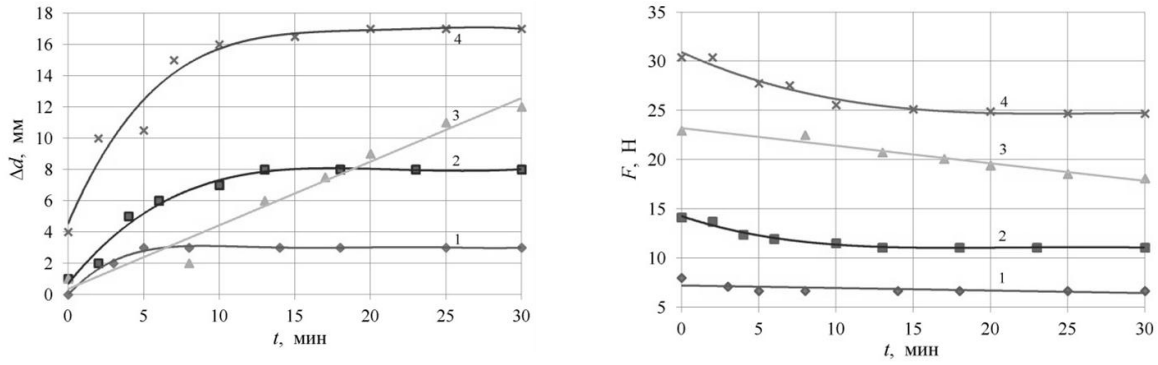
M_f. Проведенные эксперименты также показали необходимость повышения качества сварных соединений.

4. Масштабный фактор в функционировании силовых элементов кольцевой формы

Исследование КСПЭ показало возможность повышения их деформационно-силовых характеристик за счет выбора оптимального химического состава сплава и оптимизации их термомеханической обработки [3,6]. Однако аналогичные функции в технологическом оборудовании могут выполнять и кольцевые силовые ленточные элементы [4]. Поэтому стала очевидной необходимость изучения не только влияния физико-механических свойств материалов на работу силовых элементов, но и исследования их геометрических параметров в направлении улучшения функциональных характеристик механизмов. В первую очередь оценили роль диаметра кольцевых силовых элементов на их деформационно-силовые возможности.

Кольца диаметром 38,0 мм, 61,5 мм и 79,5 мм были изготовлены сварным способом. Для этого использовали проволоку из сплава TiNi50,4ат.% диаметром 2 мм. Определение деформационных и силовых способностей полученных приводов проводили с помощью пружинных динамометров (рис.2.2). Кольца нагревали до ~ 403 К. Материал силовых элементов находился в аустенитном состоянии. В этих условиях "металлические мышцы" приводили в состояние силового взаимодействия со спиральными пружинами, имеющими равные геометрические и механические характеристики. Уровень усилий, действующих на все образцы, выбирали одинаковым. Затем из горячей камеры динамометры с исследуемыми кольцами перемещали в холодильник с температурой 263 К, что на ~ 10 К меньше нижней границы прямого мартенситного превращения M_f выбранного материала. После получасовой выдержки и наблюдения за формоизменением образцов, обусловленным пластичностью превращения, их вновь помещали в термостат, разогретый до 403 К. В течении тридцати минут следили за восстановлением первоначальной формы. Затем наращивали силовое воздействие на "металлические мышцы" и проводили термоцикл в прежнем режиме. Таким образом было проведено четыре эксперимента. Силовое взаимодействие пружин и колец было равным 8 Н, 14 Н, 23 Н и 32 Н. Фиксировали изменение характеристического размера кольца $\Delta d = d - d_A$, d_A – размер кольца в аустенитном состоянии, d – соответствующая величина в текущий момент времени. Степень силового взаимодействия определяли по геометрическим характеристикам пружин. Деформационные эффекты в трех образцах разных диаметров, обусловленные обратимой памятью формы (ОПФ), фиксировали во время охлаждения в шестом термоцикле в свободном состоянии.

На рис.4.1 показано как нарастало формоизменение кольца диаметром 61,5 мм (а) и уменьшалось его силовое взаимодействие с пружиной (б) при охлаждении в четырех термоциклах с повышением начальной нагрузки. Наиболее интенсивно этот процесс идет в первые 15 мин. При этом величина контактного усилия снижалась на 18 - 25 %. По мере роста начальной растягивающей силы деформационный эффект становился больше.

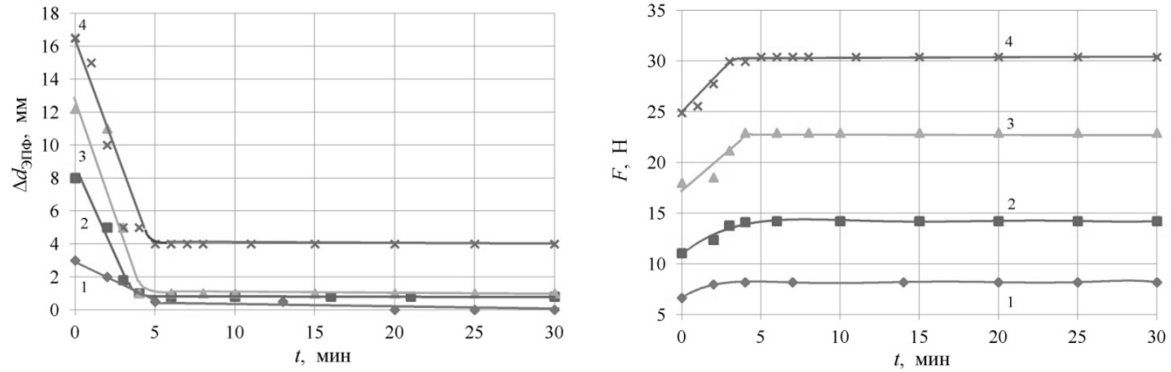


а б

Рисунок 4.1 - Зависимость формоизменения пластичности превращения Δd (а) и величины силы взаимодействия с пружиной F (б) во времени с изменением начальной нагрузки: 1 – 8 Н, 2 – 14 Н, 3 – 23 Н, 4 – 32 Н

Во время нагрева в результате ЭПФ накопленная деформация и уровень силового взаимодействия с пружиной полностью восстанавливался (рис.4.2). Наблюдаемый процесс длился около 4мин, что существенно меньше времени формоизменения кольца во время охлаждения. По-видимому, это являлось следствием того, что разница между температурой окончания обратного превращения A_f (~ 333 К) и температурой горячего термостата была около 70 К. Температура M_f всего на ~ 10 К выше температуры холодильной камеры. Подобные результаты получили и для образцов других диаметров.

На рис.4.3 представлены деформационно-силовые характеристики всех трех испытанных образцов. Приведенные данные продемонстрировали возможность получения различных силовых эффектов при фиксированном значении Δd и разного формоизменения в условиях одинакового силового взаимодействия за счет изменения диаметра КСПЭ.



а б

Рисунок 4.2 - Зависимость формоизменения ЭПФ $\Delta d_{ЭПФ}$ (1) и генерируемых усилий F (2) во времени при нагреве с изменением начальной нагрузки:
1 – 8 Н, 2 – 14 Н, 3 – 23 Н, 4 – 32 Н

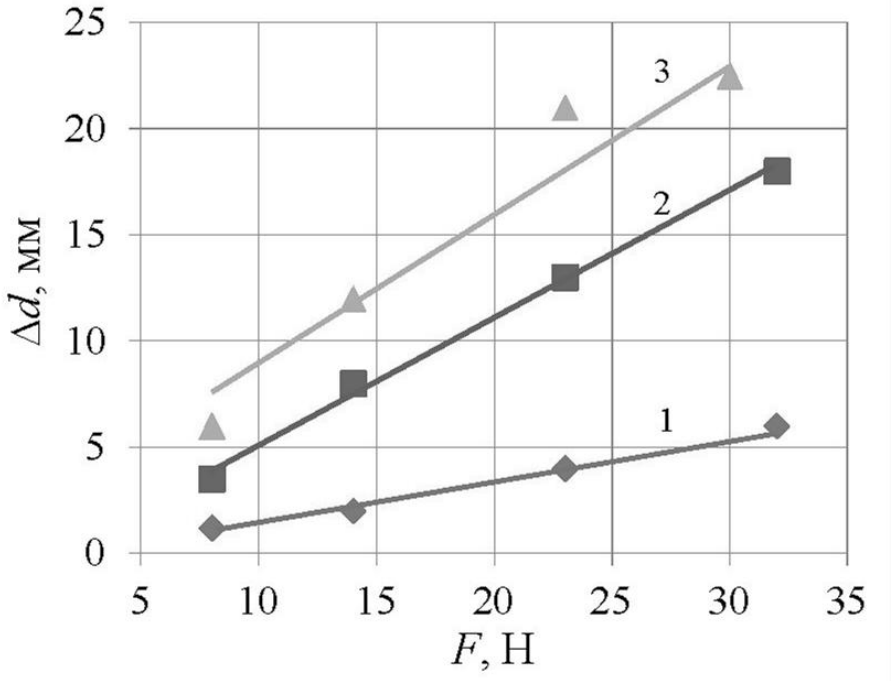


Рисунок 4.3 - Зависимость формоизменения Δd от начальной нагрузки F колец с размером d_A: 1 – 38,0 мм, 2 – 61,5 мм, 3 – 79,5 мм

Для определения зависимости деформационно-силовых характеристик режима ОПФ от степени силового воздействия на кольцевые силовые элементы провели серию опытов с кольцами диаметром ~ 62 мм. "Металлические мышцы" нагружали в

аустенитном состоянии. Уровень воздействия на первый образец равнялся 8 Н, на второй – 23 Н и на третий – 41 Н. Каждое из трех колец претерпело не менее 25 термоциклов. Температура горячего тремостата была 393 - 403 К. В холодильной камере температура поддерживалась на уровне ~ 270 К. Генерацию напряжений и деформационный эффект ОПФ определяли во время нагрева, после охлаждения образцов в свободном состоянии.

В результате термоциклирования под нагрузкой в кольцевых силовых элементах были созданы условия для развития ОПФ. В образце диаметром 38 мм характеристика формоизменения Δd при охлаждении в новом режиме составила 2,3 мм. В кольце, у которого d_A = 61,5 мм, деформационный эффект достиг 4,7 мм. Охлаждение силового элемента диаметром 79,5 мм привело к величине Δd равной 8,7 мм.

На рис.4.4 приведены данные о деформационно-силовых свойствах кольца при нагреве. В этом случае $\Delta d_{ОПФ} = d_M - d$, где d_M – характеристический размер кольца в мартенситном состоянии, d – минимальная величина параметра в высокотемпературном состоянии материала проволоки. Результаты опытов показали, что повышение силового воздействия на кольца во время термоциклирования при подготовке ОПФ приводит к росту и формоизменения (кривая 1, рис.4.4), и силовых свойств (кривая 2, рис.4.4), обусловленных обратимой памятью формы.

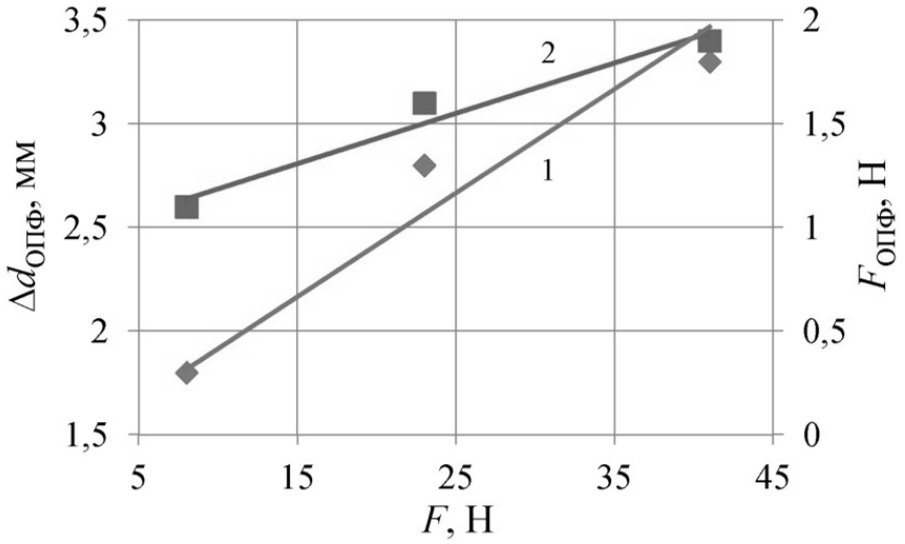


Рисунок 4.4 - Зависимость формоизменения ОПФ $\Delta d_{ОПФ}$ (1) и генерируемых усилий $F_{ОПФ}$ (2) от начальной нагрузки F

Полученные результаты демонстрируют зависимость деформационно-силовых характеристик "металлических мышц" от диаметра КСПЭ. Его рост приводит к повышению деформируемости исследованных образцов. С уменьшением диаметра КСПЭ необходимый уровень усилий может генерироваться при сравнительно небольшом начальном формоизменении. Закономерности деформационных процессов проявляются одинаково в работе КСПЭ и в режиме формоизменения ЭПФ, и в условиях развития ОПФ. Различия в величине формоизменения даёт возможность полагать, что эксплуатация устройств типа ШеР целесообразна при работе "металлических мыщц" в двух деформационных режимах. В разработке новых конструкций устройств, действующих на основе ЭПФ, необходимо предусматривать использование КСПЭ разных диаметров. Это сделает разрабатываемую технику более универсальной. Представленные результаты показывают, что геометрические параметры могут быть эффективными управляющими факторами в работе механизмов, реализующих ЭПФ в технологическом процессе.

5. Влияние скорости изменения температуры на деформационные процессы, связанные с прямым мартенситным превращением

Изучение формоизменения КСПЭ при понижении температур до интервала [M_s, M_f] (температуры начала и конца прямого мартенситного превращения) под

нагрузкой [5] не выявило заметного влияния скорости изменения температуры на величину деформации. Однако дальнейшие исследования показали, что охлаждение кольцевых силовых элементов до M_f и более низких температур может значительно повлиять на показатели их деформационных характеристик.

Изучали возможность подготовки "металлических мышц" овальной формы к работе в ШеРах за счёт деформаций пластичности превращения. С этой целью кольцо эллиптической формы нагревали до ~ 400 К. При такой температуре овал, изготовленный из сплава TiNi50,4ат.% находился в аустенитном состоянии. В этих условиях образец помещали в динамометр и нагружали усилием ~ 6,4 Н (рис.2.2, 3). Сила действовала вдоль линии максимального диаметра контура. Далее проводили наблюдение за изменением формы кольца во время охлаждения. Серия состояла из четырех экспериментов с разными режимами остывания. Измеряли величину d_1 – характеристический размер овала, отслеживая движение контрольной точки по шкале динамометра L.

Во время охлаждения кольцевого силового элемента во взаимодействии с упругой пружиной в термостате деформационные явления были отмечены через ~ 100 мин. До этого форма овала оставалась неизменной. Рост d_1 начинается при температуре ~ 320 К. В процессе остывания образца до ~ 300 К кольцо вытянулось. За счет возрастания d_1 на 7,5 мм уменьшился уровень силового взаимодействия с пружиной динамометра до 2,2 Н. Этот процесс длился около 3 часов (рис.5.1, кривая 1).

Второй режим охлаждения – остывание извлеченного из разогретого термостата динамометра с силовым элементом при комнатной температуре (~ 295 К). В этом случае формоизменение овала начиналось уже через 8 мин. Изменение d_1 закончилось через ~ 60 мин. Сила взаимодействия с упругим контртелом уменьшилась до ~ 2,75 Н. Окончательное изменение диаметра овала составило 6,5 мм (рис.5.1, кривая 2).

Ещё меньше формоизменение силового элемента при охлаждении в холодильной камере. При температуре ~ 280 К изменение d_1 начиналось через 4 мин. Длились деформационные процессы в течение ~ 15 мин. Силовое взаимодействие снизилось до 3,4 Н, а d_1 увеличился на 5 мм (рис.5.1, кривая 3).

Опустив температуру холодильной камеры на десять градусов ниже, удлинение овала брало начало через 3 мин и заканчивалось через 10 мин (рис. 5.1, кривая 4). В четвертом режиме охлаждения диаметр возрос лишь на 3,5 мм, при том, что нагрузка на силовой элемент составляла ~ 4,4 Н – максимум для всех режимов охлаждения. Во всех четырех экспериментах во время нагрева начальные геометрические характеристики "металлических мышц" восстанавливались полностью.

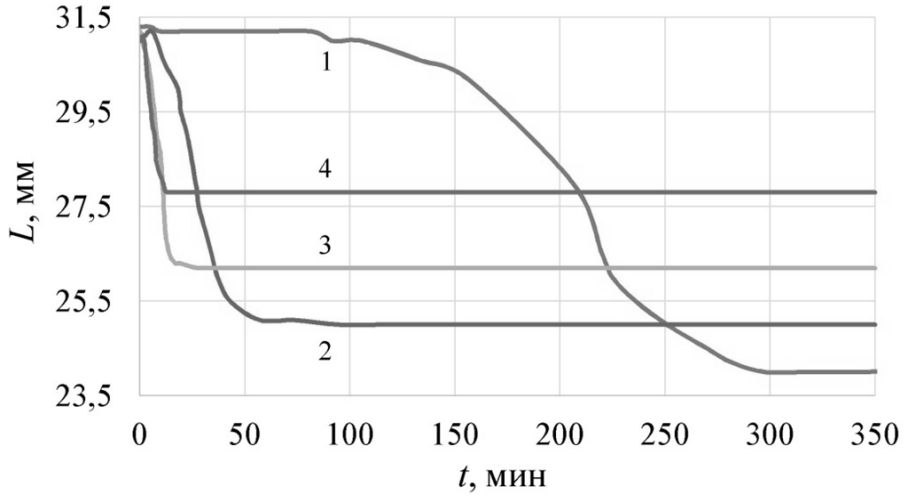


Рисунок 5.1 - Временная зависимость формоизменения овала при режимах охлаждения:
1 – вместе с термостатом; 2 – при 300 К, 3 – при 280 К, 4 – при 270 К

Таким образом, при охлаждении повышение скорости изменения температуры в процессе прямого мартенситного превращения понижает деформационные возможности исследуемых образцов.

Для анализа полученных результатов были проведены численные эксперименты по определению эволюции температурных полей в цилиндрических объектах. Для этой цели использовали уравнение теплопроводности (1) в цилиндрических координатах:

$$\rho \cdot c(U) \cdot \frac{\partial U}{\partial t} = k \cdot \left(\frac{\partial^2 U}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial U}{\partial r}\right), \quad (1)$$

где U – температура, r – радиальная координата, t – время, ρ – плотность материала, $c(U)$ – теплоемкость, k – коэффициент теплопроводности. В однофазном состоянии $c(U) = c_0$ – константа. В данном численном эксперименте теплоемкости аустенита и мартенсита принимали равными. Температурную зависимость $c(U)$ в гетерофазном состоянии материала аппроксимировали квадратичной функцией (2):

$$c(U) = c_1 \cdot \frac{(U - M_s)\cdot(M_f - U)}{(M_f - M_s)^2} + c_0. \quad (2)$$

Коэффициент c_1 определяли из уравнения (3):

$$Q_{tr} = \int_{M_s}^{M_f} c_1 \cdot \frac{(U - M_s)\cdot(M_f - U)}{(M_f - M_s)^2} dU, \quad (3)$$

где Q_{tr} – скрытая теплота превращения.

Температурную зависимость локального модуля упругости в математической модели принимали в виде следующей функции (4):

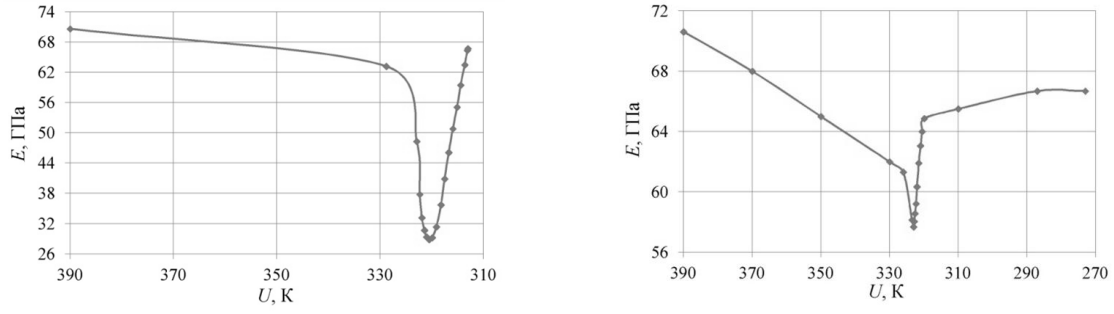
$$E = \begin{cases} E_a, \textit{при } U > M_s \\ E_a \cdot \left(1 - \frac{2\cdot(M_s - U)}{M_s - M_f}\right), \textit{при } \frac{M_f + M_s}{2} \le U \le M_s \\ E_m \cdot \left(1 - \frac{2\cdot(M_f - U)}{M_s - M_f}\right), \textit{при } M_f < U \le \frac{M_f + M_s}{2}, \\ E_m, \textit{при } U \le M_f \end{cases} \quad (4)$$

E_a и E_m – модули Юнга, соответственно, аустенитного и мартенситного состояний материала. Численные значения указанных характеристик материала выбирали равными соответствующим величинам никелида титана, близкого к эквиатомному составу. Модуль Юнга для цилиндра определяли по формуле (5):

$$E = \frac{1}{S} \cdot \int_s E(S)\, dS, \quad (5)$$

где S – площадь сечения цилиндра. В численных опытах, моделирующих охлаждение проволочных овалов, предполагали скачкообразное изменение температуры на поверхности цилиндра от 400 К до M_f и до $U_s = M_f$ - 40 К.

Проведенные численные эксперименты показали присутствие минимумов на температурной зависимости E при охлаждении (рис.5.2), что зафиксировано во многих экспериментальных работах [7]. Однако в случае резкого изменения температуры поверхности цилиндра до M_f (рис.5.2, а) минимальная величина упругого модуля в 2 раза ниже минимума E на кривой рис.5.2, б. Это обусловлено значительными расхождениями в эволюции распределения температуры по радиусу цилиндрического объекта при разных режимах охлаждения (рис.5.3). В ситуации изменения температуры до $U_s = M_f$ - 40 К прямое мартенситное



а б

Рисунок 5.2 - Модуль упругости E в цилиндре r = 1 мм при резком изменении температуры поверхности от 400 К до M_f (а), до $U_s = M_f$ - 40 К (б)

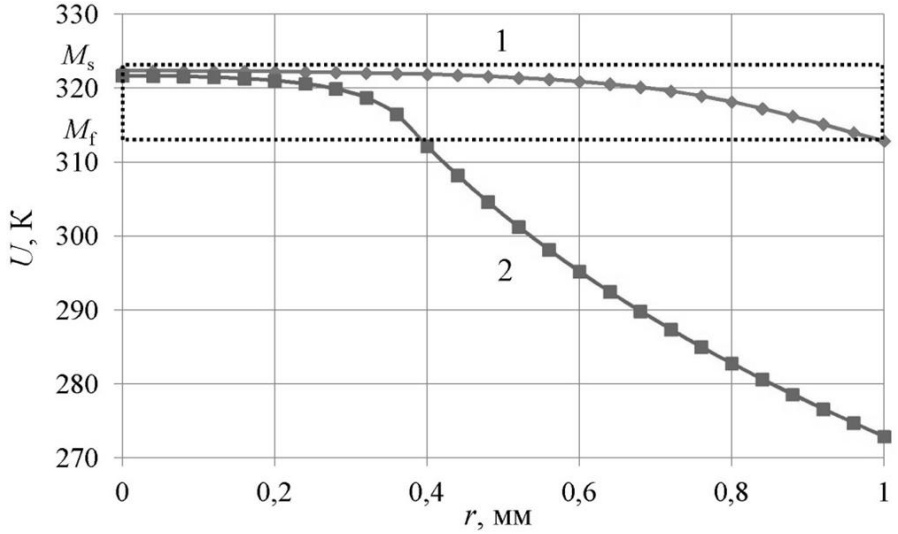
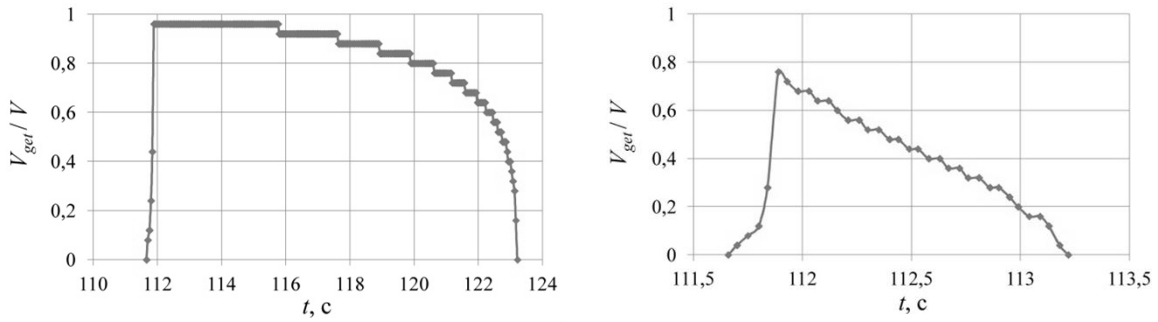


Рисунок 5.3 - Эволюция температурного поля при прямом мартенситном превращении в цилиндре r = 1 мм при резком изменении температуры поверхности от 400 К до M_f (1), до $U_s = M_f$ - 40 К (2)

превращение двигалось в объеме материала цилиндра стремительно сужающейся полосой (рис.5.4, б). На рис. 5.4, а показано, что при меньшем переохлаждении поверхности большая часть объема цилиндра находилась в гетерофазном состоянии при постепенном переходе материала к низкотемпературной кристаллической решетке. При этом данная ситуация сохранялась в промежутке времени на порядок более длительном по сравнению со вторым режимом охлаждения в рамках численного эксперимента (рис.5.4).

Таким образом лучшая деформируемость кольцевого силового элемента обеспечивалась значительным падением модуля Юнга в цилиндре и длительным гетерофазным состоянием в условиях охлаждения под нагрузкой до температуры M_f. Полученные данные позволяют качественно объяснить результат проведенных экспериментов.



а б

Рисунок 5.4 - Эволюция зоны прямого мартенситного превращения V_{get} / V в цилиндре r = 1 мм с течением времени при резком изменении температуры поверхности от 400 К до M_f (а), до $U_s = M_f$ - 40 К (б)

Представленные результаты расчетов показали необходимость учёта технологических условий функционирования создаваемых конструкций из никелида титана, связанных с температурными режимами работы оборудования при реализации пластичности прямого превращения.

Заключение

Проведенные исследования кольцевых силовых элементов продемонстрировали большие возможности в способах управления их деформационно-силовыми характеристиками за счет выбора режимов деформирования, температурных интервалов работы, геометрических параметров изделий. Технология сварки жестко

замкнутых контуров при изготовлении КСПЭ создала условия для применения эффекта обратимой памяти формы в технологическом процессе. Однако необходимо повышать качество сварных соединений для повышения прочности и ресурса промышленных "металлических мышц".

Использованные в экспериментальных исследованиях кольцевые силовые элементы, полученные методом сварки, были изготовлены нашим товарищем Белоусовым Николаем Николаевичем, к.ф.-м.н., с.н.с. Донецкого физико-технического института им. А.А. Галкина, г.Донецк, безвременно ушедшим из жизни в апреле 2018г.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вьюненко Ю.Н. Применение ЭПФ в производстве слоистых материалов // Перспективные материалы и технологии: сб. статей Междунар. науч. симпозиума – Витебск: УО "ВГТУ", 2011. – С. 182-184.

2. Хлопков Е.А., Тихомиров А.А., Латышев К.А., Бровкина Я.Ю., Волков Г.А., Смирнов И.В., Булдаков П.Ю., Вьюненко Ю.Н. Двухстадийный характер деформирования кольцевых силовых пучковых элементов из сплавов TiNi // Вестник Тамбовского университета. Серия: Естественные и технические науки. - Тамбов, Т. 23, № 122-1 (Приложение к журналу), 2018. – С. 303-306.

3. Вьюненко Ю.Н., Хлопков Е.А., Волков Г.А. Механические свойства "металлических мышц" из материалов с эффектом памяти формы / Перспективные материалы и технологии. Андреев В.А. и др. Монография. В 2-х томах. Т.1. // под ред. В.В. Клубовича. – Витебск: УО "ВГТУ", 2017. – С. 412-429.

4. Вьюненко Ю.Н., Турзаков А.С., Хлопков Е.А., Волков Г.А. Деформационно-силовые свойства кольцевых силовых ленточных элементов из сплава TiNi // Перспективные материалы и технологии: материалы международного симпозиума. В 2-х ч. Ч.1. – Витебск: УО "ВГТУ", 2017. – С.36-38.

5. Андронов И.Н., Вербаховская Р.А., Данилов А.Н., Корепанова В.С. Мартенситный тип обратимой памяти формы в устройстве для восстановления систолического размера кольца митрального клапана // Заводская лаборатория –Т.76, №8, 2010. – С. 38-42.

6. Вьюненко Ю.Н., Хлопков Е.А., Волков Г.А. Управление деформационно-силовыми свойствами "металлических мышц" из сплава TiNi // ФТВД. - Т.27, №4, 2017. - С. 65-72.

7. Беляев С.П., Волков А.Е., Ермолаев В.А., Каменцева З.П., Кузьмин С.Л., Лихачев В.А., Мозгунов В.Ф., Разов А.И., Хайров Р.Ю. Материалы с эффектом памяти формы. Т.1. / под ред. В.А. Лихачева. – Санкт-Петербург: НИИХ СПбГУ, 1997. – 424с.

DOI:10.26201/ISSP.2019.45.557/Adv.mater.V.1.Ch.18

Глава 18. ВЛИЯНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА МОРФОЛОГИЮ ФАЗ В ТИТАНОВОМ СПЛАВЕ ВТ6 И ЕГО МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Горнакова А.С.[1], Страумал Б.Б.[1], Тюрин А.И.[2]
1 - Институт физики твердого тела РАН, Черноголовка, Россия,
alenahas@issp.ac.ru
2 - НИИ «Нанотехнологии и наноматериалы» ТГУ имени Г.Р. Державина, Тамбов, Россия

Введение

Титановый сплав ВТ6 (зарубежный аналог сплава Ti6Al4V) широко используется в аэро-космической технике, машино- и судостроении, находит широкое био-медицинское применение [1]. Сплав ВТ6 имеет эксплуатационные характеристики, сходные с нержавеющей статью, но при этом он весит значительно меньше и обладает повышенной устойчивостью к внешним воздействиям. Малая плотность, высокие прочностные характеристики, низкая теплопроводность, высокая пластичность, устойчивость к температурным перепадам дает сплаву ВТ6 огромные преимущества. В настоящее время активно исследуется связь между механическими свойствами сплава ВТ6 и его микроструктурой. В частности, это связано с сильным влиянием морфологии и дисперсности фаз α и β на механические характеристики. Так например, в работах [2-4] изучалась связь модуля Юнга с размером зерна, продолжительностью отжига и содержанием ванадия в β-фазе. Однако, в настоящее время в литературе практически отсутствуют систематические данные о зависимости модуля Юнга элементов микроструктуры сплава в двухфазной области (α+β) от соотношения и дисперсности фаз α и β.

Данная глава посвящена исследованию влияния микроструктуры и ее составляющих на модуль Юнга (*E*), а также на микро- и нанотвердость *(H)* сплава ВТ6 при комнатной температуре, после длительных изотермических отжигов сплава в двухфазной области (α+β) (см. Рис. 1) и последующей закалки.

Методика эксперимента

Пруток промышленного сплава ВТ6 диаметром 25 мм был нарезан на шайбы толщиной 5 мм, а они, в свою очередь, на четвертинки. После механической шлифовки и полировки для удаления поврежденного поверхностного слоя, образцы сплава запаивались в вакуумированные (~ $4 \cdot 10^{-4}$ Па) кварцевые ампулы и отжигались. Отжиги производились в (α+β) области фазовой диаграммы (см. Рис. 1) при температурах: 660°C (720 час.), 670°C (840 час.), 680°C (840 час.), 700°C (672 час.), 730°C (840 час.), 760°C (744 час.), 790°C (792 час.), 800°C (840 час.), 820°C (840 час.), 840°C (720 час.) и 860°C (720 час.). После отжига ампулы с образцами закаливались в воде комнатной температуры. Для выявления микроструктуры образцы механически полировали и травили в 1 % водном растворе HF.

Изучение микроструктуры образцов и все измерения, связанные с определением химического состава образцов и зерен, присутствующих в них, проводили с помощью сканирующего электронного микроскопа Tescan Vega TS 5130 MM, оснащенного энерго-дисперсионным спектрометром LINK (Oxford Instruments). В частности, измерения показали, что исследуемый сплав имеет состав (89,83 ± 0,07) масс.% Ti, (6,21 ± 0,05) масс.% Al, (3,92 ± 0,06) масс.% V и (0,04 ± 0,02) масс.% Fe. Для структурно-фазового анализа образцов использовались рентгеновские дифрактограммы, полученные с помощью дифрактометра Siemens D-500. Съемки проводились в излучении Cu-$K_{\alpha 1}$. Фазовый анализ и расчет параметров решетки проводился с помощью программы PowderCell для Windows Version 2.4.08.03.2000 (Werner Kraus & Gert Nolze, BAM Berlin). Для определения микротвердости был использован прибор ПМТ-3, оснащенный пирамидкой Виккерса с нагрузкой 200 г и 50 г, а для измерения нанотвердости использовали наноиндентометр TI-950 Triboindenter (Hysitron Inc., США), оснащенный индентором Берковича с нагрузкой 5 мН. Модуль

Юнга определяли методами микро- и наноиндентирования [4-8]. Исследования проводились при комнатной температуре и постоянной нагрузке (5 мН), которая была выбрана исходя из размеров и твердости структурных составляющих сплава.

Результаты экспериментов и их обсуждение

1. Влияние температуры отжига на микроструктуру сплава

Все отжиги сплава ВТ6 были проведены в двухфазной области (α+β) объемной фазовой диаграммы Ti–V–Al. На рис. 1 представлено двумерное сечение этой фазовой диаграммы с фиксированным значением концентрации алюминия 6 масс.%. Черными кружками на ней отмечены температуры отжигов исследуемого сплава. Согласно рентгеноструктурным исследованиям, представленным на рис. 2, исследуемый сплав состоит из двух твердых растворов: оцк (βTi) и гпу (αTi). На Рис. 3 (а) показана исходная (до отжига) микроструктура сплава ВТ6. Она представляла собой колонии ламелей темной (αTi) и светлой (βTi) фаз. После отжигов и последующей закалки микроструктура сплава состоит из темных (А) и светлых (В) зерен, рис. 3 (б-н). Средний химический состав темных зерен (А) соответствует составу (αTi), а средний состав светлых зерен (В) – фазе (βTi), что согласуется с фазовой диаграммой Ti–V–Al.

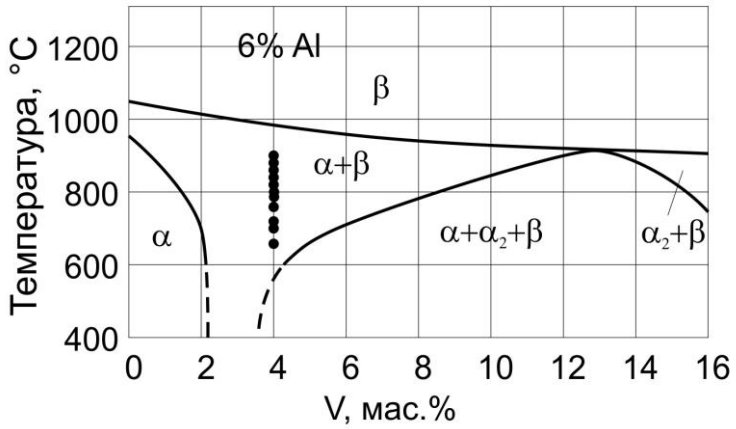


Рисунок 1 - Двумерное сечение тройной фазовой диаграммы Ti–V–Al при фиксированном значении концентрации алюминия 6 масс.% (Al). Черными кружками отмечены температуры отжигов сплава ВТ6.

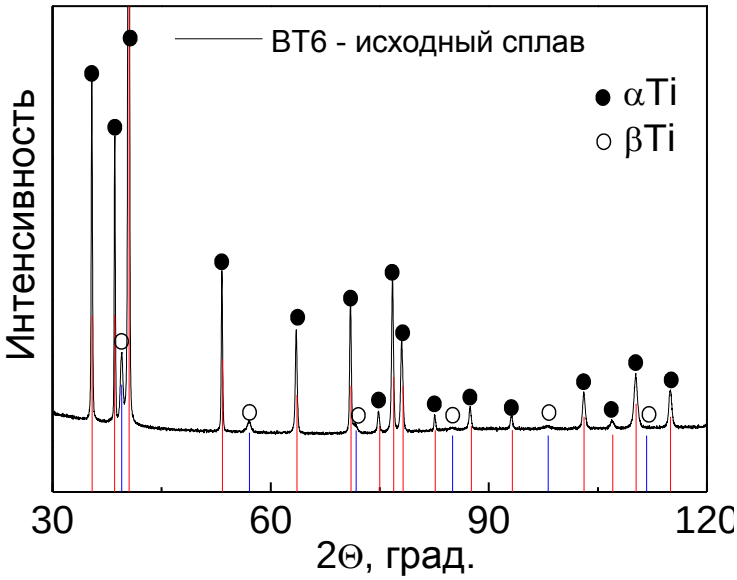
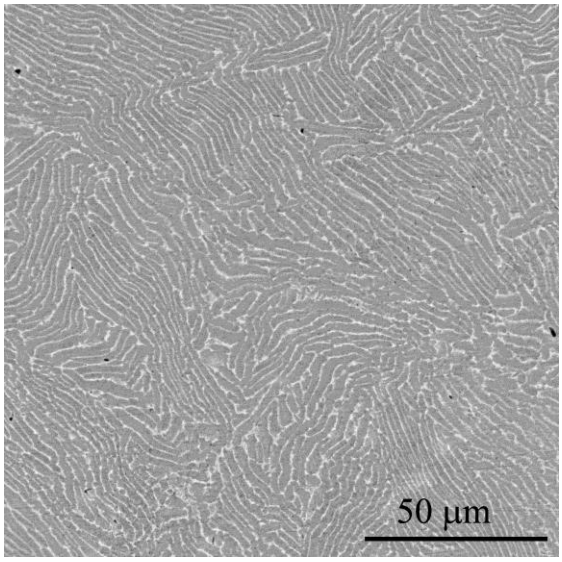
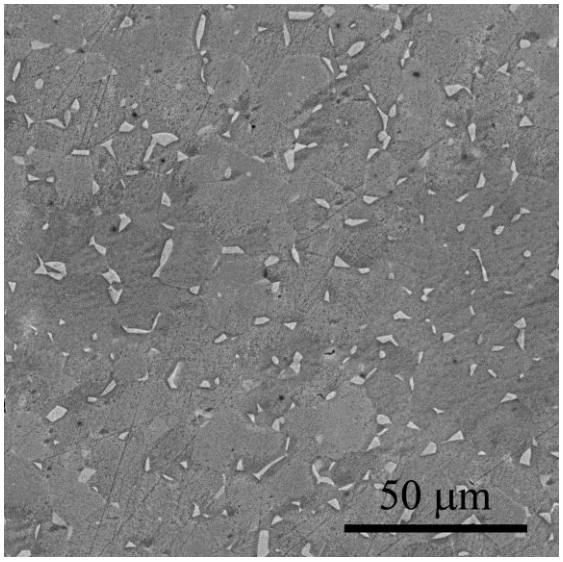


Рисунок 2 - Рентгенограмма исходного образца сплава ВТ6.

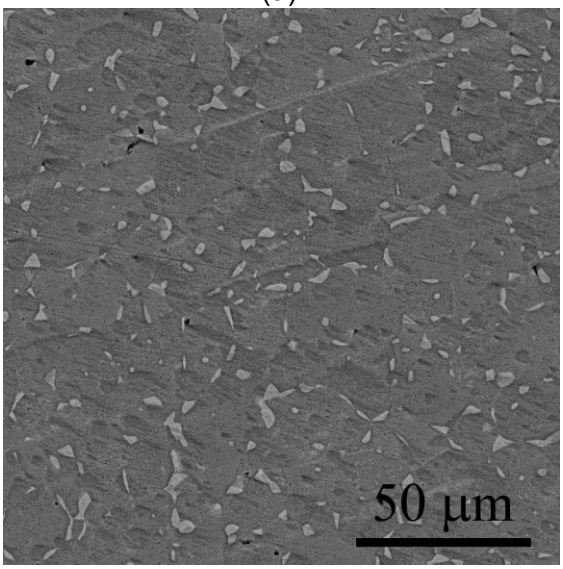
Наблюдаемые темные и светлые зерна, соответствующие исходным зернам (αTi) и (βTi), укрупняются с ростом температуры отжига. Из-за распада твердых растворов (αTi) и (βTi) во время охлаждения после закалки, зерна A и B являются гетерофазными. Наблюдения с помощью РЭМ показывают наличие в зернах B дисперсных колоний ламелей, которые можно видеть на Рис. 4. В зернах A колонии ламелей значительно более дисперсные, и поэтому они не выявляются на РЭМ-изображениях при используемом нами увеличении. На Рис. 5 представлены зависимости концентрации компонент (титана, ванадия и алюминия) в фазах (αTi) и (βTi) от температуры отжига сплава.



