III Международная школа *«Физическое материаловедение»*

«Наноматериалы технического и медицинского назначения»

24 –28 сентября 2007 г.
Самара, Тольятти, Ульяновск, Казань

СБОРНИК МАТЕРИАЛОВ



Тольятти, 2007

Министерство по науке и образованию РФ
Научный Совет РАН по физике конденсированных сред
Межгосударственный координационный совет по физике прочности и пластичности материалов
Институт физики металлов УрО РАН
Самарский центр РАН
Институт экологии Волжского бассейна РАН
Институт систем обработки изображений РАН
Тольяттинский государственный университет
Самарский государственный аэрокосмический университет
Ульяновский государственный университет
Казанский государственный технологический университет
НОЦ БелГУ «Наноструктурные материалы и покрытия»

III Международная школа «Физическое материаловедение»

«Наноматериалы технического и медицинского назначения»

24 –28 сентября 2007 г.
Самара, Тольятти, Ульяновск, Казань

СБОРНИК МАТЕРИАЛОВ

Тольятти, 2007

III Международная школа «Физическое материаловедение». «Наноматериалы технического и медицинского назначения»
Под редакцией А.А.Викарчука (24–28 сентября 2007 г., г.Самара, Тольятти, Ульяновск, Казань): сборник материалов, Тольятти, 2007. – 382 с.

УДК 669.017:620.1

© Тольяттинский государственный университет, 2007

СТРУКТУРА И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КВАЗИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

Мильман Ю. В.

Институт проблем материаловедения им. И.Н.Францевича НАН Украины, Киев, Украина,
milman@ipms.kiev.ua

Квазикристаллы (КК) – это твердые тела, которые, подобно кристаллам, обладают дальним порядком, но в них отсутствует трансляционная симметрия в упаковке атомов, имеется ротационная симметрия 5-, 8-, 10- или 12-го порядка, запрещенная в кристаллах. КК открыты в 1984 г. Шехтманом с сотрудниками в быстроохлажденном расплаве сплава $Al_{0,86}Mn_{0,14}$. Поэтому иногда КК называют шехтманитами.

Многие ученые рассматривают открытие КК и аморфных металлических сплавов как крупнейшее достижение материаловедения XX века.

КК являются принципиально новым видом твердого тела, т.к. их структура существенно отличается как от структуры кристаллических, так и аморфных материалов. КК – это, как правило, интерметаллиды. Большинство КК метастабильны и могут быть получены только при быстром охлаждении расплава (хотя критическая скорость охлаждения обычно ниже, чем для получения аморфных состояний). В настоящее время известно более 200 метастабильных КК. Однако имеется несколько систем, в которых обнаружены стабильные КК ($Al_{65}Fe_{15}Cu_{20}$, Al_6CuLi_3, Al_6CuMg_4 и др.). Наличие стабильных КК позволило получить квазикристаллические монокристаллы и исследовать их фундаментальные свойства. Наиболее широко известны и изучены КК на основе Al, однако, имеются также КК на основе V, Nb, Mn, Zn, Ti, Zr, Mg и других металлов.

Было установлено, что структура КК, в отличие от большинства кристаллов (структура которых основана на таких простых геометрических фигурах как куб, тетраэдр и октаэдр), основана на другой геометрической фигуре – икосаэдре. Икосаэдр – это многогранник, который имеет 20 граней, каждая из которых представляет собой правильный треугольник. В трехмерном пространстве 4 атома, если их представить в виде сфер, плотно упаковываются в тетраэдр, и с небольшими искажениями 20 тетраэдров полностью упаковываются в икосаэдр. При этом икосаэдр состоит из 13 атомов, один из которых расположен в центре, а 12 – на поверхности.

Плоская модель КК наилучшим образом описывается так называемой мозаикой (паркетом) Пенроуза. Мозаика Пенроуза позволяет плотно замостить плоскую поверхность атомной структурой, в которой имеется дальний ориентационный порядок и симметрия пятого порядка, но отсутствует трансляционная симметрия. Интересно, что мозаика Пенроуза была разработана в 1974 г., т.е. за 10 лет до открытия КК, из чисто геометрических соображений – была поставлена задача получить апериодическое замощение площади.