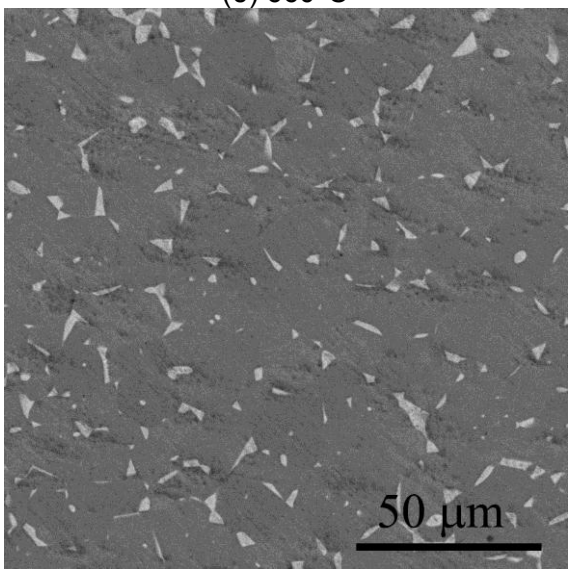
(а)



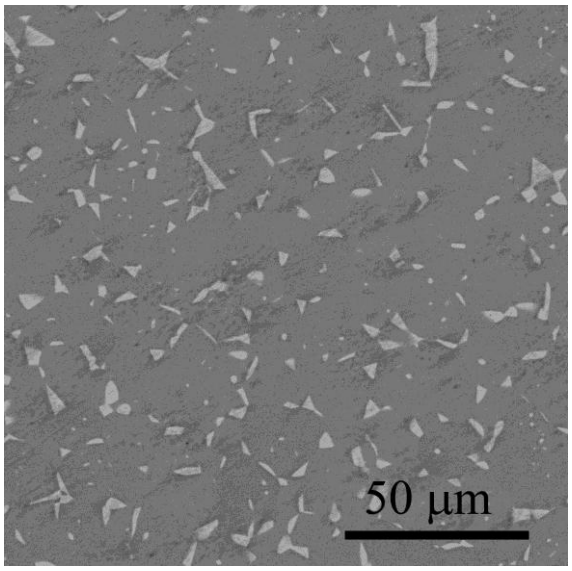
(б) 660°C



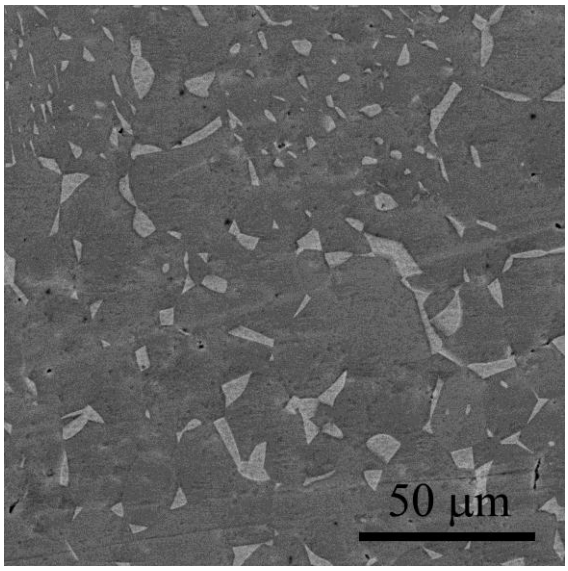
(в) 670°C



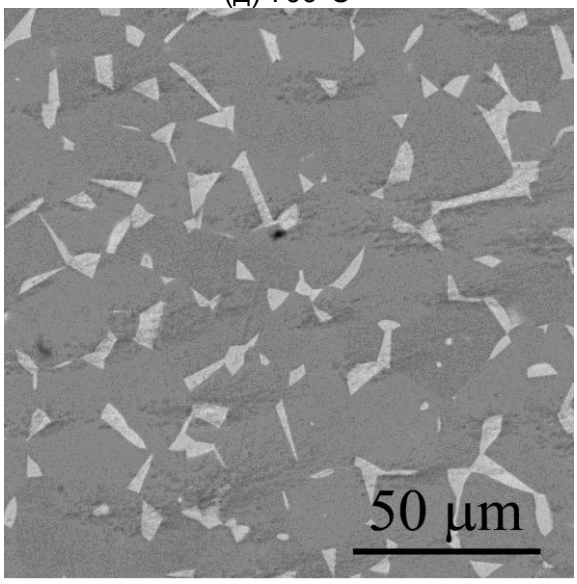
(г) 680°C



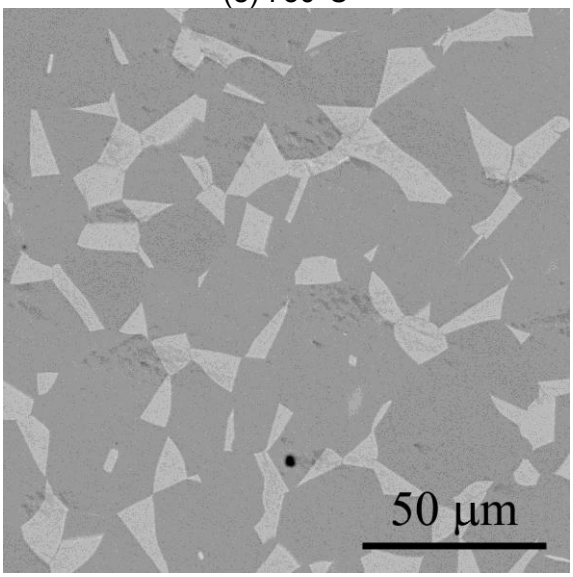
(д) 700°C



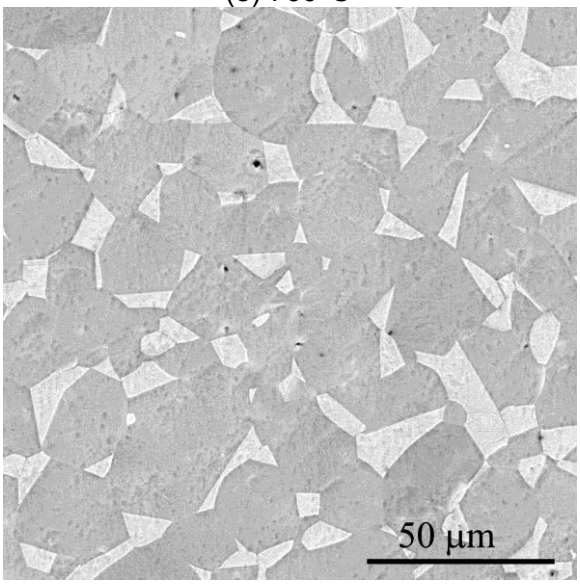
(е) 730°C



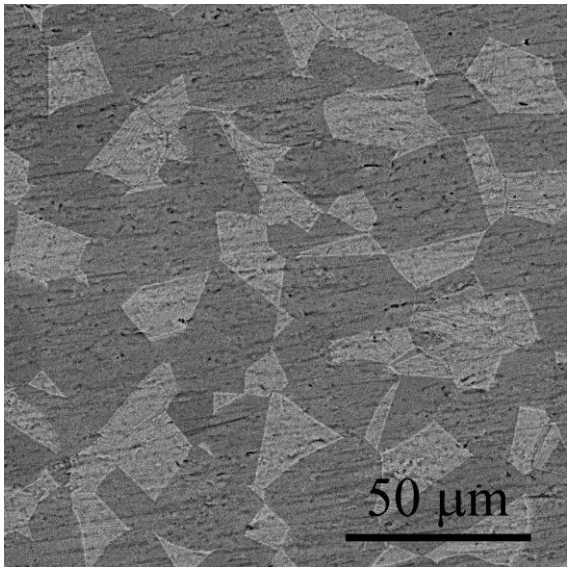
(ё) 760°C



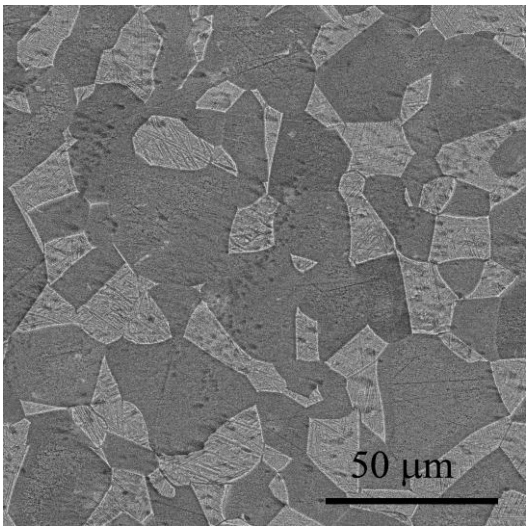
(ж) 790°C



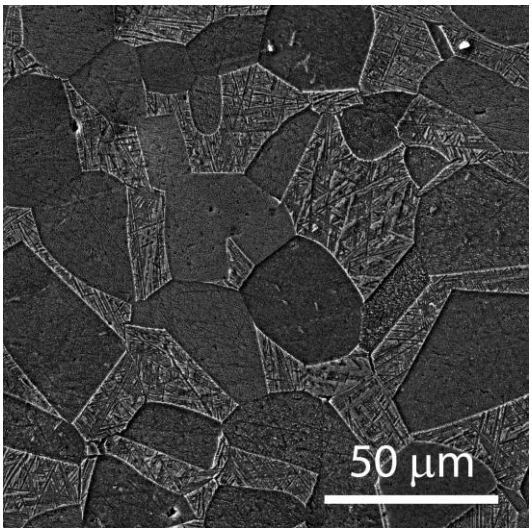
(з) 800°C



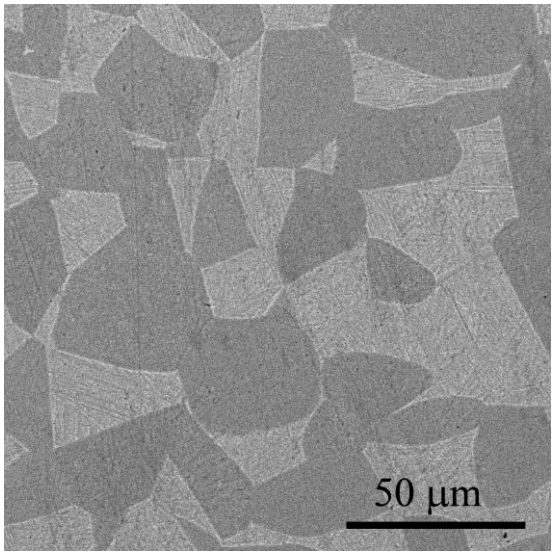
(и) 820°C



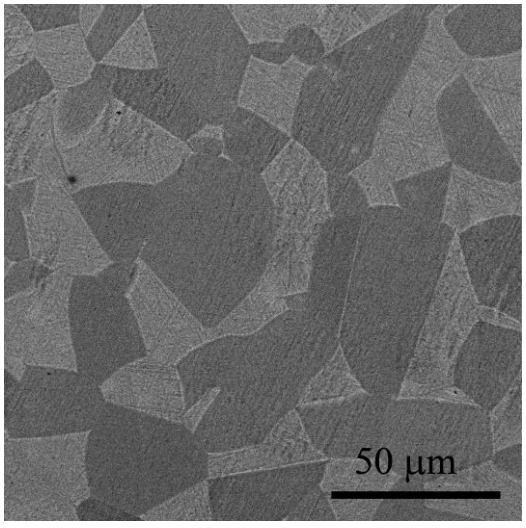
(к) 840°C



(л) 860°C



(м) 880°C



(н) 900°C

Рисунок 3 - РЭМ микрофотографии сплава ВТ6 отожженного при разных температурах: (а) исходная микроструктура (в состоянии после поставки); (б) 660°C; (в) 670°C; (г) 680°C; (д) 700°C; (е) 730°C; (ё) 760°C; (ж) 790°C; (з) 800°C; (и) 820°C; (к) 840°C; (л) 860°C; (м) 880°C и (н) 900°C.

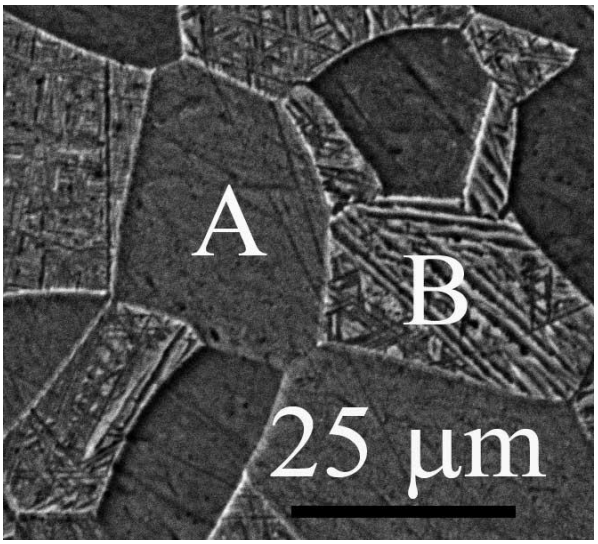


Рисунок 4 - РЭМ микрофотография сплава ВТ6, отожженного при температуре 860°C.

Полученные данные показывают, что в фазе (αTi) концентрация компонентов сплава не зависит от температуры отжига, а в фазе (βTi) от температуры зависят концентрации титана и ванадия. Температурные зависимости, представленные на Рис. 6, демонстрируют рост среднего линейного размера зерен B (черные кружки) и объемной доли зерен B (черные квадратики) с ростом температуры. В исследованном температурном интервале (240°C) средний линейный размер зерен B вырос вдвое, а объемная доля зерен B увеличилась вчетверо.

Как следствие, изменилась и доля межфазных границ (αTi)/(βTi), и можно было бы ожидать, что эти изменения повлияют на прочность и пластичность отожженного сплава ВТ6.

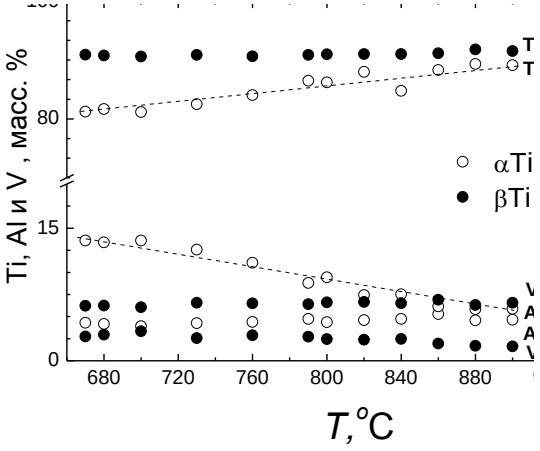


Рисунок 5 - Температурная зависимость химического состава фаз (αTi) (черные кружки) и (βTi) (белые кружки) в сплаве ВТ6.

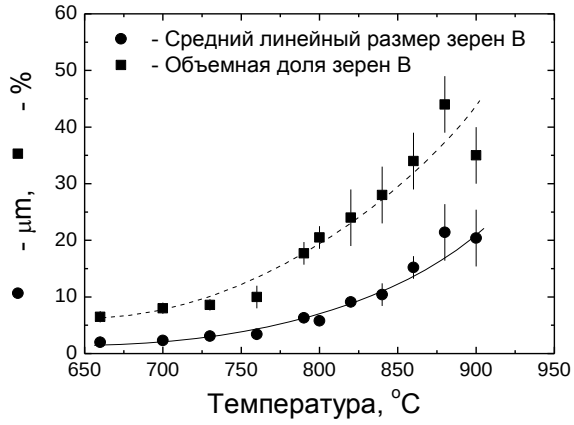
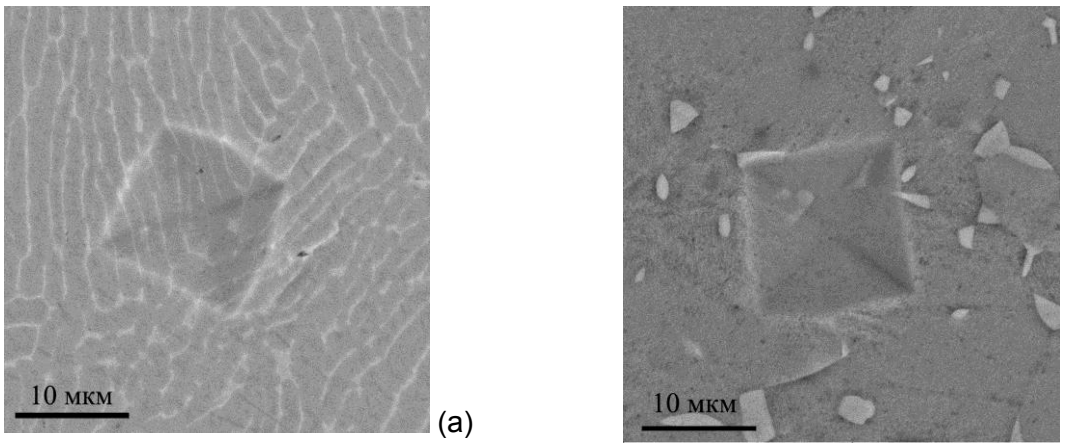


Рисунок 6 - Температурные зависимости: среднего линейного размера зерен B (черные кружки) и объемной доли зерен B (черные квадратики).

2. Значения микротвердости сплава ВТ6

С помощью прибора ПМТ-3 были проведены две серии измерений при нагрузках 50 и 200 г. На Рис. 7 представлены две РЭМ микрофотографии отпечатков, сделанных при нагрузке 200 г, на исходном сплаве и сплаве, отожженном при температуре 660°C. Наша задача была увидеть зависимость твердости от доли межфазных границ (αTi)/(βTi) попавших в область индентора.



(а) (б)

Рисунок 7 - РЭМ микрофотографии областей отпечатка, сделанного с нагрузкой 200 г: (а) исходный сплав и (б) отожженного при температуре 660°C.

Результаты испытаний на твердость представлены на Рис. 8. Значения твердости при нагрузке 200 г лежат выше, чем при нагрузке 50 г.

Скорее всего это связано с площадью отпечатка: меньшее количество (αTi) и (βTi) фаз и межфазных границ (αTi)/(βTi) попадает под отпечаток при меньшей нагрузке.

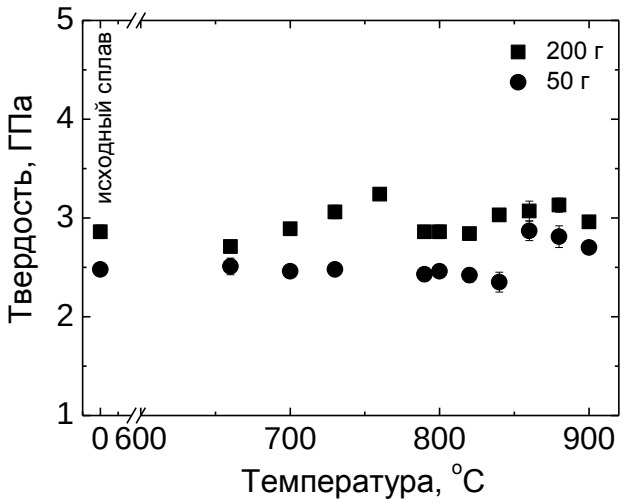


Рисунок 8 - Температурная зависимость твердости сплава ВТ6 при двух видах нагрузки: 200 г (квадратики) и 50 г (кружочки).

3. *Значения нанотвердости и модуль Юнга сплава ВТ6*

Определение числовых значений модуля Юнга (*E*) для отдельных зерен исследованных образцов проводили по методике Оливера-Фарра на основе характерных *P*(*h*) диаграмм. Типичные *P*(*h*) диаграммы, полученные при индентировании зерен А и зерен В в сплаве ВТ6, представлены на Рис. 9.1 – 9.14. На каждом образце для каждого типа исследуемых зерен проводили до 20 независимых измерений. В результате обработки диаграмм *P*(*h*) (см. Таблицу 1) для всех температур отжига *T*, была построена зависимость твердости зерен от температуры (см. рис. 10). Из рисунка видно, что в пределах разброса экспериментальных данных твердость зерен А и В не зависит от *T* и равна 4,2±1,1 и 3,5±0,7 ГПа (усредненные значения по всем температурам отжига), соответственно. Отметим, что пленка TiO_2 на поверхности образцов не является причиной разброса экспериментальных точек, т.к. ее толщина обычно не превышает 10 нм, а глубина проникновения индентора при измерениях достигала 150 нм и более. Наблюдающийся разброс экспериментальных точек на температурной зависимости для твердости зерен можно связать с различными долями фаз (αTi) и (βTi) в зернах А и В.

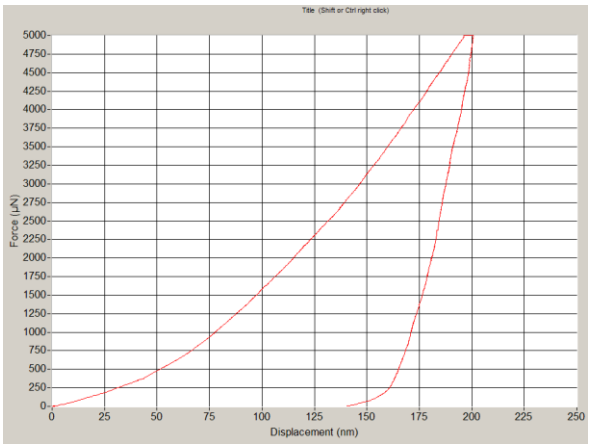


Рисунок 9.1- Типичная *P*(*h*) диаграмма, полученная при индентировании зерна А в сплаве ВТ6, отожженном при *T*=660°С, 720 час.

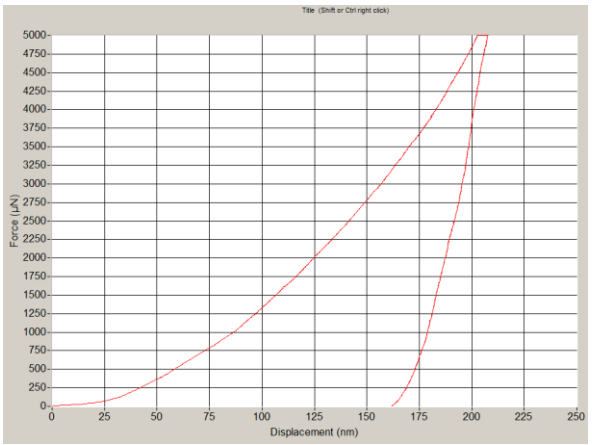


Рисунок 9.2 - Типичная *P*(*h*) диаграмма, полученная при индентировании зерна А в сплаве ВТ6, отожженном при *T*=700°С, 672 час.

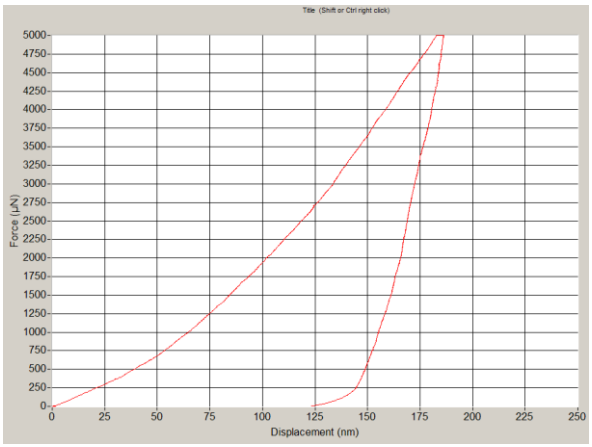


Рисунок 9.3 - Типичная *P*(*h*) диаграмма, полученная при индентировании зерна А в сплаве ВТ6, отожженном при *T*=730°С, 840 час.

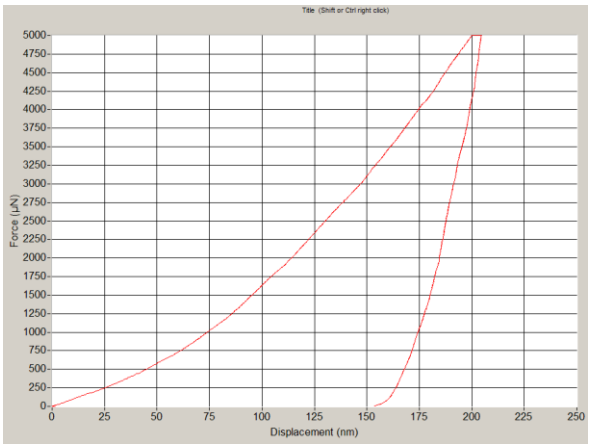


Рисунок 9.4 - Типичная *P*(*h*) диаграмма, полученная при индентировании зерна А в сплаве ВТ6, отожженном при *T*=760°С, 744 час.

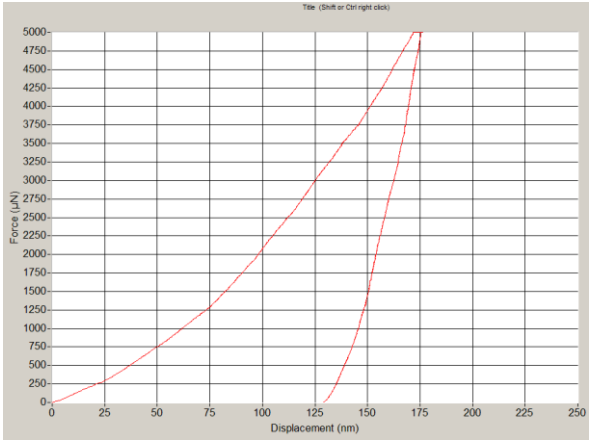


Рисунок 9.5 - Типичная *P*(*h*) диаграмма, полученная при индентировании зерна А в сплаве ВТ6, отожженном при *T*=790°С, 792 час.

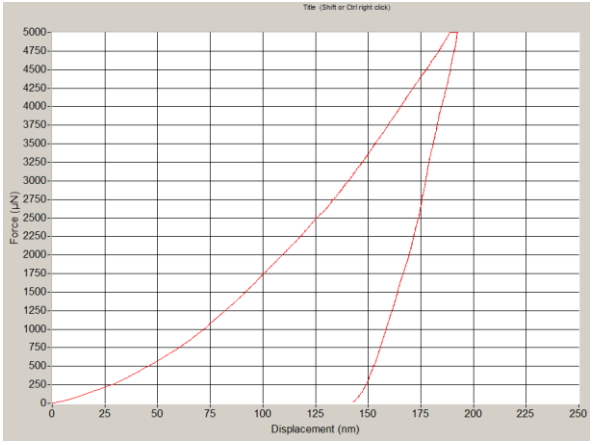


Рисунок 9.6 - Типичная *P*(*h*) диаграмма, полученная при индентировании зерна В в сплаве ВТ6, отожженном при *T*=790°С, 792 час.

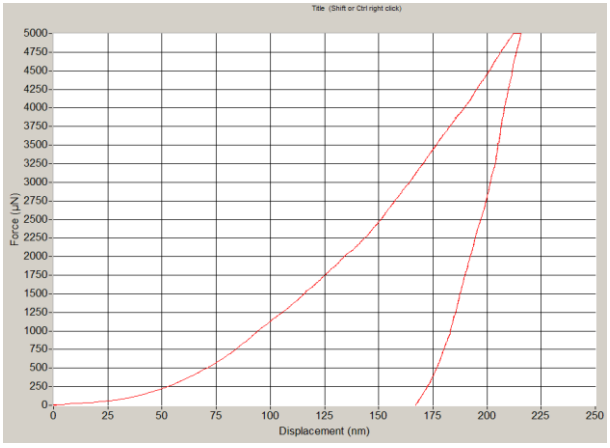


Рисунок 9.7 - Типичная *P*(*h*) диаграмма, полученная при индентировании зерна А в сплаве ВТ6, отожженном при *T*=800°С, 840 час.

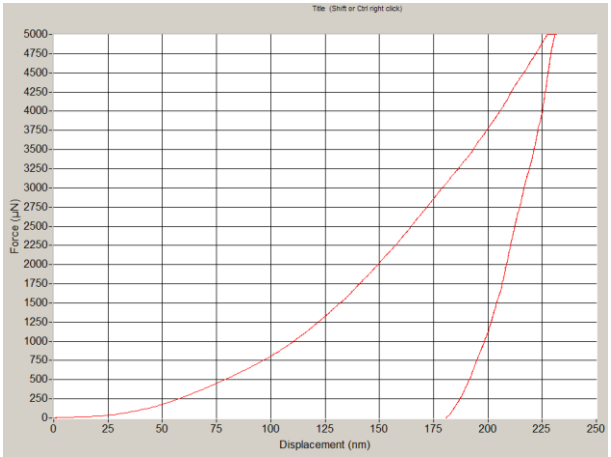


Рисунок 9.8 - Типичная *P*(*h*) диаграмма, полученная при индентировании зерна В в сплаве ВТ6, отожженном при *T*=800°С, 840 час.

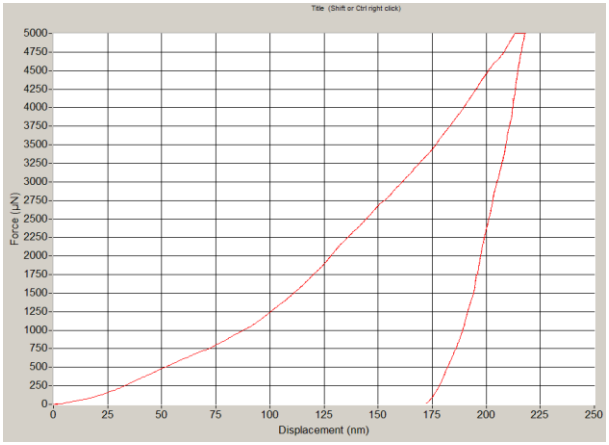


Рисунок 9.9 - Типичная *P*(*h*) диаграмма, полученная при индентировании зерна А в сплаве ВТ6, отожженном при *T*=820°С, 840 час.

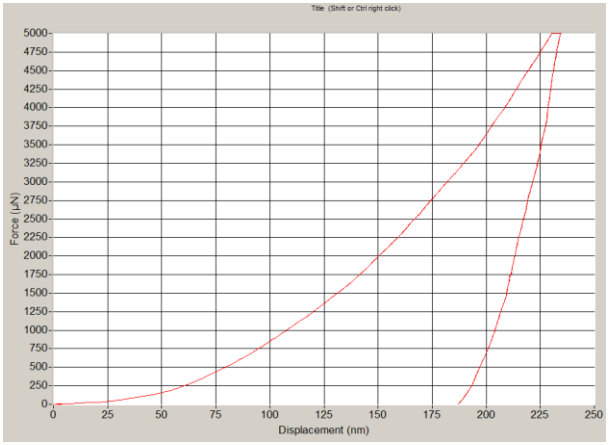


Рисунок 9.10 - Типичная *P*(*h*) диаграмма, полученная при индентировании зерна В в сплаве ВТ6, отожженном при *T*=820°С, 840 час.

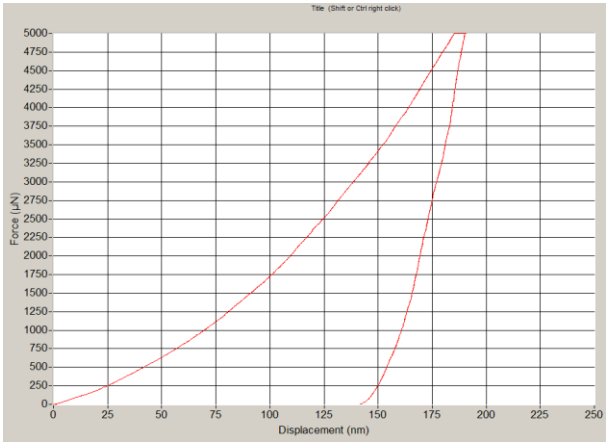


Рисунок 9.11. Типичная *P*(*h*) диаграмма, полученная при индентировании зерна А в сплаве ВТ6, отожженном при *T*=840°С, 720 час.

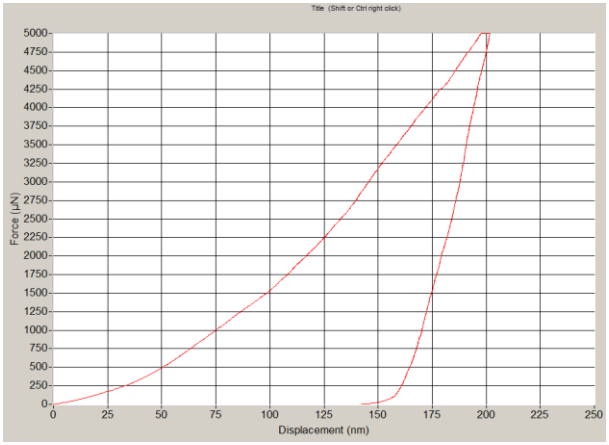


Рисунок 9.12. Типичная *P*(*h*) диаграмма, полученная при индентировании зерна В в сплаве ВТ6, отожженном при *T*=840°С, 720 час.

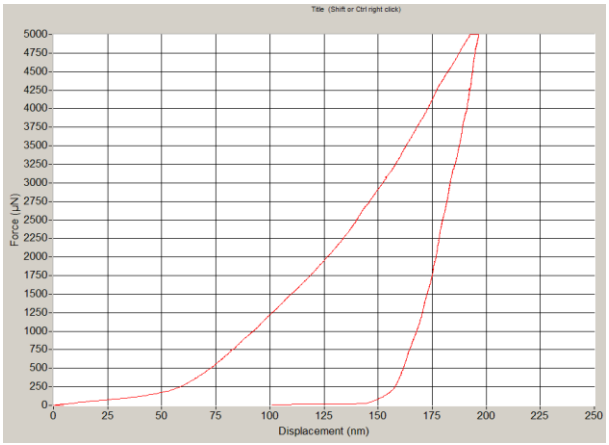


Рисунок 9.13 - Типичная *P*(*h*) диаграмма, полученная при индентировании зерна А в сплаве ВТ6, отожженном при *T*=860°С, 720 час.

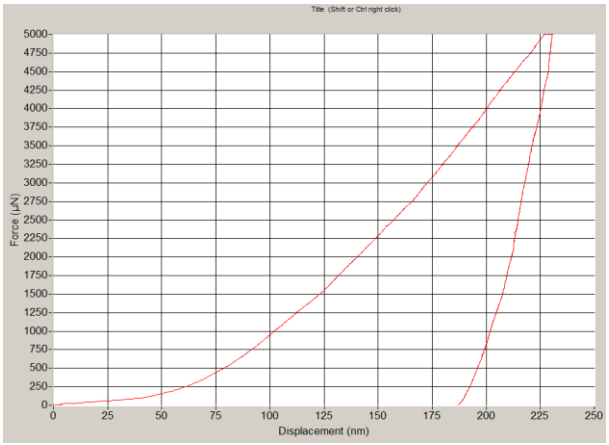


Рисунок 9.14 - Типичная *P*(*h*) диаграмма, полученная при индентировании зерна В в сплаве ВТ6, отожженном при *T*=860°С, 720 час.

Поскольку соотношение долей (αTi) и (βTi) в сплаве и концентрации компонентов в них зависят от величины температуры отжига, то соотношение долей

(αTi) и (βTi) в зернах А и В при комнатной температуре (после распада исходных растворов (αTi) и (βTi) в результате закалки) также должно зависеть от нее. Также нами была получена зависимость твердости зерен В от доли фазы (βTi), $f_{\square}$, в них (Рис. 11). Она уменьшается с ростом $f_{\square}$.

А расчетные значения модуля Юнга (*E*) в пределах разброса получаемых значений не зависят от температуры и равны 131,4±2,6 и 119,1±4,1 ГПа для зерен А и В, соответственно. Данные по модулю Юнга представлены на Рис. 12.

Таблица 1 - Результаты измерений нанотвердости (*H)* и модуля Юнга (*E)* для образцов ВТ6 при постоянной нагрузке на индентор P_{max} = 5 мН.

№	*T*, °C	*t*, h	Интервалы постоянных (или близких к постоянным) значений *H* и *E* для зерна А			Интервалы постоянных (или близких к постоянным) значений *H* и *E* для зерна В		
			h_c, нм	*H,* ГПа	*E,* ГПа	h_c, нм	*H,* ГПа	*E,* ГПа
1	660	720	180,6± 15,7	4,0±0,6	132,8± 9,0	-	-	-
2	700	672	181,2 ±12,0	3,9±0,5	135,8 ±7,9	-	-	-
3	730	840	163,0 ±10,77	4,7±0,5	131,5±8,3	-	-	-
4	760	744	179,0 ±3,0	4,0 ±0,5	126,0 ±5,0	-	-	-
5	790	792	152,2 ±5,7	5,3±0,3	140,0 ±6,1	168,8± 1,7	4,4±0,1	125,1 ±4,1
6	800	840	192,4±6,9	3,5±0,2	121,8±5,3	207,1±10,1	3,1±0,3	107,3 ±6,3
7	820	840	200,0 ±9,1	3,3±0,3	118,1 ±7,3	216,6 ±14,8	2,9±0,3	111,1 ±6,4
8	840	720	162,6±9,3	4,7±0,5	139,4±5,8	179,9±14,4	4,0±0,5	127,4 ±7,9
9	860	720	174,6 ±8,9	4,2±0,4	137,1± 10,5	210,0 ±16,2	3,1±0,4	124,8 ±12,3

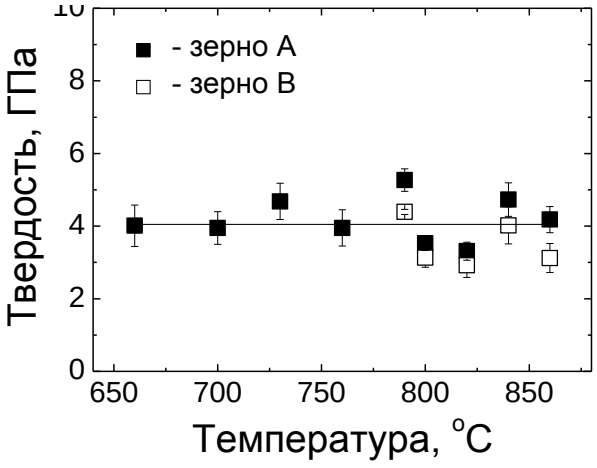


Рисунок 10 - Зависимость нанотвердости зерен А и В от температуры отжига сплава ВТ6.

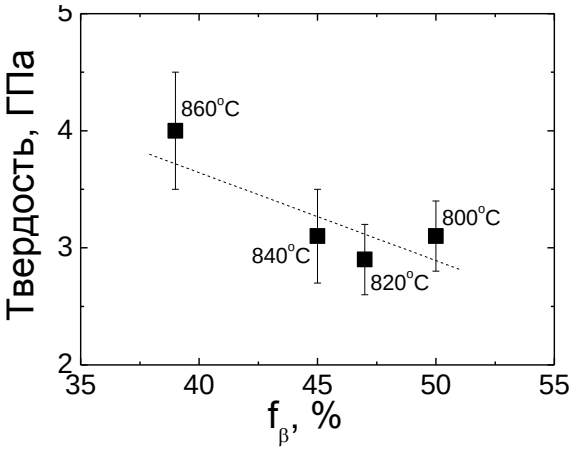


Рисунок 11 - Зависимость нанотвердости зерен В от доли (βTi), f_{β}, в них

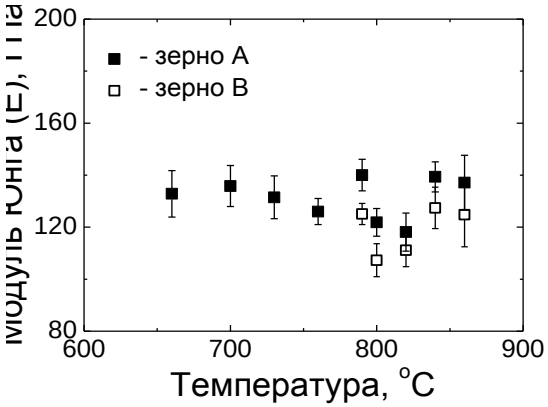


Рисунок 12 - Зависимости модуля Юнга (*E*) в зернах А и В от температуры отжига сплава ВТ6.

Более тонкие исследования по наноиндентирования позволили выявить, что зерна А имеют более высокие значения модуля Юнга, в отличие от зерен В. Из литературных данных [3] известно, что модуль Юнга (βTi) фазы ниже, чем (αTi) фазы. Наши экспериментальные данные не противоречат литературным, но показывают более высокие значения.

Скорее всего более высокие значения модуля Юнга и значения микро- и нанотвердости связаны с влиянием межфазных границ (αTi)/(βTi) и межзеренных границ (αTi)/(αTi) и (βTi)/(βTi) на ламелярном уровне.

Заключение

Показано, что модули Юнга зерен А и В сплава ВТ6 после длительных отжигов при 660-860°С, т.е. в двухфазной области (α+β), и последующей закалки в воде, в пределах разброса экспериментальных данных, не зависят от температуры отжига и составляют 131,4±2,6 и 119,1±4,1 ГПа в зернах А и В, соответственно. Так было обнаружено, что твердость не зависит от компонентного состава фаз А и В. Твердость зерен В уменьшается с ростом объемной доли фазы (βTi). Независимо от нагрузки имеется сильный разброс экспериментальных данных, что скорее всего может быть связано с влиянием межфазных границ (αTi)/(βTi) и межзеренных границ (αTi)/(αTi) и (βTi)/(βTi) на ламелярном уровне.

Благодарности

Авторы выражают глубокую благодарность А.Н. Некрасову (ИЭМ РАН) за съемку микроструктуры образцов и определение состава зерен сплава. Подготовка образцов и проведение микроструктурных исследований выполнены при поддержке гранта РФФИ (проект 16-03-00285) и в рамках госзадания ИФТТ РАН. Проведение исследований локальных физико-механических свойств выполнено при поддержке гранта РФФИ (проект № 17-48-680817).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Banerjee D., Williams J.C., Acta Mater. 61,844 (2013).

2. Мурзинова М.А., Жеребцов С.В., Салищев Г.А. ЖЭТФ, 149 (4), 815 (2016).

3. Трофимов Е.А., Шаяхметов Р.У., Лутфуллин Р.Я. Перспективные материалы, S15 (2013).

4. Lutfullin R.Ya., Trofimov E.A., Kashaev R.M., Sitdikov V.D., Lutfullin T.R. Letters on materials, 7(1), 12 (2017).

5. Oliver W.C., Pharr G.M. J. Mater. Res. 19(1), 3 (2004).

6. Головин Ю.И. Наноиндентирование и его возможности. М.: Машиностроение, 2009.

7. Головин Ю.И. ФТТ, 50(12), 2113 (2008).

8. Golovin Yu.I., Tyurin A.I., Aslanyan E.G., Pirozhkova T.S., Vorobev M.O. Measurement Techniques. 59(9), 911 (2016).

9. Головин Ю.И., Тюрин А.И., Асланян Э.Г., Пирожкова Т.С., Васюков В.М. ФТТ, 59(9), 1778 (2017).

10. Murray J.L. Bull. Alloy Phase Diagr. 3, 74 (1982).

DOI:10.26201/ISSP.2019.45.557/Adv.mater.V.1.Ch.19

Глава 19. МАГНИТОСТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ДОМЕННОЙ СТРУКТУРЫ В ЛЕНТОЧНЫХ ФЕРРОМАГНЕТИКАХ

Драгошанский Ю.Н., Пудов В.И.
Институт физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН, г. Екатеринбург, Российская Федерация, drago@imp.uran.ru; pudov@imp.uran.ru

Введение

Магнитомягкие сплавы на основе кремнистого железа, обладают достаточно высокой магнитной индукцией насыщения (~1,6–2,4 Тл) и максимальной магнитной проницаемостью (~10^5–10^6 Гс/Э). Тонкие ленты этих сплавов (~100 мкм толщиной), широко используются в качестве магнитопроводов различных электротехнических преобразователей и устройств в переменных магнитных полях. В этих условиях работы наряду с увеличением магнитной проницаемости, снижением коэрцитивной силы и магнитострикции требуется понижение удельных потерь энергии на перемагничивание [1]. Эффективным путём достижения этого является оптимизация магнитной доменной структуры. Именно вид, распределение, размерные параметры и динамические особенности движения доменов при перемагничивании сталей и определяют их технически важные функциональные свойства.

Перечисленные выше параметры доменной структуры анизотропных электротехнических сталей (АЭС – сплав Fe ~3 мас. % Si) определяются, прежде всего, толщиной ленты, структурным состоянием кристаллитов – степенью совершенства их кристаллографической текстуры (ребровой (110)[001] или кубической (100) [001]), наличием немагнитных включений и внутренних напряжений и, конечно, характером различных внешних воздействий, прилагаемых к материалу при его производстве и применениях как в ленте, так и в электротехнических изделиях из неё.

Цель работы – детальное изучение вида, размерных параметров и объемного распределения доменов в поликристаллических АЭС и аморфных магнитомягких сплавах, при разных состояниях кристаллической структуры и её изменениях деформационно-текстурующими воздействиями. На основе полученных результатов исследований разработать перспективные методики снижения магнитных потерь электротехнических материалов.

Для этого в работе рассматриваются изменения структуры и физических свойств, связанные с воздействиями одноосных механических деформаций (растяжения, включая магнитоактивные электроизоляционные покрытия), упорядоченных тепловых деформаций (включая локально-лазерное облучение), термомагнитной обработки в разных магнитных полях и ионно-лучевой обработки.

Методика эксперимента

Для исследований использовали ленты анизотропных электротехнических сталей с ребровой кристаллографической текстурой (110)[001], различных марок 3407–3409 заводского изготовления (ГОСТ 21427.1–83.). Размеры традиционных Эпштейновских образцов составляли 280x30x0,05–0,35 мм и малых образцов – 100x5x0,05–0,35 мм. Ленты магнитомягких аморфных сплавов на основе железа составов $Fe_{78}Ni_1Si_9B_{12}$ (2HCP), $Fe_{81}Si_7B_{12}$ и $Fe_{81}Si_4B_{13}C_2$ имели ширину 5 мм и толщину 0,02 мм. Магнитные потери $P_{B/f}$ – при индукции B (Тл) и частоте перемагничивания f (Гц) и индукции B_{100} и B_{800} (в магнитных полях 100 и 800 А/м) для малых образцов измеряли на магнитоизмерительной установке МК-4Э, изготовленной ЗАО «НПО Интротест», а Эпштейновские образцы и торы средним диаметром 40 мм при натяжении намотки 40 МПа – ваттметровым методом в замкнутой магнитной цепи. Относительная погрешность измерений для доверительной вероятности 0,95 не превышала для индукции ±2%, для удельных магнитных потерь ±4%. Гистерезисную составляющую магнитных потерь определяли по площади квазистатических петель гистерезиса, вихретоковую – по разности между полными и гистерезисными потерями.

Магнитную доменную структуру наблюдали с помощью метода порошковых суспензий и магнитооптического эффекта Керра.

Покрытия наносили на ленту методом ионно-плазменного осаждения в заданных газовых средах с помощью установки типа «Булат», используя различные способы теплоотвода для варьирования температуры образца при осаждении покрытия, а также приложение к ленте продольных растягивающих напряжений ~3–10 МПа. Для сравнения эффективности различных типов покрытий на ферромагнитную ленту наносили также известные ранее электроизоляционные покрытия (ЭИП) на основе фосфатов магния методом растворной керамики по обычной технологии [2].

После нанесения ЭИП ленту ферромагнитного сплава подвергали термообработке на снятие внутренних напряжений при различных температурах или указанный отжиг совмещали с последующей термомагнитной обработкой (ТМО) – нагрев до 350–450 °С, выдержка 5–15 мин и охлаждение до комнатной температуры в переменном магнитном поле напряженностью 2 кА/м и частотой 50–600 Гц [3].

Величину растягивающих напряжений σ, создаваемых в материале покрытием, рассчитывали с учетом радиуса кривизны r и стрелы прогиба b ленты с покрытием, нанесенным на одну ее сторону, по формулам [4]:

$$\sigma = E.\delta \text{ кг/мм}^2, \quad \delta = h/2r, \quad r = (b^2+l^2/4)/2b,$$

где E–модуль упругости, δ–деформация, h–толщина ленты сплава (мм), l–длина по хорде (мм).

Изменения кристаллической решетки при нанесении покрытия исследовали методом рентгеновской дифракционной топографии на отражение в рефлексах (220) и (220) K_α – излучения. Локальную лазерную обработку (ЛЛО) материала проводили при использовании электроионизационного импульсно-периодического CO_2-лазера (λ=10,6 мкм) с постоянной регенерацией газа, прерывистым или непрерывным (используя цилиндрическую линзу) формированием участков лазерного воздействия на всей ширине ленты электротехнической стали.

Локальное лазерное облучение поверхности готовой текстурованной стали и аморфных лент с одноосной магнитной анизотропией, вызванной формой образцов, проводили в виде узких (0,2 мм шириной) зон (барьеров) поперёк оси текстуры с различными промежутками между зонами лазерного воздействия, меньшими размера зерен.

Результаты исследований и их обсуждение

1. Роль растяжения. Формирование, структура и свойства покрытий магнитомягких сплавов.

В лентах современных анизотропных электротехнических сталях в процессе прокатки и отжига формируется ребровая текстура (110)[001]. При этом оси легкого намагничивания (ОЛН) отдельных кристаллов $[001]_к$ имеют небольшие отклонения от оси текстуры $[001]_т$. Эту разориентацию каждого кристалла можно характеризовать углами β – отклонение ОЛН кристалла от поверхности ленты и α – отклонение ОЛН от оси текстуры в плоскости ленты. В таких магнитноодноосных сплавах одним из направлений совершенствования доменной структуры и магнитных свойств является воздействие на ленту сплавов растягивающих напряжений, увеличивающих их одноосную магнитную анизотропию.

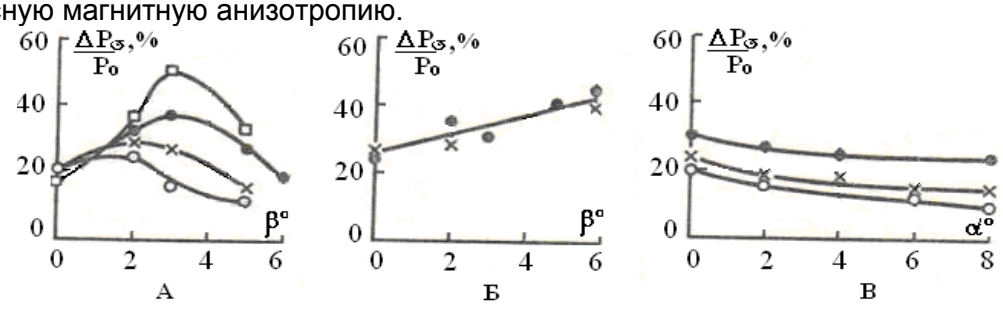


Рисунок 1 - Относительное изменение магнитных потерь при растяжении образцов сплава Fe-3%Si в зависимости от величины угла β (А, Б) и угла α (В). А – σ =3 кг/мм^2;

Б, В – σ = 6 кг/мм^2; амплитуда индукции 0,5; 1,0; 1,5; 1,7 Тл – ◦, x , ●, □ соответственно; частота 60 Гц.

Проведенный анализ изменений величины магнитных потерь при растяжении материала (рис. 1 А,Б,В) показывает различную её зависимость от углов β и α [5]. При увеличении угла α в диапазоне 0–8° (рис. 1В) магнитные потери слабо уменьшаются, а при увеличении угла β – изменяются немонотонно, причём максимум эффекта снижения магнитных потерь в диапазоне 1–4º смещается с ростом индукции в область меньших углов, составляя 50, 38, 30 и 24% при В=0,5; 1,0; 1,5 и 1,7 Тл соответственно (рис. 1 А). В этих случаях основные полосовые 180º домены содержат соответствующий объем дополнительных замыкающих доменных комплексов, состоящих из поверхностных каплевидных 180º и внутриобъёмных 90º областей, которые компенсируют размагничивающие поля рассеяния на поверхности ленты [6]. Продольное растяжение сокращает объем этих поперечно-намагниченных 90º областей, а рост магнитостатической энергии при этом компенсируется сужением основных доменов, что и приводит к уменьшению в основном вихретоковых магнитных потерь [5,7].

При производстве стали одноосные продольные напряжения создают за счет нанесения на её поверхность магнитоактивных (растягивающих металл) электроизоляционных покрытий [2]. Современные ЭИП [8–12] обладают коэффициентом теплового линейного расширения (КТЛР) меньшим, чем КТЛР стали. Поэтому после их нанесения при повышенных температурах и охлаждения полученного композита металл-керамика, покрытие наводит плоскостное растяжение на металл, снижая ширину его магнитных доменов (D). Этот параметр доменной структуры при заданной частоте перемагничивания определяет скорость смещения доменных границ полосовых магнитных доменов в магнитном поле и величину вихретоковой составляющей ($P_в$) полных магнитных потерь (Р).

Рассмотрим подробнее процесс формирования магнитоактивных электроизоляционных покрытий на поверхности лент анизотропной электротехнической стали и их воздействие на её магнитные потери за счет создаваемых ими плоскостных напряжений [13].

В процессе изготовления стали при её прокатке в валках со значительной величиной обжатия ленты до заданной толщины, последовательных термических операций обезуглероживающего, высокотемпературного и выпрямляющего отжигов, её поверхность приобретает особые свойства. Обезуглероживание стали до содержания углерода менее 0,005% наиболее интенсивно идет при температуре 900–1200К в увлажненной смеси N_2+H_2. После такого отжига поверхность стали приобретает характерную структуру. На поверхности создается более или менее сплошная пленка кремнезема SiO_2 толщиной ~10^2Å, содержащая островки файялита Fe_2SiO_4. Ниже – зона с повышенной концентрацией оксидных включений на основе кремния [14]. Причем концентрация оксидов нарастает вглубь металла так, что на глубине 1–10 мкм возникает почти сплошная пленка SiO_2. Такой слой практически исключает диффузию кислорода в металл, т.е. дальнейшее внутреннее окисление и подавляет процесс обезуглероживания, блокируя диффузию углерода к поверхности. Типичная структура поверхностного слоя после отжига 1130К в атмосфере N_2+40%H_2, P_{H_2O}/P_{H_2}=0,2 представлена на рис.1А [14]. При умеренном окислительном потенциале 0,05<P_{H_2O}/P_{H_2}<0,2 глубина внутреннего окисления контролируется толщиной зоны интенсивной поверхностной деформации, обусловленной действием контактных сил трения.

Применение специальных смазок при холодной прокатке позволяет уменьшить толщину этой зоны до 2–3 мкм.

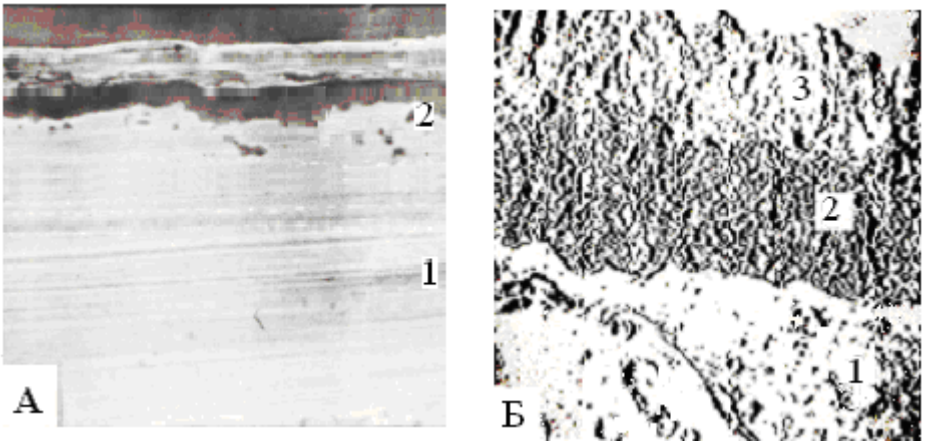


Рисунок 1 - А.Б. Структура композита по сечению ленты электротехнической стали после обезуглероживающего отжига, х2000.
1–матрица Fe-3%Si, 2–электроизоляционное покрытие с оксидными включениями, 3–пленка SiO_2. х1000 (а), х4000 (б).

Высокотемпературный отжиг обеспечивает твердофазное взаимодействие между оксидами, сформировавшимися в ходе обезуглероживающего отжига, и смесью оксида и гидрооксида магния, наносимой на поверхность в качестве противосварочного покрытия [15]. В результате ряда последовательных реакций, протекающих в области температур 1150–1450К, на поверхности стали формируется слой форстерита $(2MgO)SiO_2$, т.е. Mg_2SiO_4.

В зависимости от окислительного потенциала при обезуглероживании и степени очистки поверхности перед ним, а также от степени осушки водорода при отжиге форстеритный слой имеет различную толщину и сплошность и может содержать включения оксидов железа. Эти факторы определяют сопротивление коррозии и жаростойкости покрытия, т.е. его способность предотвращать окисление металлической матрицы, в том числе кратковременном отжиге на воздухе при температуре 1100К.

На заключительной стадии высокотемпературного отжига при Т> 1350К в водороде с окислительным потенциалом P_{H_2O}/P_{H_2}<0,0001 происходит частичное восстановление и коагуляция оксидных и форстеритных включений [16], а также разрушение внутренней почти сплошной пленки SiO_2. Это является важнейшим условием рафинировки анизотропной стали от вредных примесей – азота, углерода, серы, алюминия [17].

Электроизоляционные свойства поверхности придает промежуточный слой, образуемый при нанесении раствора или суспензии оксидов магния, алюминия или кремния в ортофосфорной кислоте на форстерит, выполняющий роль грунтового слоя. Взаимодействие ортофосфорной кислоты с форстеритом в процессе выпрямляющего отжига при 1100К приводит к образованию монолитного электроизоляционного покрытия толщиной несколько микрон. При этом в зависимости от глубины проникновения кислоты под покрытием может сохраниться форстерит и в любом случае в поверхностном слое остаются оксидные включения (рис.1Б [14]).

Если покрытие наносилось при температуре T_o, то при жестком сцеплении стали с покрытием напряжение, действующее на металл при температуре Т, можно представить в виде [18]

$$\sigma = \frac{(\xi_m - \xi_n)(T_o - T)}{1 + \frac{h}{\ell}\cdot\frac{E_n}{E_m}} \cdot \frac{h}{\ell} . E_n ,$$

где ξ_m, ξ_n – коэффициенты термического расширения металла и покрытия, E_m, E_n – модули Юнга металла и покрытия, h – толщина покрытия с одной стороны ленты, ℓ – толщина ленты стали. Следовательно, при $\xi_m > \xi_n$ после охлаждения сталь будет растянута. В идеальном случае напряжение создаваемое покрытием, является плоским и изотропным и вследствие того, что размер стальной пластины значительно больше ее толщины, напряжение однородно по сечению [18,19].

Однако, в текстурованной стали модули Юнга анизотропны и при плоскостном растяжении деформация кристаллической решётки поперек оси [001] приблизительно в два раза меньше, чем вдоль неё. Поэтому в кристалле с поверхностью (110) плоскостное растяжение вызывает уменьшение ширины основных 180° доменов вдвое меньшее [13, 17], чем при одноосном растяжении вдоль оси [001]. Уменьшение ширины доменов непосредственно под электроизоляционным покрытием экспериментально выявлено с помощью сканирующего электронного микроскопа [20]. Из формулы (1) следует, что напряжение, создаваемое покрытием, будет тем больше, чем меньше ξ_n. Форстерит имеет $\xi_n = 9 \cdot 10^{-6}$, однако создаваемый им напряжений 0,1–0,3 МПа недостаточно для эффективного снижения ширины доменов. Поэтому ведется поиск электроизоляционных покрытий с малым коэффициентом термического расширения. Часто покрытия наряду с оксидами щелочноземельных металлов содержат значительные количества SiO_2 и P_2O_5, поскольку кремний и фосфор являются стеклообразующими элементами [21], а кремнезем, кроме того, позволяет получить коэффициент термического расширения покрытия ~$4 \cdot 10^{-6}$ [9].

Из формулы (1) также следует, что эффективность покрытия усиливается с увеличением его толщины h [22]. Однако толщину покрытия нельзя увеличивать беспредельно. Это связано с технологией нанесения электроизоляционного покрытия и со снижением коэффициента заполнения ферромагнитного материала в трансформаторных магнитопроводах. Поскольку в формуле (1) входит отношение h/ℓ, то наиболее эффективно применение покрытий на тонкой ленте [23].

Если в промышленных электроизоляционных покрытиях напряжения поперек направления прокатки $\sigma_\perp$ оказываются близкими по величине к аналогичным вдоль её – $\sigma_\parallel$, то они мало эффективны и увеличивают одноосную кристаллографическую анизотропию незначительно. Кроме этого, причина малой эффективности растягивающего покрытия может быть связана с их растрескиванием в области контакта с металлом. Вследствие большей деформации металла вдоль оси [001] трещины вытянуты нормально к ней, а это вызывает уменьшение компоненты напряжения $\sigma_\parallel$. Причем, существует такое отношение $\sigma_\perp/\sigma_\parallel$, зависящее от кристаллографической ориентации кристаллитов, при котором нейтрализуется положительное действие электроизоляционного покрытия на доменную структуру (компонента деформации вдоль направления близка к нулю). Поэтому необходимо получать покрытия, которые создают минимальное напряжение поперек направления прокатки [13].

В приповерхностном слое металла оксиды с коэффициентом термического расширения меньшим, чем у металла, создают поле напряжений [320], компонента сжатия которого вдоль оси [001] приводит к формированию доменной структуры типа В [24]. Оксидные включения задерживают смещение 180° доменных границ [25]. Этому же способствует усиление шероховатости металлической поверхности после формирования форстеритного покрытия [14,26].

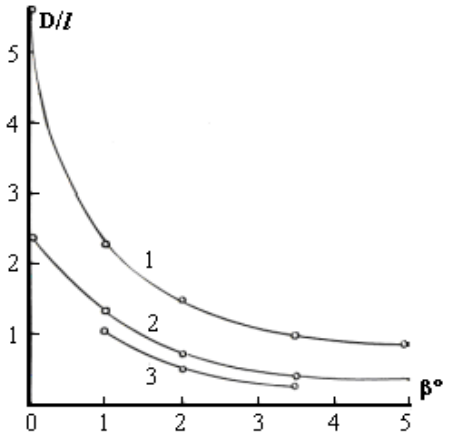


Рисунок 2 - Зависимость отношения D/ ℓ от угла $\beta°$ в кристаллах с различным состоянием поверхности. 1–полированная поверхность, 2,3–форстеритное и электроизоляционное покрытия.

Плоские напряжения 0,1–0,3 МПа, создаваемые сплошным слоем форстерита, уменьшают ширину основных доменов (рис. 2) и частично упрощают замыкающую доменную структуру. Принято, что ширина основных доменов снижается также за счет магнитных полей рассеяния на шероховатой поверхности металла [25]. В переменном магнитном поле замыкающая доменная структура возникает вновь, что свидетельствует о недостаточном растягивающем усилии, создаваемом форстеритным покрытием. После нанесения электроизоляционного покрытия ширина основных доменов уменьшается незначительно (рис. 2), однако существенно уменьшается доля вновь образующейся в переменном магнитном поле замыкающей доменной структуре.

При выпрямляющем отжиге снятие рулонной кривизны происходит за счет пластической деформации растяжением. Форстеритное покрытие препятствует выходу дислокаций на поверхность стали и их аннигиляции, и обусловливает формирование дислокационных скоплений на границе раздела металл-покрытие. Дислокационные скопления увеличивают магнитные потери в стали с форстеритным покрытием. Выпрямление лент стали без растяжения, практически исключает данный эффект. Это позволяет получать минимальные магнитные потери, несмотря на сохранение оксидных включений и шероховатости поверхности металла [14]. Существенная роль электроизоляционного покрытия состоит не только в уменьшении объёма поперечно намагниченных замыкающих доменов и в сужении основных полосовых продольно намагниченных доменов, но также в компенсации напряжений, создаваемых дислокационными скоплениями. Такие неоднородности структуры кристаллитов анизотропной стали с форстеритным покрытием, неизбежно возникают при её выпрямляющем отжиге с приложенным механическим напряжением [27].

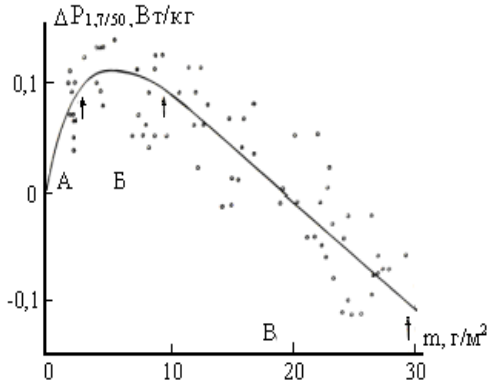


Рисунок 3 -Зависимость изменения магнитных потерь $\Delta P_{1,7/50}$ от массы удаленного поверхностного слоя. А, Б- электроизоляционное и форстеритное покрытия. В-зона внутреннего окисления.

На рис. 3 представлена зависимость изменения магнитных потерь $\Delta P_{1,7/50}$ от массы удаленного поверхностного слоя. Видно, что магнитные потери увеличиваются после удаления электроизоляционного покрытия и слоя форстерита. Причем, на долю этого покрытия приходится практически половина положительного эффекта $\Delta P_{1,7/50}$. В дальнейшем при удалении зоны внутреннего окисления, с её неоднородными внутренними напряжениями, наоборот, сопровождается снижением магнитных потерь (отрицательные значения $\Delta P_{1,7/50}$). Отрицательная величина $\Delta P_{1,7/50}$ характеризует вклад напряжений от оксидных включений и дислокационных скоплений, который компенсировали напряжения, создаваемые покрытием.

Электроизоляционное покрытие снижает чувствительность магнитных свойств стали к сжимающим напряжениям вдоль оси [001], которые обычно возникают при сборке в стопу элементов многослойных магнитопроводов, имеющих нарушение плоскостности. Причем, с увеличением напряжений, создаваемых этим покрытием, эта чувствительность ещё больше снижается. Это покрытие снижает также чувствительность магнитных свойств к операциям резки и штамповки, поскольку при таком типе пластической деформации дислокации аннигилируют на свободной торцевой поверхности стали. Однако, если дислокации задерживаются электроизоляционным покрытием, например, при упругопластическом изгибе, то наличие покрытия приводит к значительному ухудшению магнитных свойств стали. По той же причине это покрытие повышает критическое напряжение сдвига и приводит к образованию площадки текучести на кривой деформации.

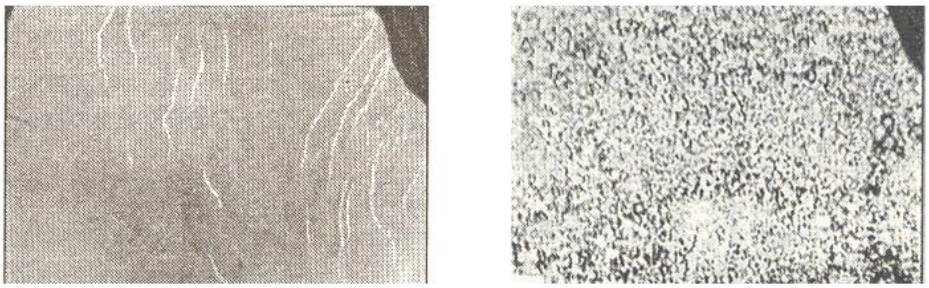
Следует также отметить, что магнитоактивные ЭИП на основе магний-фосфатов [2,10,11], формируемые на магнитных лентах обычной толщины (~0,3 мм) методом растворной керамики, содержат промежуточный грунтовый слой. Они создают зону внутреннего окисления с неоднородным распределением напряжений, блокируя положительный эффект последующей термомагнитной обработки. Поэтому такие покрытия, даже при высокой адгезии к металлу и высокотемпературном нанесении их на стальную ленту, снижают магнитные потери лишь на 5–8 % в ней, а также и в многослойных магнитопроводах [12].

Аналогичная проблема уменьшения ширины основных 180° полосовых доменов и, следовательно, высоких магнитных потерь, существует и в тонких слабо анизотропных лентах аморфных магнитомягких сплавов с преобладанием, благодаря резкой анизотропии формы, планарного распределения намагниченности [28]. За счёт текстурующих воздействий при наведении одноосной магнитной анизотропии уменьшается суммарный объем доменов с поперечной и перпендикулярной ориентацией намагниченности, ширина, связанных с ними полосовых магнитных доменов, и удельные магнитные потери.

Для тончайших ферромагнетиков, используемых в переменных полях повышенной частоты (ленты аморфных сплавов $Fe_{81}Si_4B_{13}C_2$, $Fe_{81}Si_7B_{12}$, $Fe_{72}Co_8Si_5B_{15}$, $Fe_{78}Ni_1Si_9B_{12}$ толщиной не более 0,02 мм, поликристаллических сплавов Fe-3 % Si и Fe-7 % Al толщиной не более 0,08 мм) исследовали магнитоактивные электроизоляционные покрытия нового химического состава. Эти покрытия на основе оксидов и нитридов ряда элементов, радиус ионов которых в растворах замещения меньше, чем у железа (бор, алюминий, титан, хром). Они имели КТЛР от $(5–8)\cdot10^{-6}K^{-1}$ (SiO_2, AlN, Si_2N_4, CrO) до $8\cdot10^{-6}K^{-1}$(Al_2O_3, TiN), существенно меньшие КТЛР=$13\cdot10^{-6}K^{-1}$ кремнистого железа и обеспечивали в магнитопроводе электросопротивление поверхностного слоя ~10^2 Ом·см^2. Эти покрытия с добавлением фосфат цинка, сульфид калия и оксид алюминия [29] наносили низкотемпературным методом растворной керамики. А методом вакуумного ионно-плазменным осаждения наносили TiN или CrO [4], не нарушающие аморфное состояние сплава.

Анализ результатов измерений изгибной деформации односторонне покрытых тонких лент магнитомягких сплавов показывает, что нитридно-оксидные покрытия ~ 1 мкм толщиной, наносимые ионно-плазменным осаждением, как и ранее известные покрытия на основе магний-фосфатов толщиной 2–3 мкм, наносимые методом растворной керамики, после охлаждения материала до комнатной температуры

создают значительные продольные растягивающие напряжения (~0,5–1,0 кг/мм^2). При этом обнаружено, что конкретная величина σ, индуцируемая покрытием, зависит не только от интервала температур охлаждения, толщины и КТЛР сплава и покрытия, но в значительной мере определяется адгезионной способностью покрытия к металлу и характером распределения вызываемых напряжений по объему образца. Эти факторы удается варьировать в широких пределах за счет выбора способа нанесения покрытий, режимов обработки и условий подготовки поверхности материала.



А Б

Рисунок 4 - Дифракционное рентгеновское изображение участка поверхности (5х8 мм) железо-кремнистой стали с покрытиями TiN (А) и $MgO \cdot P_2O_5$ (Б). 2х.

Формирование на чистой поверхности материала нитридно-оксидных покрытий методом ионно-плазменного осаждения при однородной плотности и умеренной мощности излучаемого потока ионов, обеспечивает однородное почернение рентгеновских дифракционных топограмм, получаемых от приповерхностных слоёв кристаллов Fe-Si (рис.4 А), Fe-Al и Fe-Si-Al. Однородная картина нарушается лишь редкими изображениями отдельных субграниц кристалла и аналогична картине исходного, предварительно отожженного его состояния.

В случае же магний-фосфатных покрытий, наносимых на ленту методом растворной керамики, полученное дифракционное изображение того же кристалла Fe-3%Si имеет пятнистый черно-белый контраст (рис. 4 Б), полностью экранирующий структуру кристалла. Такой контраст связан с локальностью сцепления покрытия с лентой сплава, обусловленного процессами парообразования при сушке водных растворов и спекании покрытия. Это указывает на неравномерное распределение деформации в приповерхностных объемах ферромагнетика, прилегающих к покрытию, и приводит к деградации магнитных свойств материала (к снижению магнитной проницаемости, росту гистерезисных потерь).

Однородное почернение полученных рентгеновских топограмм, наблюдаемое при оптимальных режимах формирования покрытия методом ионно-плазменного осаждения, обусловленное однородностью сцепления композита металл–покрытие, обеспечивает значительную величину продольного растяжения ленты (~1,0 кг/мм^2), снижение ширины полосовых доменов, вихретоковых и полных магнитных потерь. Это состояние однородного растяжения ленты положительно сказывается и на реализации эффекта дополнительного снижения потерь термообработкой материала в переменном магнитном поле [30], достигаемого за счет однородного движения доменных границ и их дестабилизации.

Таблица 1 - Зависимость магнитных свойств аморфной ленты $Fe_{81}Si_4B_{13}C_2$ после термической обработки (ТО), растяжения (σ), электроизоляционного покрытия (ЭИП) и термомагнитной обработки (ТМО)

Вид обработки	μ_{max}	$P_{1/400}$=Рг+Рв (Вт/кг)
ТО	72000	2,66=1,40+1,26
ТО+σ+ЭИП	54000	1,94=1,21+0,73
ТО+ТМО	142000	2,02=1,08+0,94
ЭИП+ТО+ТМО	94000	1,65=0,95+0,70

Покрытие TiO+TiN, метод ионно-плазменный

В представленных в табл. 1 и 2 результатах, в качестве примера приведены величины магнитной проницаемости μ_{max}, магнитострикции λ, полных магнитных потерь P и их гистерезисной $P_г$ и вихретоковой $P_в$ составляющих для тончайших лент аморфных и поликристаллических ферромагнетиков ($Fe_{81}Si_4B_{13}C_2$ и Fe-3 % Si соответственно).

Из табл. 1 видно, что в ленте аморфного сплава $Fe_{81}Si_4B_{13}C_2$ толщиной 20 мкм в результате формирования на ее поверхности электроизоляционного покрытия из оксида и нитрида титана имеет место значительное снижение магнитных потерь (на 25–35 %), происходящее в основном за счет уменьшения (на 42 %) их вихретоковой составляющей. Существенное снижение магнитных потерь достигается и в результате ТМО ленты в продольном переменном магнитном поле, создавая суммарный эффект комбинированной (ЭИП+ТМО) обработки в 35–45 %. Аналогичные результаты получены и на других исследованных аморфных сплавах на основе железа.

Значительный эффект снижения магнитных потерь получен и на лентах поликристаллических сплавов FeSi и Fe-Al с использованием магнитоактивных покрытий. Наносили покрытия из нитрида и оксида хрома, нитрида титана и оксида бора, осаждаемых на ленты ионно-плазменным методом, а также фосфата магния, наносимого методом растворной керамики, используя во всех случаях последующую ТМО в переменном магнитном поле. При этом полные магнитные потери уменьшаются в сплаве Fe-3 % Si (табл. 2) на 26, 28 и 7 % соответственно. Это улучшение обеспечивается за счёт существенного уменьшения как гистерезисной, так и вихретоковой составляющих магнитных потерь при использовании метода ионно-плазменного осаждения покрытий. В лентах тех же сплавов с покрытиями на основе борсодержащих фосфатов магния, наносимых методом растворной керамики, лишь незначительно снижаются полные магнитные потери за счет уменьшения их вихретоковой составляющей на 21 %.

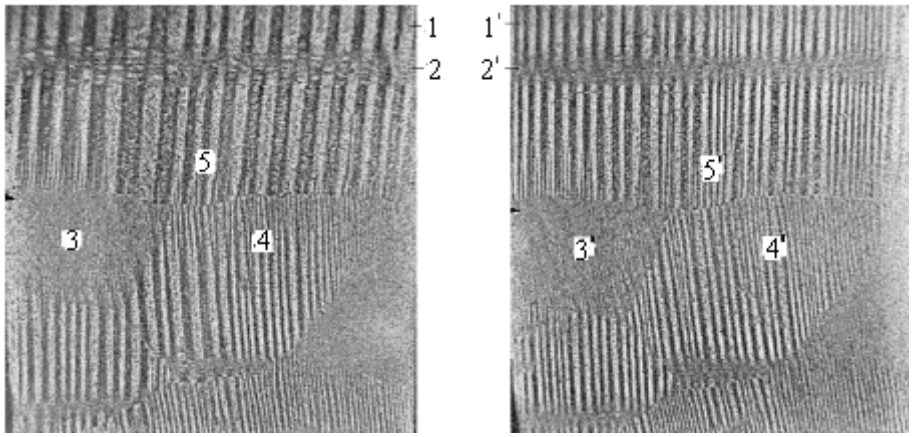
Таблица 2 - Зависимость магнитных свойств поликристаллического сплава Fe-3 % Si после различных видов обработок

Обработка	$\lambda \cdot 10^6$	$P_{1,7/50}$=Pг+Pв (Вт/кг)
ТО	1,5–2,2	1,57=0,90+0,67
$ЭИП_1$+ТО+ТМО	0,2–0,6	1,16=0,74+0,42
ТО	1,7–2,2	1,56=0,89+0,67
$ЭИП_2$+ТО+ТМО	0,3–0,5	1,12=0,72+0,40
ТО	1,7–2,3	1,54=0,88+0,66
$ЭИП_3$+ТО+ТМО	2,4–3,2	1,43=0,91+0,52

Покрытие $ЭИП_1$ – CrO+CrN, метод ионно-плазменный.
Покрытие $ЭИП_2$ – TiN +BO_3, метод ионно-плазменный
Покрытие $ЭИП_3$ – MgO+P_2O_5, метод растворной керамики.

Исследования снижения ширины доменов при нанесении магнитоактивного (растягивающего) покрытия показали существенную зависимость этого эффекта от кристаллографической ориентации поверхности зерен и их длины в направлении оси магнитной текстуры. Как видно из рис. 5А, в сплаве Fe-3%Si с ребровой кристаллографической текстурой (110)[001], в зернах 5 и 4 с одинаковым углом наклона оси [001] к поверхности ленты β ≈ 2º, но с различной длиной (50 и 15 мм), средняя ширина полосовых доменов составляла 0.88 и 0,34 мм в исходном состоянии. После формирования покрытия (рис. 5Б) – 0,40 и 0,24 мм соответственно. То есть в большей степени изменилась ширина доменов в наиболее крупном зерне (в 2,2 и 1,4 раза соответственно). В зерне 3, имеющем β≈8º и поэтому сложную структуру поверхностных замыкающих кружевных доменов [5] в исходном состоянии, напряжение ~0,8 кг/мм^2, создаваемое покрытием, оказывается недостаточным для упрощения магнитной структуры, выявления 180° границ и эффекта сужения основных полосовых доменов.

Эта зависимость эффективности покрытия от кристаллографической ориентации поверхности зёрен и определяет различное изменение магнитных потерь в образцах разной степени совершенства текстуры, как это показано на рис. 2 для монокристальных образцов сплава Fe-3%Si.



А Б

Рисунок 5 - Доменная структура сплава Fe-3%Si без покрытия (А) и с магний-фосфатным покрытием (Б). 1 ,1'-магнитные домены; 2, 2' –зона лазерного воздействия; 3, 3', 4, 4', 5, 5' – кристаллы сплава. 2х.

Из приведенных выше результатов видно, что положительный эффект – уменьшение магнитных потерь, повышение магнитной проницаемости (на 15–30 % – см. табл. 1) и индукции в средних полях, снижение магнитострикции (практически до нуля – см. табл. 2) наблюдается в состояниях, когда магнитоактивные ЭИП создают значительные по величине плоскостные однородно распределенные растягивающие напряжения. При этом, благодаря анизотропии упругих констант ленты стали с текстурой (110)[001], деформация ленты происходит преимущественно вдоль её оси [001]. В результате нанесения эффективных растягивающих ЭИП существенно увеличивается исходная одноосная магнитная анизотропия ленты в добавление к одноосной кристаллографической анизотропии. Поэтому сужается ширина 180º полосовых магнитных доменов, уменьшается объем поперечно намагниченных замыкающих доменов и становится более однородным движение доменных границ при перемагничивании материала.

Таким образом, ионно-плазменное осаждение безгрунтовых аморфно-кристаллических электроизоляционных покрытий на основе нитридов и оксидов титана и хрома микронной толщины, перестраивая вид и динамику доменов, существенно улучшает магнитные характеристики при перемагничивании тончайших лент магнитомягких сплавов на основе железа. Последующая термомагнитная обработка в переменном магнитном поле за счет дестабилизации и увеличения подвижности доменных границ усиливает эффект магнитоактивных покрытий.

2. Оптимизация вида, динамики доменов и уменьшение магнитных потерь анизотропных магнитомягких сплавов при ЛЛО.

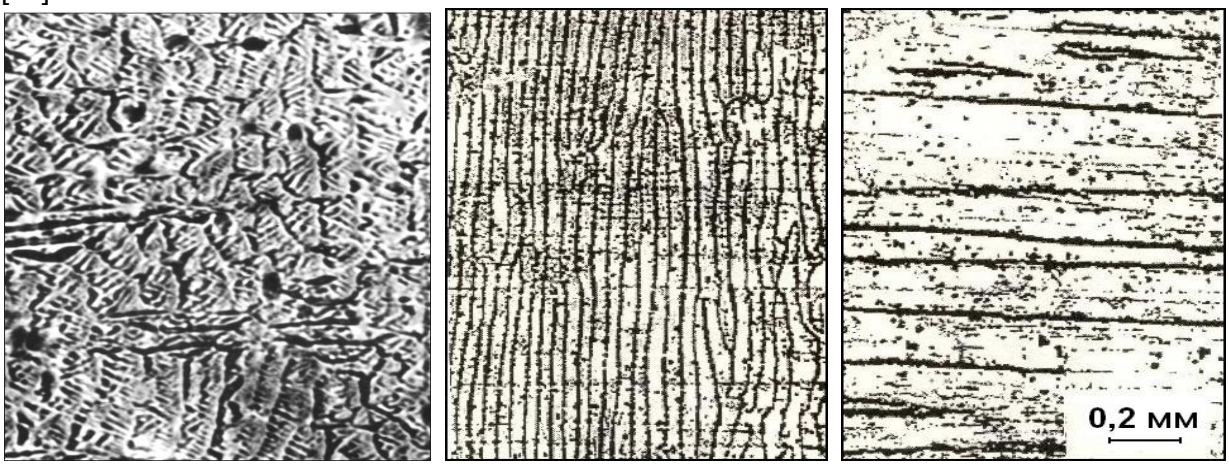
Одно из перспективных направлений обработки АЭС связано с ЛЛО, т.е. с формированием поперечно ориентированных магнитных барьеров (узких зон), отличающихся по структуре от основного материала, и даёт результат, аналогичный получаемому при растяжении. Такие барьеры могут создаваться скрайбированием, локальным изгибом и локальной лазерной обработкой. ЛЛО изменяет исходное распределение намагниченности. На барьерах сосредоточиваются магнитные заряды, приводящие к возникновению локальных магнитных полей рассеяния, уменьшению полосовых (т. е. основных) 180º доменов, объёма поперечно намагниченных 90º замыкающих областей и к появлению клиновидных 180º замыкающих областей – динамических зародышей перемагничивания [31]. Для получения максимального эффекта снижения магнитных потерь исследовали влияние изменения интервала между зонами лазерного воздействия. Было установлено, что при снижении

расстояния между зонами ЛЛО от 10 до оптимального 5 мм, возрастал уровень напряжений от 0,05–0,10 кг/мм^2 до 0,20–0,25 кг/мм^2 и в 2–3 раза уменьшалась ширина полосовых доменов. Это снижало магнитные потери за счет их вихретоковой составляющей.

Дальнейшее уменьшение промежутка приводило к росту потерь. В оптимальном режиме (плотность энергии воздействия U=2 Дж/см^2, ширина зоны облучения т 0,2 мм, межзонные промежутки 5 мм, толщина ленты 0,3 мм) при скорости движения ленты 0,5 м/с получено снижение магнитных потерь по характеристике $P_{1,7/50}$ до 25% [32] (на сталях высших марок без покрытия, с индукцией B_{800} не менее 1,94 Тл). Однако, при изменении толщины ленты стали, размера зёрен, напряжённого состояния атомной структуры, характеристик покрытия и коэффициента поглощения излучения обрабатываемой поверхностью требуется уже другой подбор оптимальных параметров ЛЛО, в частности, наиболее важных – межзонного интервала, мощности излучения, кроме того, приходится искать пути снижения влияния деформационного изгиба ленты.

3. Доменная структура и магнитные потери магнитомягких сплавов при поверхностной ионно-лучевой обработке

Другой вид деформационного воздействия на магнитомягкие сплавы связан применением ионно–лучевой обработки (ИЛО). Данная обработка проводилась путем облучения (бомбардировки) потоком ускоренных ионов аргона Ar^+с энергией ~50 кэВ. Она вносит структурные дефекты и вызывает появление механических напряжений в приповерхностном слое облучаемого материала. Кроме этого, ИЛО оказывает существенное радиационно-динамическое воздействие, инициирующее аномально высокую низкотемпературную подвижность атомов в стали Fe-3 мас. % Si, уже при низких дозах облучения (10^{14}–10^{15} ион/см^2). При этом химический состав сплава не изменяется, в то время как глубина изменения его структуры и свойств составляет несколько десятков микрон при длине пробега ионов, равной сотым долям микрона [33].



А Б В

Рисунок 6 - Доменная структура ленты сплава Fe-6%Al-1%Si после облучения дозой 5×10^{18} ион/см^2: А – на поверхности; Б, В – на глубине 0,04 и 0,09 мм.

Высокая доза облучения стали 10^{18} ион/см^2 приводит к сложной мозаичной структуре доменов в поверхностном слое (рис. 6А), углублению 90º структуры В-доменов (рис. 6Б), переходящей на большей глубине образца в исходную структуру А-доменов (рис. 6В). При этом величина магнитострикции насыщения (λ) увеличивается с $10 \cdot 10^{-6}$ до $56 \cdot 10^{-6}$, но существенно ухудшаются магнитная проницаемость ($\mu_{max,}$) с 1100 Гн/м до 800 Гн/м и магнитные потери (P0,7/200), с 1,8 Вт/кг до 3,9 Вт/кг. Причиной такого ухудшения свойств является разориентация 90° доменов в сильно искаженном поверхностном слое (мозаичная структура доменов, рис. 6А).

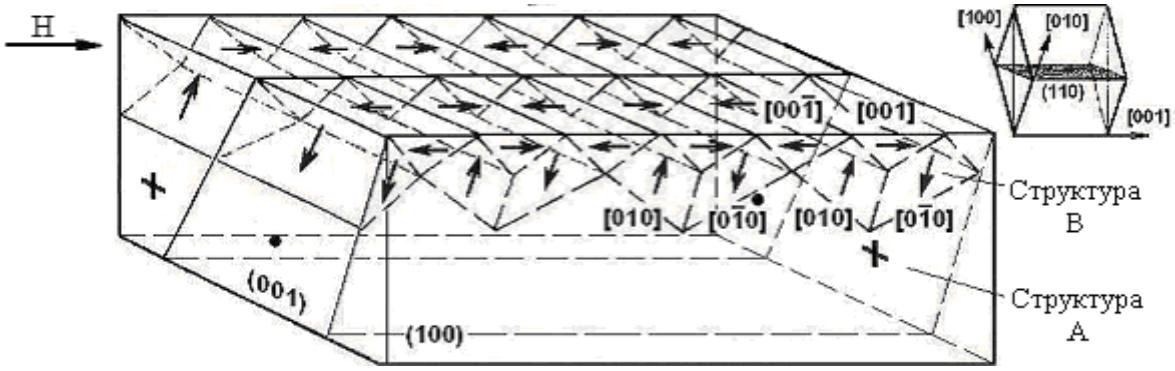


Рисунок 7 - Схема замыкания магнитного потока доменной структуры в объеме образца с кристаллографической ориентацией (110) [001] после облучения его поверхности ионами аргона дозой 10^{17} ион/см^2 (соответствует рис.6 б): Н – направление магнитного поля при ТМО; +, • – направления намагниченности основных полосовых доменов.

Выявлено, что оптимальному режиму обработки соответствует узкодоменная структура типа В на поверхности образца (аналогичная рис. 6Б), которая, как показывает последовательное утонение образца, распространяется на значительную его глубину. Предполагаемый вид доменов с замкнутым магнитным потоком в объеме образца представлен на рис.7.

Таким образом, данный метод облучения материалов не перспективен для целей снижения магнитных потерь в электротехнических материалах, но дает возможность повышения линейной магнитострикции насыщения.

4. Текстурующее воздействие ТМО для уменьшения магнитных потерь в магнитомягких сплавах

Другой вид воздействия связан с влиянием на структуру магнитомягких материалов и сплавов термомагнитной обработки [3, 34]. В этом случае при постоянном магнитном поле индуцируется магнитная одноосность в текстурованной стали и снижаются магнитные потери только до 9 – 10% вдоль оси текстуры, начальная и максимальная магнитная проницаемости увеличиваются в 1,4 раза.

Однако для повышения эффективности ТМО требуется нахождение более перспективного варианта обработки. Как показали дальнейшие исследования, таким вариантом является ТМО в переменном магнитном поле (частота 50 Гц и выше), обеспечивающая за счет дестабилизации доменных границ существенное снижение магнитных потерь по всем направлениям в плоскости ленты. Учет влияния деформационного старения материалов, протекающего при обработке, формирует уже новую концепцию ТМО и позволяет на более высоком уровне прогнозировать её эффективность [35–37]. В таблице 3 показано снижение магнитных потерь после эффективных обработок, включая комплексную (~ТМО+ЛЛО).

Таблица 3 - Полные магнитные потери $P_{1,5/50}$, их гистерезисные $P_г$ и вихретоковые $P_в$ (Вт/кг) составляющие при индукции 1,5 Тл и частоте 50 Гц в стали Fe-3%Si, после различных обработок

Магнитные потери Вт/кг	Обработки				
	Исх	~ТМО	ЛЛО	~ТМО+ЛЛО	$\Delta P/P$ %
$P_{1,5/50}$	0,68	0,58	0,54	0,50	-26
$P_г$	0,24	0,21	0,26	0,25	+4
$P_в$	0,44	0,37	0,28	0,25	-43

Приведенные в таблице абсолютные величины магнитных потерь показывают, что применения комплексной ТМО + ЛЛО обработок на вышеуказанных образцах обеспечивает получение наиболее высоких результатов, в частности, вдоль оси текстуры стали (оси легкого намагничивания), вдоль которой в основном *используется* её перемагничивание в магнитопроводах, снижение потерь $P_{1,5/50}$ достигает 22–27% (в

исходном состоянии образцы имели характеристику B_{2500} равную 1,92–1,94 Тл). В этом случае, эффект снижения магнитных потерь обеспечивается исключительно за счет уменьшения вихретоковой составляющей ($P_в$) на 43%. Причем некоторый рост $P_г$ (на 4 %) связан с искажениями идеальной кристаллической решетки в узких зонах лазерного воздействия. Эффект от применения самой ЛЛО составляет 8–15%.

В образцах тонкой аморфной ленты был получен более высокий результат снижения магнитных потерь, составляющий 30–35% (табл. 4), по сравнению с образцами анизотропной электротехнической стали, что обусловлено меньшей толщиной ленты и большей шириной её доменов в исходном состоянии. Однако в переменном магнитном поле промышленной частоты эффект ТМО возрастает до 70%, а в более высоких частотах (80 кГц) до 200 процентов.

Таблица 4. Магнитные свойства сплава $Fe_{81}Si_4B_{13}C_2$ после различных обработок

Обработки	μ_0	$\mu_{мах}$	H_c, А/м	B_r, Тл	$P_{1,0/400}$, Вт/кг
Отжиг без Н	3500	65000	5	0,77	2,1
ТМО в Н=	4600(31%)	150000(130%)	4(-20%)	0,91(18%)	1,7(-17%)
ТМО, Н~50 Гц	6000(71%)	280000(330%)	2(-60%)	0,85(10%)	1,5(-29%)
ТМО, Н~80 кГц	10800(209%)	550000(746%)	1,4(-72%)	0,50(-35%)	0,9(-57%)
ТМО+ЛЛО	4800(37%)	180000(177%)	3(-40%)	0,56(-27%)	1,35(-36%)

В скобках показаны изменения магнитных свойств материала от их исходных величин.

Таким образом, экспериментально обнаружен эффект значительного снижения магнитных потерь при комплексной обработке (~ТМО+ЛЛО) сплава Fe-3%Si и аморфных материалов в переменном магнитном поле. Эффект связан с наведением одноосной магнитной анизотропии ближнего порядка, увеличивающей объём магнитных доменов, а также со снижением их ширины и с дестабилизацией их границ.

Заключение

В результате исследования влияния комплексной термомагнитной и локальной лазерной обработок на электротехнические Fe-Si стали и аморфные ленты, изготавливаемые из сплавов $Fe_{81}Si_7B_{12}$, $Fe_{81}Si_4B_{13}C_2$, развиты представления о процессах их перемагничивания, механизмах изменения доменной структуры и магнитных свойств.

Предложена новая концепция ТМО, включающая процессы деформационного старения, протекающие при обработке, и позволяющая прогнозировать её эффективность. Определены оптимальные режимы комплексной обработки магнитомягких материалов ТМО~ и ЛЛО. Они обеспечивают оптимизацию магнитной доменной структуры, 2–3 разовое повышение магнитной проницаемости, существенное снижение магнитных потерь (25–30%) и коэрцитивной силы (30–40%) магнитомягких материалов.

Работа выполнена в рамках ГЗ по темам «Магнит» №АААА-А18-118020290129-5, «Диагностика» №АААА-А18-118020690196-3 и проекта Программы УрО РАН. 2019.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1.Драгошанский Ю.Н., Есина Н.К., Зайкова В.А. Влияние совершенства ребровой кристаллографической текстуры (110)[001] на величину магнитных потерь трансформаторной стали // ФММ.–1978.–Т.45.–№4.–С.723–728.

2. Ханжина Т.А., Бамбуров В.Г., Драгошанский Ю.Н. и др. Раствор для нанесения электроизоляционного покрытия на сталь и способ его получения // Патент СССР № 1608243. – Бюл. Изобр. №43. – 1990.

3. Старцева И.Е. Индуцированная магнитная анизотропия железо-кремнистых сплавов и её влияние на доменную структуру и магнитные свойства // Физические свойства магнитных материалов. Свердловск: УНЦ АН СССР. – 1982. – С. 15–19.

4. Драгошанский Ю.Н., Братусева Е.В., Губернаторов В.В., Соколов Б.К. Размеры доменов и магнитные потери в текстурованных магнитомягких материалах, деформированных путём локального изгиба // ФММ. –1997. – Т. 83.– Вып. 3. – С. 61–67.

5. Драгошанский Ю.Н., Зайкова В.А., Хан Е.Б. Влияние кристаллографической ориентации и упругой деформации на электромагнитные потери монокристаллов Fe-3%Si // Труды междунар. конф. По магнетизму МКМ-73. Москва: Наука. – 1974. – Т. 4. – С. 518–522.

6. Шур Я.С., Драгошанский Ю.Н. О виде замыкающих доменов внутри кристаллов кремнистого железа // ФММ. –1966. –Т. 22. №5. С 702–710.

7. Драгошанский Ю.Н., Корзунин Г.С., Мельников М.Б., Пятыгин А.И., Чистяков В.К. Влияние растягивающих напряжений на магнитные характеристики современной анизотропной электротехнической стали // ФММ. – 2006. – Т. – 101. – №4. – С. 359–365.

8. Брашеван Г.А., Антонова Л.Ф., Андрианов Н.Т. Влияние напряжений, создаваемых покрытиями на структуру и свойства трансформаторной стали // Труды ИФМ УНЦ АН СССР. Структура и свойства электротехнической стали. Свердловск, 1977. – Вып. 33. – С. 123–126.

9. Foster K., Seidel J. Glass coatings for reduction of strain sensitivity in oriented silicon steel // AIP Conf. Proceedings. – 1972. – №5. – P. 1514–1518.

10. Shimanaka H., Matoba I., Ichida T., Kobayashi S., Funagashi T. Development of a grain-oriented silicon steel with low magnetostriction // Proceedings EPS Conf. SMM-2. – 1975. – Cardiff. – P. 269–274.

11. Пужевич Р.Б., Цырлин М.Б., Корзунин Г.С. Влияние электроизоляционных покрытий на свойства анизотропной электротехнической стали // ФММ. – 2006. – Т. 102. – №4. – С. 392–407.

12. Такаси Т., Макото И., Масанори У. Лист из текстурованной электротехнической стали с превосходными магнитными свойствами и адгезией покрытия // Патент РФ № 2639178. – Бюл. №35. – 20.12.2017.

13. Драгошанский Ю.Н., Шейко Л.М. Влияние плоскостных растяжений на доменную структуру и магнитные свойства кремнистого железа // Изв. АН СССР. – 1985. – Сер. физ. – Т. 49. – № 8. – С. 1568–1572.

14. Сегаль В.М., Стародубцев Ю.Н., Прасова Т.И., Соколовский М.Я., Цырлин М.Б. Влияние грунтового слоя на магнитные потери в анизотропной электротехнической стали с высокой проницаемостью // Известия АН СССР. Сер. физич. – 1982. – Т. 46. – № 7. – С. 1423–1426.

15. Борисенко В.Г., Шварцман Л.А., Сегаль В.М. и др. Формирование стеклокерамических покрытий на анизотропной электротехнической стали. – М.: Черметинформация, 1980. – С. 32.

16. Чуйко Н.М., Мошкевич Е.И., Перевязко А.Т., Галицкий Ю.П. Трансформаторная сталь. – М.: Металлургия, 1970. – 264 с.

17. Корзунин Г.С., Сысолятина И.П., Чистяков В.К. Влияние распределе ния химических элементов в изоляционном покрытии и поверхностных слоях электротехнической стали на её магнитные свойства // ФММ. –2003. – Т. 95. – №6. – С. 39–45.