Пенроуз нашел мозаику, которая образуется всего 2 ромбами. Внутренние углы одного ромба равны 36 и 144^o («тонкий ромб»), а другого 72 и 108^o («толстый ромб»).

В паркете Пенроуза невозможно выделить элементарную ячейку, так что множество «толстых» и «тонких» ромбов является апериодическим. В то же время, в этой мозаике можно выделить большое число десятиугольников – причем все десятиугольники имеют полностью одинаковые ориентации. Это свидетельствует о наличии некоторого ориентационного дальнего порядка.

Если в мозаике Пенроуза заштриховать все ромбы, стороны которых параллельны заданному направлению, то образуются системы параллельных друг другу квазиплоскостей, отстоящих друг от друга на примерно одинаковом расстоянии. Причем таких

систем квазиплоскостей оказывается 5, и они пересекаются под углами кратными 72^o (1/5 от полного угла в 360^o). Множество квазиплоскостей можно уподобить множеству узловых плоскостей в «настоящем» кристалле. Такие квазиплоскости, подобно кристаллографическим плоскостям обычного кристалла, будут рассеивать пучки рентгеновских лучей или электронов, создавая дифракционную картину, которая соответствует поворотной симметрии пятого порядка.

Мозаика Пенроуза показывает, что КК, в отличие от кристаллов, образуются не одной, а двумя типами «элементарных ячеек».

В настоящее время атомная структура икосадрического КК интерпретируется как кубическая решетка в 6-мерном пространстве, а квазикристаллическая решетка в нормальном (физическом, так называемом – параллельном) 3-мерном пространстве является в этом случае проекцией этой решетки на нормальное пространство.

Икосаэдрические КК являются квазипериодическими во всех трех направлениях трехмерного пространства. Отметим еще, что икосаэдр имеет 12 осей симметрии 5-го порядка, которые не параллельны друг другу.

Однако КК могут быть квазипериодическими только в двух измерениях с одним периодическим направлением, перпендикулярным квазикристаллическому слою.

При этом различают:

- октагональные КК с осями симметрии 8-го порядка;
- декагональные КК с осями симметрии 10-го порядка;
- додекагональные КК с осями симметрии 12 порядка.

Электронная структура КК обычно характеризуется близостью поверхности Ферми к минимуму на кривой плотности состояний. В связи с этим, межатомные связи в КК имеют, преимущественно, ковалентный характер, что обуславливает специфический и часто уникальный характер физико-химических свойств КК.

Стабильные икосаэдрические КК обладают специфическими и необычными физическими свойствами, такими как диамагнетизм, низкая электрическая проводимость, низкая теплопроводность и большая термоЭДС при комнатной температуре. Нередко они обладают неметаллическими и даже изоляционными свойствами переноса.

Именно благодаря ковалентному характеру межатомной связи и наличию псевдощели, КК могут иметь высокое электросопротивление (до 10^4 Ом·см для Al–Cu–Fe), которое снижается с повышением температуры и снижается с увеличением дефектности.

КК привлекали внимание исследователей, в первую очередь, в связи с высоким уровнем механических свойств.

Твердость различных КК находится в пределах 4–11 ГПа, а модуль Юнга – на уровне 80–200 ГПа, что отражает высокий уровень сил связи в КК. Однако вязкость разрушения в КК K_{1c} = 0,5÷1,5 МПа·м$^{1/2}$, что близко к вязкости разрушения кремния и ряда керамических материалов.

Деформация КК имеет дислокационный характер, что подтверждается прямыми наблюдениями дислокаций методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ).