18. Жаков С.В., Филиппов Б.Н. Влияние покрытий на доменную структуру высокотекстурованной электротехнической стали // Изв. АН СССР. Сер. физ. – 1982. – Т.46. – №4. – С. 655–659.

19. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теория упругости. – М.: Наука, 1965.– 203с.

20. Irie T., Fukuda B. Effect of insulating coating on domain structure in grain-oriented 3%Si-Fe sheet as observed with a high voltage scanning electron microscope // AIP Conf. Proceedings. – 1976. – N.-Y. – №29. – P. 574–575.

21. Shimanaka H., Ichida T., Kobayashi S., Funagashi T. Development of a grain-oriented silicon steel // IEEE Trans. Magn.1979. – V.15. – №6. – P. 1595–1598.

22. Sato T., Kuroki K., Tanaka O. Approaches to the lowest core loss in grain-oriented 3% Si-Fe steel with high permeability // IEEE Trans. Magn. 1978. – V. 14. – №5. – P. 350–352.

23. Зайкова В.А., Есина Н.К., Драгошанский Ю.Н., Штин А.П., Ханжина Т.А. Влияние макроструктуры тонкой анизотропной ленты Fe–3%Si наэлектромагнитные потери при упругих воздействиях // ФММ. – 1983. –Т. 55. – №6. – С. 1125–1132.

24. Горкунов Э.С., Драгошанский Ю.Н., Родионова С.С. Влияние структу- ры сталей на процессы перемагничивания в слабых и сильных магнитных полях и решение задач магнитной структуроскопии изделий из этих сталей // Дефектоскопия. – 1998. – №6. – С. 42–59.

25. Драгошанский Ю.Н., Пудов В.И., Цырлин М.Б., Матвеева В.С. Динамика доменов и магнитные потери при неоднородностях структуры трансформаторной стали // Сб. трудов X Международной науч. конф. / Современные методы и технологии создания и обработки материалов. Кн.2. 2015. – Минск: ФТИ НАН Беларуси. – С. 135–137.

26. Корзунин Г.С., Чистяков В.К., Драгошанский Ю.Н., Римшев Ф.Ф., Сысолятина И.П. Влияние электроизоляционных покрытий на магнитную анизотропию магнитных характеристик текстурованных электротехнических сталей // Дефектоскопия. – 2000. – №8. – С. 34–46.

27.Драгошанский Ю.Н., Корзунин Г.С., Мельников М.Б, Пятыгин А.И., Чистяков В.К., Влияние растягивающих напряжений на магнитные характеристики современной анизотропной электротехнической стали // ФММ. – 2006. – Т.101. – №4. – С. 359–365.

28. Пудов В.И., Драгошанский Ю.Н. Перспективность применения аморфных покрытий для магнитомягких сплавов // Упрочняющие технологии и покрытия. – 2013. – №8. – С. 44–48.

29. Драгошанский Ю.Н., Ханжина Т.А. Способ изготовления аморфного магнитного материала // Патент РФ № 1705407. – Бюл. №2. – 1992.

30. Драгошанский Ю.Н. Улучшение магнитной структуры и свойств магнитомягких сплавов при модификации из поверхности / Ю.Н. Драгошанский, В.И. Пудов // Физика и химия обработки материалов. – 2013. – №3. – С. 44–52.

31. Соколов Б.К., Драгошанский Ю.Н. Структурные б**а**рьеры и снижение магнитных потерь в анизотропных электротехнических сталях // ФММ. – 1991. – Т. 71. – № 1. – С. 92–102.

32. Драгошанский, Ю.Н. Оптимизация доменов и снижение магнитных потерь электротехнической стали активным покрытием и лазерной обработкой / Ю.Н.Драгошанский, В.И. Пудов, Л.С. Каренина // Известия РАН. Серия Физическая. – 2013. – Т. 77. – №10. – С. 1496–1498.

33. Драгошанский Ю.Н., Губернаторов В.В., Пудов В.И., Сычева Т.С.Комплексные термомагнитная и ионно-лучевая обработки электротехнических материалов. // ФММ. – 2011. – Т. 111. – №6. – С. 592–598.

34. Пудов, В.И. Лазерное деформирование и термомагнитная обработка магнитомягких сплавов / В.И. Пудов, Ю.Н. Драгошанский // Сб. научных трудов 53 Международной научной конференции / Актуальные проблемы прочности. – Витебск. – 2012. – Ч. 1. – С. 228–230.

35. Пудов, В.И. Лазерное воздействие на анизотропные магнитомягкие материалы / В.И. Пудов, Ю.Н. Драгошанский // Сб. трудов VIII Междун. научн. конф. / Современные методы и технологии создания и обработки материалов. – Минск: ФТИ НАН Беларуси. – 2013. – Кн. 2. – С. 423–427.

36. Драгошанский, Ю.Н. Магнитные свойства электротехнической стали при эффективных деформационно-текстурирующих воздействиях / Ю.Н. Драгошанский, В.И. Пудов // Вестник Тамбовского университета. Серия: Естеств. и тех. науки. – 2016. – Т. 21. – В. 3. – С. 974–977.

37. Драгошанский Ю.Н., Пудов В.И. Влияние высокочастотной термомагнитной обработки на электромагнитные свойства аморфных материалов. // Вестник современных технологий. – 2018. – №2(10). – С. 50–54.

DOI:10.26201/ISSP.2019.45.557/Adv.mater.V.1.Ch.20

Глава 20. ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ПОТЕРЯ УСТОЙЧИВОСТИ ОДНОРОДНОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ МОНОКРИСТАЛЛОВ ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ СО СВЕРХСТРУКТУРОЙ $L1_2$

Соловьева Ю.В., Старенченко В.А., Липатникова Я.Д.
Томский государственный архитектурно-строительный университет, г. Томск, Россия, j_sol@mail.ru

ВВЕДЕНИЕ

Явление локализации пластической деформации металлических материалов имеет большое значение в различных технологических процессах их обработки, которое также необходимо учитывать при рассмотрении разрушения изделий в различных условиях эксплуатации. Это определяет практическую необходимость и важность выяснения физических и структурных механизмов формирования полос локализации и причин неустойчивости пластической деформации. Локализации пластического течения проявляются на разных масштабных и структурных уровнях [1]. Являясь неотъемлемой составной частью пластического течения, локализация деформации на разных масштабных уровнях имеет различную природу [2, 3]. Локализация пластической деформации связана, как правило, с наличием концентраторов напряжений. В области умеренных температур и небольших плотностей дислокаций, локализация деформации является аккомодационным механизмом, снимающим перенапряжение в области концентратора напряжения [4] и характеризуется умеренными значениями неоднородностей деформации.

Особый научный интерес представляет изучение явления, получившего название в литературе высокотемпературной суперлокализации (сверхлокализации) или макроскопической локализации пластической деформации, которое заключается в практически неограниченном развитии пластического течения в локальных объемах материала. Наблюдается деформационное расслоение кристаллов при температурах $\geq 0{,}5T_{пл}$ на локальные зоны интенсивного сдвигообразования внутри практически недеформируемой матрицы. Величина локальной сдвиговой деформации в полосах локализации при этом составляет около тысячи процентов при общей средней деформации порядка десяти процентов. Впервые обнаруженные в 1935 году и описанные Шмидом и Боасом [5] подобные сдвиги наблюдались в щелочно-галоидных кристаллах [6-12], интерметаллидах [13] и сегнетоэлектрических кристаллах [14].

Наиболее выражена суперлокализация пластического течения при высокотемпературной деформации монокристаллов интерметаллидов со сверхструктурой $L1_2$, которая была обнаружена на монокристаллах сплава Ni_3Ge, имеющих ориентацию оси сжатия [0 0 1] [13].

В Главе представлены экспериментальные результаты исследования явления высокотемпературной супелокализации монокристаллов интерметаллидов со сверхструктурой $L1_2$, в том числе исследования структурно-фазовых превращений внутри полосы суперлокализации, полученные с использованием методов обратного рассеяния электронов (EBSD) и методов рентгеновского синхротронного излучения (данные получены в Сибирском центре синхротронного и терагерцового излучения, ИЯФ СО РАН, г. Новосибирск). В рамках 3D модели синтеза дислокационной кинетики и механики деформируемого твердого тела проведено описание явлений высокотемпературной потери устойчивости однородной пластической деформации монокристаллов интерметаллидов со сверхструктурой $L1_2$. Для построения модели использован многоуровневый подход с привлечением одновременно методов моделирования в терминах механики сплошных сред и дислокационной кинетики. Новизна представляемого моделирования заключается во введении сценариев развития элемента деформационной среды, полученных в рамках модели дислокационной кинетики, в модель механики деформируемого твердого тела. Задавая различные сценарии развития элемента деформационной среды в

зависимости от типа материала и внешних условий удается описать явление суперлокализации на макроуровне.

СУПЕРЛОКАЛИЗАЦИЯ В УСЛОВИЯХ ОДНООСНОЙ ДЕФОРМАЦИИ СЖАТИЯ

Монокристаллы сплава Ni_3Ge обладают аномальной температурной зависимостью предела текучести и деформирующих напряжений. На рис. 1 показаны кривые упрочнения для монокристаллов Ni_3Ge ориентации [001] различного атомного состава.

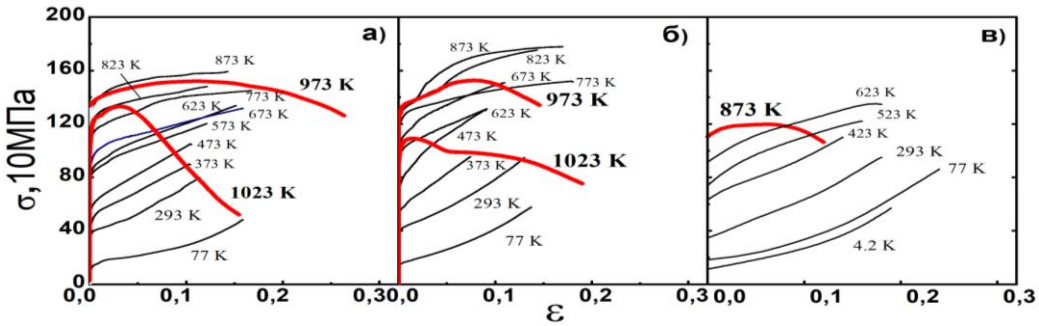


Рисунок 1 - Кривые течения монокристаллов сплава Ni_3Ge ориентации [0 0 1] различного атомного состава, (а) $Ni_{76,3}Ge_{23,7}$; (б) $Ni_{75,7}Ge_{24,3}$; (в) $Ni_{75}Ge_{25}$

Почти на всем интервале температур с ее увеличением существенно возрастают сдвиговые напряжения, предел текучести и коэффициент упрочнения. Хорошо видно, что с повышением температуры происходит изменение формы кривых деформационного упрочнения. В низкотемпературной области кривые упрочнения имеют форму дуги, обращенной кривизной вниз. Возрастание температуры вызывает спрямление кривых, а затем, при дальнейшем росте температуры, изменяет их кривизну на противоположную. Возникает характерная параболическая форма кривых упрочнения. При температурах 873К ($0,6T_{пл}$) и выше меняется тип кривой упрочнения. Зависимость приложенного напряжения от степени деформации становится немонотонной, появляется стадия разупрочнения, которая связана с потерей устойчивости однородной пластической деформации и появлением на поверхности кристалла полос суперлокализации. На рис. 2. приведены характерные изображения образцов, после высокотемпературной деформации. Пластическая деформация при температуре 873 К и выше, начиная примерно с ε≈5 %, развивается существенно неоднородно. На поверхности кристалла возникает полоса шириной 20÷70 мкм, проходящая через весь кристалл, в которой локализуется деформация.Как было упомянуто выше, явление суперлокализации было обнаружено при высокотемпературной деформации монокристаллов Ni_3Ge, имеющих ориентировку оси сжатия [001] [13]. Проведенные дальнейшие исследования позволили выяснить влияние ориентировки оси деформации монокристаллов Ni_3Ge на особенности высокотемпературной суперлокализации пластической деформации и сформулировать условия наблюдения полос суперлокализации [15]. В качестве объектов

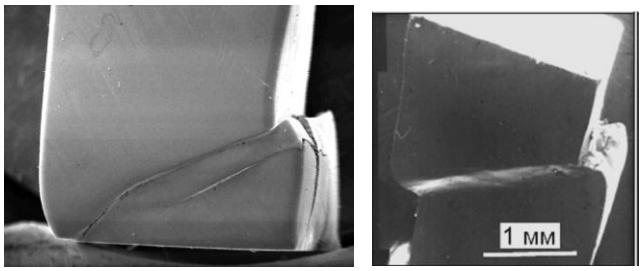


Рисунок 2 - Полосы суперлокализации деформации монокристалла Ni_3Ge с ориентацией оси деформации [001]: а) 923 К; б) 973К

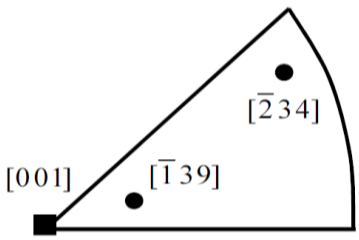


Рисунок 3 - Стереографический треугольник с изображением направлений ориентировок монокристаллов

исследования были выбраны монокристаллы трех различных ориентировок, показанных на стереографическом треугольнике на рис. 3.

Сдвиговые напряжения в октаэдрических плоскостях скольжения рассчитывались по формуле τ = æ·σ, где σ – внешнее приложенное напряжение, æ – фактор Шмида системы скольжения. В Таблице приведены значения факторов Шмида для различных систем скольжения выбранных ориентировок монокристалла. На рис. 4 приведены кривые деформационного упрочнения монокристаллов Ni_3Ge трех различных ориентировок оси сжатия: [001], [$\bar{1}$39], [$\bar{2}$34]. Ориентации оси деформации исследованных монокристаллов Ni_3Ge подбирались таким образом, чтобы обеспечить различное напряженное состояние в кубических плоскостях скольжения. У кристаллов с ориентировкой [001] кубические системы скольжения не нагружены: факторы Шмида для кубических систем скольжения равны нулю (см. Таблицу). Для ориентации оси деформации [$\bar{1}$39] напряжения в кубических плоскостях скольжения {001} отличны от нуля. В случае ориентировки [$\bar{2}$34] приведенное скалывающее напряжение в кубической системе скольжения (001) [110] превышает напряжение в первичной октаэдрической системе скольжения. Высокотемпературная суперлокализация пластического течения, которая была обнаружена для монокристаллов [001] и [$\bar{1}$39] при температуре 873 К, приводит к деформации с резко снижающимися напряжениями деформирования (рис. 4, *а*, *б*). Для монокристаллов, имеющих ориентировку [$\bar{2}$34], благоприятную для развития одиночного кубического скольжения, высокотемпературная суперлокализация пластической деформации не наблюдается. Как видно из рис. 4, *с*, для монокристаллов данной ориентировки максимальное аномальное увеличение напряжений течения с ростом температуры в три-четыре раза ниже, чем у монокристаллов [001] и [$\bar{1}$39] с ненагруженными или слабо нагруженными кубическими системами скольжения.

Таблица

Система скольжения	[001]	[$\bar{1}$39]		[$\bar{2}$34]
[1 $\bar{1}$0] (111) [10 $\bar{1}$] [01 $\bar{1}$]	0 0.41 0.41	0.20 0.49 0.30		0.35 0.42 0.07
[10 $\bar{1}$] $(1\bar{1}1)$[110] [011]	0 0.41 0.41	0.22 0.04 0.27		0.08 0.01 0.10
$[1\bar{1}0]$ $(11\bar{1})$[101] [011]	0 0.41 0.41	0.13 0.25 0.38		0.21 0.08 0.30
[110] $(\bar{1}11)[01\bar{1}]$ [101]	0 0.41 0.41	0.12 0.35 0.46		0.13 0.13 0.25
[011] (100) $[01\bar{1}]$	0 0	0.09 0.05		0.34 0.05
[101] (010) $[10\bar{1}]$	0 0	0.19 0.23		0.15 0.44
[110] (001) $[1\bar{1}0]$	0 0	0.14 0.28		0.10 0.49

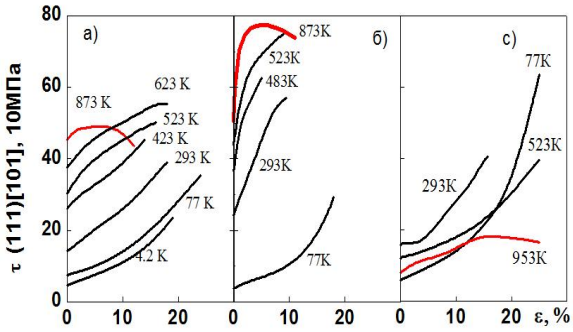


Рисунок 4 - Кривые течения монокристаллов сплава Ni_3Ge: (а) ориентация оси деформации [0 0 1]; (б) ориентация оси деформации [$\bar{1}$ 3 9]; (с) ориентация [$\bar{2}$ 34]

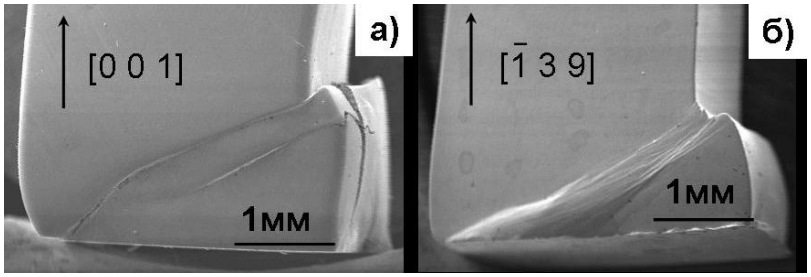


Рисунок 5 - Полосы суперлокализации деформации монокристаллов Ni_3Ge с осями деформации (а) [001], (б) [$\bar{1}$ 3 9] при температуре 923 К

Был исследован деформационный рельефа монокристаллов Ni_3Ge, имеющих ориентации [0 0 1] и [$\bar{1}$ 3 9] после деформации при Т=923К. Выбранное отклонение оси деформации от точного направления [0 0 1] в целом качественно не меняет картину макроскопической локализации деформации (см. рис. 5). В обоих случаях полоса образуется в нижней части кристалла вблизи концентратора напряжения: начинается от ребра образца. Расположение полос на гранях рассматриваемых кристаллов оказывается схожим. Однако имеются и существенные отличия. Отклонение ориентации оси деформации от точного направления [0 0 1] приводит к изменению вида полосы локализации. Если в случае ориентации [0 0 1] основная полоса локализации представлена в виде одиночной макроступени на поверхности кристалла (рис. 5, а), то для монокристалла ориентированного вдоль направления [$\bar{1}$ 3 9] полоса локализации размывается, теряя резкие очертания (рис. 5, б).

Исследования деформационного рельефа с помощью растровой электронной микроскопии позволили выявить широкую полосу суперлокализации, сформированную на одной грани в виде волнистых следов (рис. 6, а), а на другой имеющую многоступенчатую структуру (рис. 6, б).

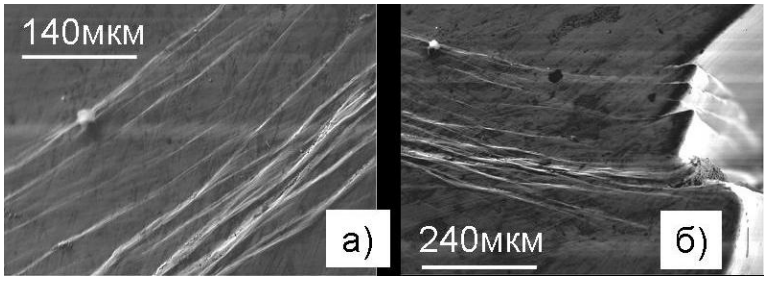


Рисунок 6 - Деформационный рельеф полосы суперлокализации монокристаллов с осью деформации [$\bar{1}$ 3 9] при температуре 923 К: (а) волнистые следы; (б) ступени (РЭМ)

При металлографическом травлении было выявлено, что в зонах макроскопической локализации формируется поликристаллическая структура (рис. 7).

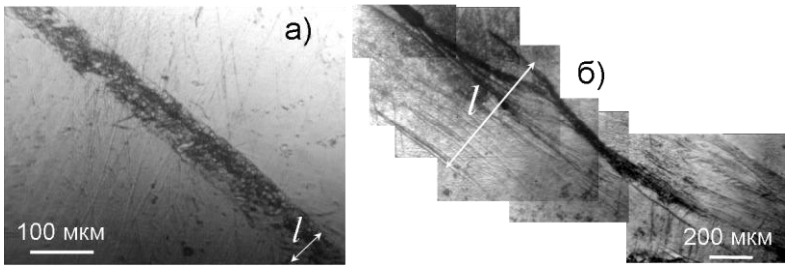


Рисунок 7 - Поликристаллическая структура полосы суперлокализации монокристаллов с осями деформации (а) [001] – ширина полосы l≈50мкм;
(б) [$\bar{1}$ 3 9] – ширина полосы l≈600мкм (металлография)

Для монокристалла с ориентацией оси деформации [0 0 1] полоса четко очерчена и имеет практически неизменную ширину равную 50÷60 мкм (рис. 7, а). Полоса суперлокализации монокристалла с ориентацией оси деформации [$\bar{1}$ 3 9] имеет более сложную структуру, выглядит более размытой, металлографически представлена совокупностью искривленных линий по краям и поликристаллической разветвленной полосой в середине (рис. 7, б).Исследование показало, что отклонение оси деформации монокристаллов Ni_3Ge от точной ориентации [0 0 1] в направлении к центру стереографического треугольника на 20° не меняет расположение и ориентацию полос макроскопической локализации деформации при высоких температурах. Однако, напряженное состояние в кубических системах скольжения, облегчающее кубическое скольжение, приводит к размытию (уширению) и усложнению внутренней структуры полосы локализации пластической деформации. Кубическое скольжение уменьшает высокотемпературную макроскопическую локализацию, размывая и уширяя полосы локализованного сдвига (см. рис. 8). В случаях, когда факторы Шмида для кубических систем скольжения превышают, либо сравнимы с факторами Шмида для октаэдрических систем (ориентация [$\bar{2}$34]), суперлокализация подавляется полностью (см. рис. 8).

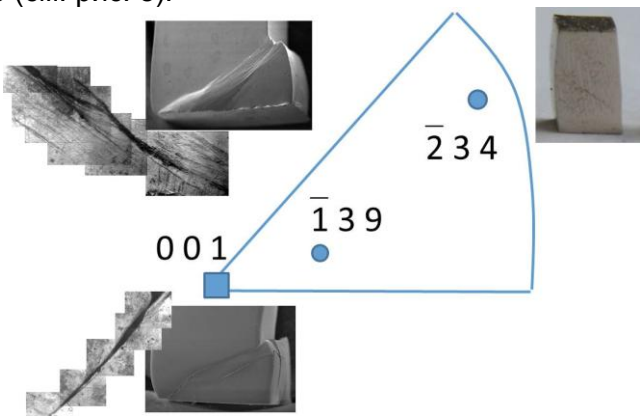


Рисунок 8 - Влияние направления оси деформации монокристалла Ni_3Ge на суперлокализацию пластической деформации

До недавнего времени явление суперлокализации пластической деформации сплавов со сверхструктурой $L1_2$ было показано только на монокристаллах Ni_3Ge, и оставался открытым вопрос о возможности наблюдения данного явления на других интерметаллидах этой сверхструктуры. Важным результатом, полученным нами, является обнаружение явления суперлокализации на монокристаллах Ni_3Al изоструктурных Ni_3Ge с ориентировкой оси сжатия [001] рис. 9.

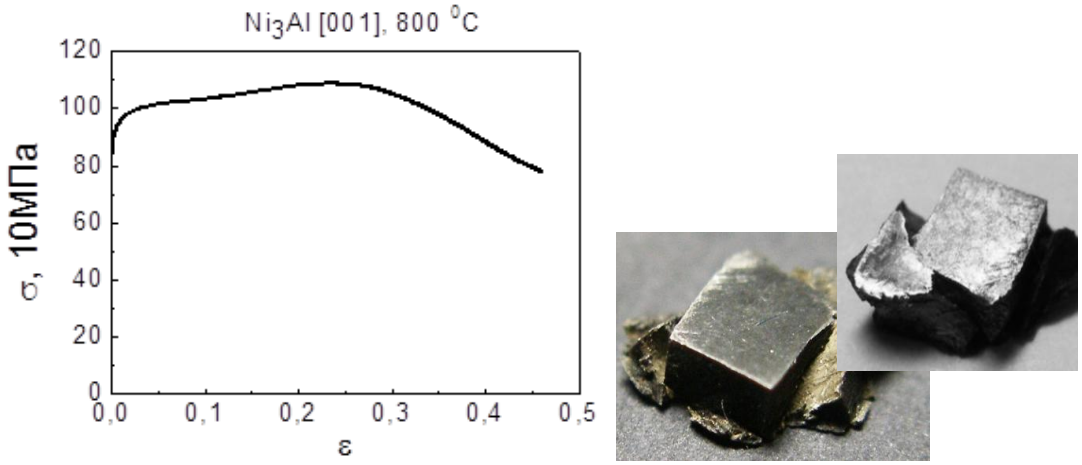


Рисунок 9 - Суперлокализация монокристаллов Ni_3Al с ориентацией оси сжатия [001]: кривая течения и макроформа образца

Монокристаллы Ni_3Al, в отличие от монокристаллов сплава Ni_3Ge, обладают более низкой энергией АФГ (антифазной границы) и более высокой температурой плавления. Было обнаружено, что суперлокализация пластической деформации начинается при более высоких температурах и степенях деформации. По результатам сравнительного анализа температур и напряжений начала суперлокализации у монокристаллов с разными энергиями АФГ был сделан вывод об общих условиях наблюдения суперлокализации: явление наблюдается на монокристаллах с $L1_2$ при условии достижения гомологической температуры $0{,}6T_{пл}$ и критических напряжений течения 0,6-0,8 ζ/b (ζ – энергия АФГ, b –вектор Бюргерса). Совпадение гомологических температур и напряжений начала суперлокализации у рассматриваемых интерметаллидов является доказательством общности механизмов наблюдаемого явления. Значение гомологической температуры $0{,}6T_{пл}$ свидетельствует о диффузионных механизмах формирования полосы суперлокализации.

Потеря устойчивости однородной пластической деформации с формированием полосы суперлокализации деформации происходит не только в условиях одноосной деформации с постоянной скоростью сжатия, но и при ползучести. В экспериментах, проведенных на монокристаллах сплава Ni_3Ge [16–18], было показано, что в случае высокотемпературной ползучести монокристаллов, имеющих ось деформации, близкую или совпадающую с направлением [0 0 1], наблюдается суперлокализация пластической деформации. Этот процесс сопровождается изменением формы и стадийности кривых деформации. Как видно из рис. 10, с повышением температуры происходит изменение формы кривых ползучести от кривых с продолжительной стадией стационарной ползучести к кривым, характеризующимся увеличением скорости ползучести. При этом возникает катастрофическая скорость ползучести, которая оказывается сравнимой со скоростями активной деформации ($\approx 10^{-2}$–10^{-3} %/с).

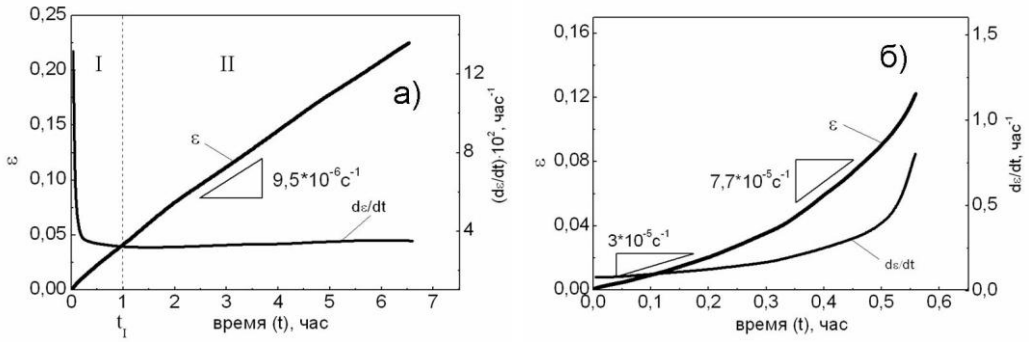


Рисунок 10 - Кривые ползучести (ε–t) и зависимости скорости ползучести (dε/dt) от времени монокристаллов сплава Ni_3Ge с ориентацией оси сжатия [001], σ=1040 МПа:
а) T=923 K; *б*) T=973 K

Анализ картины деформационного рельефа образцов показал, что появление стадии ускорения ползучести связано с потерей устойчивости однородной пластической деформации, сопровождающейся образованием полос суперлокализации на поверхности образца (рис. 11).

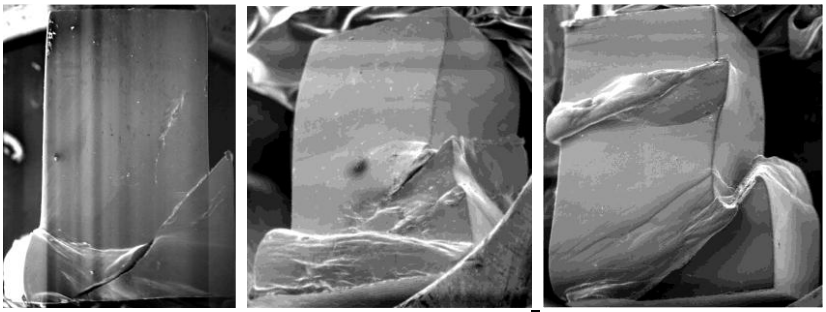


Рисунок 11 - Форма образцов после ползучести. (а) ориентировка монокристалла [001], T=973 К, σ=1040МПа; (б) ориентировка монокристалла [$\bar{1}$39], T=923К, σ=850МПа; (в) ориентировка монокристалла [$\bar{1}$39], T=973К, σ=850МПа. Исходный размер образца (2,5×2,5×5)мм^3

СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В ПОЛОСЕ СУПЕРЛОКАЛИЗАЦИИ

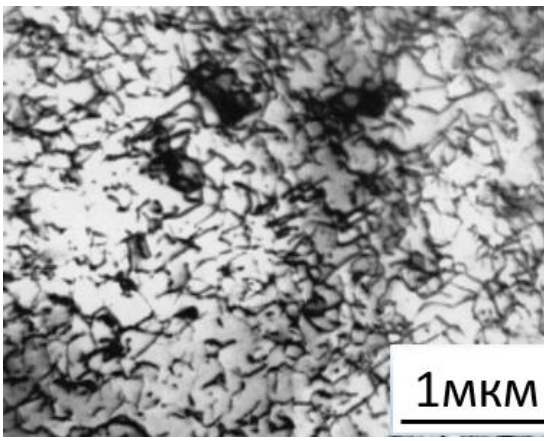


Рисунок 12 - Дислокационная структура монокристаллов Ni_3Ge с ориентацией [001] в части кристалла, далекой от полосы суперлокализации (Т=873К. ε=13%)

Для изучения дислокационной структуры, формирующейся при температурах наблюдения полос суперлокализации, были изготовлены фольги из разных областей кристалла: 1) из частей кристалла, далеких от полосы локализации, где деформация по-прежнему оставалась однородной; 2) из зон вблизи полосы локализации; 3) из областей, непосредственно захватывающих зону локализации деформации. Оказалось, что в частях кристалла, далеких от полосы локализации, наблюдается однородная дислокационная структура (см. рис. 12) с высокой средней плотностью дислокаций ($(2–3)\cdot10^{10}$ $см^{-2}$). Вблизи зоны локализации однородная дислокационная структура теряет устойчивость, возникают области полосовых разориентированных структур с разориентацией 1–2°. Непосредственно в полосе локализации формируется поликристаллическая субструктура, состоящая из фрагментов, ограниченных большеугловыми границами, с малой плотностью дислокаций внутри них. Разориентация фрагментов в этой зоне достигает 35–60° (рис. 13). Размеры наблюдаемых в зоне локализации фрагментов попадают в интервал 10^{-3}–10^{-4} мм.

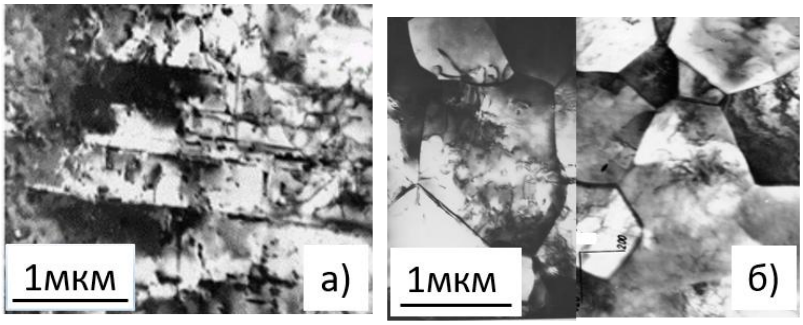


Рисунок 13 - Дислокационная структура монокристаллов Ni_3Ge с ориентацией [001] при температуре испытания Т = 873К. ε = 13%. (а); полосовая структура вблизи полосы (b); фрагментированная структура в полосе

Методом EBSD (обратного рассеяния электронов) была исследована отполированная грань кристалла внутри полосы суперлокализации и вблизи нее [19]. Было показано, что в непосредственной близости от полосы суперлокализации монокристалл имеет полосовую фрагментированную структуру. Полосы разориентации расположены параллельно основной полосе суперлокализации кристалла, а величина разориентировки границ не превышает 30° (см. рис. 14, а). Область полосовой структуры, прилегающая к полосе суперлокализации, имеет ширину 300-350 мкм.

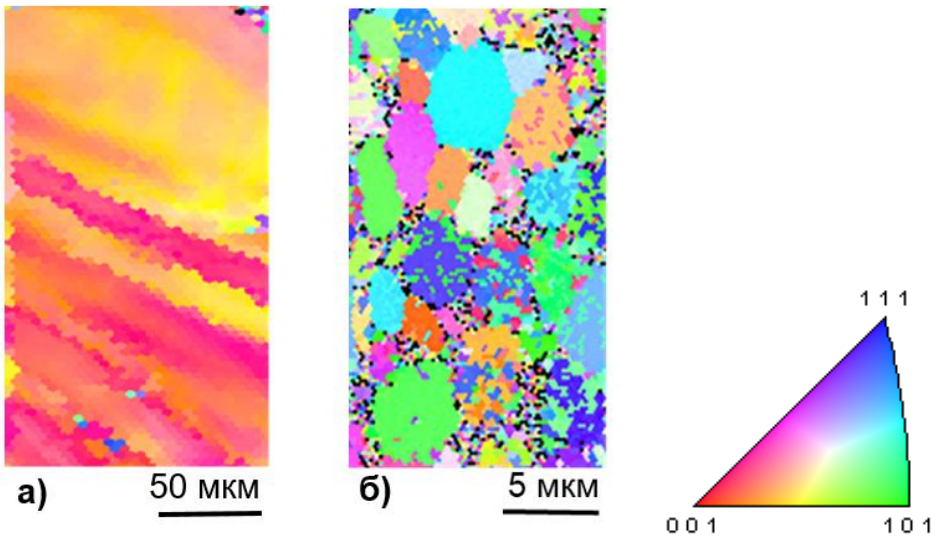


Рисунок 14 - EBSD цветовые карты разориентации границ. (а) Структура вблизи полосы суперлокализации; (б) структура внутри полосы суперлокализации (ориентировка монокристалла [001], T=973 K, $\varepsilon \approx 20{,}4\%$)

Структура внутри полосы суперлокализации является зеренной (см. рис. 14, б), сформирована равноосными или слегка вытянутыми зернами. Вид и строение границ зерен характерны для динамически рекристаллизованных структур. Наблюдаются искривленные неровные границы зерен, неиндексируются участки вблизи границ (черные точки на рис. 14, б). Специфической особенностью зеренной структуры, сформированной в полосе, является ее многоуровневый характер. Как показано на рис. 15, а, на котором приведена гистограмма диаметров зерен, имеется два максимума величины доли площади, занимаемой зернами различного диаметра: зерна диаметром 0,33 мкм и зерна диаметром 3,6 мкм. Качественный анализ EBSD цветовой карты разориентаций границ (см. рис. 14, б) показывает, что крупные зерна размерами несколько микронов имеют внутреннюю структуру – фрагментированы на более мелкие субзерна субмикронного размера.

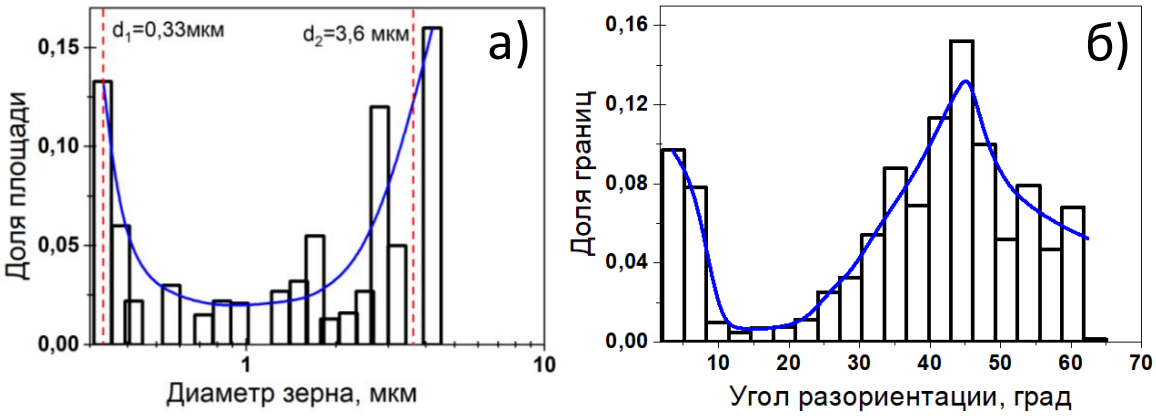


Рисунок 15 - Распределение зерен по размерам (а).
Спектр разориентировок границ зерен в поликристаллической полосе (б)

В некоторых случаях кристаллические решетки субзерен регулярно разориентированы относительно основной решетки зерна. Имеются также признаки развития процессов собирательной рекристаллизации: субзерна объединяются в более крупные фрагменты, занимая большую долю площади сечения основного зерна. Такого рода структура свидетельствует о том, что в процессе деформации в узкой локальной области монокристалла активно протекают процессы динамического возврата, полигонизации и рекристаллизации. В результате скольжения и

переползания дислокаций происходит группировка дислокаций одинаковых знаков в стенки, при которой происходит образование малоугловых границ. Границы мигрируют в сторону большей объемной плотности дислокаций, присоединяя новые дислокации, благодаря чему углы разориентировки увеличиваются – образуются зерна. Дальнейшее развитие процесса приводит к полигонизации и рекристаллизации. Зерна делятся на фрагменты (полигоны), наблюдается появление зародышей новых зерен, имеются признаки собирательной динамической рекристаллизации (образование новых зерен в результате объединения субзерен).

Как показано на рис. 15, б, распределения границ зерен по разориентировкам является бимодальным. На гистограмме, отражающей спектр разориентировок границ зерен в поликристаллической полосе имеется два максимума. Первый максимум соответствует малоугловым границам (2÷5)° доля которых составляет 10% от общего количества, а второй максимум соответствует большеугловым границам (43÷46)°, доля которых равна 15%. Такое распределение отражает процессы деформационной перестройки однородной дислокационной структуры в поликристаллическую структуру в полосе суперлокализации. Можно предположить, что первый максимум распределения соответствует субзеренным границам, формирующимся в результате первичного перераспределения дислокаций (полигонизации) в малоугловые стенки разориентации, ограничивающие субзерна. Второй максимум образован большеугловыми границами зерен, формирующимися в результате присоединения новых дислокаций к малоугловым границам в процессе динамического возврата.

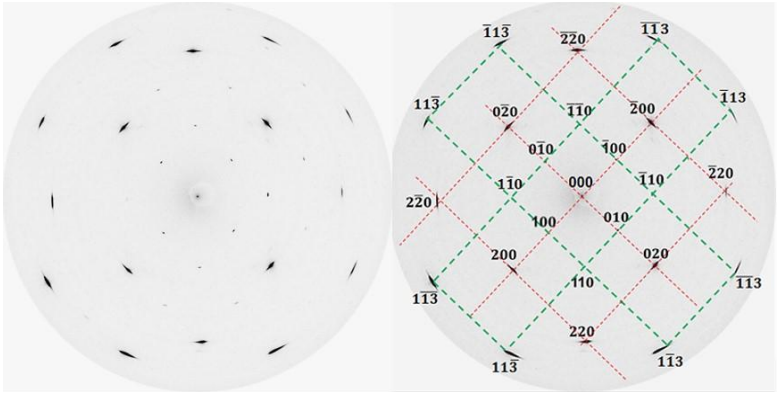


Рисунок 16 - Двумерная рентгенодифракционная картина, полученная в схеме на прохождение пучка через локальную область сечения кристалла вблизи полосы. Монокристалл Ni_3Ge с ориентировкой оси деформации [001] после деформации сжатием с постоянной скоростью, T=973 К, $\varepsilon \approx 20{,}4\%$

Рентгенографические исследования с применением синхротронного излучения проводились при условии прохождения пучка через участок образца, находящегося вблизи полосы и через участок непосредственно внутри полосы суперлокализации. Как видно на рис. 16 материал вблизи полосы находится в монокристаллическом состоянии. На дифрактограмме идентифицируются три отражающие кристаллографические плоскости: основная плоскость (001) и две плоскости, которые идентифицируются как плоскости (031) (301), угол разориентировки которых относительно плоскости (001) составляет 18,4°. Это означает, что пучок пересек три кристаллита диаметром не менее 0,1 мм. Внутренняя структура каждого кристаллита характеризуется малоугловыми (6÷7°) азимутальными разориентировками. Данные наблюдения подтверждают данные EBSD исследования, которое показало, что структура вблизи полосы суперлокализации монокристаллическая с полосовыми разориентировками не превышающими угол 30°. Исследование участка кристалла внутри полосы суперлокализации показали, что в полосе суперлокализации происходит фрагментация деформируемого монокристалла. На рис. 17 приведена двумерная кольцевая дифракционная картина, полученная при прохождении пучка синхротронного излучения через участок кристалла внутри полосы суперлокализации.

Общий вид дифрактограммы свидетельствует о том, что поликристаллическая структура внутри полосы является микрокристаллической хаотично разориентированной. Кольца характеризуются однородным контрастом, на них почти отсутствуют сгущения интенсивности и точечный контраст, что свидетельствует о полном нарушении монокристалличности. Обнаружено, что в полосе суперлокализации появляются структурные области с аморфным состоянием. На дифрактограмме, в этом случае, появляется аморфное гало (см. рис. 17). Этот экспериментальный факт является чрезвычайно интересным прежде всего в связи с тем, что аморфизовать рассматриваемый сплав обычными методами интенсивной пластической деформации (деформация в камере Бриджмена, канально-угловое прессование, всестороннее сжатие и др.) не удается.

Другим необычным фактом является то, что аморфизация в рассматриваемых условиях протекает при высоких гомологических температурах испытания $T>0,5T_{пл}$. Предположительно аморфная фаза возникает на границах зерен, сформированных в процессе динамической рекристаллизации, которые на EBSD цветовой карте разориентации выглядят как неидентифицируемые черные точки (рис.14, б). Анализ полученной кольцевой дифрактограммы показывает, что в полосе суперлокализации создается сильно неравновесное состояние, базирующееся на основе $L1_2$ сверхструктуры. В материале присутствует большое количество нерелаксированных деформационных дефектов, которые фрагментируют материал, создают напряженное состояние, вызывают искажение решетки. Все эти факторы приводят к формированию равноосной мелкокристалической упорядоченной структуры. Об этом свидетельствует наблюдаемая дифракционная картина, демонстрирующая расщепление дифракционных колец, что может быть связано с наличием протяженных дефектов упаковки и неоднородно напряженного состояния структуры. На дифракционной картине наблюдаются полные сверхструктурные кольца (110), (330), (550). Сверхструктурные кольца с индексами (100), (300), (500) сохраняются сегментарно.

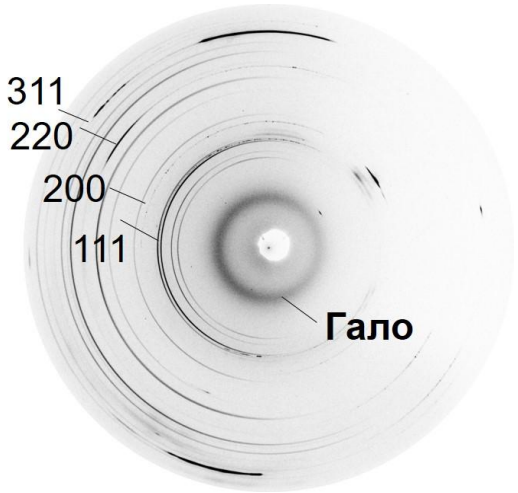


Рисунок 17 - Двумерная рентгенодифракционная картина. Структура внутри полосы. Монокристалл Ni_3Ge с ориентировкой оси деформации [001] после деформации сжатием с постоянной скоростью, T=973 K, $\varepsilon\approx20,4\%$

МОДЕЛИРОВАНИЕ СУПЕРЛОКАЛИЗАЦИИ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ

Моделирование суперлокализации пластической деформации при сжатии проводилось в рамках синтеза модели дислокационной кинетики сплавов со сверхструктурой $L1_2$ и механической модели упругопластической среды [20–22]. Модель дислокационной кинетики, основанная на концепции упрочнения и отдыха, описывает накопление и аннигиляцию точечных дефектов, дислокаций разного типа и границ разориентаций [20]. Здесь мы не будем приводить подробное описание этой модели, приведем лишь результаты численного решения ее уравнений. В результате вариации параметров, контролирующих процессы, которые приводят к образованию

разориентированных структур в монокристаллическом материале, получены следующие типы кривых деформационного упрочнения (рис. 2).

Тип использованной кривой в синтетической модели имеет большое влияние на макроскопическую деформацию образца. В условиях монотонно возрастающего упрочнения (рис. 18, а) деформация в монокристалле протекает однородно. Использование в синтетической модели кривых второго типа (рис. 18, б) при сжатии могло приводить к неустойчивостям однородной пластической деформации и формированию полос суперлокализации [21, 22]. При этом была предложена следующая схема развития суперлокализации пластической деформации. Если в процессе деформации реализуются механизмы, приводящие к немонотонному характеру кривой упрочнения элементарного объема монокристалла, то при сжатии наблюдается потеря устойчивости однородной пластической деформации. Это происходит потому, что достижение напряжений в элементарном объеме образца значений, соответствующих пику максимума на немонотонной кривой упрочнения, приводит к деформациям, снижающим сопротивление деформированию материала. Первыми эти значения напряжений достигаются в областях концентраторов напряжений, и именно эти области оказываются размягченными, поэтому вся дальнейшая деформация будет локализоваться в этих областях. Это приведет к образованию полосы суперлокализации. При монотонном характере упрочнения элементарного объема подобный сценарий развития деформации невозможен. Однако, в данных работах не рассматривалось геометрическое упрочнение при сжатии вследствие увеличения поперечного сечения образца, которое может компенсировать физическое структурное разупрочнение и, тем самым, устранить возможность неустойчивого течения.

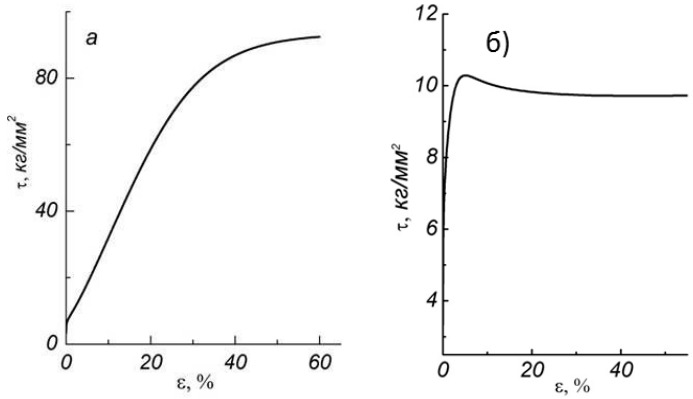


Рисунок 18 - Кривые упрочнения, полученные при численном решении уравнений модели дислокационной кинетики

Если в условиях немонотонного упрочнения элементарного объема монокристалл подвергнуть растяжению, то в отличие от случая сжатия, напряжения не смогут достичь точки максимума на кривой упрочнения из-за того, что растяжение образца сопровождается уменьшением его сечения. Уменьшение сечения приводит к возрастанию эффективного деформирующего напряжения на некоторую величину $\Delta\sigma_G$, что в свою очередь приводит к геометрическому разупрочнению. Одновременно с геометрическим разупрочнением происходит физическое деформационное упрочнение, которое повышает сопротивление деформированию на $\Delta\sigma_F$. Если $\Delta\sigma_F > \Delta\sigma_G$, то любая флуктуация напряжений в процессе деформации будет погашена физическим упрочнением и деформация останется однородной. Если же $\Delta\sigma_F \le \Delta\sigma_G$, то физическое упрочнение не будет компенсировать геометрическое разупрочнение. В этом случае элемент среды будет деформироваться до тех пор, пока он не упрочнится в той степени, которая окажется достаточной для вовлечения в локальную деформацию граничащих с ним элементов деформационной среды. Элементы среды вовлекаются в процессе локализации деформации, формируя локальную область в виде «шейки».

Согласно критерию Консидера, условие $\Delta\sigma_F \le \Delta\sigma_G$ эквивалентно при растяжении условию

$$\sigma - \frac{d\sigma}{d\varepsilon} \geq 0. \quad (1)$$

Так как точка пересечения немонотонной зависимости $\sigma(\varepsilon)$ и ее производной $\frac{d\sigma}{d\varepsilon}$ очевидно находится левее точки $\sigma_{\max}$ (рис. 19), то невозможно достичь области разупрочнения на немонотонной кривой $\sigma(\varepsilon)$ при растяжении без образования «шейки».

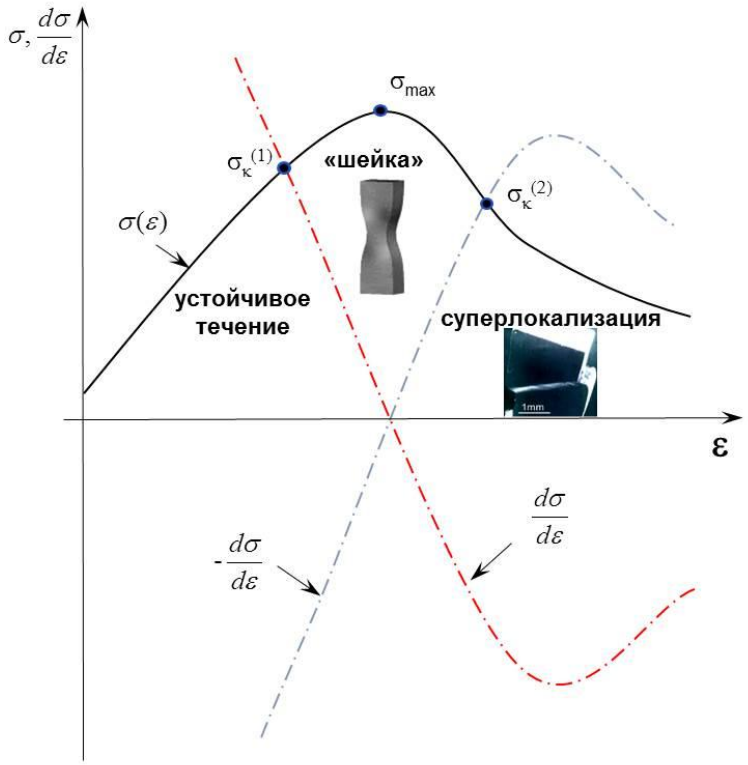


Рисунок 19 - Схема потери устойчивости при сжатии и растяжении

При деформировании сжатием складывается другая ситуация. В условиях сжатия за счет увеличения площади сечения образца происходит геометрическое упрочнение, которое обеспечивает «залечивание» концентраторов напряжений, поэтому деформация становится однородной, а напряжения могут достигать значения пика максимума на кривой упрочнения $\sigma_{\max}$. Однако, при достижении этих значений напряжений, существенную роль играет физическое разупрочнение, так как коэффициент упрочнения становится отрицательным. В этом случае эффективное уменьшение напряжения деформирования вследствие геометрического упрочнения компенсируется структурным разупрочнением, которое связано с эволюцией дефектной субструктуры.

Можно показать, что в этом случае условие потери устойчивости при деформации сжатием имеет вид

$$\sigma + \frac{d\sigma}{d\varepsilon} \geq 0, \quad (2)$$

а критическая точка $\sigma_k^{(2)}$ будет определяться пересечением кривых $\sigma(\varepsilon)$ и $-\frac{d\sigma}{d\varepsilon}(\varepsilon)$ (рис. 19). При достижении этой точки флуктуации напряжений будут вызывать деформации, в результате которых геометрическое упрочнение не сможет компенсировать структурное разупрочнение. Деформация будет протекать в условиях падающего напряжения деформированию, а это исключит ее распространение на

элементы среды вне области концентратора напряжений. Деформация будет сосредоточена исключительно в области концентратора напряжений, что приведет к суперлокализации пластической деформации.

В зависимости от характера упрочнения элемента среды можно рассмотреть несколько сценариев развития макроскопической пластической деформации в условиях растяжения и сжатия. Как отмечено выше, при растяжении даже при немонотонном упрочнении суперлокализация не достигается вследствие образования шейки. При сжатии имеет место иная ситуация. Наличие или отсутствие суперлокализации будет определяться интенсивностью стадии разупрочнения. При малых интенсивностях разупрочнения критерий суперлокализации может не выполняться, несмотря на наличие стадии с отрицательным коэффициентом упрочнения.

Для подтверждения изложенных схем потери устойчивости однородной пластической деформации, были проведены расчеты макродеформации прямоугольного образца с помощью программного комплекса «РАНЕТ-3» [23] в модели синтеза подходов механики сплошной среды и модели кинетики деформационных дефектов [24]. Модель содержит классические законы сохранения, определяющие соотношения, включающие условие текучести Мизеса и уравнение состояния в форме Ми-Грюнайзена. В условие текучести Мизеса были включены кривые деформационного упрочнения, полученные из модели дислокационной кинетики [20]. В качестве локального критерия сдвигового разрушения принималась предельная величина интенсивности пластических деформаций

$$e_u^* = \frac{\sqrt{2}}{3}\sqrt{3T_2 - T_1^2}\,, \qquad (3)$$

где T_1, T_2 – первый и второй инварианты тензора пластических деформаций. Более подробное описание модели механики и способа ее объединения с моделью дислокационной кинетики приведено в работах [21, 22, 24].

Далее представлены расчеты с разными немонотонными сценариями развития элемента деформационной среды, имеющими стадию структурного физического разупрочнения. Для немонотонной зависимости $\sigma_T(\varepsilon)$, изображенной на рис. 20, а, проводился расчет деформации прямоугольного образца при растяжении и сжатии.

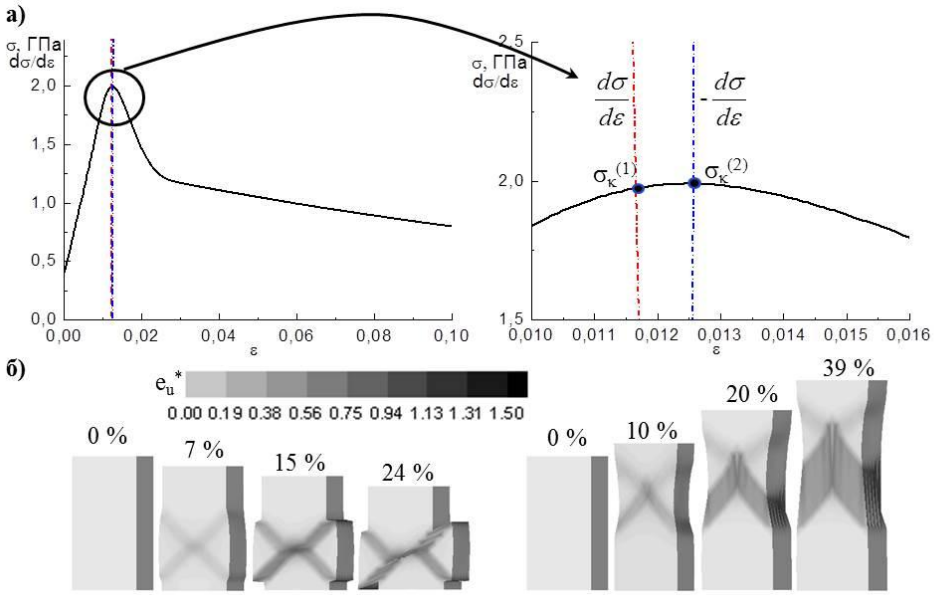


Рисунок 20 - (а) Немонотонная зависимость предела текучести *s*(*e*) элементарного объема образца и ее производные *ds/de* и *-ds/de*; (б) разные степени деформации (в %) при растяжении и сжатии прямоугольного образца, e_u^* - интенсивность пластических деформаций

В этом случае в условиях сжатия при достижении напряжений критической точки $\sigma_k^{(2)}$ начинают формироваться две пересекающиеся полосы (7 % общей деформации), в которых локализуется вся пластическая деформация (см. рис. 20, б). К 24 % общей деформации образец разделяется по одной из этих полос. При растяжении на начальных этапах деформации после достижений напряжений течения значений $\sigma_k^{(1)}$ начинает формироваться «шейка» (10% общей деформации, рис. 20, б). За счет того, что критические точки начала геометрического и физического разупрочнения $\sigma_k^{(1)}$ и $\sigma_{\max}$ расположены достаточно близко друг к другу на кривой $\sigma_T(\varepsilon)$ (разность между соответствующими значениями относительной деформации $\Delta\varepsilon \approx 0{,}001$), формирование «шейки» одновременно протекает с локализацией пластического течения (20% – 39% деформации) в тех элементах образца, в которых раньше всех остальных достигаются значения деформации и напряжения, соответствующие точке $\sigma_k^{(2)}$. Это может приводить к тому, что в формирующейся шейке при растяжении могут возникать области локализованных полос с деформациями значительно превосходящими средние деформации в шейке.

В случае, когда разница между степенями относительных деформаций,

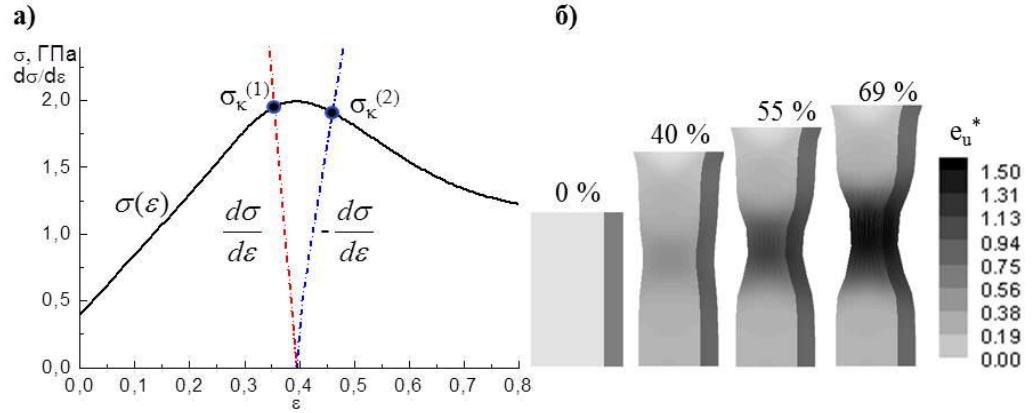


Рисунок 21 - (а) Немонотонная зависимость предела текучести $\sigma(\varepsilon)$ элементарного объема образца и ее производные $d\sigma/d\varepsilon$ и $-d\sigma/d\varepsilon$; (б) образование «шейки» при растяжении при различных степенях относительной деформации, e_u^* - интенсивность пластических деформаций

соответствующих критическим точкам $\sigma_k^{(1)}$ и $\sigma_k^{(2)}$, составляет более 0,1 % (рис. 21, а) можно наблюдать более выраженное развитие «шейки» при деформации одноосным растяжением (рис. 21, б).

Для подтверждения теоретических условий возникновения суперлокализации при сжатии, изложенных выше, были проведены численные эксперименты с немонотонными кривыми упрочнения элементарного объема образца, которые характеризуются меньшей интенсивностью стадии разупрочнения, чем у зависимости на рис. 20, а. При этом была взята зависимость $\sigma(\varepsilon)$, имеющая пересечение со своей производной $-\dfrac{d\sigma}{d\varepsilon}$ (рис. 22, а). При достижении точки $\sigma_k^{(2)}$ геометрическое упрочнение больше не компенсирует физическое разупрочнение. На рис. 22, б после достижения значений напряжений и деформаций, соответствующих точке $\sigma_k^{(2)}$ можно наблюдать локализованное течение в верхней части образца (7 % общей деформации), которое затем переходит в образование двух полос макролокализации пластической деформации (13% общей деформации), по которым происходит разделение образца. Нижняя часть образца остается практически недеформированной.

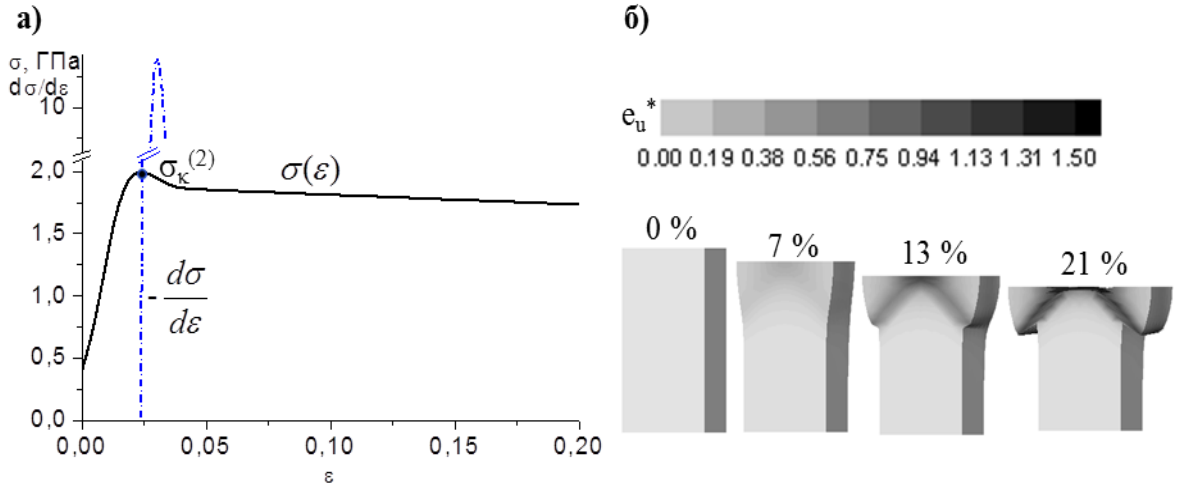


Рисунок 22 - а) немонотонная зависимость предела текучести $\sigma(\varepsilon)$ элементарного объема образца и ее производная $-d\sigma/d\varepsilon$, б) суперлокализация при одноосном сжатии, e_u^* - интенсивность пластических деформаций

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В сплавах со сверхструктурой $L1_2$ в возникшей полосе суперлокализации происходят высокоскоростные процессы, обеспечивающие адиабатические условия сдвига и катастрофический распад однородной дислокационной структуры. Возникновение полосы суперлокализации определяется развитием флуктуаций в однородной дислокационной структуре и формированием субструктур, понижающих в локальной области сопротивление деформированию, что обеспечивает немонотонный характер упрочнения элемента деформационной среды. В некоторых случаях, в полосе наблюдается образование аморфной фазы, что может быть связано с недостатком времени для протекания процессов релаксации структуры и высокой интенсивностью генерации деформационных точечных дефектов, поскольку скорость деформации в полосе суперлокализации на два-три порядка превышает скорость в остальной части кристалла.

Деформирование монокристаллов сплавов со сверхструктурой $L1_2$ происходит однородно (без образования областей избыточных напряжений и повышенной величины интенсивности пластической деформации), если упрочнение элементарного объема деформационной среды характеризуется монотонно возрастающей

зависимостью касательных напряжений от деформации образца. Немонотонный характер упрочнения элементарного объема среды может вызывать суперлокализацию пластической деформации при сжатии образца. Однако не всегда немонотонный характер упрочнения элементарного объема обеспечивает образование полосы суперлокализации пластической деформации и потерю устойчивости процесса деформации всего образца. Начальный предел текучести должен быть достаточно высоким, обеспечивая условие (2) для образования полосы суперлокализации пластической деформации. В противном случае процесс релаксации напряжений в областях концентратора напряжений не позволяет развиться полосам суперлокализации. Если упрочнение элементарного объема среды описано зависимостями касательного напряжения от деформации с многократной немонотонностью, то в процессе деформации монокристалла могут образовываться несколько полос суперлокализации пластической деформации в различных областях монокристалла [24].

Существенную роль в возникновении суперлокализации играют концентраторы наряжений. В условиях искусственно введенных концентраторов напряжений и монотонно возрастающей кривой упрочнения элементов деформационной среды образование полос суперлокализации не наблюдается. Немонотонное деформационное упрочнения элементарного объема среды при наличии искусственных концентраторов напряжений приводит к формированию полосы суперлокализации при более низких напряжениях, чем в отсутствие искусственных концентраторов [25]. Однако и в этом случае уровень напряжений по-прежнему соответствует высокопрочному состоянию деформируемой среды. В низкопрочном состоянии условия (2) как правило не достигаются, суперлокализация не возникает даже при наличии концентраторов напряжений и немонотонности упрочнения деформационной среды.

Можно полагать, что для возникновения полос суперлокализации необходимо выполнения критерия (2), который может быть удовлетворен при выполнении 3-х условий: 1) немонотонность упрочнения элементов деформационнй среды; 2) наличие концентраторов напряжения; 3) высокий уровень деформирующих напряжений (высокопрочное состояние деформационной среды).

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают глубокую и искреннюю благодарность кандидату химических наук, старшему научному сотруднику Института химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения РАН Анчарову Алексею Игоревичу за проведение рентгеновской съемки образцов деформированного Ni_3Ge в синхротронном излучении; профессору кафедры физики ТГАСУ, доктору физико-математических наук, Старенченко Светлане Васильевне за выполненный квалифицированный анализ рентгеновских картин; доценту кафедры теоретической механики ТГАСУ Геттингеру Максиму Викторовичу за совместно проведенные исследования механических свойств монокристаллов; доктору физико-математических наук, профессору кафедры высшей математики ТГАСУ Белову Николаю Николаевичу, доктору физико-математических наук; профессору кафедры математики ТУСУР Югову Николаю Тихоновичу; кандидату технических наук, доценту СибГМУ Валуйской Ларисе Анатольевне за большой вклад в теоретическую работу по моделированию деформации.

Рентгеновские синхротронные исследования выполнены с использованием оборудования ЦКП "СЦСТИ" на базе ВЭПП-3/ВЭПП-4М/НЛСЭ ИЯФ СО РАН, поддержанного Минобрнауки России (уникальный идентификатор проекта RFMEFI62117X0012).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лихачев В.А., Панин В.Е., Засимчук Е.Э. и др. Кооперативные деформационные процессы и локализация деформации. Киев: Наукова думка – 1989. – 320с.

2. Колупаева С.Н., Старенченко В.А., Попов Л.Е. Неустойчивости пластической деформации кристаллов. – Томск: Изд-во Том. Ун-та, 1994. – 300 с.

3. Попов Л.Е., Старенченко В.А., Колупаева С.Н. // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Механика. 1995. № 3. С. 77-87.

4. Лычагин Д.В., Старенченко В.А., Шаехов Р.В., Конева Н.А., Козлов Э.В. // Физическая мезомеханика. 2005. Т. 8. № 2. С. 39-48.

5. Schmid E., Boas W., Kristallplastizität, mit besonderer Berücksichtigung der Metalle. Springer Verlag, Berlin, 1935. 316 S.

6. Day R.B., Johnson W.A. // J.Am. Ceram. Soc. 1969. V. 52. N 11. P. 595-599.

7. Бережкова Г.В., Скворцова Н.П. // ФТТ. 1991. Т. 33. № 2. С. 400-405.

8. Смирнов Б.И., Чуднова Р.С., Шпейзман В.В. // ФТТ. 1992. Т. 34. № 6. С. 1759 – 1764.

9. Смирнов Б.И. // ФТТ. 1994. Т. 36. № 7. С. 2037-2045.

10. Борисенко Е.Б., Мелентьев А.Г. // ФТТ. 2005. Т. 47. № 7 С. 1232-1236.

11. Бережкова Г.В., Скворцова Н.П. // ФТТ. 1994. Т. 36. № 6. С. 1724-1730.

12. Скворцова Н.П. // ФТТ. 1995. Т. 37. № 11. С. 3347 – 3353.

13. Старенченко В.А., Абзаев Ю.А., Конева Н.А. // ФММ. 1987. Т. 64. Вып. 6. С. 1178-1182.

14. Смирнов Б.И., Николаев В.И. // ФТТ. 1993. Т. 35. № 7. С. 1840-1846.

15. Ю.В. Соловьева, Я.Д. Липатникова, С.В. Старенченко и др. // Изв. Вузов. Физика. 2017. Т. 60. № 5. С. 77-86.

16. Соловьева Ю. В., Геттингер М. В., Старенченко С. В., Старенченко В. А. // Перспективные материалы и технологии: труды Регион. Науч.-технич. конф., посвященной 15-летию общеобразовательного факультета ТГАСУ. – Томск: Изд-во «Печатная мануфактура», 2009. – 466 с.

17. Соловьева Ю. В. , Геттингер М. В. , Старенченко С . В. , Старенченко В. А. // Изв. Вузов. Физика. – 2009. – Т. 52. – № 4. – С. 53–59.

18. Соловьева Ю. В., Старенченко В. А. , Старенченко С . В. и др. // Изв. вузов. Черная металлургия. – 2009. – № 12. – С. 28–32.

19. Соловьева Ю.В., Старенченко С.В., Анчаров А.И., Старенченко В.А. // Изв. ВУЗов. Физика. 2018. Т. 61. № 11 (731). С. 35-41.

20. Старенченко В.А., Соловьева Ю.В., Фахрутдинова Я.Д., Валуйская Л.А. // Изв. ВУЗов. Физика, 2011, Т. 54, № 8, с. 47-57.

21. Старенченко В.А., Валуйская Л.А., Фахрутдинова Я.Д., Соловьева Ю.В., Белов Н.Н. // Изв. Вузов. Физика. 2012. Т. 55. № 2. С. 76-87.

22. Фахрутдинова Я.Д., Соловьева Ю.В., Валуйская Л.А., Белов Н.Н., Старенченко В.А. // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2012. Т. 9. № 4. С. 527-533.

23. Югов Н.Т., Белов Н.Н., Югов А.А. Расчет адиабатических нестационарных течений в трехмерной постановке (РАНЕТ-3). Пакет программ для ЭВМ. Федеральная служба по интеллектуальной собственности, патентам и товарным знакам. Свидетельство о гос. Регистрации программы для ЭВМ №2010611042, 2010 г.

24. Соловьева Ю.В., Фахрутдинова Я.Д., Старенченко В.А. // ФММ. 2015. Т. 116. № 1. С. 12 – 20.

25. Старенченко В.А., Соловьева Ю.В., Липатникова Я.Д. // Изв. Вузов. Физика. 2015. Т. 58. № 3. С. 24-30.

DOI:10.26201/ISSP.2019.45.557/Adv.mater.V.1.Ch.21

Глава 21. БОЛЬШИЕ ОБРАТИМЫЕ НЕУПРУГИЕ ДЕФОРМАЦИИ В СПЛАВАХ НА ОСНОВЕ НИКЕЛИДА ТИТАНА: УСЛОВИЯ ПРОЯВЛЕНИЯ И МЕХАНИЗМЫ РЕАЛИЗАЦИИ

Жапова Д.Ю., Тимкин В.Н., Лотков А.И.
Институт физики прочности и материаловедения СО РАН,
г.Томск, Российская Федерация, dorzh@ispms.tsc.ru

Мартенситная неупругость представляет собой третий (после упругости и пластичности) вид деформационного поведения сплавов с термоупругими мартенситными превращениями. В последние годы экспериментально была обнаружена возможность наблюдения неупругой деформации, превышающей кристаллографический ресурс мартенситной деформации (10-12 %), характерный для двойных сплавов на основе никелида титана (TiNi). В данной работе представлены экспериментальные результаты исследований возможности достижения обратимой неупругой деформации, превышающей кристаллографический ресурс мартенситной деформации, и выявления термодеформационных условий проявления этого эффекта в сплавах на основе TiNi. Проведена оценка вкладов неупругой мартенситной деформации (эффекты сверхэластичности и памяти формы) при кручении и изгибе образцов сплавов на основе TiNi в общую величину неупругой деформации. На основании собственных результатов, теоретических представлений и литературных данных проведен анализ условий проявления и возможных механизмов реализации превышения наблюдаемой экспериментально неупругой деформации по сравнению с кристаллографическим ресурсом мартенситной деформации в двойных сплавах на основе TiNi.

Введение

В сплавах на основе TiNi наиболее важным функциональным свойством является способность накапливать и возвращать большие по величине неупругие деформации: это известные эффекты памяти формы (ЭПФ) и сверхэластичности. Эти эффекты обусловлены реализацией термоупругих мартенситных превращений (МП) B2↔R, B2↔B19′ и B2↔R↔B19′ [1-4], где B2 – высокотемпературная фаза, упорядоченная по типу CsCl, R и B19′ – мартенситные фазы с ромбоэдрической и моноклинной структурами, соответственно. При отсутствии внешних и ярко выраженных внутренних напряжений, в силу статистического характера зарождения и роста кристаллов мартенситной фазы, вероятность реализации разных вариантов сдвига в кристаллической решётке высокотемпературной B2 фазе одинакова. В этом случае вследствие самоаккомодационного процесса формирования мартенситных доменов макроскопической деформации образцов не наблюдается (исключая объемный эффект превращения). Согласно расчётам в [5], в случае растяжения монокристаллов TiNi и $Ti_{49.2}Ni_{50.8}$(ат.%) с ориентацией $[\bar{1}23]$ величина максимально возможной обратимой деформации при МП B2↔B19′ составляет 10.5% и 9.9%, соответственно.

Результаты теоретических расчетов коррелируют с экспериментальными результатами, полученными ранее разными авторами [2-4, 6-13]. В частности, в [12] показано, что в закаленных двойных сплавах на основе TiNi из области температур гомогенности B2 фазы с содержанием никеля от 49.7 до 51.1 ат.% наблюдается только МП B2↔B19′. В [12] были проведены рентгенографические исследования параметров решетки в полученных сплавах: рассчитано, что максимальная неупругая деформация решетки уменьшается от 11.8% до 10.4% в монокристаллах и от 10.9% до 9.7% в поликристаллических образцах при изменении концентрации атомов никеля от 49.7% до 51.1%

Вместе с тем, в недавних работах [14-21] была экспериментально обнаружена возможность наблюдения неупругой деформации, превышающей кристаллографический ресурс мартенситной деформации (КРМД), характерный для

двойных сплавов на основе никелида титана. Так, при растяжении образцов сплава $Ti_{49.4}Ni_{50.6}$(ат.%) с субмикрокристаллической структурой при комнатной температуре наблюдали неупругую деформацию (псевдотекучесть), равную 16%. В работах [15, 16] показано, что при деформировании изгибом образцов сплава $Ti_{49.3}Ni_{50.7}$(ат.%) ЭПФ достигается величина, равная 14.5%. В целом до настоящего времени нет развитых физических представлений о природе наблюдаемой неупругой деформации, превышающей КРМД в двойных сплавах на основе TiNi, и термодеформационных условиях её проявления.

В связи со сказанным выше актуальным является представление обзора исследований о возможности достижения обратимой неупругой деформации, превышающей кристаллографический ресурс мартенситной деформации, и выявление термодеформационных условий проявления этого эффекта в сплавах на основе TiNi.

Общие представления о больших обратимых неупругих деформациях

Из анализа литературных данных следует, что большие неупругие деформации (больше 12%) наблюдают по двум причинам. Первая – осуществление двух и более последовательных мартенситных превращений, подобно тому, как это наблюдается в сплавах на основе меди [22-27]. Вторая возможность – обратимое двойникование мартенситной фазы.

Осуществление двух и более мартенситных превращений

Для начала рассмотрим сплавы, в которых наиболее подробно исследованы последовательно протекающие мартенситные превращения. Наиболее ярким примером являются сплавы на основе меди [22-27]. Так в монокристаллах сплава Cu+14.0 Al+4.2 Ni (мас.%) с ориентацией [001] с исходной фазой β_1 при последовательности МП $\beta_1 \rightarrow \beta'_1 \rightarrow \alpha'_1 \rightarrow \beta'_1 \rightarrow \beta_1$ наблюдается полностью обратимая (без накопления пластической составляющей) деформация, величина которой достигает 17%, рис.1 [23].

В этих сплавах большая величина накапливаемой и возвращаемой неупругой деформации в виде эффекта сверхэластичности обусловлена реализацией под действием приложенных внешних напряжений последовательности из двух МП, каждое из которых обеспечивает накопление до ~9% неупругой деформации. Так в [23] при растяжении образцов монокристаллов Cu+14.0Al+4.2 Ni (мас.%) на кривых зависимостей «напряжение-деформация» наблюдаются ярко выраженные площадки псевдотекучести, соответствующие мартенситным превращениям, рис.1.

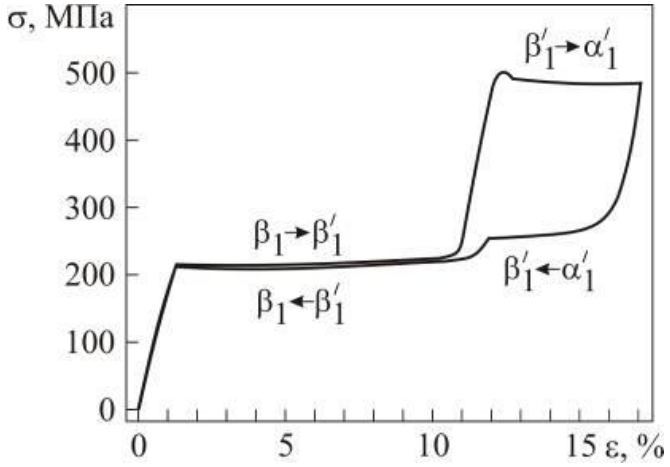


Рисунок 1 - Накопление и возврат неупругой деформации в монокристалле сплава Cu+14.0Al+4.2 Ni (мас.%) с ориентацией [001] при последовательной реализации двух мартенситных превращений в процессе растяжения и разгрузки [23].

В других работах в образцах сплавов $Cu_{87.8}Al_{11.6}Be_{0.6}$(мас.%) [25] и $Cu_{87.63}Al_{11.8}Be_{0.57}$(мас.%) при испытании на растяжение был обнаружен эффект сверхэластичности с величиной деформации 20-25% [26]. Однако столь высокие

значения неупругой деформации в сплавах на основе системы Cu-Al наблюдаются в единичных случаях (при определенных составах, ориентациях монокристаллов и температурных условиях деформирования) [25, 26]. Это обусловлено тем, что монокристаллы сплавов на основе системы Cu-Al являются довольно хрупкими и могут разрушаться в процессе структурных превращений [22-27]. Отметим, что в поликристаллических образцах сплавов системы Cu-Al деформация скольжением затруднена в ещё большей степени, чем в монокристаллах [24].

Сплавы системы Cu-Zn как в поликристаллическом состоянии, так и монокристаллическом более благоприятны к деформации скольжением [24, 29, 30]. В монокристаллах сплава Cu+39.0 Zn (мас.%) при растяжении наблюдается накопление большой неупругой деформации, которая обусловлена двумя последовательными МП $\beta' \rightarrow \alpha_S \rightarrow 9R$, величина которой с учётом ЭПФ составляет ~15 %, рис.2 [29]. При этом в процессе превращения $\beta' \rightarrow \alpha_S$ наблюдается накопление 9-10% деформации, а при превращении $\alpha_S \rightarrow 9R$ накопление деформации составляет 3-5% [29]. В сплавах системы Cu-Zn разных составов, согласно [24, 29-32], наблюдаются сопоставимые величины эффектов сверхэластичности и памяти формы, обусловленные последовательными МП.

Соответственно возникает вопрос: возможна ли реализация в сплавах на основе TiNi дополнительных МП (кроме МП $B2 \leftrightarrow R \leftrightarrow B19'$). В настоящее время в литературе нет экспериментальных данных о наблюдении в этих сплавах стадийности, характерной для сплавов на основе меди, накопления и возврата неупругой деформации при изотермическом нагружении и разгрузке образцов.

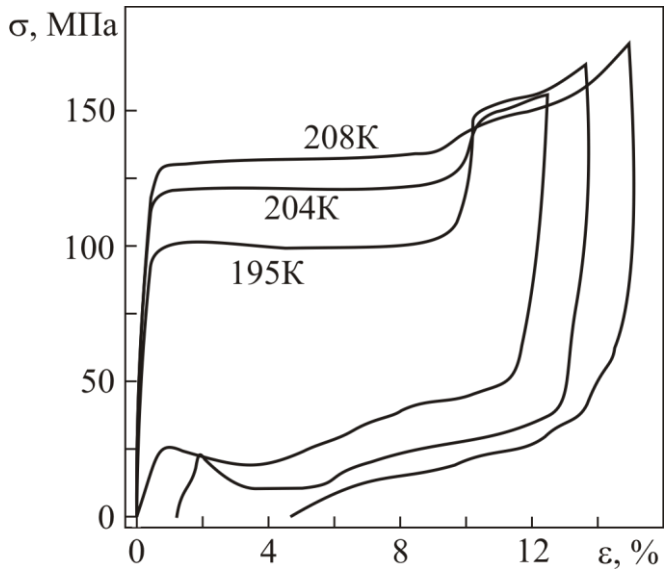


Рисунок 2 - Накопление и возврат неупругой деформации в монокристаллах сплава Cu+39.0 Zn (мас.%) при последовательной реализации двух мартенситных превращений в процессе растяжения и разгрузки [29]. При нагреве после разгрузки образцов наблюдали полный возврат деформации.

Однако возможность реализации последовательности МП в этих сплавах, в том числе под действием приложенных внешних напряжений, исследуют теоретическими методами, в частности, на основе расчётов из первых принципов («ab *initio*») [33-42]. В [33] показана принципиальная возможность наблюдения в сплаве $Ti_{50.2}Ni_{49.8}$ (ат.%) неупругой деформации вплоть до 27% за счёт дополнительных структурных превращений. Согласно [33] неупругая деформация в образцах может быть задана следующими механизмами:

M1. Зарождение и рост кристаллов мартенсита, благоприятно ориентированных относительно полей внутренних и внешних напряжений.

M2. Переориентация кристаллов мартенситной фазы под действием внешних напряжений; увеличение в размерах благоприятно ориентированных по отношению к

внешнему напряжению вариантов доменов мартенситной фазы за счет неблагоприятно ориентированных.
М3. Раздвойникование двойниковой структуры мартенситных кристаллов под действием внешних напряжений.
М4. Вызванные внешними напряжениями межмартенситные структурные переходы. Такие переходы обычно состоят в изменении последовательности укладки плотноупакованных (или близких к таковым) плоскостей.

В [33] приведены оценочные расчёты (по теории Векслера-Либермана-Рида) того, что внешние напряжения могут вызвать в сплавах на основе TiNi межмартенситные структурные переходы, которые состоят в изменении последовательности укладки плотноупакованных (или близких к таковым) плоскостей, рис. 3. В таблице 1 указаны сведения о рассмотренных в работе [33] мартенситных политипах и последовательности укладки плотноупакованных плоскостей: обозначения по Рамсделлу и по Жданову. Структуре фазы B19′ соответствует политип *2H* (в качестве исходных данных для расчётов взяты значения параметров решетки B2-фазы a_0=3.01 Å и B19′ *a*=2.89 Å, *b*=4.12 Å, *c*=4.62 Å и β=96°48′). Полученное значение для максимальной главной деформации решетки равно 11.2%, а усреднение этой величины для поликристаллического материала (без текстуры в исходном состоянии), проведенное по стандартному стереографическому треугольнику, приводит к значению 10.4%. Эти данные коррелируют с результатами работ [5, 12].

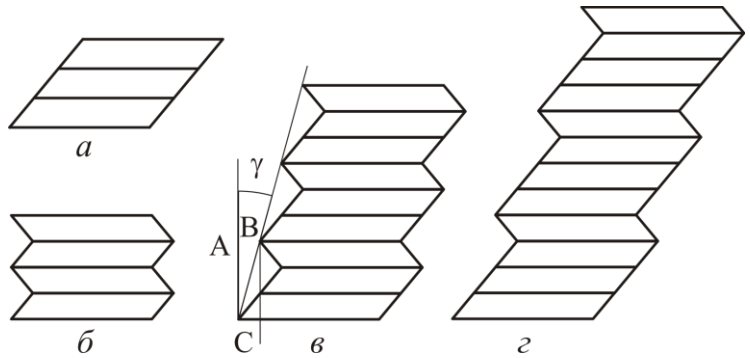


Рисунок 3 - Сечение $(001)_{B2}$ решеток мартенситных политипов: а – *3R*; б – *2H*; в – *9R*; г – *12R*.

Таблица 1 - Обозначения последовательности укладки плоскостей в мартенситной фазе по Рамсделлу и по Жданову

Обозначение по Рамсделлу	Обозначение по Жданову	Чередование плоскостей $(110)_{B2}$
2H	$(1\bar{1})$	AB
12R	$(3\bar{1})_3$	ABCACABCBCAB
9R	$(2\bar{1})_3$	ABCBCACAB
3R	$(1)_3$	ABC

В работе [33] отмечено, что расчёты были проведены в предположении того, что изменение политипа (последовательности укладки плотноупакованных плоскостей) не сопровождается бейновской деформацией. Согласно [33] максимальная неупругая деформация (сумма вклад одного из механизмов М1, М2 или М3 с одним из вариантов механизма М4) в монокристаллических образцах может достигать 29.3%, а в поликристаллических образцах – 27.1, таблица 2.

Однако авторы [33] полагают, что такая величина неупругой деформации экспериментально не достижима, так как разрушение образцов наступит ранее, чем в образцах будут созданы условия для реализации такой величины неупругой деформации, а, возможно, еще раньше произойдет развитие пластической деформации, обуславливающей неполный возврат заданной деформации при реализации ЭПФ. В [33] проведены экспериментальные исследования

поликристаллических образцов двойного сплава Ti-49.8% Ni, в которых при общей заданной образцам деформации 22% наблюдали неупругую деформацию 17% и пластическую деформацию 5%.

Таблица 2 - Максимальные деформации при межмартенситных политипных переходах [38]

№ п.п. механизма	Величина, определяющая обратимую деформацию	Величина деформации, %	
		Монокристалл	Поликристалл
M1, M2	Деформация формы при переходе B2↔B19′	6.3	5.8
M3	Деформация решетки при переходе B2↔B19′	11.2	10.4
M4	Деформация решетки при переходе *2H↔9R*	6.2	5.7
	Деформация решетки при переходе *2H↔12R*	9.3	8.6
	Деформация решетки при переходе *2H↔3R*	18.1	16.7

Более современные расчёты ab *initio* [34-39] утверждают, что мартенситная фаза B19′ с параметрами *a*=4.677 Å, *b*=4.077 Å, *c*=2.917 Å и γ=98° не обладает минимумом энергии E – E_{B2} (-55.42 meV/atom), а минимумом энергии обладает некая другая фаза с объемно-центрированной орторомбической структурой (ВСО, также называемой B33). В эквиатомном сплаве TiNi, согласно [35], эта фаза с объемно-центрированной орторомбической структурой или базо-центрированной орторомбической структурой имеет параметры *a*=2.933 Å, *b*=4.928 Å, *c*=4.025 Å и γ=107° и E – E_{B2}=-60.07 meV/atom, а согласно [39] – *a*=2.940 Å, *b*=4.936 Å, *c*=4.012 Å и γ=107° и E – E_{B2}=-0.081 eV. В работе [41] указаны параметры *a*=2.915 Å, *b*=4.924 Å, *c*=4.018 Å и γ=107.2°. Отметим, что расчёты *ab initio* можно провести только для эквиатомного сплава TiNi. При этом в работах [34-41] расчеты проведены только для одной температуры – 0 К (абсолютный ноль). А возможность существования фазы B33 при других температурах показана только в нескольких недавних работах, в частности, в [41].

Таким образом, согласно [34-41], в двойных сплавах на основе никелида титана под действием внешних напряжений, в том числе под воздействием гидростатического воздействия, может происходить дополнительное мартенситное превращение в фазу с ВСО структурой или B33 структурой. При этом, согласно [39], МП в фазу с B33 структурой приводит к смешиванию координационных сфер атомов Ti и Ni, то есть приводит к нарушению дальнего атомного порядка, и вся заданная таким образом деформация является необратимой, то есть пластической. Значит, это превращение не может привести к превышению накапливаемой неупругой деформации относительно кристаллографического ресурса мартенситной деформации для данного МП.

Авторы работ [41, 42] предполагают, что фаза B33 обладает минимумом энергии только в ненагруженном состоянии, после приложения внешних напряжений гидростатическим давлением 10 ГПа минимумом энергии обладает мартенситная фаза B19′, рис.4. Видно, что, согласно [41], формирование фазы B33 необходимо преодолеть энергетический барьер двойникованной мартенситной фазы B19′. Причем, согласно [41] энергетический барьер двойникованной мартенситной фазы B19′ присутствует как в ненагруженном состоянии, так и при приложении внешний нагрузки (10 ГПа).

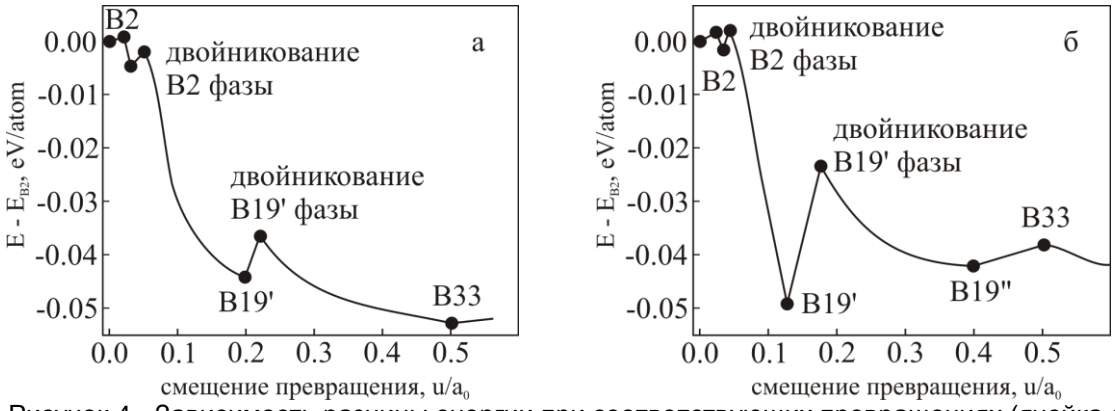


Рисунок 4 - Зависимость разницы энергии при соответствующих превращениях (ячейка с 8 атомами) (а) и при приложении гидростатического растяжения 10 ГПа (б) [41].

Обратимое двойникование мартенситной фазы

Двойникование в сплавах на основе железа

В сплавах на основе железа Fe-Ni-Co-Ti, испытывающих термоупругие мартенситные превращения из неупорядоченной ГЦК-фазы (γ) в объёмноцентрированную тетрагональную мартенситную фазу (α′), при старении образцов могут выделяться две упорядоченные фазы: γ′-фаза с $L1_2$-структурой в теле зерна и β-фаза с B2-структурой по границам зёрен [43, 44]. Согласно [43, 44], в состаренных таким образом образцах сплавов FeNiCoTi обнаружено проявление неупругой деформации (сумма эффектов сверхэластичности и памяти формы), достигающей кристаллографического ресурса мартенситной деформации (для монокристалла с ориентацией [001] равной 8.7%, согласно [45], и 10.0% (рис.5), согласно [46]).

В [43, 44] отмечается, что накопление большей величины неупругой деформации невозможно вследствие разрушения исследованных образцов при достижении величины неупругой деформации, близкой к кристаллографическому ресурсу мартенситной деформации. Однако в работах [47-49] при исследовании образцов пятикомпонентных сплавов на основе FeNiCo, легированных малыми добавками Al, Ti, Nb, Ta, наблюдали величину неупругой деформации, превышающую кристаллографический ресурс мартенситной деформации, характерный для монокристаллов сплава FeNiCoTi с ориентацией [001] равный 8.7%. Согласно [47] в образцах сплава FeNiCoAlTi наблюдали неупругую деформацию 12.9% при теоретическом ресурсе γ-α′ превращения 8.7% (который был определен для FeNiCoTi). В [48, 49] величина неупругой деформации при исследовании монокристаллов составляла для образцов сплава FeNiCoAlNb 15.0%, и сплава FeNiCoAlTa – 10.2%, при теоретическом ресурсе γ-α′ превращения 8.7% (который был определен для FeNiCoTi) [48, 49]. Согласно [48, 49] превышение величины неупругой деформации относительно кристаллографического ресурса деформации решётки при МП связано твердорастворным упрочнением и развитием в мартенситной фазе механического двойникования по системам <110>{110}, которое оказывается обратимым в цикле «нагрузка-разгрузка». Кристаллы α′-мартенсита содержат высокую плотность <111>{211} двойников [48, 49]. Затем в α′-мартенсите происходит механическое двойникование <110>{110}, которое взаимодействует с частицами γ′-фазы по механизму Орована – огибания двойникующими дислокациями дисперсных частиц [48, 49]. Возникающие при взаимодействии двойников с дисперсными частицами обратные дальнодействующие поля напряжений способствуют обратимому движению <110>{110} двойников в мартенситной фазе одновременно с обратным α′-γ мартенситным превращением при снятии нагрузки [48, 49].

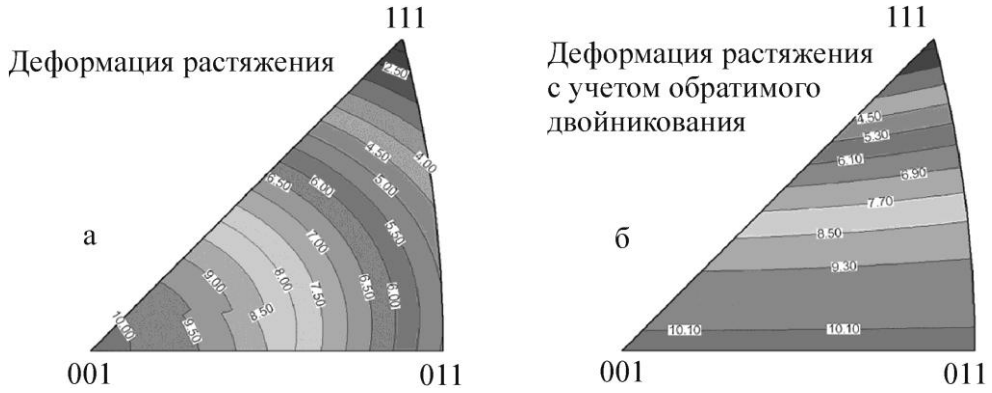


Рисунок 5 - Теоретические значения деформации решетки при растяжении монокристаллов сплава FeNiCoTi с учетом возможности двойникования (а) и раздвойникования (б) [46].

Обратная ситуация наблюдается в работе [50], рис.6: согласно теоретическим представлениям при растяжении монокристаллов сплава FeMnAlNi с ориентацией [001] обратимая деформация решетки может достигать 26%. Однако согласно [50], при экспериментальных исследованиях данная величина недостижима из-за закрепления дислокациями деформационного мартенсита, и обратное превращение становится невозможным.

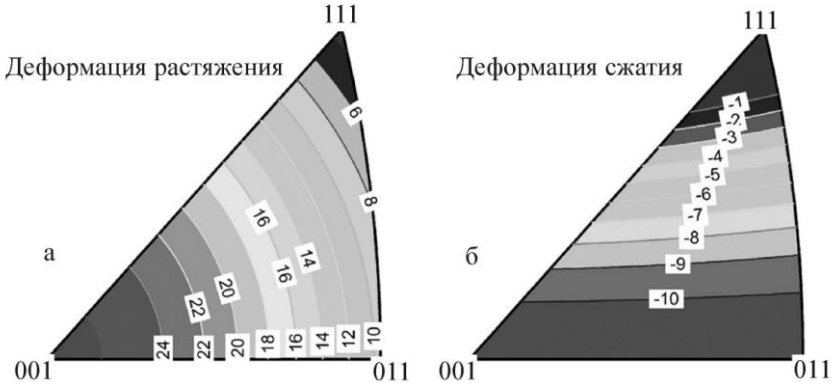


Рисунок 6 - Теоретические значения деформации решетки монокристаллов сплава FeMnAlNi при растяжении (а) и сжатии (а) [50].

Двойникование в сплавах на основе никелида титана.

В сплавах на основе никелида титана были проведены экспериментальные исследования, показывающие возможность реализации больших неупругих деформаций путем обратимого двойникования мартенситной фазы на монокристаллах двойных сплавов на основе TiNi [51-53] и сплава $NiTiHf_{13.3}$ [54]

В работах [51, 52] проведено исследование влияния ориентационной зависимости на неупругие свойства монокристаллов сплава $Ti_{49.4}Ni_{50.6}$(ат.%) при растяжении и сжатии. Результаты работ [51, 52] представлены в таблицах 3 и 4.

Из анализа таблиц 3 и 4 видно, что в работах [51, 52] значимое превышение неупругой деформации относительно кристаллографического ресурса мартенситной деформации наблюдается только в монокристаллах, ориентированных вдоль направления [001]. Теоретический ресурс мартенситной деформации в монокристаллах с ориентацией [001] согласно [51, 52] составляет 2.7%.

Таблица 3 -Величина ЭПФ в [001]- и $\left[\bar{1}12\right]$-монокристаллов $Ti_{49.4}Ni_{50.6}$ в зависимости от температуры деформации кристалла

Способ деформации	Ориентация	ε_{SME}, %				
		Теор. значение ε_0	Экспер. при $T<M_K$	Экспер. при $M_K<T<M_H$	Экспер. при $T=M_H$	Экспер. при $M_H<T<A_K$
Растяжение	[001]	2.7	3.1	6.9	6.2	3.5
	$\left[\bar{1}12\right]$	9.6	9.5	10.3	12.4	9.6
сжатие	[001]	4.2	-	-	5.7	6.4
	$\left[\bar{1}12\right]$	5.7	-	-	6.0	6.6

Таблица 4 - Максимальные экспериментальные значения величины ЭПФ при $T\sim M_H$ и предела текучести высокотемпературной B2-фазы в монокристаллах сплава $Ti_{49.4}Ni_{50.6}$

Способ деформации	Ориентация	$\left\|\sigma_{cr}(B2)\right\|$, МПа при $T\sim M_d$	Теор. значение ε_0	Экспер. величина ЭПФ при $T\sim M_H$, $\left\|\varepsilon_{SME}\right\|$, (±0.3%)
Растяжение	[001]	1200	2.7	6.2
	$\left[\bar{1}12\right]$	550	9.6	12.4
сжатие	[001]	1220	4.2	5.7
	$\left[\bar{1}12\right]$	750	5.8	6.0

Однако в работах [51, 52] при растяжении образцов монокристалла $Ti_{49.4}Ni_{50.6}$(ат.%), ориентированного вдоль направления [001], обнаружено, что величина неупругой деформации, которая возвращается в виде ЭПФ, достигает 6.2-6.9%. В [52] сказано, что в данной работе «впервые показано при деформировании растяжением в температурном интервале $M_H \div M_K$ в [001]-монокристаллах $Ti_{49.4}Ni_{50.6}$ (ат.%) экспериментальные значения эффекта памяти формы 6.2±0.3%, которые более чем в 2 раза превышают теоретическую деформацию решетки для B2-B19′ превращения (2.7%)». В более ранней работе [53] при растяжении образцов монокристалла $Ti_{49.4}Ni_{50.6}$(ат.%) (тоже ориентированного вдоль направления [001]) наблюдали величину неупругой деформации в виде ЭПФ существенно выше, чем в [52], и равной 10.5%. Необходимо отметить, что монокристалл в [53] был невысокого качества и, вероятно, именно с этим связано столь значительное различие в величинах неупругой деформации в [52] и [53]. Авторы работы [53] не обсуждали физические причины превышения величины неупругой деформации относительно кристаллографического ресурса мартенситной деформации в этом сплаве. С точки зрения авторов [52], высокое значение ЭПФ, превышающее кристаллографический ресурс мартенситной деформации, обусловлено механическим двойникованием, которое полностью или частично обратимо при разгрузке образцов и последующего нагрева образцов через интервал обратных МП. В [51, 52] на основе результатов исследований методом просвечивающей электронной микроскопии предположено, что превышение наблюдаемой величины неупругой деформации относительно кристаллографического ресурса мартенситной деформации в сплавах на основе никелида титана обусловлено значительным вкладом от обратимого двойникования в мартенситной фазе B19′.

Таким образом, обзор литературных данных показывает, что исследование больших неупругих деформаций, превышающих кристаллографический ресурс мартенситной деформации, является актуальной задачей. При этом, основной гипотезой, объясняющей данный эффект является обратимое двойникование в мартенситной фазе B19′.

Условия проявления больших неупругих деформаций в двойных сплавах на основе TiNi

Для практического применения больших неупругих деформаций, в том числе в сплавах на основе TiNi, необходимо выявить условия их реализации.

Авторы работ [15-18] связывают формирование упрочнённой нанокристаллической, субмикрокристаллической и микрокристаллической структуры после аморфизации при прокатке при комнатной температуре и последующего рекристаллизационного отжига в течение 1 часа при температурах 523÷623 К с наблюдением больших величин неупругих деформаций: 14.8% [15, 16], 17.9% [17] и 17.8% [18]. При увеличении размера рекристаллизованных при 973К зёрен до 9 мкм в образцах при испытаниях изгибом наблюдали снижение величины полной обратимой деформации до 7,9%. Отметим, что пластическая деформация при этом составляла около половины от общей (ε=15,7%) заданной образцам деформации [17].

В [19, 20] были выполнены исследования накопления и возврата суммарной неупругой деформации (ЭПФ и сверхэластичности) на образцах сплава $Ti_{49.1}Ni_{50.9}$(ат.%) с нанокристаллической структурой (средний размер зерна ~86 нм) при кручении и изгибе образцов в циклах «нагружение-разгрузка» с последующим нагревом разгруженных образцов через интервал обратных МП. Обнаружено, что при циклическом изгибе образцов с увеличивающейся деформацией при каждом последующем цикле можно сформировать неупругую деформацию, величина которой достигает 12%. При этом максимальная заданная величина общей деформации составляла 20.2%. А в случае, когда образцам сразу задавали общую деформацию, равную 20.2%, величина суммарной неупругой деформации достигала ε=16,4%.

В экспериментах методом кручения образцов в [19, 20] на образцах сплава того же состава наблюдали ещё более высокие неупругие деформации, достигающие 25%. Для сопоставления деформации кручением с деформацией изгибом был использован алгоритм пересчёта деформации кручением в деформацию растяжением (по Мизесу) [19, 20]. Оказалось, что суммарная неупругая деформация образцов растяжением составляет 18,0% (кристаллографический ресурс деформации кристаллической решётки при МП в этом сплаве составляет 9,7% [12]).

В [55] были выполнены исследования по заданию и возврату неупругих деформаций в крупнозернистых и микрокристаллических образцах сплава $Ti_{49.2}Ni_{50.8}$(ат.%) после тёплой (723К) прокатки в ручьевых вальцах. Было установлено, что максимальная величина суммарной обратимой деформации образцов кручением достигает 19.1%. С использованием алгоритма пересчета деформации образцов кручением в деформацию растяжением показано, что независимо от среднего размера зерна величина суммарной обратимой деформации образцов растяжением составляет 16.0%. Такая величина обратимой деформации достигается при условии задания общей деформации образцам кручением от 25% до 40%; при этом величина пластической деформации составляет 8÷20% (соответствующие пересчитанные деформации кручением в деформации растяжением составляли: общая заданная деформация от 16% до 28%, пластическая деформация – 5÷12%).

В [56, 57] наблюдали суммарную неупругую деформацию кручением от 15.9% до 18.3% как в крупнозернистых, так и в субмикрокристаллических образцах сплава $Ti_{49.8}Ni_{50.2}$(ат.%). Так как образцы сплава $Ti_{49.8}Ni_{50.2}$(ат.%) обладают большей пластичностью, чем образцы сплава $Ti_{49.2}Ni_{50.8}$(ат.%), то интервал заданных деформаций в цикле и пластических деформаций, соответствующих максимальной величине обратимой деформации, находится в более широких пределах. И составляет 30÷48 % общей заданной образцам деформации кручением и 10÷29% пластической деформации (пересчитанная деформация кручением в деформацию растяжением: общая деформация – 20÷35%, пластическая деформация – 6÷19%).

Отметим, что в [55-57] наиболее высокие значения неупругой деформации наблюдали в крупнозернистых образцах с развитой дислокационной структурой (начальные этапы интенсивной пластической деформации при прокатке [55] и abc-прессовании[56, 57]) и после формирования измельченной микрокристаллической [55] и субмикрокристаллической [56, 57] структуры. На промежуточных этапах деформирования, когда в образцах двойных сплавов на основе TiNi с содержанием никеля 50.2 и 50.8 ат.% формируется измельченная зёренно-субзёренная структура,

величина суммарной неупругой деформации снижается на 2-3% (при деформации образцов кручением). После формирования измельченной зёренной структуры с развитыми большеугловыми границами, величина суммарной неупругой деформации возвращается к значениям, наблюдаемым в исходных образцах, и даже превышает их [55-57].

Таким образом, можно заключить, что превышение кристаллографического ресурса мартенситной деформации наблюдается как в наноструктурных, субмикрокристаллических и микрокристаллических образцах, так и в крупнозернистых образцах двойных сплавов на основе TiNi и величина этого превышения зависит не от размера зёрен или состава сплава, а от степени упрочнения образцов (вследствие измельчения зёренной структуры или формирования развитой дислокационной структуры в крупнозернистых образцах).

В циклах изотермического нагружения и разгрузки при 295К образцов двойных сплавов на основе TiNi с содержанием атомов Ni 50.2, 50.8 и 50.9 (ат.%) и последующего их нагрева через температурный интервал МП максимальная величина суммарной возвращаемой неупругой деформации (ЭПФ и сверхэластичность), заданной образцам кручением, составляет ~19%, а при растяжении и/или изгибе ~16%. Эта максимальная величина суммарной возвращаемой деформации достигается при общей заданной деформации кручением от 24 до 40 %, включающей 8-20 % пластической деформации (при пересчете деформации кручением в деформацию растяжением 16-28% и 4-12%, соответственно).

Работа поддержана Программой фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2013-2020 года, направление III.23.2.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Корнилов, И.И. Никелид титана и другие сплавы с эффектом памяти / И.И. Корнилов, О.К. Белоусов, Е.В. Качур – М.: Наука, 1977. – 180 с.

2. Brailovski, V. Shape memory alloys: Fundamentals, Modeling and Applications / V. Brailovski, S. Prokoshkin, P. Terriault, E.Trochu – Montreal: ETS Publ., 2003. – 844 p.

3. Otsuka K., Ren X. Physical metallurgy of Ti-Ni-based shape memory alloys // Progress in Materials Science. – 2005. – V.50. – P.511-678.

4. Сплавы никелида титана с памятью формы. Ч.1. Структура, фазовые превращения и свойства / Под ред. В.Г. Пушина. – Екатеринбург: УрО РАН, 2006. 436 с.

5. Ильин, А.А. Механизм и кинетика фазовых и структурных превращений в титановых сплавах / А.А. Ильин – М.: Наука, 1994. 304 с.

6. Прокошкин С.Д., Коротицкий А.В., Браиловский В., Инаекян К.Э., Дубинский С.М. Кристаллическая решетка мартенсита и ресурс обратимой деформации термически и термомеханически обработанных сплавов Ti-Ni с памятью формы // Физика металлов и металловедение. – 2011. – Т.112. – №2. – С.180-198.

7. Столяров В.В., Прокофьев Е.А., Прокошкин С.Д., Добаткин С.В., Трубицына И.Б., Хмелевская И.Ю., Пушин В.Г., Валиев Р.З. Структурные особенности, механические свойства и эффект памяти формы в сплавах TiNi, подвергнутых равноканальному угловому прессованию // Физика металлов и металловедение. – 2005. – Т.100. – №6. – С.91-102.

8. Прокошкин С.Д., Браиловский В., Хмелевская И.Ю., Добаткин С.В., Инаекян К.Э., Демерс В., Бастарш Е., Татьянин Е.В. Формирование нанокристаллической структуры при интенсивной пластической деформации прокаткой и отжиге и повышение комплекса функциональных свойств сплавов Ti-Ni // Известия РАН. Серия физическая. – 2006. – Т.70. – №9. – С.1344-1348.

9. Лотков А.И., Гришков В.Н., Копылов В.И., Батурин А.А., Гирсова Н.В. Влияние интенсивной пластической деформации $Ti_{50}Ni_{47.3}Fe_{2.7}$ на мартенситные превращения и

эффект памяти формы. Перспективные материалы, 2007, Спец. выпуск ч.2, с. 396 – 398.

10. Khmelevskaya I.Yu., Prokoshkin S.D., Trubitsyna I.B., Belousov M.N., Dobatkin S.V., Tatyanin E.V., Korotitskiy A.V., Brailovski V., Stolyarov V.V., Prokofiev E.A. Structure and properties of Ti-Ni-based alloys after equal-channel angular pressing and high-pressure torsion // Materials Science and Engineering A. – 2008. – V. 481-482. – P.119-122.

11. Prokoshkin S.D., Brailovski V., Inaekyan K.E., Demers V., Khmelevskaya I.Yu., Dobatkin S.V., Tatyanin E.V. Structure and properties of severely cold-rolled and annealed Ti-Ni shape memory alloys // Materials Science and Engineering A. – 2008. – V.481-482. – P.114-118.

12. Прокошкин С.Д., Коротицкий А.В., Браиловский В., Инаекян К.Э., Дубинский С.М. Кристаллическая решетка мартенсита и ресурс обратимой деформации термически и термомеханически обработанных сплавов Ti-Ni с памятью формы // Физика металлов и металловедение. – 2011. – Т.112. – №2. – С.180-198.

13. Крейцберг А.Ю., Прокошкин С.Д., Браиловский В., Коротицкий А.В. Роль структуры и текстуры в реализации ресурса обратимой деформации наноструктурного сплава Ti-50.26 ат.% Ni // Физика металлов и металловедение. 2014. Т.115. №9. С.986-1008.

14. Куранова Н.Н., Гундеров Д.В., Уксусников А.Н., Лукьянов А.В., Юрченко Л.И., Прокофьев Е.А., Пушин В.Г., Валиев Р.З. Влияние термообработки на структурные и фазовые превращения и механические свойства сплава TiNi, подвергнутого интенсивной пластической деформации кручением // Физика металлов и металловедение. – 2009. – Т.108. – №6. – С.589-601.

15. Рыклина Е.П., Прокошкин С.Д., Чернавина А.А., Перевощикова Н.Н. Исследование влияния термомеханических условий наведения и структуры на эффекты памяти формы в сплаве Ti-Ni // Материаловедение. – 2010. – №1. – С.2-9.

16. Рыклина Е.П., Прокошкин С.Д., Чернавина А.А. Особенности реализации аномально высоких эффектов памяти формы в термомеханически обработанных сплавах Ti-Ni // Материаловедение. – 2012. – №11. – С.23-30.

17. Рыклина Е.П., Прокошкин С.Д., Крейцберг А.Ю. Возможности достижения предельно высоких эффектов памяти формы в сплаве Ti-50.0 ат.% Ni в различных структурных состояниях аустенита // Известия РАН. Серия физическая. – 2013. – Т.77. – №11. – С.1644-1652.

18. Рыклина Е.П., Прокошкин С.Д., Крейцберг А.Ю. Возможности достижения аномально высоких параметров ЭПФ сплава Ti-50.7 ат.% Ni в различных структурных состояниях аустенита // Известия РАН. Серия физическая. – 2013. – Т.77. – №11. – С.1653-1663.

19. Лотков А.И., Гришков В.Н., Батурин А.А., Тимкин В.Н., Жапова Д.Ю. Развитие неупругой мартенситной и пластической деформации при кручении изгибе образцов сплава $Ti_{49.1}Ni_{50.9}$(ат.%). Сборник трудов XIII Российско-Китайского Симпозиума «Новые материалы и технологии» (21-25 сентября 2015 г.). Под общей редакцией академика РАН К.А, Солнцева. В 2-х томах, М.: Интерконтакт Наука. – 2015. – Т.1. – С.388-392.

20. Grishkov V.N., Lotkov A.I., Baturin A.A., Timkin V.N., Zhapova D.Yu. Comparative analysis of inelastic strain recovery and plastic deformation in a $Ti_{49.1}Ni_{50.9}$(at.%) alloy under torsion and bending // AIP Conference Proceedings. – 2015. V.1683. – P.020067-1–020067-5. doi: 10.1063/1.4932757.

21. Lotkov A., Grishkov V., Zhapova D., Baturin A., Timkin V. Temperature dependence of inelastic strain recovery in TiNi-based alloys under torsion // AIP Conference Proceedings. – 2015. V.1683. – P.020125-1–020125-4. doi: 10.1063/1.4932815.

22. Варлимонт, Х. Мартенситные превращений в сплавах на основе меди, серебра, золота / Х. Варлимонт, Л. Дилей – М.: Наука, 1980. – 205 с.

23. Otsuka K., Shimizu K. Pseudoelasticity and Shape Memory Effect in Alloys // Intern. Metals Reviews. – 1986. – V.31. – №3. – P.93-114.

24. Ооцука, К. Сплавы с эффектом памяти формы / Под ред. Фунакубо Х., Пер. с японск. – М.: Металлургия, 1990. – 224 с.

25. Mussot-Hoinard G., Patoor E., Eberhardt A. Influence of resistance wilding of the properties of a CuAlBe single crystal shape memory alloy // Proceedings of the International Conference on Martenstitic transformations ICOMAT-2008. – 2008. June 29 – July 05. – P.555-559.

26. Amireche R., Morin M. A new stress-induced martensitic transformation in a Cu-Al-Be shape memory single crystal // Proceedings of the International Conference on Martenstitic transformations ICOMAT-2008. – 2008. June 29 – July 05. – P.577-580.

27. Лободюк В.А., Коваль Ю.Н., Пушин В.Г. Кристаллоструктурные особенности предпереходных явлений и термоупругих мартенситных превращений в сплавах цветных металлов // ФММ. – 2011. – Т.111. – №2. – С.169-194.

28. Schroeder T.A., Wayman C.M. Pseudoelastic effects in Cu-Zn single crystals // Acta Metallurgica. – 1979. – V.27. – P.405-417.

29. Alkan S., Wu Y., Ojha A., Sehitoglu H. Transformation stress of shape memory alloy CuZnAl // Acta Materialia. – 2018. – V.149. – P.220-234.

30. Ahlers M. Martensite and equilibtium phase in Cu-Zn and Cu-Zn-Al alloys // Progress in Materials Science. – 1986. – V.30. – P.135-186.

31. Romero R., Ahlers M. The influence of β-phase plastic deformation on the martensitic transformation in Cu-Zn-Al single crystals // Philosophical Magazine A. – 1989. – V.59. – No.5. – P.1103-1112.

32. Planes A., Romero R., Ahlers M. The martensitic transition temperature in ternary Cu-Zn-Al alloys. Influence of the $L2_1$ structure // Acta Metall. Mater. – 1990. – V.38. – No.5. P.757-763.

33. Борисова С.Д., Моносевич Л.А., Паскаль Ю.И. Кристаллографический расчет обратимой деформации при эффектах памяти формы никелида титана // Металлофизика. – 1983. – Т.5. – №2. – С.66-70.

34. Wang X.-Q. Twinned structure for shape memory: First-principles calculation // Physical Review B. – 2008. – V.78. – P.092103-1- 092103-4.

35. Harcher N., Kontsevoi O.Yu., Freeman A.J. Role of elastic and shear stabilities in the martensitic transformation path of NiTi // Physical Review B. – 2009. – V.80. – P.144203-1-144203-18.

36. Vishnu K. G., Strachan A. Phase stability and transformations in NiTi from density functional theory calculations // Acta Materialia. – 2010. – V.58. – P.745-752.

37. Sestak P., Cerny M., Pokluda J. Can twinning stabilize B19′ structure in NiTi martensite? // Intermetallics. – 2011. – V.19. – P.1567-1572.

38. Holec D., Friak M., Dlouhy A., Neugebauer J. Ab *initio* study of pressure stabilized NiTi allotropes: Pressure-induced transformations and hysteresis loops // Physical Review B. – 2011. – V.84. – P.224119-1-224119-8.

39. Vashnu K. G., Strachan A. Size effects in NiTi from density functional theory calculations // Physical Review B. – 2012. – V.85. – P.014114-1-014114-8.

40. Haskins J. B., Thompson A. E., Lawson J. W. *Ab initio* simulations of phase stability and martensitic transitions in NiTi // Physical Review B. – 2016. – V.94. – P.214110-1-214110-10.

41. Haskins J. B., Lawson J. W. Finite temperature properties of NiTi from first principles simulations: Structure, mechanics, and thermodynamics // Journal of Applied Physics. – 2017. – V. 121. – P.205103-1-205103-15.

42. Wang J., Sehitoglu H. Resolving quandaries surrounding NiTi // Applied Physics Letters. – 2012. – V.101. – P.081907-1-081907-3.

43. Чумляков Ю.И., Киреева И.В., Куц О.А., Куксгаузен Д.А. Термоупругие мартенситные превращения и сверхэластичность в [001]-монокристаллах сплава FeNiCoAlNb // Известия вузов. Физика. – 2014. – Т.57. – №10. – С.28-35.

44. Чумляков Ю.И., Киреева И.В., Куц О.А., Панченко М.Ю., Карака Э., Майер Г. Эффект памяти формы и сверхэластичность в [001]-монокристаллах ферромагнитного сплава Fe-Ni-Co-Al-Nb(B) // Известия вузов. Физика. – 2015. – Т.58. – №7. – С.16-23.

45. Чумляков Ю.И., Киреева И.В., Панченко Е.Ю., Захарова Е.Г., Кириллов В.А., Ефименко С.П., Сехитоглу Х. Эффекты памяти формы в монокристаллах FeNiCoTi с

γ↔α′ термоупругими мартенситными превращениями // Доклады Академии наук. – 2004. – Т.394. – №1. – С.54-57.

46. Sehitoglu H., Zhang X.Y., Kotil T., Canadinc D., Chumlyakov Y., Maier H.J. Shape Memory Behavior of FeNiCoTi Single and Polycystals // Metallurgical and materials transactions A. – 2002. – V.33. – P.3661-3672.

47. Кейних К.С., Поклонов В.В., Киреева И.В., Чумляков Ю.И. Влияние термической обработки на эффекты памяти формы и сверхэластичности в монокристаллах сплавах FeNiCoAlTi // В сборнике «Перспективные материалы в технике и строительстве (ПМТС-2013)». Материалы Первой Всероссийской конференции молодых ученых с международным участием. – 2013. – С.250-253.

48. Карточка проекта, поддержанного Российским Научным Фондом. № 14-29-00012. Механизмы фазовых и структурных превращений в высокопрочных кристаллах сплавов на основе железа и никелида титана с обычным и магнитным эффектом памяти формы. Руководитель Юрий Иванович Чумляков.

49. Куц О.А. Диссертация «Эффект памяти формы и сверхэластичность при термоупругом γ-α′ мартенситном превращении в монокристаллах сплава FeNiCOAlNb». – 153 с.

50. Ojha A., Sehitoglu H. Transformation stress modeling in new Fe-Mn-Al-Ni shape memory alloy // International Journal of Plasticity. – 2016. – V.86. – P.93-111.

51. Чумляков Ю.И., Киреева И.В., Панченко Е.Ю., Тимофеева Е.Е., Победенная З.В., Чусов С.В., Кириллов В.А., Karaman I., Maier H., Cesari E. Высокотемпературная сверхэластичность в монокристаллах CoNiGa, CoNiAl, NiFeGa, TiNi // Известия вузов. Физика. – 2008. – Т.51. – №10. – С.19-38.

52. Панченко Е.Ю. Диссертация «Закономерности термоупругих мартенситных превращений и механизмы ориентационной зависимости функциональных свойств в монокристаллах однофазных и гетерофазных сплавов с B2($L2_1$)-сверхструктурой». – 453 с.

53. Liu Y., Tan G., Miyazaki S. Deformation-induced martensite stabilization in [100] single-crystalline Ni-Ti // Materials Science and Engineering A. – 2006. – V.438-440. – P.612-616.

54. Sehitoglu H., Patriarca L., Wu Y. Shape memory strains and temperatures in the extreme // Current Opinion in Solid State and Materials Science. – 2017. – V.21. – P.113-120.

55. Lotkov A., Zhapova D., Grishkov V., Cherniavsky A. and Timkin V. Effect of warm rolling on the martensite transformation temperatures, shape meory effect, and superelasticity in $Ti_{49.2}Ni_{50.8}$(at.%) alloy // AIP Conference Proceedings. – 2016. – V.1783. – P. 020137-1-020137-4. doi: 10.1063/1.4966430

56. Жапова Д.Ю., Лотков А.И., Гришков В.Н., Тимкин В.Н., Родионов И.С., Колеватов А.С., Белослудцева А.А. Неупругие свойства никелида титана после тёплого abc-прессования // Известия вузов. Физика. – 2016.

57. Lotkov A., Grishkov V., Zhapova D., Timkin V., Baturin A., Kashin O. Superelasticity and shape memory effect after warm abc-pressing of TiNi-based alloy // Materials Today: Proceedings. – 2017. – Vol.4. – P.4814-4818.

DOI:10.26201/ISSP.2019.45.557/Adv.mater.V.1.Ch.22

Глава 22. МЕХАНОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ КОМПОЗИЦИОННЫХ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ПОРОШКОВ НА ОСНОВЕ МЕДИ И ЖЕЛЕЗА

Жорник В.И.
Объединенный институт машиностроения НАН Беларуси, г.Минск, Республика Беларусь, zhornikv@gmail.com

Введение

Современные технологии получения композиционных порошков с металлической матрицей основываются на принципах управления процессом формирования свойств путем направленного структурирования. Особый интерес вызывают порошковые композиты с нано- и микрокристаллической структурой (НМК-порошки), характеризующиеся или размером функциональных включений менее 100 нм при микроразмерном уровне элементов зеренной структуры матрицы, или матрицей, имеющей наноразмерный уровень элементов зеренной структуры, с функциональными включениями различного размера. Такие материалы имеют повышенные характеристики [1, 2].

По эксплуатационному назначению НМК-порошки можно классифицировать как:

порошки, используемые в качестве готовой продукции (катализаторы; рабочие среды для магнитно-абразивной обработки; наполнители для красок и полимеров и др.);

порошки, используемые в качестве сырья для формирования изделий или покрытий методами порошковой металлургии, напыления, аддитивных технологий и др.;

порошки-прекурсоры, используемые в качестве реагентов в химических реакциях (порошки для самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС-процесса), припои низкотемпературного отверждения и др.).

При получении композиционных материалов должен обеспечиваться ряд определенных требований: совместимость составляющих, требуемое распределение армирующего наполнителя, заданный уровень прочности связи по границе раздела матрица-наполнитель, экономичность процесса и др. Для обеспечения требуемой структуры и характера распределения дисперсной составляющей в матрице композиционных порошков используются различные технологические подходы: методы термического разложения и химического восстановления; газофазный синтез; золь-гель процессы; кристаллизация из аморфного состояния; самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС); методы порошковой металлургии (спекание смесей, горячее прессование или прокатка, экструзия с последующим дроблением); литейные технологии с использованием инфильтрации пористых каркасов из волокон или порошков либо введения дискретных наполнителей в расплавы; методы интенсивной пластической деформации [3].

Получение металлических композитов с высокотвердыми наполнителями затруднено, как правило, из-за плохой смачиваемости расплавом матричного металла упрочняющей фазы при литейных способах получения или вследствие слабой адгезии на границе раздела компонентов при спекании. Несовместимость компонентов композита представляет собой основную проблему создания композиционных материалов. Однако в случае формирования наноструктурного состояния композитов, характеризующегося высокой удельной поверхностью и высокой поверхностной энергией компонентов, взаимодействие последних в структуре композита происходит более интенсивно.

Одним из перспективных подходов к решению подобных задач при получении композиционных порошков является механохимический синтез, который можно отнести к группе методов интенсивной пластической деформации, и реализуется в энергонагруженных мельницах [4]. Основным его преимуществом является не только

возможность использования недорогого исходного сырья и формирование порошков с большой контактной поверхностью, но и интенсификация различных физико-химических процессов в материалах, что позволяет создавать наноструктурированные порошки на основе разнородных классов химических соединений, получение которых традиционными методами невозможно [5]. В реализации метод механохимическогосинтеза является технически сравнительно простым и экологически чистым. Регулирование степени взаимного перемешивания, уровня диспергирования частиц (вплоть до наноуровня) и реакционной способности композиций достигается путем изменения режима (энергонапряженности) и длительности механообработки.

В области высокоэнергетической механообработки активно проводятся работы в исследовательских центрах США (South Dakota School of Mines & Technology; University of California at Davis; University of Maryland; New Jersey Institute of Technology, Newark), Германии (Ludwig-Maximilian University, Munich; Institute of Nanotechnology, Karlsruhe), Сингапура (Nanyang Technological University), Ирана (Department of Materials Engineering, Isfahan University of Technology), России (ИХТТМ СО РАН), Беларуси (ИПМ НАН Беларуси, ОИМ НАН Беларуси, Белорусско-Российский университет) и других стран.

Технологические схемы получения композиционных порошков методом механохимического синтеза могут быть реализованы путем: получения пересыщенного твердого раствора в системах смешиваемых и несмешиваемых компонентов; сплавления однородных (например, металл-металл) или разнородных (например, металл-керамика) материалов; синтез композитов металл/оксид в процессе механоактивируемых химических окислительно-восстановительных реакций. Композиционные порошки, полученные в условиях интенсивной механической обработки в энергонагруженных мельницах, в литературе называются как механокомпозиты и характеризуются, как правило, наноструктурированным состоянием.

В данной главе приведена характеристика технологического оборудования для механохимического синтеза, дан анализ физико-химических процессов при механосинтезе, рассмотрены закономерности структурообразования композиционных порошков систем на основе меди и железа в условиях механохимического синтеза и влияние морфологических особенностей синтезированных порошков на структуру и свойства композитов на их основе.

Методы, материалы и оборудование для механохимического синтеза композиционных наноструктурированных порошков

В настоящее время в литературе используется следующая терминология для описания методов получения порошков с применением высокоэнергетической обработки в диспергирующих аппаратах: механическое измельчение (МИ), механическое легирование (МЛ), механическое сплавление (МС), механическая активация (МА), механохимический синтез (МХС). В основу такой классификации положены процессы, протекающие при механообработке. Под механическим сплавлением (mechanical alloying) или механическим легированием понимается метод механической обработки в высокоэнергетической шаровой мельнице (ball milling) смеси порошков разных материалов в твердом состоянии, при котором имеют место повторяющиеся процессы разрушения частиц порошка и холодной сварки, позволяющие получать гомогенный порошковый материал. Под механической активацией (mechanical activation) обычно понимают обработку, сопровождающуюся изменением энергии кристаллической решетки обрабатываемого материала, которое может быть связано с образованием различных дефектов структуры (дислокаций, вакансий), растворов внедрения или новых поверхностей раздела. При этом, если имеет место не только изменение структуры, но и изменение химического состава фаз, процесс называют механохимическим синтезом (mechanical synthesis).

Механохимический синтез композиционных порошков реализуется в высокоэнергетических аппаратах ударно-истирающего действия, таких как энергонапряженные шаровые измельчители (аттриторы, вибрационные, планетарные),

дезинтеграторы, вальцы и наковальни Бриджмена, экструдеры, генераторы ультразвука и ударных волн и др. [6, 7].

Рабочими телами в аттриторах являются шары, которые приводятся в движение лопастями, закрепленными на вращающемся валу. Частота вращения вала может изменяться в широком диапазоне от 2 до 20 $с^{-1}$, а продолжительность обработки находиться в пределах от 2 до 40 ч. Однако аттриторы не могут обеспечить энергонапряженность, достаточную для прохождения механохимических процессов с приемлемой скоростью, и производительность таких аппаратов относительно невелика.

Наиболее часто механическое сплавление металлов проводится в высокоэнергетических планетарных шаровых мельницах (ПШМ), работающих по принципу гравитационного измельчения, которое реализуется за счет взаимодействия двух центробежных полей. При этом частица обрабатываемого материала в барабане участвует в двух движениях: относительном движении вокруг общей оси O′O и вращении вокруг собственной оси барабана M′M (рис.1)

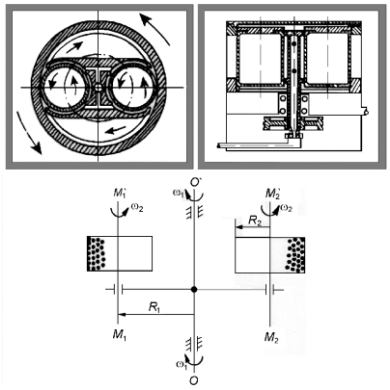


Рисунок 1 – Схема шаровой мельницы планетарного типа
ω_1 – число оборотов барабана вокруг общей оси; ω_2 – число оборотов барабана вокруг собственной оси; R_1, R_2 – радиусы общего и собственного вращения барабана

Существующие типы планетарных мельниц могут отличаться расположением осей вращения и другими конструктивными особенностям. Тип используемой мельницы определяет как характер движения шаров, так и количество получаемого на выходе продукта. При использовании планетарных мельниц можно значительно менять характер движения шаров путем изменения, например, скоростей вращения барабана и водила, при этом соотношение ω_2/ω_1 в ряде моделей является постоянной величиной и определяется соотношением радиусов вращения водила и барабана, в других – является варьируемой.

Не менее широко применяются высокоэнергетические вибромельницы (SPEX Certi Prep, Inc. UK), в которых цилиндрический сосуд колеблется с частотой 15 Гц. Значительному механическому воздействию подвергаются частицы, попавшие между ударяющим шаром и торцом сосуда. Свой вклад вносят также сдавливание и сдвиг между сталкивающимися шарами. Разработана также энергонапряженная мельница с увеличенной загрузкой НСМ (High Capacity Mill), которая состоит из сосуда, системы компенсации инерционных сил и двигателя. Мельница может обрабатывать от 250 г до 1 кг порошка. Скорость соударения шаров в мельнице НСМ составляет 2,6–3,8 м/с, а скорость соударения шаров в мельнице SPEX равна 1,8–3,3 м/с [8].

Для энергетической характеризации механической обработки наиболее часто используют понятия скорости и частоты соударений шаров, энергонапряженности, дозы введенной механической энергии. В качестве управляющего параметра в процессах механоактивации, механоизмельчения и механосинтеза наиболее удобно рассматривать именно дозу подведенной механической энергии [9], а не продолжительность воздействия. Под энергонапряженностью (удельной мощностью) *I* (Вт/г) понимают количество энергии, передаваемой мелющими телами порошку в единицу времени. Ее величина зависит практически от всех управляющих параметров

за исключением атмосферы, т.е. определяется типом аппарата, скоростями перемещения размольных тел, степенью загрузки барабанов, массой шаров и т.д. Доза механической энергии $D=I\cdot t$ (кДж/г) представляет собой количество энергии, прокаченное через обрабатываемый материал за весь период обработки *(t)*.

Сравнительная оценка различных типов высокоэнергетических мельниц на одном тестируемом веществе (графите) показывает, что величины энергонапряженности для разных мельниц различаются на несколько порядков (табл. 1).

Таблица 1 - Сравнение мощности различных механохимических реакторов [10]

Тип мельницы	Масса шаров, г	Отношение $M_ш/M$	Диаметр шаров, мм	Интенсивность энергетического воздействия, Вт/г
Планетарная АГО-2	100	26	9 5	10 7
Планетарная Pulverizette-7	53 107	26	9 7	0,3 0,09
Вибрационная М-35	307	30	9	12
SPEX-8000	52	26	6	9
Валковая	150	26	9	$5\cdot10^{-5}$
Активатор 2S	370	7	10	3

В качестве матричного материала для механокомпозитов были выбраны металлы с различным типом кристаллической решетки: ГЦК (медь) или ОЦК (железо), а вторым компонентом являлись либо легкоплавкие (висмут, галлий, индий, олово), либо тугоплавкие (титан, цирконий) металлы.

Результаты экспериментов и их обсуждение

Физико-химические процессы при механосинтезе композитов

Вне зависимости от аппаратурного оформления процесса механической обработки его результаты можно представить в общем виде как сочетание трехосного нагружения и сдвиговой деформации на контактах между частицами твердого вещества. Отличия между процессами обработки в различных аппаратах, в основном, сводятся к отличиям в скорости этих процессов и количестве подводимой к твердому телу энергии.

Для описания движения мелющих тел используются кинематические уравнения движения тел. Соотношение нормальной составляющей и тангенциальной в значительной степени определяется скоростью движения размольных тел и соотношением ω_2/ω_1. Однако ввиду большого количества факторов пока не удается точно выделить сдвиговую составляющую.

Важным параметром является суммарная масса мелющих тел, их размер и коэффициент заполнения барабана (масса шаров, отнесенная к массе шаров при 100 % заполнении сосуда). Коэффициент заполнения оказывает существенное влияние на энергетические и температурные характеристики. Отношение объемов (или масс) порошка и шаров (*d)* влияет на процесс обработки двояким образом. С одной стороны, чем меньше это отношение, тем быстрее идет процесс измельчения или механоактивации. С другой, уменьшение *d* приводит к росту степени загрязнения порошка материалом мелющих тел [11]. При одних и тех же условиях МА (среда, режим работы мельницы, вещество) чем больше диаметр шаров, тем выше температура, увеличение скоростного режима также приводит к повышению фоновой температуры.

К наиболее важным с точки зрения влияния на структуру обрабатываемого материала процессам относятся: деформационные процессы в материале; образование свежей (ювенильной) поверхности; воздействие локально повышенных температур фрикционных контактов, которые могут достигать уровня 600–700 ºС, и

давлений – до 1–2 ГПа [12, 13]. Необходимо отметить, что воздействие на вещество в ходе механической обработки носит импульсный характер и характеризуется моментом удара и периодом релаксации поля напряжений, происходящей по различным каналам в зависимости от условий (образование новой поверхности, увеличение концентрации дислокаций, нагрев, протекание химических реакций). Продолжительность релаксации определяется свойствами обрабатываемого материала, связанными с влиянием на нее процессов диффузии и самодиффузии. В металлах релаксация протекает преимущественно по дислокационному механизму, развивающемуся, в первую очередь, по поверхностям раздела, т.е. на границах зерен, блоков, вторичных фаз и по плоскостям скольжения, в которых произошел сдвиг (пограничная релаксация). Кроме того, релаксация напряжений может происходить за счет диффузионных процессов во всем объеме металла.

Основными механизмами формирования структуры композитов при механическом сплавлении общепризнанно считаются конкурирующие статистически повторяющиеся процессы разрушения частиц и их сварки [14–17]. Разрушение приводит к повышению дисперсности частиц, а сварка, наоборот, к их укрупнению. Доля каждого из этих процессов зависит от уровня пластических свойств обрабатываемых компонентов и соотношения характеристик хрупкости каждого из компонентов.

Эволюция морфологии и структуры металлических порошков в общем случае проходит следующие стадии: измельчение частиц исходных компонентов; их пластическое деформирование с образованием слоистых частиц в широком размерном диапазоне; формирование фрагментированной структуры; гетерогенное механохимическое взаимодействие компонентов; гомогенизация по химическому и фазовому составу с формированием относительно равноосных плотных агрегатов в более узком размерном диапазоне.

В зависимости от уровня пластических свойств компонентов обрабатываемых смесей, которые в общем случае можно описывать как сочетания «пластичный-пластичный», «пластичный-хрупкий» и «хрупкий-хрупкий», результатом сплавления может быть соответственно формирование композитов или гомогенного твердого раствора с ламинарной или глобулярной внутренней структурой.

При высокоэнергетическом воздействии шаров на порошковую смесь типа «пластичный-пластичный» частицы порошка при соударении расплющиваются (рис. 2), что приводит к увеличению отношения площади поверхности частицы к ее объему, и, соответственно, происходит разрыв поверхностных пленок. Расплющенные частицы металла приходят в контакт друг с другом атомно-чистыми плоскостями, образуя слоистый композит. При последующих процессах сварки и дробления слои в таком композите становятся тоньше. Дальнейший массоперенос происходит по механизму взаимной диффузии.

Рисунок 2 – Схема образования композитных частиц из смеси разнородных порошков, находящейся между размольными шарами [16]

Механическое сплавление в системах «пластичный-хрупкий» и «хрупкий-хрупкий» происходит обычно труднее, чем в системах «пластичный-пластичный», что обусловлено, по мнению ряда авторов, длиной диффузионных путей, которые в случае глобулярной структуры значительно длиннее, чем при ламинарной структуре. Описание эволюции микроструктуры порошковой смеси в металлических системах,

взаимодействующих с образованием твердого раствора, или в механически активируемых окислительно-восстановительных реакциях является более сложной задачей. С физической точки зрения движущей силой является энергия деформаций в твердом теле в виде энергии различного рода структурных дефектов: линейные дефекты, точечные, границы зерен. Наиболее вероятный путь релаксации упруго-деформированного состояния – диффузия. Химическая реакционная способность компонентов в этом случае будет определяться особенностями кристаллической структуры и структурой границ зерен, а не истинной химической реакционной способностью составляющих элементов.

Структурные изменения металлических порошков в условиях ударно-сдвиговых деформаций непосредственно связаны с вопросом эволюции дислокационной структуры. Наиболее содержательная концепция изменения структуры чистых металлов при МА предложена в работе [18], в которой на основе экспериментальных данных просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения и рентгеновской дифракции показано, что металл в эволюции своей дислокационной структуры при МА проходит три последовательные стадии: накопление дислокаций в теле зерна до высокой их плотности; взаимодействие дислокаций, их аннигиляция и рекомбинация, формирование ячеистой (субзеренной) структуры; превращение субграниц ячеек в большеугловые границы зерен.

На последнем этапе формируется нанокристаллическое состояние, которое характеризуется совершенными кристаллитами размером в несколько нанометров и большеугловыми межзеренными границами. Энергия деформации на третьей стадии расходуется преимущественно на повороты нанозерен путем проскальзывания по границам по механизму сверхпластичности. При формировании стационарной нанокристаллической структуры скорость размножения дислокаций становится сбалансированной со скоростью их аннигиляции и увеличение напряжений не может далее уменьшить размер зерна. Дислокационная активность затухает.

Предельные значения размера кристаллитов определяется балансом между скоростью упрочнения, вызванного генерацией дислокаций при МИ, и скоростью аннигиляции и рекомбинации дислокаций (возврата) вследствие термических процессов. Стационарное состояние ползучести также представляет баланс между конкурирующими факторами скорости деформационного упрочнения и скорости термического возврата.

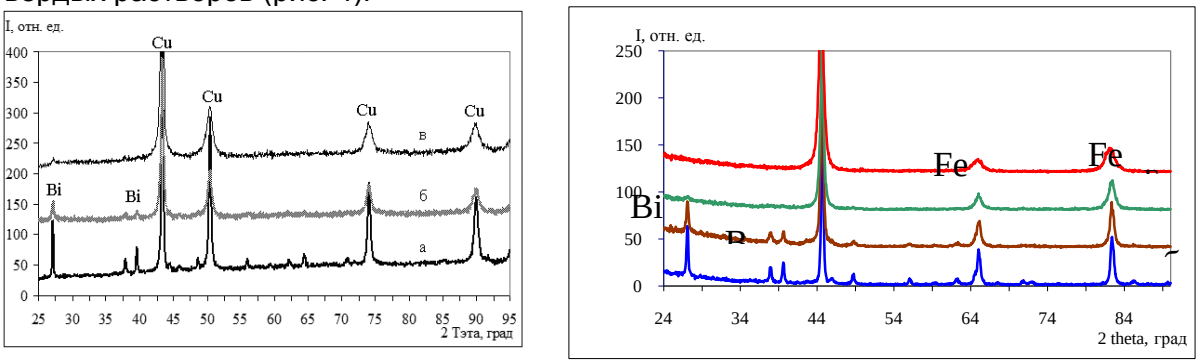
Таким образом, в условиях ударно-сдвиговых воздействий протекает интенсивная пластическая деформация металлов, благодаря которой происходит фрагментация структуры с образованием нанокристаллической структуры. Критический минимальный размер кристаллитов составляет для различных чистых металлов величину 10–20 нм, ниже которой невозможно измельчить зерно с помощью деформации.

Формирование нанокристаллического состояния меняет механизм деформации от дислокационного скольжения на зернограничное проскальзывание. С ростом объемной доли межзеренных границ с уменьшением размеров зерен происходит изменение структурных характеристик как зерен, так и их границ, что является одной из важнейших причин установления неравновесного состояния нанокристаллических материалов (НКМ) за счет повышения избыточной поверхностной энергии и определяет особые физико-механические свойства НМК-порошков [19]. Согласно современным представлениям, нанокристаллические материалы, полученные интенсивной пластической деформацией, характеризуются кристаллитами с размерами от единиц до нескольких десятков нанометров, отделенными друг от друга преимущественно большеугловыми границами раздела с прилегающими к ним искаженными зонами, насыщенными дефектами. Искаженные зоны связаны с границами и вместе с ними представляют собой физические неравновесные границы нанозерен, что отличает их от границ зерен в обычных поликристаллических материалах.

Механохимический синтез композиционных порошков в системах с легкоплавкими металлами

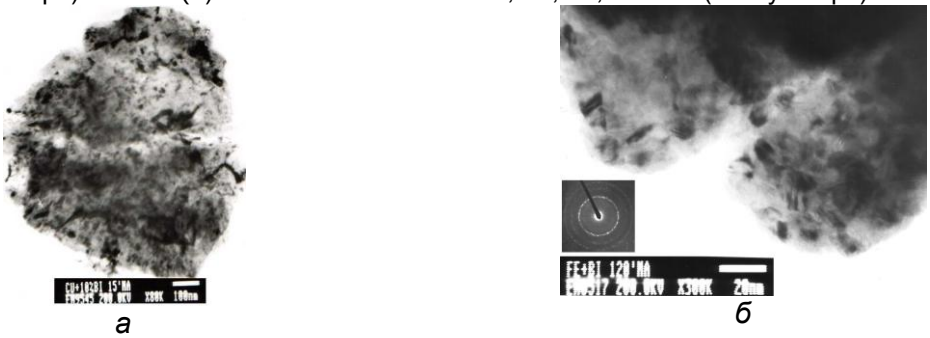
Интенсивная механическая обработка в ПШМ металлических систем с легкоплавкими металлами обеспечивает плавление последних, что приводит к взаимодействию компонентов по схеме «твердое вещество – жидкость». В этом случае важное место занимают процессы смачивания и растекания, которые приводят к увеличению поверхности взаимодействия и способствует ускорению диффузионных процессов. Особенности стадийности структурообразования и кинетики образования продукта в таких системах определяются степенью взаимодействия компонентов в порошковой смеси: взаимодействующие с энтропией смешения $\Delta H_{см} < 0$ и невзаимодействующие – с энтропией смешения $\Delta H_{см} > 0$. Характер взаимодействия между компонентами сплава в твердом и жидком состояниях описывается видом диаграммы состояния.

Однако следует отметить, что в условиях МА для систем с невзаимодействующими при традиционных способах получения композитов компонентами становиться возможным формирование твердых растворов. Так, на начальной стадии механической активации невзаимодействующих при традиционных способах обработки порошков систем *Cu*-10 масс.% *Bi* ($\Delta H_{см}$ = +1,1 кДж/моль) и *Fe*-10 масс.% *Bi* висмут, практически не имея растворимости в твердой меди или железе, растекается тонким слоем по поверхности металлических частиц. Через 15 мин, что соответствует значению дозы механической энергии *D* = 5,4 кДж/г, рентгенографически висмут уже не регистрируется (рис. 3). На этой стадии изменений в параметрах решеток твердых металлов не происходит [20]. Отмечается диспергирование и фрагментирование частиц твердой фазы в присутствии жидкого слоя. На границах железа присутствует слой толщиной 2–3 нм, обогащенный висмутом. Механохимическое образование твердых растворов в таких системах начинается при достижении твердых металлов предельных значений размеров кристаллитов, $<L_{Cu}>$ = 20 нм, $<L_{Fe}>$ = 9 нм и сопровождается увеличением уровня микроискажений $e = \Delta d/d$ от 0 до 0,4 %. Формирование твердых растворов на основе железа фиксируется при значениях *D*~14,4 кДж/г (40 мин МА в АГО-2), на основе меди – *D*~7,2 кДж/г (20 мин МА). Электронная микроскопия свидетельствует о том, что формируются композиционные частицы с нанометрическим размером кристаллитов полученных твердых растворов (рис. 4).



а *б*

Рисунок 3 – Рентгенограммы смесей *Cu-Bi* (*а*) после МА в АГО-2 в течение 2, 10 и 15 мин (снизу вверх) и *Fe-Bi* (*б*) после МА в течение 2, 10, 20, 40 мин (снизу вверх)



а *б*

Рисунок 4 – Микрофотография высокого разрешения образцов *Cu* -10 масс.% *Bi* после МА в течение 15 мин (*а*) и *Fe* - 10 масс.% *Bi* после активации в течение 120 мин (*б*) [20]

В феноменологической модели (рис. 5) важная роль отводится процессам диспергирования твердофазного компонента в присутствии жидкой металлической фазы до наноразмеров, смачивания и растекания жидкой фазы с формированием из нее тонкого поверхностного слоя.

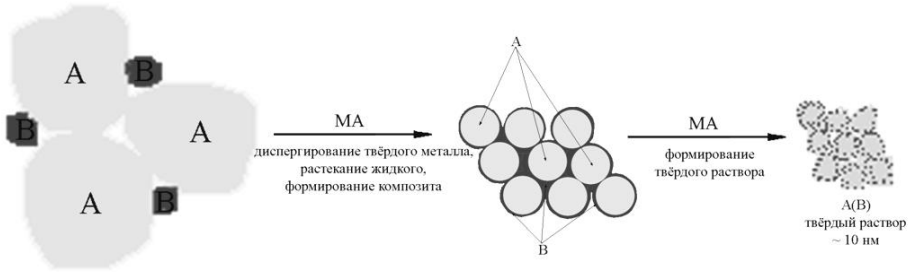
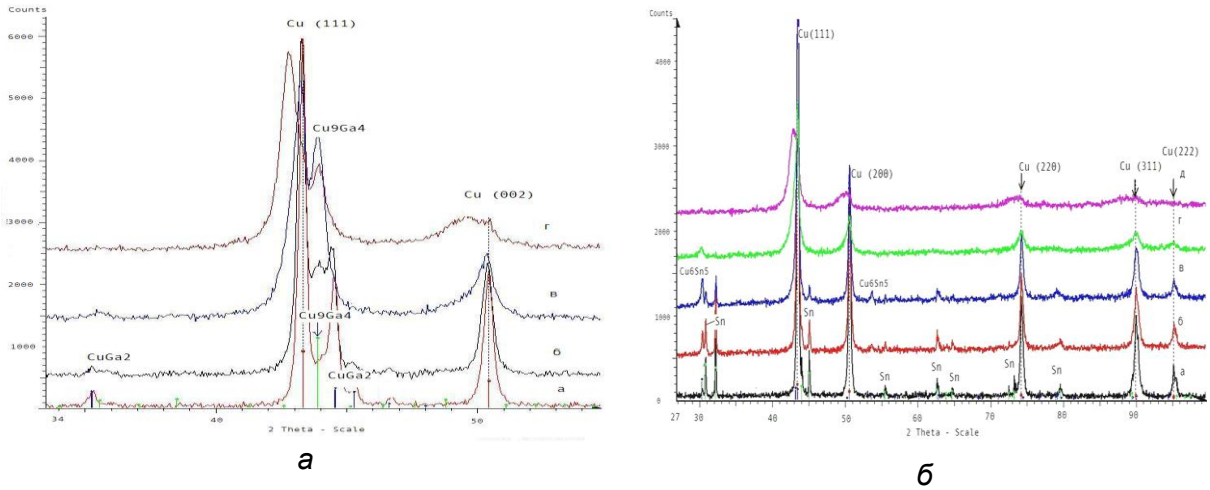


Рисунок 5 – Схема механохимического взаимодействия твердого и жидкого металлов при $\Delta H > 0$ [21]

Взаимодействующие металлические системы характеризуются на диаграммах состояния возможным образованием интерметаллических соединений и твердых растворов. Примерами таких систем являются порошковые смеси меди (или железа) и легкоплавких металлов *Sn*, *In*, *Ga*. В условиях интенсивной механической активации таких систем с содержанием легкоплавкого компонента до 20 масс.% жидкая фаза как самостоятельная компонента существует сравнительно недолго. Растекаясь по поверхности твердых частиц, она перестает рентгенографически регистрироваться преимущественно уже к концу первой минуты МА. Конечной стадией МА является образование твердого раствора. Характерной особенностью стадийности фазообразования при МА взаимодействующих систем является образование ряда промежуточных интерметаллических соединений, при этом первыми формируются интерметаллиды с максимальным содержанием элемента с наиболее низкой температурой плавления (рис. 6). Так, например, при МА смесей порошков *Cu*-20 масс.% *Ga* формирование твердого раствора *Cu*(*Ga*) происходит с образованием ряда интерметаллидов $CuGa_2$, Cu_9Ga_4 (рис. 6 *а*). Аналогичная стадийность образования твердого раствора характерна и для систем *Cu-Sn* (рис. 6 *б*), а также *Cu-In*, *Fe-Ga*, *Fe-Sn* [22, 23].



а *б*

Рисунок 6 – Дифрактограммы порошковых смесей систем *Cu-Ga* (*а*) и *Cu-Sn* (*б*) при МА с длительностью 2, 4, 8, 12, 20 мин, соответственно D = 0,7; 1,4; 2,9; 4,3 и 7, 2 кДж/г (снизу вверх)

На длительность присутствия жидкой фазы при МА оказывает влияние дисперсность исходных легкоплавких порошков. Так, при введении гранулированного олова дисперсностью 0,2–3 мм его присутствие регистрируется при значениях D = 2,9 кДж/г (t = 8 мин), а при введении порошкового олова с размером частиц 50 мкм

– исчезает уже при D = 0,54 кДж/г. Дисперсность легкоплавкого компонента может оказывать влияние на стадийность фазообразования и морфологию частиц промежуточных стадий МА. Так, например, при введении олова виде гранул схема фазообразования имеет вид $Cu+Sn \rightarrow Cu+Sn+Cu_6Sn_5 \rightarrow Cu+Cu_6Sn_5 \rightarrow Cu(Sn)$, а использование олова в виде порошка приводит к появлению промежуточного интерметаллида Cu_3Sn по схеме

$Cu+Sn \rightarrow Cu+Cu_6Sn_5 \rightarrow Cu+Cu_6Sn_5+Cu_3Sn \rightarrow Cu+Cu_3Sn \rightarrow Cu(Sn)$.

Можно предположить, что дисперсность исходного легкоплавкого компонента определяет концентрационную неоднородность олова в смеси. Расплавление гранулированного олова приводит к сплавлению крупных агрегатов олова с медью, в которых, очевидно, олово находится в избытке, и медь растворяется в нем с образованием интерметаллида Cu_6Sn_5. Дальнейшее сплавление с медью в крупных агрегатах сразу приводит к формированию твердого раствора.

В случае использования мелкодисперсных порошков происходит более равномерное распределение олова по частицам меди, и стадийность их взаимодействия можно описать в рамках схемы, приведенной на рис. 7.

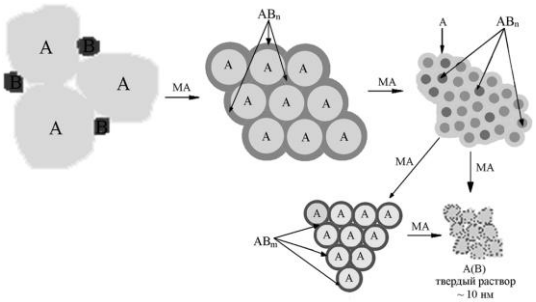
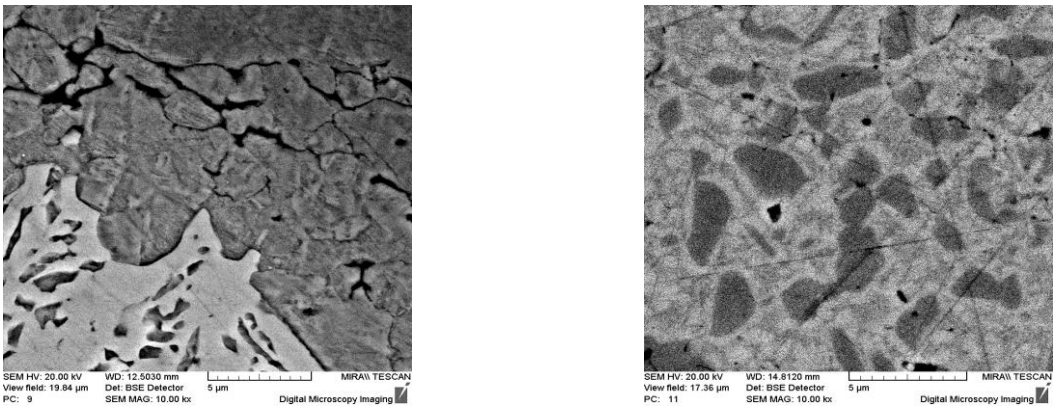


Рисунок 7 – Схема взаимодействия твердого (A) и жидкого (B) металлов при $\Delta H < 0$ (AB_n – интерметаллид с наибольшим содержанием легкоплавкого металла) [21]

Кинетика прохождения механохимических реакций в металлических системах с легкоплавкими металлами определяется типом кристаллической решетки исходного твердофазного компонента. Так, скорость образования твердых растворов в системах с ГЦК-металлом оказывается значительно выше, чем в системах с ОЦК-металлом [24].

В качестве одного из направлений применения механокомпозитов *Cu/Sn* может служить получение спеканием антифрикционных сплавов с повышенным уровнем служебных свойств [25]. Так, электроконтактное спекание механокомпозитов *Cu/Sn* различной морфологии и фазового состава характеризуется преимущественно появлением расплава легкоплавкой фазы олова, которая может присутствовать в прекурсорах с малой длительностью МА. Их спекание приводит к формированию структуры α-твердого раствора олова в меди и эвтектоида типа α-$Cu+Cu_{41}Sn_{11}$ с дисперсной субструктурой, отличающейся от структуры оловянистой бронзы, полученной традиционными способами литья или спекания (рис. 8) Сплавы, спекаемые из композиционных порошков *Cu/Sn*, прошедших МА при D = 0,24–2,8 кДж/г, характеризуется достаточно высокой износостойкостью (интенсивность изнашивания I = 0,053 мг/м) при микротвердости H_μ = 1450–1490 МПа. Электроконтактное спекание однофазного порошка твердого раствора *Cu*(*Sn*), получаемого при дозах МА D = 5,0–7,2 кДж/г, требует повышенной температуры или давления спекания, протекает по механизму твердофазного спекания и приводит к формированию гомогенного сплава на основе пересыщенного твердого раствора *Cu*(*Sn*) (рис. 9) со значительным количеством несплошностей и крупнозернистой структурой, что приводит к некоторому снижению износостойкости (I = 0,087мг/м). При этом сплав характеризуется более высокой микротвердостью (H_μ = 2320–2360 МПа).



а *б*

Рисунок 8 – Структура эвтектоида сплавов, полученных электроконтактным спеканием порошков: *а* – бронзы состава *Cu*-20 масс.% *Sn*; *б* – механокомпозитов исходного состава *Cu*-20 масс.% *Sn* после МА при *D* = 1,4 кДж/г

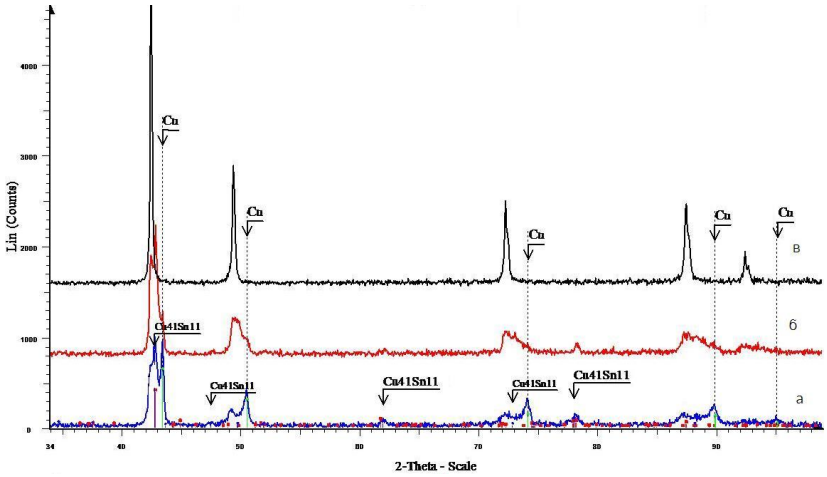


Рисунок 9 – Дифрактограммы сплавов, получаемых электроконтактным спеканием порошков *Cu*+20 масс.% *Sn*, подвергнутых механоактивации при дозах: *а* – 0,24 кДж/г, *б* – 2,8 кДж/г, *в* – 7,2 кДж/г

Результаты механических испытаний на сжатие образцов спеченных механокомпозитов показывают, что сплавы, в которых формируется структура медь-эвтектоид с дисперсной структурой (механокомпозиты, полученные при *D* = 0,24–0,9 кДж/г), имеют наибольшую пластичность (δ = 21,49 %) при достаточно высоком уровне предела текучести ($\sigma_т$ = 530,9 МПа) и предела прочности ($\sigma_{сж}$ = 892,5 МПа). Увеличение содержания интерметаллида $Cu_{41}Sn_{11}$ в спеченном сплаве, получаемое при спекании механокомпозитов после МА с дозой *D* = 1,4–2,8 к Дж/г), приводит к снижению пластичности (δ = 19,58 %) при несколько увеличенном пределе прочности ($\sigma_{сж}$ = 910,7 МПа). Сплавы, полученные при спекании механокомпозитов из порошков-прекурсоров в виде твердого раствора *Cu*(*Sn*), характеризуются дальнейшим снижением как пластичности (δ = 15,78 %), так и прочности ($\sigma_{сж}$ = 795,3 МПа). При этом прочностные свойства сплава, спеченного из неактивированной смеси порошков меди и олова, соответствуют δ = 17,47 %, $\sigma_т$ = 518,7 МПа, и $\sigma_{сж}$ = 830,2 МПа.

Спекание механокомпозитов из порошков со структурой пересыщенного твердого раствора *Cu*(*Sn*) при давлениях *P*=1–3 ГПа позволяет получать сплавы с более плотной структурой с сохранением исходной наноструктуры механокомпозита, что представляет интерес для использования в качестве связки при получении алмазного абразивного инструмента, теплоотводящих подложек и других функциональных материалов.

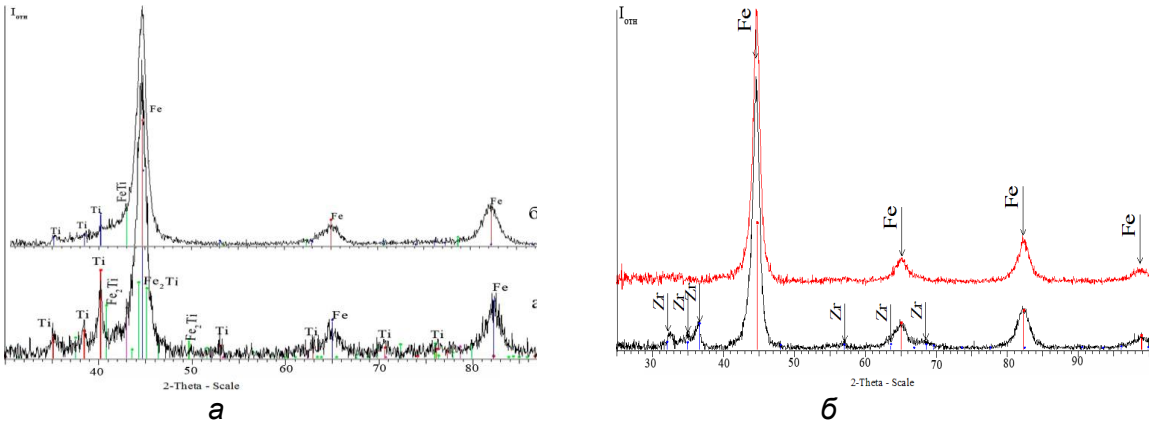
Подобная ситуация наблюдается и в случае спекания порошковых механокомпозитов на основе железа. Так, при спекании порошкового механокомпозита состава Fe_3Ga/α-*Fe*(*Ga*)/*α-Fe*, получаемого при МА с дозами *D* = 43–54 кДж/г

($t_{АГО-2}$ = 120–150 мин), при давлении P = 2,5 ГПа и температуре $T_{сп}$ = 973 К формируется нанокристаллический сплав с микротвердостью до H_μ = 7800 МПа. Этот сплав обладает магнитомягкими свойствами в интервале температур 4–300 К. Спекание порошковых механокомпозитов состава *Fe*$_3$*Ga*/*α-Fe*(*Ga*)/*α-Fe* позволяет получить материалы с увеличенной (в 2 раза) коэрцитивной силой при практически неизменной их остаточной намагниченности [23]. Эти сплавы являются перспективными для применения в магнитно-электрических устройствах.

Механохимический синтез композиционных порошков в системах с тугоплавкими металлами

Тугоплавкие компоненты типа титана и циркония обладают высокой энергией химического взаимодействия с медью и железом, в частности, энтальпия смешения по Миедема $\Delta H_{см\ Fe\text{-}Ti}$, ≈ –15 кДж/моль; $\Delta H_{см\ Fe\text{-}Zr}$ ≈ –20 кДж/моль, и согласно равновесным диаграммах состояния в системах *Fe-Me* и *Cu-Me* (*Me – Ti, Zr*) возможно образование ряда интерметаллических соединений [26]. Поэтому существует большая вероятность прохождения механохимических реакций с образованием интерметаллических соединений и твердых растворов в процессе формирования механокомпозитов за сравнительно короткий период обработки.

Интенсивная механическая активация при значениях дозы D = 7,2 кДж/г ($t_{АГО-2}$ =20 мин) металлических систем на основе меди и железа с тугоплавкими металлами в количестве 20 масс.% проходит преимущественно без химического взаимодействия компонентов [23], хотя за этот промежуток времени средней размер кристаллитов железа и меди снижается до предельных значений (для железа L_{Fe} с 40–53 до 13–14 нм и для меди L_{Cu} с 45–50 до 10–15 нм). При этом уменьшение размеров кристаллитов для железа сопровождается уменьшением уровня микронапряжений, а для меди – наоборот, ростом. Наличие тугоплавкого компонента также оказывает влияние на уровень микронапряжений, и цирконий повышает его в большей степени, чем титан, что обусловлено отличием их атомных радиусов (R_{Cu}=1,28 Å, R_{Fe} =1,26 Å, R_{Zr}=1,60 Å, R_{Ti}=1,47 Å). Рентгенографически цирконий через 20 мин МА не регистрируется, а рефлексы титана незначительно превалируют над фоном с возможным образованием некоторого количества интерметаллидов *Fe*$_2$*Ti*, *FeTi* или *CuTi*$_2$, *CuTi*, что, вероятно, обусловлено различием в растворимости циркония и титана в металлах из-за различия их атомных радиусов (рис. 10).



а *б*

Рисунок 10 – Дифрактограммы смесей *Fe*-20 масс.% *Ti* (*а*) и *Fe*-20 масс.% *Zr* (*б*) после МА при D = 1,44 кДж/г и 7,2 кДж/г (снизу вверх)

Исследования методом мессбауэровской спектроскопии позволили установить, что при МА тугоплавкие элементы формируют зернограничную фазу в разупорядоченном граничном слое частиц железа (рис. 11) с образованием в них как неупорядоченных локальных твердых растворов *Fe*(*Me*) и *Me*(*Fe*), так и интерметаллических соединений *FeZr*$_2$, *FeZr*$_3$ и *Fe*$_2$*Ti*, *FeTi* [26].

По мере увеличения длительности МА и уменьшения размера зерна механоактивированных частиц, доля подспектров в общем спектре, обусловленных

зернограничной областью, возрастает до 20 %. В этой области регистрируется образование незначительного количества (3 %) интерметаллида $FeZr_2$.

Размеры формирующихся композиционных частиц на основе меди при введении добавок титана, как и в случае МА с легкоплавкими металлами, оказываются больше (10–60 мкм), чем в композитах на основе железа (5–25 мкм). Введение циркония способствует снижению размеров агрегатов при МА в 2 раза как в системе на основе меди, так и на основе железа.

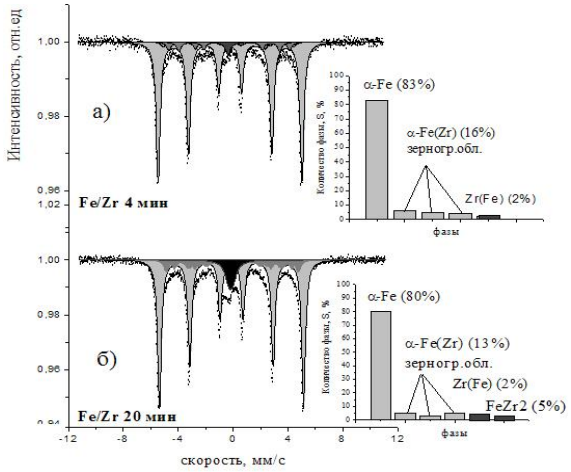


Рисунок 11 – Мессбауэровские спектры смесей *Fe-Zr* после МА в течение 4 (*а*) и 20 (*б*) мин и количественный их фазовый состав

Применение механокомпозитов *Fe/Me* и *Cu/Me* вместо чистых активных металлов *Ti* и *Zr* в качестве прекурсоров в окислительно-восстановительных реакциях, сопровождающихся значительным тепловым эффектом (взрывом), реализуемых, например при самораспространяющемся высокотемпературном синтезе или в условиях МА, обеспечивает возможность регулирования скорости горения и управления процессами фазообразования композиционных частиц Fe/Me_xO_y и Cu/ Me_xO_y [27].

Заключение

Установленные закономерности формирования фазового и структурного состояния композиционных порошков на основе меди и железа в условиях механохимического синтеза могут быть приняты в качестве модельных представлений о кинетике фазообразования при синтезе механокомпозитов на основе широкого ряда металлов с ГЦК и ОЦК структурой.

Для анализа результатов исследований и разработки технологий механохимического синтеза композиционных порошков целесообразно использовать в качестве управляемого параметра дозу затраченной механической энергии.

Экспериментально подтверждено, что при механохимическом синтезе композитов на медной и железной основах с легкоплавким компонентом (висмут, галлий, олово, индий) в несмешиваемых и смешиваемых металлических системах наблюдается образование твердого раствора, проходящее через стадию формирования нанокомпозита. При этом во взаимодействующих металлических системах оно проходит через образование промежуточных интерметаллических соединений согласно равновесной диаграмме состояния, причем первыми образуются соединения с максимальным содержанием легкоплавкого компонента. С уменьшением размеров кристаллитов происходит смена механизмов пластической деформации и, соответственно, механизмов релаксации напряженного состояния.

Показано, что имеются значительные отличия в кинетике и динамике образования продуктов механосинтеза для порошковых смесей на основе железа и меди. Наблюдаемые различия в кинетике сплавообразования могут объясняться как различием эволюции дислокационной структуры в ОЦК и ГЦК решетках при

пластической деформации сдвигом под высоким давлением на ранних стадиях МА, так и предполагаемым отличием структуры формирующихся неравновесных границ, что оказывает влияние на их диффузионную проницаемость и коэффициент зернограничной самодиффузии. При этом ГЦК структуры характеризуются более высокими значениями этих параметров, чем ОЦК, что способствует более быстрому образованию продуктов механосинтеза.

Установленным фактом является распределение второго компонента по границам зерен матричного металла, а также формирование зернограничной фазы в материалах на основе железа, которая представляет собой разупорядоченную фазу железа с присутствием в ней второго компонента независимо от его температуры плавления. При этом количество этой фазы может достигать значений до 20–25 об.%. Механическая активация с тугоплавкими металлами (*Me – Ti* и *Zr*) позволяет получать механокомпозиты *Cu/Me* и *Fe/Me* с гомогенным распределением наноразмерных компонентов (циркония и титана) по границам зерен железа и меди без существенного взаимодействия между ними.

Установлено, что в условиях интенсивной механической обработки в системах оксид – активный металл (*Zr*, *Ti*) происходят окислительно-восстановительные реакции с образование дисперсных оксидов активных металлов в матрице меди и железа. Однако с учетом того, что механохимическое взаимодействие носит топохимический характер и определяется геометрическими факторами и пространственной локализацией компонентов, при МА возникают конкурирующие реакции с образованием вторичных оксидов железа и меди. Использование механокомпозитов с цирконием в реакциях с оксидами меди и железа в условиях МА приводит к образованию меди, железа и оксидов циркония, а применение механокомпозитов с титаном при механической активации способствует формированию сложных оксидов. Увеличение дозы МА механокомпозитов-прекурсоров повышает растворимость в решетке железа и меди соединений на основе титана. Такое различие в кинетике фазообразования при МА связано с различной растворимостью циркония и титана в матрицах железа и меди. Образующиеся композиционные частицы имеют ламинарную структуру с чередованием слоев состава механокомпозит/оксид, при этом длительность предварительной МА используемых механокомпозитов *Fe/Me* и *Cu/Me* не оказывает значительного влияния на их микроструктуру. Однако в реакциях с оксидами это позволяет существенно снизить активность циркония и титана, что обеспечивает возможность управления кинетикой фазообразования в системах *Cu/Me-CuO* и *Fe/Me-*Fe_2O_3 в условиях интенсивных деформационных воздействий и СВС-процессах. Использование механокомпозитов *Fe/Me* и *Cu/Me* с кластерным распределением в них активных металлов)титан, цирконий) позволяет перевести протекание процесса самораспространяющегося высокотемпературного синтеза в режим тления [23, 24].

Выбор способа и режимов спекания композиционных металлических порошков с легкоплавкими компонентами типа *Fe-Sn*(*Ga*) и *Cu-Sn*(*Ga*), полученных механохимическим синтезом, определяется их структурным состоянием, которое зависит от величины дозы введенной при механообработке энергии. Способ спекания определяет размер структурных составляющих в спеченном материале. Так, при электроконтактном спекании механокомпозитов на основе твердого раствора меди *Cu*(*Sn*), полученного при D = 5,0–7,2 кДж/г, размер кристаллитов $\langle L_{Cu(Sn)} \rangle$ увеличивается с 16 нм до 200 нм, а спекание этих же порошков в условиях высоких давлений (термобарическое спекание) позволяет снизить температуру сплавообразования и сохранить размер кристаллитов в спеченном материале на уровне, имевшемся в механокомпозите. Однако фазообразование при различных способах спекания, определяется составом и структурой механокомпозитов различной дозой МА и имеет схожую стадийность. Так, спекание механоактивированных порошков систем *Fe-Sn*(*Ga*) и *Cu-Sn*(*Ga*) с малой дозой (D = 0,24–0,9 кДж/г) носит жидкофазный характер, что обусловлено наличием тонких слоев легкоплавкой фазы. Спеченный сплав на основе меди характеризуется структурой типа *α-Cu+*$Cu_{41}Sn_{11}$, имеет микротвердость H_μ = 1450–1490 МПа и достаточно высокую износостойкость

(I = 0,053 мг/м) при относительно низком коэффициенте сухого трения (f = 1,0–1,1). Спеченные сплавы на основе железа имеют зернистую структуру состава $Fe+FeGa_3$ с микротвердостью $H_{\mu Fe\text{-}Ga}$ =3600 МПа. Спекание механокомпозитов из порошков с более высокой дозой механоактивации (D = 1,4–2,8 кДж/г), имеющих в составе промежуточные метастабильные фазы, также протекает по механизму жидкофазного спекания, обусловленного формированием разупорядоченной зернограничной фазы, обогащенной легкоплавким компонентом, и приводит к формированию твердых интерметаллических соединений Fe_3Ga_4 и Fe_6Ga_5 и $Cu_{41}Sn_{11}$ с увеличением микротвердости получаемых материалов. Наконец, формирование спеченного композита из композиционных порошков с еще более высокой дозой энергии механоактивации (D от 5,0–7,2 до 54 кДж/г), имеющих структуру твердых растворов $Cu(Sn)$ и $Fe(Ga)$, протекает по механизму твердофазного спекания. При этом изменения фазового состава сплавов в процессе спекания рентгенографически не регистрируются, а спеченные композиты характеризуются высокими значениями микротвердости $H_{\mu Cu(Sn)}$ = 2320–2360 МПа и $H_{\mu Fe(Ga)}$ = 7800 МПа и низким коэффициентом сухого трения ($f_{Cu(Sn)}$= 0,8–0,85).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Гороховский, А.В. Композитные наноматериалы / А.В. Гороховский, Н. В. Архипова, В. В. Симаков. – Саратов: СГТУ, 2010. – 68 с.

2. Чувильдеев, В.Н. Физика новых материалов / В.Н. Чувильдеев, А.В. Нохрин, О.Э. Пирожникова, М.Ю. Грязнов, Ю.Г. Лопатин, Е.С. Смирнова. – Н. Новгород: Изд-во ННГУ, 2010. – 105 с.

3. Гусев, А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии / А.И. Гусев. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2009. – 416 с.

4. Аввакумов, Е.Г. Механические методы активации химических процессов / Е.Г. Авакумов. – Новосибирск: Наука, 1986. – 302 с.

5. Механокомпозиты – прекурсоры для создания материалов с новыми свойствами (Интеграционные проекты СО РАН, вып. 26) / ред.: О. И. Ломовский. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2010. – 424с.

6. Benjamin, J.S. Mechanical alloying / J.S. Benjamin // Sci. Amer. – 1976. – V. 234. N 5. – P. 40–48.

7. Молчанов, В.И. Активация минералов при измельчении / В.И. Молчанов, О.Г. Селезнева, Е.Н. Жирнов. – М.: Недра, 1988. –276 с.

8. Basset, D. Designing a high energy ball-mill for synthesis of nanophase materials in large quantities / D. Basset, P. Matteazzi, F.Miani // Mater. Sci. Eng. – 1993.– V. A168. – N 2. – P. 14–152.

9. Бутягин, П.Ю. Механохимический синтез в неорганической химии: сб. науч. тр. / П.Ю. Бутягин, В.В. Болдырев. – Новосибирск: Наука, 1991.– 55 с.

10. Streletskii, A.N. Proceedings of II Int. Conf. of Structural Application of Mech. Alloying, Vancouver / A.N. Streletskii // ASM International Materials Park Publishing, Canada, Ohio. – 1993. – P. 51.

11. Takacs, L. Self-sustaining reactions induced by ball milling / L. Takacs // Progress in Materials Science. – 2002. – V. 47. – P. 355–414.

12. Чердынцев, В.В. Расчет энергонапряженности и температуры в планетарном механоактиваторе / В.В. Чердынцев, Л.Ю. Пустов, С.Д. Калошкин, И.А.Томилин, Е.В. Шелехов // Материаловедение. – 2000. – № 2. – С. 18–23.

13. Болдырев, В.В. Механохимия и механическая активация твердых веществ / В.В. Болдырев // Успехи химии. – 2006. – Т. 75. – № 3. – С. 203–216.

14. Suryanarayana, C. Mechanical alloying and milling / C. Suryanarayana // Prog. Mater. Sci. – 2001. – V. 46.– N 1–2. – P. 1–184.

15. Benjamin, J.S. Mechanical alloying / J.S. Benjamin // Sci. Amer. – 1976. – V. 234. – N 5. – P. 40–48.

16. Charlot, F. Mechanically activated synthesis studied by X-ray diffraction in the Fe-Al system / F. Charlot, E. Gaffet, B. Zeghmati, F. Bernard, J.C. Niepce // Mater. Sci. Eng. – 1999. – V. A262. – P. 279–288.

17. Актуальные проблемы порошковой металлургии / Под ред. О.В. Романа, В.С. Аруначалама. – М.: Металлургия, 1990. – 232с.

18. Fecht, H.J. Nanostrucrure formation by mechanical attrition / H.J. Fecht // NanoStruct. Mater. – 1995. – V. 6. – P. 33–42.

19. Чувильдеев, В. Н. Теория неравновесных границ зерен в металлах и ее приложения для описания нано- и микрокристаллических материалов / В. Н. Чувильдеев // Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского.– 2010. – Вып. № 5(2). – С.124–131.

20. Lyakhov, N. Nanosized mechanocomposites in immiscible metal systems / N. Lyakhov, T. Grigorieva, A. Barinova, S. Lomaeva, E. Yelsukov, A. Ulyanov // J. Mater. Sci. – 2004. – V. 39. – N. 16–17. – P. 5421–5423.

21. Григорьева, Т.Ф. Механохимический синтез в металлических системах / Т.Ф. Григорьева, А.П. Баринова, Н.З. Ляхов. – Новосибирск: Параллель, 2008. – 312 с.

22. Витязь, П. А. Кинетика фазообразования порошковых композитов системы Fe–Ga при механохимическом сплавлении / П.А. Витязь, С.А. Ковалева, Т.Ю. Киселева, Т.Ф. Григорьева // Весці НАН Беларусі. Сер. фіз.-техн. навук. – 2012. – №1. – С. 5–11.

23. Витязь, П.А. Получение композиционных порошков с металлической матрицей методом механохимического синтеза / П.А. Витязь, В.И. Жорник, С.А. Ковалева, Т.Ф. Григорьева // Порошковая металлургия в Беларуси : вызовы времени : сб. науч. ст. / НАН Беларуси, ГНПО порошковой металлургии; редкол.: А.Ф. Ильющенко (гл. ред.) [и др.]. – Минск: Беларуская навука, 2017. – С. 414–458.

24. Витязь, П.А. Эволюция структуры и фазового состава порошков металлических и металл-оксидных систем в условиях механической активации / П.А. Витязь, В.И. Жорник, С.А. Ковалева // Перспективные материалы и технологии – 2015 / Под ред. В.В. Клубовича. – Витебск: Изд-во УО «ВГТУ», 2015. – С. 89–106.

25. Витязь, П.А. Влияние режимов механоактивации на структуру и свойства порошков-прекурсоров системы медь-олово и сплавов, спеченных на их основе / П.А. Витязь, В.И. Жорник, С.А. Ковалева, Т.Ф. Григорьева // Вестник Витебского государственного технологического университета. – 2014. – № 26. – С. 110–120.

26. Vityaz, P. A. Structure and Magnetic Properties of Sintered Alloys Based on Mechanically Activated Fe-Ga Powders / P. A. Vityaz, S.A. Kovaleva, L.S. Lobanovski, V.T. Senyut, T.F. Grigor'eva, T.V. Gamzeleva // Inorganic Materials: Applied Research. – 2014. – V. 5. – N. 1 – P. 81–88.

27. Киселева, Т.Ю. Влияние локальной структуры механохимически полученных порошковых прекурсоров на микроструктуру СВС-композитов Fe_2O_3/Fe/Zr/ZrO_2 / Т.Ю. Киселева, А.И. Лецко, Т.Л. Талако, С.А. Ковалева, Т.Ф. Григорьева, А.А. Новакова, Н.З. Ляхов // Российские нанотехнологии. – 2015. – Т.10. – № 3–4. – С. 44–50.

DOI:10.26201/ISSP.2019.45.557/Adv.mater.V.1.Ch.23

Глава 23. НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ АЛЮМИНИЕВЫЕ КРИОКАТАНЫЕ ЛИСТЫ ИЗ СПЛАВА Д16 С УНИКАЛЬНЫМ КОМПЛЕКСОМ СВОЙСТВ

Крымский С.В., Маркушев М.В., Ситдиков О.Ш., Автократова Е.В.
Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, г. Уфа, Россия

Представлены результаты оценки структуры, прочности, трещиностойкости и сопротивления межкристаллитной коррозии (МКК) листов из промышленного алюминиевого сплава Д16, полученных термомеханической обработкой прессованного прутка, сочетавшей эффекты структурного упрочнения и дисперсионного твердения от деформирования со степенью e~2 при температуре жидкого азота и упрочняющей термообработки.

Предварительно закаленный и криокатаный сплав в естественно состаренном состоянии имел наноячеистую (размер ячеек 100-200 нм) структуру матрицы и демонстрировал уникально высокие параметры статической прочности при растяжении при комнатной температуре ($\sigma_{0,2}$=590 МПа, $\sigma_в$ = 640 МПа) на фоне удовлетворительной пластичности (δ=6%) и низкой трещиностойкости (удельной работы зарождения $A_з$= 27 кДж/м^2 и роста трещины $A_р$= 4 кДж/м^2). При этом глубина и интенсивность МКК (35 мкм и 14 %) чуть превышали уровни в исходном полуфабрикате. Искусственное же старение листов по серийному режиму (190^{o}C, 12 ч), значительно разупрочняло сплав ($\sigma_{0,2}$ = 405 МПа, $\sigma_в$ = 465 МПа) вследствие одновременного и интенсивного протекания процессов распада твердого раствора, возврата и рекристаллизации матрицы. Формирование при этом частично рекристаллизованной (смешанной) структуры незначительно увеличивало пластичность (δ=7%) и трещиностойкость ($A_з$= 31 кДж/м^2, $A_р$= 9 кДж/м^2) и заметно ухудшало их сопротивление МКК (глубина и интенсивность достигали 475 мкм и 88 %, соответственно).

Разработаны режимы искусственного старения криокатаных листов, позволившие придать им уникальный баланс механических и коррозионных свойств сплава при комнатной температуре. А именно, дополнительно упрочнить листы на 10-20 МПа ($\sigma_{0,2}$= 610 МПа, $\sigma_в$= 665 МПа) и одновременно значительно повысить пластичность (δ= 10,4%) и трещиностойкость ($A_з$= 42 кДж/м^2, $A_р$= 18 кДж/м^2), сохранив приемлемый уровень сопротивления МКК (глубина и интенсивность 50 мкм и 23 %, соответственно).

Введение

Разработка новых методов упрочнения металлов и сплавов, использующих «пластическое наноструктурирование», вызвала в последние годы заметный интерес к деформации при криогенных температурах. Основанием послужило обнаружение довольно значимых эффектов от такого деформирования на прочностные параметры обрабатываемых материалов [1-7]. Однако при этом основное внимание уделяли оценке лишь параметров статической и усталостной прочности при одноосном растяжении при комнатной температуре, что явно недостаточно для характеристики надежности и работоспособности таких материалов в конструкциях. В особенности это актуально для средне- и высокопрочных сложнолегированных дисперсионно-твердеющих сплавов, в том числе сплавов на алюминиевой основе типа дуралюмин, широко используемых во многих отраслях промышленности.

Цель работы - оценить структуру, прочность, трещиностойкость и сопротивление межкристаллитной коррозии листов из промышленного алюминиевого сплава Д16, полученных термомеханической обработкой, сочетавшей эффекты структурного упрочнения и дисперсионного твердения от деформирования при температуре жидкого азота и упрочняющей термообработки.

Материал и методы анализа

Заготовки в виде пластин толщиной 5 мм, вырезанные вдоль оси прессования из промышленного горячепрессованого прутка ∅ 60 мм сплава Д16 стандартного химического состава (Al-4,4Cu-1,4Mg-0,7Mn, % вес.) и с грубоволокнистой структурой, сначала нагревали до температуры 500°C и закаливали в воду комнатной температуры

для фиксации пересыщенного алюминиевого твердого раствора. Затем их охлаждали и прокатывали с суммарной степенью деформации e~2 в изотермических условиях при температуре жидкого азота, после чего отжигали (старили) при температуре от комнатной до 190ºС. Для сравнения со справочными данными, криопрокатанный (КП) сплав также подвергали стандартным видам термического упрочнения по режимам Т и Т1 [8] – перезакалке и последующему естественному и искусственному старению (ЕС и ИС) при комнатной и температуре 190^0С, 6 суток и 12 часов, соответственно.

Структурно-фазовое состояние сплава до и после прокатки изучали методами оптической металлографии (ОМ), а также просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии (ПЭМ и СЭМ). ОМ сплава, с определением толщины волокна ($S_в$) методом секущей, проводили на металлографическом микроскопе «Nikon L-150». Объекты готовили последовательной механической шлифовкой и полировкой. Для создания оптического контраста образцы химически травили в реактиве Келлера (об. %: 1 HF, 1,5 HCl, 2,5 HNO_3, 95 H_2O). Тонкую структуру изучали в просвечивающем электронном микроскопе JEOL 2000EX на объектах, полученных струйной электрополировкой на приборе Tenupol-3 при температуре –28°С и напряжении 20 В в 20% растворе азотной кислоты в метиловом спирте.

Детально параметры структуры матрицы сплава (спектр разориентировки границ, средний угол разориентировки ($Θ_{ср}$), долю высокоугловых границ, форму и размер зерна (D_3) и субзерна ($D_{СЗ}$), объемную долю рекристаллизованных зерен (V_3) и др.) оценивали методом дифракции обратноотраженных электронов (англ. electron backscattered diffraction (EBSD)) с использованием микроскопа TESCAN MIRA 3 LMH с полевой эмиссией, системы регистрации OXFORD HKL и программного пакета CHANNEL5. Объекты для анализа получали по процедуре, подобной для получения фольг для ПЭМ исследований. Размер исследуемой области (растр) составлял 200х150 точек при шагах сканирования 0,5 мкм и 70 нм. Обработку данных и построение карт разориентировок проводили с учетом рекомендаций работ [9,10]. При этом количество неиндексированных точек не превышало 20% в случае анализа по 3-4 Кикучи-линиям. Необходимо отметить, что по данным литературы (например, [9]) количество Кикучи-линий при подобном анализе должно быть не менее 4-5. В нашем же случае ~90 % точек индексировались по 4 линиям, а с их принудительным увеличением до 5, количество неиндексированных точек резко возрастало и превышало 50%. Причина – трудность регистрации ориентировок сильнодеформированных кристаллитов. При обработке данных применяли стандартный фильтр программы «Tango», «одиночные» точки - зерна, окруженные со всех сторон точками с отличной ориентировкой, удалялись, а непроиндексированные точки последовательно присоединяли к соседям с постепенным уменьшением их количества с 8 до 3. К малоугловым относили границы с разориентировкой от 2до 15º, к высокоугловым – более 15º (МУГ и ВУГ, соответственно). Размер структурных составляющих (ячеек, субзерен и зерен) определяли методом секущей по не менее чем 500 измерениям, что обеспечивало ошибку не более 5 % при доверительной вероятности 0,9.

Рентгеноструктурный анализ (РСА) проводили на дифрактометре ДРОН-4-07 в Cu-$K_α$ излучении при напряжении 40 кВ и токе 30 мА с длиной волны λ = 1,54418 Å. Съемку осуществляли методом пошагового сканирования (с шагом 0,1° и временем экспозиции 4 сек) с вращением образца и с использованием графитового монохроматора на дифрагированном пучке. Среднеквадратичную микродеформацию кристаллической решетки ($<ε^2>^{1/2}$), а также размер областей когерентного рассеяния (ОКР) ($D_{ОКР}$) рассчитывали методом полнопрофильного анализа [11] в программном комплексе «MAUD» (Materials Analysis Using Diffraction) [12]. Погрешность измерения $<ε^2>^{1/2}$ и D не превышала 0,001 % и 5 нм, соответственно. Плотность дислокаций, ρ, рассчитывали по формуле:

$$\rho = 2\sqrt{3}\left\langle \varepsilon^2 \right\rangle^{\frac{1}{2}} / \left(D \times b\right),$$

где b - вектор Бюргерса.

Образцы для всех видов анализа вырезали из центральной части заготовок. СЭМ и РСА листов проводили в плоскости прокатки.

Механические испытания проводили на машине Instron 5982. Параметры статической прочности сплава при одноосном растяжении при комнатной температуре (условные пределы прочности и текучести ($\sigma_{0,2}$ и $\sigma_в$), а также относительное удлинение (δ)), определяли на плоских образцах с рабочей частью 9х3х0,7 мм. А характеристики трещиностойкости (удельную работу зарождения и роста трещины ($A_з$ и $A_р$) и их сумму (А)) оценивали по методу Кана [13] при внецентренном растяжении образцов 28х20х0,7 мм с боковым V-образным концентратором. Испытывали не менее 3-х образцов на точку. Испытания на сопротивление сплава МКК с качественной и количественной оценкой коррозионной стойкости проводили с учетом требований технических условий для проведения такого рода оценок [13] и ГОСТ 9.021-74. Образцы перед испытаниями покрывали коррозионностойким лаком со всех сторон, кроме одной, предназначенной для непосредственного контакта с коррозионной средой. Испытания проводили в 3%-ном водном растворе хлористого натрия (NaCl) + 1% соляной кислоты (HCl). В растворе образцы располагали так, чтобы они не соприкасались друг с другом. Температура испытания составляла 20±2ºС, продолжительность – 24 часа. Показатели стойкости против МКК определяли по снимкам, полученным с помощью оптического и сканирующего электронного микроскопов. Глубину МКК определяли как среднее арифметическое глубин поражений вдоль контактной поверхности, а интенсивность - как длину пораженной части сечения образца в процентах от его общей длины.

Результаты и обсуждение

Оценка механических и коррозионных свойств показала, что сплав после криопрокатки и последующего естественного старения в течение ~6 суток (состояние КП+ЕС) демонстрировал сочетание параметров уникально высокой для него прочности (вдоль направления прокатки $\sigma_{0,2}$ = 590 МПа, $\sigma_в$ = 640 МПа), удовлетворительной пластичности (δ=6%), низкой трещиностойкости, в особенности сопротивления росту трещины ($A_з$ = 27 кДж/м^2, $A_р$ = 4 кДж/м^2) (табл. 1) и высокого сопротивления МКК (глубина поражения 50 мкм, интенсивность 23 %) (табл. 2). При этом анизотропия механических свойств была типичной для катаных полуфабрикатов (табл. 1). Такой комплекс свойств был обусловлен формированием нагартованной структуры без изменения ее типа, присущей исходному полуфабрикату (рис. 1а,б). А именно, после прокатки и вылеживания в сплаве сохранилась частично рекристаллизованная преимущественно волокнистая структура. Криопрокатка привела лишь к вытягиванию и утонению волокнистых зерен со 100-200 до 10-20 мкм, а также их фрагментации, в результате чего микроструктура стала более дисперсной (рис.1в). Внутри вытянутых зерен вместо исходной полигонизованной структуры с размером субзерна ~5 мкм (рис. 1б) и незначительной плотностью решеточных дислокаций (ρ = 0,8 х 10^{14} м$^{-2}$) сформировалась развитая ячеистая структура с высокой плотностью дислокаций (до 7 х 10^{14} м$^{-2}$) (рис. 1г и табл. 3) [3-6]. В результате, доля ВУГ уменьшилась до 11 %, средний угол разориентировки границ до 8º, и заметно (до ~0,33 %) увеличивались микронапряжения кристаллической решетки и уменьшился размер ОКР.

Таблица 1 - Механические свойства сплава Д16 при комнатной температуре

Состояние	$\sigma_{0.2}$, МПа	$\sigma_в$, МПа	δ, %	А, кДж/м^2	$A_{ЗТ}$, кДж/м^2	$A_{РТ}$, кДж/м^2	Ист.
Т (З+ЕС)	280/-*	430/-	19,0/-	-	-	-	[8]
Т1 (З+ИС) стан.	390/-	440/-	7,0/-	-	-	-	
КП+ЕС	590/505	640/540	5,9/2,0	31/16	27/13	4/3	-
КП+ИС стан.	405/405	465/455	7,1/2,9	40/17	31/13	9/4	
КП+ИС нов.	610/510	665/550	10,4/3,1	60/23	42/18	18/5	
КП+Т	285/270	455/430	27,8/20,3	243/128	94/48	149/80	
КП + Т1	375/365	465/450	12,0/8,6	138/46	90/28	48/18	

* образцы долевые (ДП)/поперечные (ПД)

Таблица 2 - Параметры МКК алюминиевого сплава Д16

Состояние	Глубина, мкм	Интенсивность, %
Т (З + ЕС)	25	4
Т1 (З + ИС) стан.	525	50
КП+ЕС	35	14
КП+ИС стан.	475	90
КП+ИС нов.	59	23

Таблица 3 - Параметры структуры сплава в криокатанном и состаренных состояниях

Состояние	$S_в$, мкм	$D_з$, мкм	$V_з$, %	$N_{вуг}/N$, %	$\Theta_{ср}$, град	$D_{сз}$, мкм	$D_{окр}$, мкм	$<\varepsilon^2>^{1/2}$, %	ρ, 10^{14} $м^{-2}$
Исходное	100-200	5	4-5	27	16	5 / 4	0,13-0,15	0,08	0,8
КП + ЕС	10-20	0,13	1-2	11	8	0,48 / 0,42	0,05-0,06	0,33	7,2
КП + ИС стан.	10-20	0,14	17	46	23	0,21 / 0,23	0,08-0,09	0,11	1,6
КП + ИС нов.	10-20	0,14	1-2	8	6	0,42 / 0,52	0,06-0,07	0,20	4,0

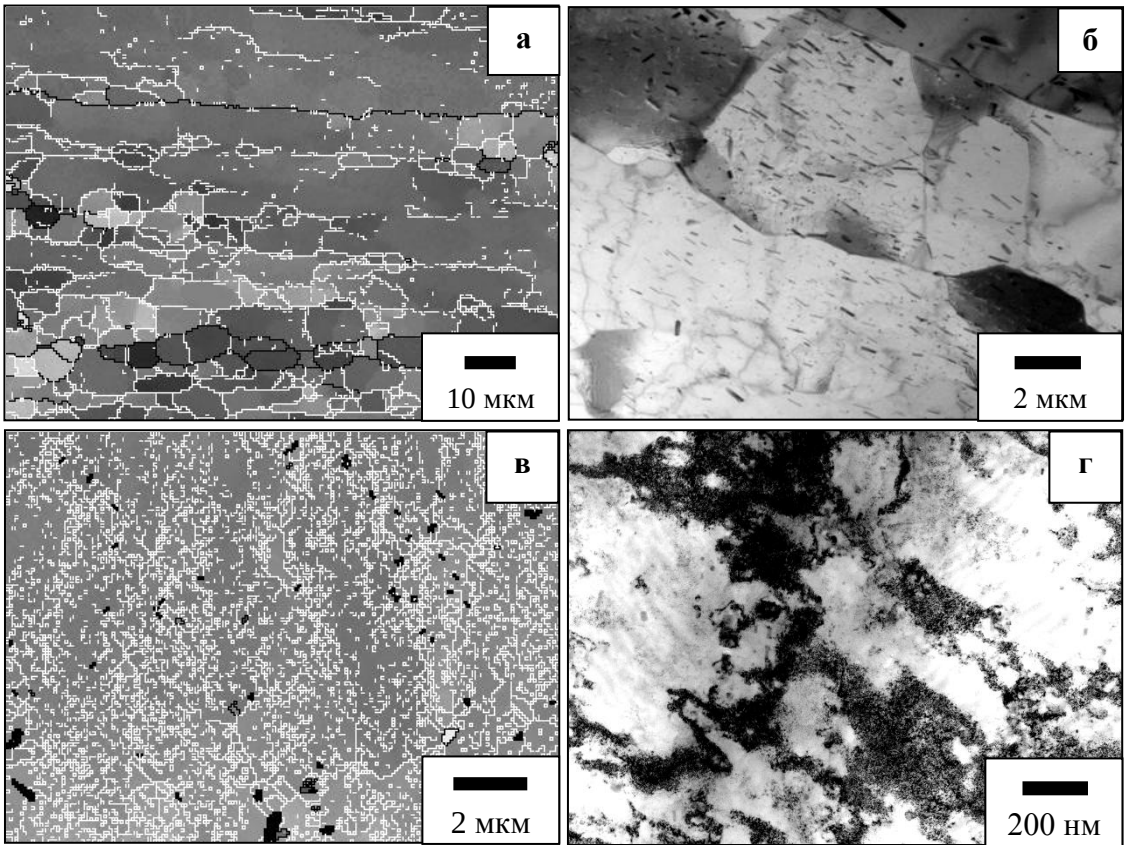


Рисунок 1 – СЭМ (а,б) и ПЭМ (в,г) структура исходного прутка (а,в) и криопрокатанного с e~2,0 сплава Д16. Белые линии на а,б – малоугловые границы (2-15º), черные – большеугловые границы (>15º). Направление прессования вдоль горизонтальной оси.

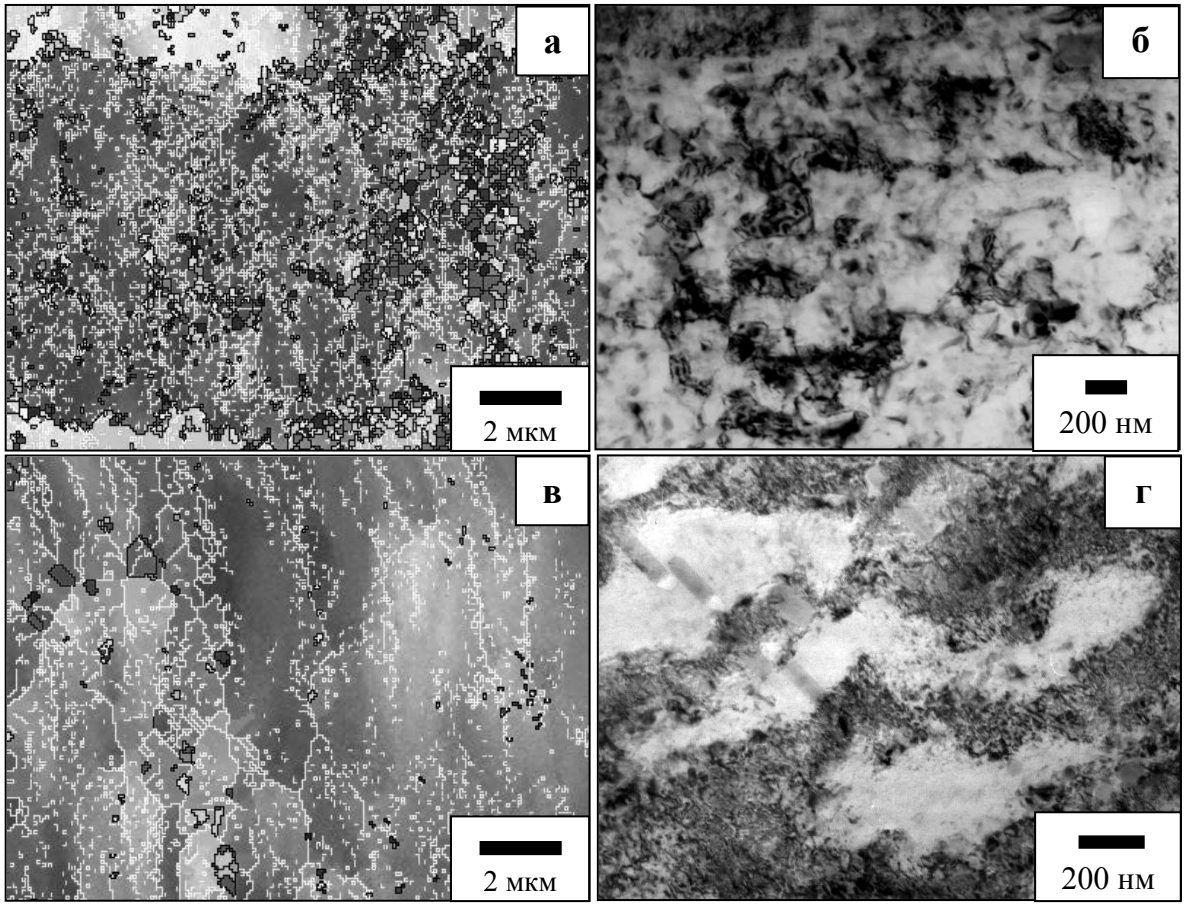


Рисунок 2 – СЭМ-EBSD (а,в) и ПЭМ (б,г) структура сплава после КП и искусственного старения по новому (а,б) и стандартному (в,г) режиму

Упрочнение сплава в результате криопрокатки было обусловлено следующими факторами: значительным увеличением плотности дислокаций, структурным упрочнением, которое обеспечило формирование низкоэнергетических дислокационных структур. При этом, такие структуры с углом разориентировки $\theta \leq 2\text{-}4^{\circ}$ вносили вклад в упрочнение лишь как дислокации «леса» и дислокационные скопления. Более же разориентированные кристаллиты (с $\theta \geq 4^{\circ}$) оказывали структурное упрочнение сплава по типу упрочнения Холла-Петча [3-7].

Другим упрочняющим фактором было естественное старение КП сплава, вследствие распада предварительно пересыщенного твердого раствора на основе алюминия, с формированием кластеров и зон Гинье-Престона-Багаряцкого (ЗГПБ), обогащенных магнием и медью, в виде чрезвычайно дисперсных сфер нанометрического размера (порядка 5-10 нм в диаметре), располагающихся преимущественно на элементах дислокационной структуры (рис. 3а) [3-5]. Распад, соответственно и дисперсионное твердение матрицы, были активизированы высокой плотностью точечных и линейных дефектов кристаллической решетки алюминия.

Сравнительно малая глубина и интенсивность коррозионного поражения (14% и 35 мкм, соответственно, табл. 2) КП сплава после вылеживания была вызвана малой разностью электрохимических потенциалов между матрицей и кластерами/зонами вследствие когерентности с матрицей продуктов старения.

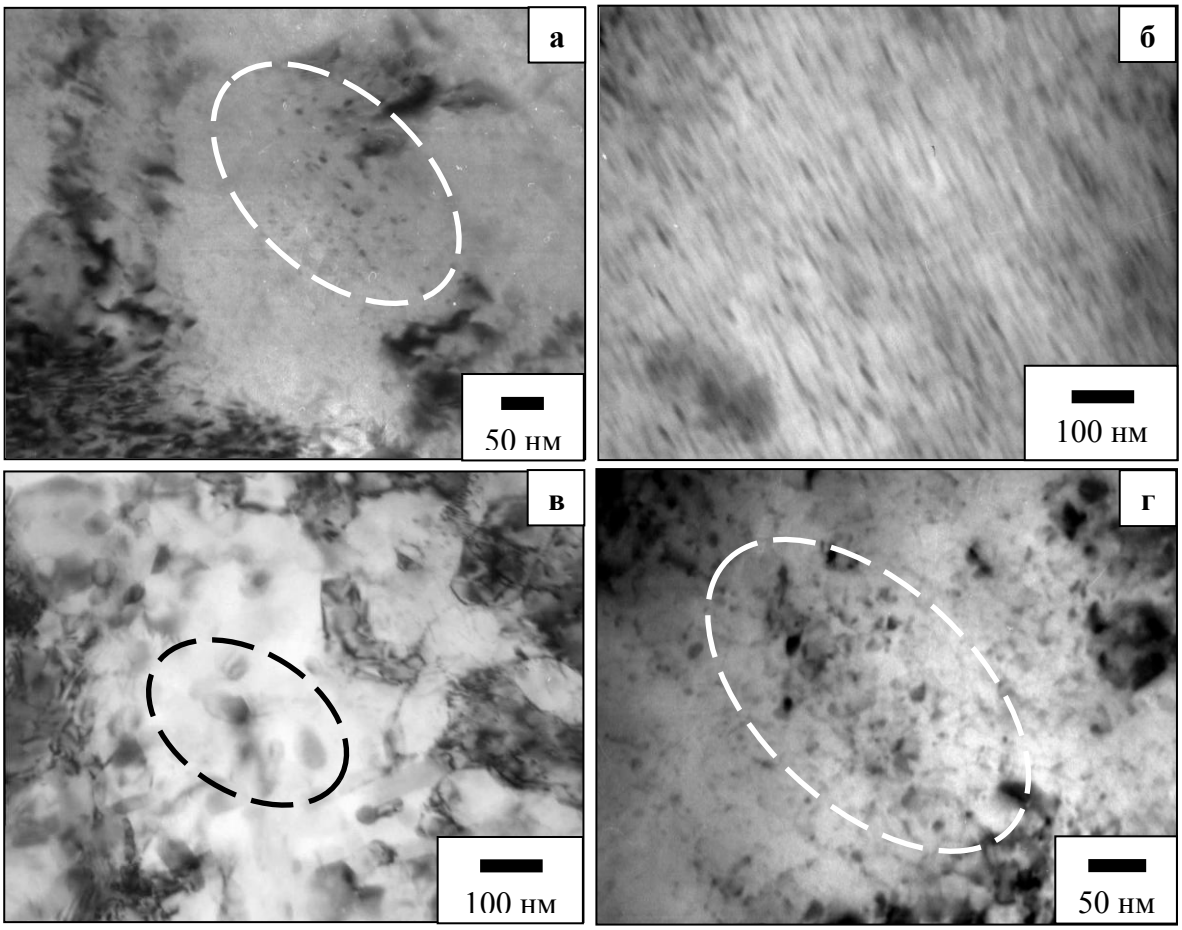


Рисунок 3 – Упрочняющие частицы в сплаве после криопрокатки и естественного старения (а), после искусственного старения по новому (б) и стандартному режимам (в, г).

Искусственное же старение КП сплава по серийному режиму (состояние КП+ИС стан.) заметно его разупрочнило (вдоль направления прокатки $\sigma_{0,2}$ = 405 МПа, $\sigma_в$ = 465 МПа), причем практически до уровня, достигаемого в результате лишь его дисперсионного твердения (состояние Т1) (табл. 1). Но одновременно повысилась изотропность свойств листов. Причина - наложение и интенсивное протекание процессов распада твердого раствора, возврата и рекристаллизации деформационной структуры. В результате неравновесная деформационная структура трансформировалась в более равновесную смешанную структуру, состоящую из областей новых зерен нанометрического размера, свободных от дислокаций, и нерекристаллизованных областей (рис. 2а). При этом границы новых зерен отличались от дислокационных границ кристаллитов, наблюдаемых в ПЭМ структуре после криопрокатки, более высокой четкостью и хорошо регистрируемым экстинкционным контрастом (рис. 2б) [3-5]. Из данных EBSD анализа (рис. 2а) следует, что размер субзерен после старения был заметно меньше и составил 200-230 нм. Кроме того, в структуре присутствовали отдельные нанозерна размером 100-150 нм, объемная доля которых достигала 14-17 %, доля высокоугловых границ составляла ~45 %, а средний угол разориентировки увеличился до ~23º. Кроме того, также уменьшились микронапряжения решетки до 0,15–0,1 %, а размер ОКР слегка увеличился, составляя ~80 нм (табл. 3).

При искусственном старении сплава при 190ºС в областях возврата внутри ячеек, свободных от дислокаций, формировались вытянутые веретенообразные частицы упрочняющей S-фазы длиной 50-100 нм и шириной 20-30 нм (рис. 3б), а в областях с рекристаллизованной структурой - более компактные частицы, длиной 50-

70 нм и шириной 30-50 нм (рис. 3в). Причиной такой бимодальности распада твердого раствора являлся разный уровень микронапряжений в областях возврата и рекристаллизации. Вклад в разупрочнение сплава видимо внесло также и отсутствие стадии зонного старения, вследствие чего происходило формирование несвойственной для данного сплава упрочняющей θ-фазы, частицы которой сравнительно быстро коагулировали и формировали скопления менее дисперсных и более компактных выделений. При этом, хотя дисперсность вторичных пластинчатых выделений в нерекристаллизованных областях криопрокатаного и отожженного сплава по-прежнему оставалась даже более высокой, чем в аналогично состаренном недеформированном состоянии сплава, это не компенсировало потерю его прочности.

Необходимо отметить, что несколько неожиданным было фиксировать тот факт, что эффект структурного упрочнения сплава, обусловленный интенсивной низкотемпературной пластической деформацией, терялся при отжиге сплава при температуре и длительностях, соответствующих стандартным режимам его искусственного старения на максимальную прочность. И такое старение сводило на нет смысл примененной к нему всей обработки. Однако, более удивителен был факт того, что, несмотря на сильное разупрочнение, показатели пластичности и трещиностойкости КП сплава повышались незначительно (δ = 7 %, $A_з$ = 31 кДж/м^2, $A_р$ = 9 кДж/м^2).

Повышение равновесности структуры границ ячеек в процессе отжига должно было уменьшить склонность сплава к МКК из-за снижения свободной энергии и уменьшения их диффузионной способности. Однако, вследствие выделения именно в этих областях некогерентных стабильных частиц, происходило формирование более широких зон поражения, которые, в свою очередь сливались при развитии рекристаллизации. Этому также способствовало наличие значительной доли границ ячеек, обеспечивавших интенсивную диффузию коррозионной среды вглубь образца. Последнее также способствовало и большей глубине поражения (табл. 2). Картина поражения криодеформированого сплава после искусственного старения была также дополнена тем, что сравнительно узкие и глубокие каналы поражения, зачастую сливались в сплошные коррозионные очаги (рис. 4а). Причина была обусловлена распадом твердого раствора, приводившем к выделению в рекристаллизованных областях крупных частиц стабильных S и θ фаз, а в областях со структурой возврата – дисперсных пластинчатых фаз S и θ.

Был разработан новый режим искусственного старения КП сплава, позволивший заметно исправить ситуацию (состояние КП+ИС нов.). Причем, не только исправить, но и дополнительно упрочнить сплав и получить рекордные для массивных заготовок прочностные свойства сплава - $\sigma_{0,2}$=610 МПа и $\sigma_в$=665 МПа. Но, что особенно важно, одновременно значительно повысить и параметры его пластичности (δ= 10,4%) и трещиностойкости ($A_з$=42 кДж/м^2, $A_р$=18 кДж/м^2), при сохранении на приемлемом уровне сопротивления МКК (23% и 59 мкм, соответственно, табл. 1 и 2), придавшее сплаву уникальный баланс механических свойств, определяющий его повышенную конструкционную прочность в условиях статического нагружения при комнатной температуре. При этом было «задействовано» зонное/«когерентное» старение при температурах заметно ниже стандартных [14-16]. Такое старение обеспечило сохранение преимущественно наноячеистой структуры с размером ячеек 400-500 нм (рис. 2г) и формирование в отдельных областях материала групп субзерен и отдельных нанометрических зерен с четким экстинционным ПЭМ контрастом. С одной стороны, такой отжиг приводил к распаду алюминиевого твердого раствора и формированию его продуктов в виде нанометрических зон и пластинчатых частиц метастабильных фаз размером до 10-20 нм и увеличению плотности их распределения по сравнению с естественно состаренным состоянием (рис. 3г), преимущественно на элементах дислокационной структуры, что способствовало дополнительному упрочнению сплава за счет торможения ими дислокаций. С другой стороны, развитие возврата в указанном диапазоне температур, о чем свидетельствовало снижение плотности дислокаций до 4 х 10^{14} м$^{-2}$ и микронапряжений до 0,2 % (табл. 3), при сохранении относительно высокой прочности за счет

деформационного упрочнения позволило одновременно улучшить характеристики пластичности, достичь более благоприятного отношения $\sigma_{0,2}/\sigma_в$ и меньшей анизотропии пластичности.

При этом предлагаемый режим старения сплава обусловил достижение не только уникальной прочности, но и уникального баланса прочности, пластичности и трещиностойкости как вдоль прокатанного листа, так и поперек него, что было вызвано развитием процессов возврата и распада твердого раствора с формированием более равновесной структуры.

Интенсивность и глубина коррозионного поражения сплава после предлагаемой обработки была также сравнительно небольшой (рис. 4б). Такой результат был получен из-за того, что в результате предлагаемого старения в КП сплаве прошли релаксационные процессы, снизившие уровень микронапряжений, и структурно выявившиеся в основном в виде уменьшения скалярной плотности дислокаций. При этом ячеистая структура в целом не претерпела значительных изменений. Одновременно в сплаве происходил распад твердого раствора с формированием нанометрических зон и пластинчатых частиц метастабильных фаз с меньшей разницей потенциалов с матрицей. Как следствие, коррозионное поражение сплава было представлено отдельными, неглубокими, узкими очагами.

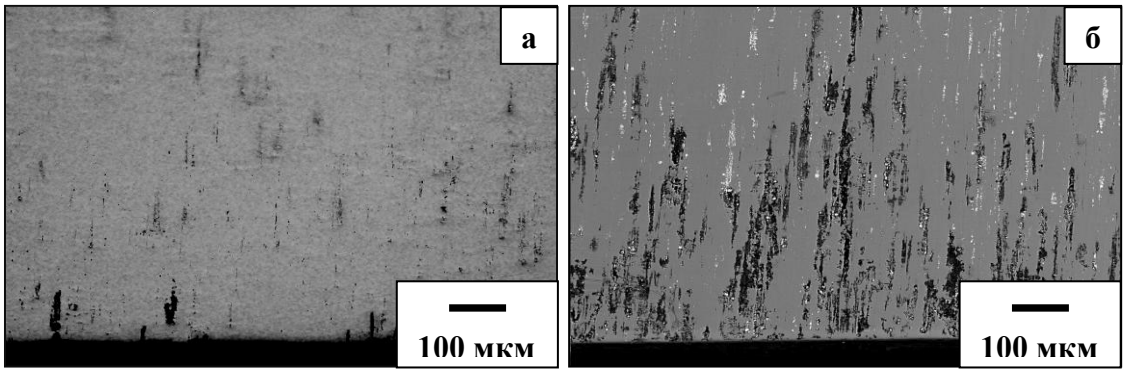


Рисунок 4 – Коррозионное поражение криопрокатанного и искусственно состаренного по разработанному (а) и серийному режиму (б) сплава Д16

Заключение

Показано, что изотермическая криопрокатка сплава Д16 до e~2 и последующее естественное старение в течение ~6 суток приводят к фиксированию уникально высокой прочности (вдоль направления прокатки $\sigma_{0,2}$ = 590 МПа, $\sigma_в$ = 640 МПа), сопровождаемой, однако, лишь удовлетворительной пластичностью (δ = 5,9 %) и низкой трещиностойкостью, в особенности, низким сопротивлением росту трещины ($A_з$ = 27 кДж/м^2, $A_р$ = 4 кДж/м^2). При этом глубина и интенсивность МКК (35 мкм и 14 %) чуть превышают уровни, зафиксированные для исходного прутка. Такой результат был, прежде всего, достигнут за счет структурного упрочнения от формирования при прокатке развитой наноячеистой структуры (размер ячеек 100-200 нм), а также, за счет зонного распада предварительно пересыщенного алюминиевого раствора, активно протекавшего в сильнодеформированной матрице. Искусственное же старение прокатанного сплава по серийному режиму Т1 привело к заметному его разупрочнению ($\sigma_{0,2}$ = 405 МПа, $\sigma_в$ = 465 МПа), причем практически до уровня, достигаемого лишь в результате дисперсионного твердения исходного полуфабриката. Причина - наложение и интенсивное протекание процессов распада твердого раствора, возврата и рекристаллизации деформационной структуры. В результате, несколько неожиданным было зафиксировать тот факт, что эффект упрочнения сплава, обусловленный интенсивной низкотемпературной пластической деформацией, терялся даже при отжигах при температурах и длительностях, соответствующих стандартным

режимам его искусственного старения. Кроме того, несмотря на сильное разупрочнение, показатели пластичности и трещиностойкости прокатанного сплава повышались лишь незначительно (δ = 7 %, $A_з$ = 31 кДж/м^2, $A_р$ = 9 кДж/м^2), а сопротивление МКК, напротив, заметно ухудшалось (глубина и интенсивность 475 мкм и 88 %, соответственно). Таким образом, стандартное искусственное старение сводило на нет все усилия, направленные на повышение свойств сплава за счет исследованной обработки.

Исправить ситуацию позволила корректировка режимов искусственного старения криокатанного сплава. С ее помощью удалось не только значительно повысить параметры пластичности (δ = 10,4 %) и трещиностойкости ($A_з$ = 42 кДж/м^2, $A_р$ = 18 кДж/м^2), но и дополнительно его упрочнить ($\sigma_{0,2}$ = 610 МПа, $\sigma_в$ = 665 МПа), сохранив приемлемый уровень сопротивления МКК (глубина и интенсивность 50 мкм и 23 %, соответственно). То есть, придать сплаву уникальный комплекс механических свойств, определяющий его повышенную конструкционную прочность в условиях статического нагружения при комнатной температуре. Такой комплекс свойств обеспечивается сочетанием эффектов структурного упрочнения от криопрокатки и дисперсионного твердения от упрочняющей термообработки. При этом, эффект достигается за счет искусственного старения при более низких температурах, чем при стандартной термообработке сплава на максимальную прочность. Дополнительное упрочнение крикатанного сплава обусловлено меньшей интенсивностью возврата структуры деформированной матрицы и преимущественно зонным распадом пересыщенного твердого раствора с формированием продуктов в виде нанометрических зон и пластинчатых частиц метастабильных фаз, равномерно распределенных на элементах дислокационной структуры.

Обращает на себя внимание также то, что сплав после криопрокатки и старения по скорректированному режиму, т.е. в состоянии, в котором он демонстрировал уникально высокую прочность и наилучшее сочетание прочности и пластичности при одноосном растяжении, показал уровень обоих параметров трещиностойкости выше достигаемого после криопрокатки и старения по серийным режимам. Кроме того, сплав во всех состояниях, кроме состояния КП+Т, показал работу зарождения трещины значительно выше работы, затрачиваемой на ее распространение. Если принять во внимание абсолютные значения установленных параметров механического поведения, то можно заключить, что криокатанный сплав после искусственного старения по скорректированному режиму на фоне уникальной прочности обладает не просто удовлетворительной, а хорошей трещиностойкостью. А рассматривая демонстрируемый уровень свойств сплава в целом, можно говорить о том, что он обладает и уникальным балансом прочности, пластичности, трещиностойкости и сопротивления межкристаллитной коррозии.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИПСМ РАН по теме «Интенсивно-деформированные алюминиевые сплавы: структура, технологические и эксплуатационные свойства», регистрационный номер АААА-А19-119021390107-8. Экспериментальные исследования выполнены на базе ЦКП ИПСМ РАН.

ЛИТЕРАТУРА

1. Маркушев М.В. К вопросу об эффективности некоторых методов интенсивной пластической деформации, предназначенных для получения объемных наноструктурных материалов. Письма о материалах, 2011, Т.1, № 1, С. 36-42.

2. Rabinovich M.Kh. and Markushev M.V. Influence of fine grained structure and superplastic deformation on the strength of aluminium alloys. Part 2 The physical nature of the influence of fine grained structure on the strength of aluminium alloys // J.Mat.Sci. - v.31. - 1996. - p.4997-5001

3. Автократова Е.В., Крымский С.В., Маркушев М.В., Ситдиков О.Ш. Особенности структуры алюминиевого сплава Д16, интенсивно деформированного при температуре жидкого азота // Письма о материалах. 2011. т.1. вып. 2. С. 92-95.

4. Крымский С.В., Автократова Е.В., Ситдиков О.Ш., Маркушев М.В. К вопросу о наноструктурировании алюминиевого сплава Д16 с использованием криогенной деформации // Перспективные материалы. 2011. Вып. 12. С. 262-266.

5. Крымский С.В., Автократова Е.В., Ситдиков О.Ш., Михайловская А.В., Маркушев М.В. // Физика металлов и металловедение. 2015. – Т. 116. – № 7. – С. 714-723.

6. Хаймович П. А. Криодеформация металлов при всестороннем сжатии. ВАНТ, 2006, № 4, С. 28–34.

7. Ma E. Eight routes to improve the tensile ductility of bulk nanostructured metals and alloys. JOM, 2006, April, P. 49-53.

8. Алиева С.Г., Альтман М.Б., Амбарцумян С.М. и др. Промышленные алюминиевые сплавы. М: Металлургия, 1984, 528 с.

9. Humphreys F.J. Characterisation of fine-scale microstructures by electron backscatter diffraction (EBSD) // Scripta Mater. 2004. V. 51. P. 771-776.

10. Метод дифракции отраженных электронов в материаловедении. Под ред. Шварца А., Кумара М., Адамса Б., Филда Д. М.: Техносфера, 2014. 544 с.

11. Rietveld H.M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures // J. App. Crystallogr. 1969. V. 2. P. 65–71.

12. Young R.A. The Rietveld method. Oxford: University Press, 1993. 312 P.

13. Вассерман А.М., Данилкин В.А., Коробов О.С. и др. Методы контроля и исследования легких сплавов: Справочник. М.: Металлургия,1985, 510 с.

14. M.V. Markushev and M. Yu. Murashkin. Strength and Crack Resistance of Commercial Aluminum Alloys 1560 and 5083 after Severe Plastic Deformation via Angular Pressing // Russian Metallurgy (Metally), Vol. 2005, No. 5, pp. 398–405.

15. М.В. Маркушев. О природе разрушения и трещиностойкости интенсивно пластически деформированных алюминиевых сплавов // Деформация и разрушение материалов, № 12, 2007, С.22-25.

16. Markushev M.V. On fracture and crack resistance of severely deformed aluminum alloys with micro- and submicrocrystalline structures // Вопросы материаловедения, № 4, v.52, 2007, С.217-223.

Авторский указатель

Автократова Е.В. 311
Андреев В.А. 115
Антанович А.А. 105
Балаев Э.Ю. 137
Бледнова Ж.М. 137
Блинова Е.Н. 89
Брановицкий А.М. 64
Вьюненко Ю.Н. 225
Глезер А.М. 5
Горнакова А.С. 240
Драгошанский Ю.Н. 251
Жапова Д.Ю. 283
Жарин А.Л. 153
Жорник В.И. 296
Жуков О.П. 89
Ильющенко А.Ф. 162
Кийко В.М. 194
Климович И.М. 179
Колесников С.А. 105
Комаров Ф.Ф. 179
Конева Н.А. 75
Крымский С.В. 311
Кустов А.И. 208
Лебединский Ю.А. 64
Липатникова Я.Д. 266
Лотков А.И. 283
Макарова Т.А. 225
Маркушев М.В. 311
Марукович Е.И. 51, 64
Мигель И.А. 208
Новохатская Н.И. 194
Овчинников В.И. 51, 162
Онысько С.Р. 129
Перкас М.М. 115
Пермякова И.Е. 5
Пудов В.И. 251
Русинов П.О. 137
Ситдиков О.Ш. 311
Соловьева Ю.В. 266
Старенченко В.А. 266
Столяров В.В. 22
Страумал Б.Б. 240
Сурсаева В.Г. 36
Терентьев В.Ф. 22
Тимкин В.Н. 283
Тришкина Л.И. 75
Тюрин А.И. 240
Тявловский А.К. 153
Ушеренко С.М. 51
Филиппова В.П. 89
Хвисевич В.М. 129
Хлопков Е.А. 225
Чекан Н.М. 129
Черкасова Т.В. 75
Шаронов Г.В. 153
Юсупов В.С. 115

СОДЕРЖАНИЕ

РУБАНИК ВАСИЛИЙ ВАСИЛЬЕВИЧ (к 70-летию со дня рождения)		3
Глава 1.	**Пермякова И.Е., Глезер А.М.** АМОРФНО-НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ КОМПОЗИТЫ: ПОЛУЧЕНИЕ, СТРУКТУРА, СВОЙСТВА	5
Глава 2.	**Столяров В.В. Терентьев В.Ф.** ОСОБЕННОСТИ ТРИП ЭФФЕКТА В МЕТАСТАБИЛЬНОЙ АУСТЕНИТНОЙ СТАЛИ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ВНЕШНИХ ВОЗДЕЙСТВИЯХ	22
Глава 3.	**Сурсаева В.Г.** ГРАНИЦЫ ЗЁРЕН КАК ИНСТРУМЕНТ УПРАВЛЕНИЯ МИКРОСТРУКТУРОЙ ПРИ ИЗОТЕРМИЧЕСКОМ ОТЖИГЕ	36
Глава 4.	**Марукович Е.И., Овчинников В.И., Ушеренко С.М.** ПОВЫШЕНИЕ СВОЙСТВ ИНСТРУМЕНТАЛЬНЫХ СТАЛЕЙ МЕТОДОМ ДИНАМИЧЕСКОГО ЛЕГИРОВАНИЯ	51
Глава 5.	**Марукович Е.И.,.Брановицкий А.М., Лебединский Ю.А.** МОРФОЛОГИЯ КРИСТАЛЛОВ ПРИ ЗАТВЕРДЕВАНИИ БИНАРНЫХ СПЛАВОВ	64
Глава 6.	**Конева Н.А., Тришкина Л.И., Черкасова Т.В.** НАКОПЛЕНИЕ ДЕФЕКТОВ ПРИ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СПЛАВОВ: РОЛЬ ЭНЕРГИИ ДЕФЕКТА УПАКОВКИ, ТВЕРДОРАСТВОРНОГО УПРОЧНЕНИЯ, РАЗМЕРА ЗЕРЕН, ТЕМПЕРАТУРЫ ДЕФОРМАЦИИ	75
Глава 7.	**Жуков О.П., Филиппова В.П., Блинова Е.Н.** ПРИНЦИП ЛЕ-ШАТЕЛЬЕ ПРИ МЕГАПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ СПЛАВОВ ЖЕЛЕЗА КРУЧЕНИЕМ В КВАЗИГИДРОСТАТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ В НАКОВАЛЬНЕ БРИДЖМЕНА	89
Глава 8	**Антанович А.А., Колесников С.А.** ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ИЗОСТАТИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ УГЛЕРОДНЫХ МАТРИЦ ИЗ КАМЕННОУГОЛЬНОГО ПЕКА ДЛЯ УГЛЕРОД-УГЛЕРОДНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ	105
Глава 9.	**Андреев В.А., Юсупов В.С., Перкас М.М.** СОВРЕМЕННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ОБРАБОТКИ ДАВЛЕНИЕМ СПЛАВОВ С ПАМЯТЬЮ ФОРМЫ НА ОСНОВЕ НИКЕЛИДА ТИТАНА	115
Глава 10.	**Онысько С.Р., Хвисевич В.М., Чекан Н.М.** ТРЕЩИНОРЕЗИСТЕНТНОСТЬ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ ZrCN:a-C	129
Глава 11.	**Бледнова Ж.М., Русинов П.О., Балаев Э.Ю.** ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ, ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ СВОЙСТВ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ВОЗМОЖНОСТЕЙ ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ ИЗ МАТЕРИАЛОВ С ЭПФ НА РАЗЛИЧНЫХ ЭТАПАХ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ЦИКЛА С УЧЕТОМ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО НАСЛЕДОВАНИЯ	137

Глава 12.	**Шаронов Г.В., Жарин А.Л., Тявловский А.К.** ТЕХНОЛОГИИ НАНОРАЗМЕРНОЙ АЛМАЗНОЙ ЛЕЗВИЙНОЙ ОБРАБОТКИ ПОВЕРХНОСТИ ПОДЛОЖЕК ИЗ АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА И МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ ЕЕ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ	153
Глава 13.	**Овчинников В.И., Ильющенко А.Ф.** ОБРАБОТКА МАТЕРИАЛОВ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИМИ ПОТОКАМИ МИКРОЧАСТИЦ. СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ	162
Глава 14.	**Климович И.М., Комаров Ф.Ф.** СТРУКТУРА, ОПТИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ Ti-AL-N И Ti-AL-C-N ПОКРЫТИЙ ДЛЯ КОСМИЧЕСКОЙ ТЕХНИКИ	179
Глава 15.	**Кийко В.М., Новохатская Н.И.** КОМПОЗИТНЫЕ ОКСИДНЫЕ ВОЛОКНА И КОМПОЗИТЫ С ХРУПКИМИ МАТРИЦАМИ НА ИХ ОСНОВЕ	194
Глава 16.	**Кустов А.И., Мигель И.А.** ИЗУЧЕНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК ПРИПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СПЛАВОВ С ПОМОЩЬЮ МЕТОДОВ АКУСТОМИКРОСКОПИЧЕСКОЙ ДЕФЕКТОСКОПИИ	208
Глава 17.	**Хлопков Е.А., Макарова Т.А., Вьюненко Ю.Н.** СПОСОБЫ УПРАВЛЕНИЯ ДЕФОРМАЦИОННО-СИЛОВЫМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ИЗ НИКЕЛИДА ТИТАНА	225
Глава 18.	**Горнакова А.С., Страумал Б.Б., Тюрин А.И.** ВЛИЯНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА МОРФОЛОГИЮ ФАЗ В ТИТАНОВОМ СПЛАВЕ ВТ6 И ЕГО МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА	240
Глава 19.	**Драгошанский Ю.Н., Пудов В.И.** МАГНИТОСТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ДОМЕННОЙ СТРУКТУРЫ В ЛЕНТОЧНЫХ ФЕРРОМАГНЕТИКАХ	251
Глава 20	**Соловьева Ю.В., Старенченко В.А., Липатникова Я.Д.** ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ПОТЕРЯ УСТОЙЧИВОСТИ ОДНОРОДНОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ МОНОКРИСТАЛЛОВ ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ СО СВЕРХСТРУКТУРОЙ $L1_2$	266
Глава 21	**Жапова Д.Ю., Тимкин В.Н., Лотков А.И.** БОЛЬШИЕ ОБРАТИМЫЕ НЕУПРУГИЕ ДЕФОРМАЦИИ В СПЛАВАХ НА ОСНОВЕ НИКЕЛИДА ТИТАНА: УСЛОВИЯ ПРОЯВЛЕНИЯ И МЕХАНИЗМЫ РЕАЛИЗАЦИИ	283
Глава 22	**Жорник В.И.** МЕХАНОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ КОМПОЗИЦИОННЫХ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ПОРОШКОВ НА ОСНОВЕ МЕДИ И ЖЕЛЕЗА	296

Глава 23	**Крымский С.В., Маркушев М.В., Ситдиков О.Ш., Автократова Е.В.** НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ АЛЮМИНИЕВЫЕ КРИОКАТАНЫЕ ЛИСТЫ ИЗ СПЛАВА Д16 С УНИКАЛЬНЫМ КОМПЛЕКСОМ СВОЙСТВ	311
Авторский указатель		321
Содержание		322

Научное издание

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ТЕХНОЛОГИИ

Монография

В 2-х томах

Том 1

Все работы публикуются в авторской редакции.
Ответственный за издание Царенко Ю.В.
Компьютерная верстка Дубровской Т.С., Какойченко С.Ю.

Подписано к печати 30.04.2019. Формат 60х90 $^{1}/_{8}$. Усл. печ. листов 40.6.
Уч.-изд. листов 30.0. Тираж 35 экз. Заказ № 162.

Выпущено редакционно-издательским отделом
Витебского государственного технологического университета
210038, г. Витебск, Московский пр-т, 72.
Отпечатано на ризографе учреждения образования
«Витебский государственный технологический университет».
Свидетельство о государственной регистрации издателя, изготовителя,
распространителя печатных изданий № 1/172 от 12 февраля 2014 г.
Свидетельство о государственной регистрации издателя, изготовителя,
распространителя печатных изданий № 3/1497 от 30 мая 2017.