Дислокации в КК имеют фононную и фазонную составляющие искажений, и вектор Бюргерса дислокаций содержит фононную и фазонную компоненты: $\vec{b} = \vec{b}_{фон} + \vec{b}_{фаз}$. Фононная компонента – это обычная трансляционная составляющая. Фазонная компонента приводит к формированию фазонных дефектов (ФД), которые являются локальными нарушениями атомной структуры КК. Иными словами, основной особенностью совершенных дислокаций в КК является то, что каждая такая дислокация создает вокруг себя как обычные упругие искажения, так и необычные (отсутствующие в кристаллах) локальные нарушения атомной структуры КК – так называемые, фазонные дефекты (ФД). ФД могут перемещаться только за счет диффузии, что, наряду с высоким

значением напряжения Пайерлса, присущим ковалентным кристаллам, приводит к высокому значению предела текучести и твердости.

В последние годы большое внимание уделяется нанокристаллическим материалам (НК) и нанотехнологиям. КК также могут быть получены в виде субмикронных или даже наноразмерных частиц, а также поликристаллических КК с наноразмерным зерном, которые мы будем называть наноквазикристаллами (НКК). НКК – это, по сути, отдельный класс материалов, который по своему механическому поведению существенно отличается как от КК, так и от НК.

НКК, в отличие от КК, обладают некоторой пластичностью при комнатной температуре. В то же время, пластичность кристаллических материалов при уменьшении размера зерна и переходе к НК уменьшается. Сочетание высокой твердости, высоких упругих характеристик, низкой плотности и некоторой пластичности сделало НКК весьма перспективным материалом для дисперсионного упрочнения металлов и сплавов. Наибольшее развитие это направление получило для создания высокопрочных алюминиевых сплавов для повышенных температур. Однако имеются также примеры упрочнения НКК частицами и других сплавов, например, мартенситостареющей стали.

Среди уникальных свойств, которые обуславливают применение квазикристаллов, отметим следующие:

- низкая плотность,
- высокая твердость, сохраняющаяся при повышенных температурах,
- высокий модуль Юнга,
- низкая теплопроводность (на уровне оксидной керамики),
- высокая коррозионная стойкость,
- низкая поверхностная энергия,
- низкий коэффициент трения,
- коэффициент термического расширения, близкий по величине к коэффициенту термического расширения металлов,
- широкий диапазон электросопротивления ρ и типа зависимости $\rho(T)$, включая материалы с низкой электропроводностью на уровне полупроводников.

Уникальные свойства наноквазикристаллов, как отмечалось выше, обуславливают их применение для дисперсионного упрочнения сплавов.

СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА НАНОМАТЕРИАЛОВ

Гречихин Л. И.

Минский государственный высший авиационный колледж, Минск, Беларусь
Gretchihin@yandex.ru

Механические свойства материалов ранее рассматривались на уровне атомно-молекулярном (микроуровень) с переходом на макроуровень, т.е. на твердое тело. Такой подход не позволяет правильно описать все механические свойства различных конструкционных материалов. В этой связи В.В. Новожилов впервые вводит понятие микронапряжений, что соответствует напряженно-деформируемому состоянию на макро-, мезо-, микро- и наноуровне [1]. Дальнейшее развитие такого подхода было осуществлено В.А. Лихачевым, который рассматривал цепочку «микро-, мезо- и макроуровень». В.Е Панин предложил мезоуровень рассматривать как два последовательных уровня – мезоуровень-1 и мезоуровень-2 [2]. Введение промежуточного уровня между макро- и

микро- позволило правильно трактовать механические свойства различных конструкционных материалов. Качественно было достаточно понятно, а количественно обосновать влияние промежуточного уровня было не возможно, так как было не ясно, какие частицы внутри твердого тела формируют мезоуровень и какими свойствами они обладают.

Независимо от механических свойств конструкционных материалов, в физике твердого тела развивалась кластерная модель конденсированного состояния [3–7]. Методом молекулярной динамики экспериментально установлено, что плотность упаковки частиц в кластере соответствует плотности упаковки кристалла (0,68–0,74). Плотность упаковки свободных частиц вещества в межкластерном объеме составляет 0,44–0,47 [5]. В методе молекулярной динамики бинарное взаимодействие рассматривается с применением эмпирического потенциала Леннарда–Джонса, который не отражает физическую сущность взаимодействия частиц в сложной структуре конденсированного состояния. Этот недостаток был устранен в работах [7, 8]. В результате был получен потенциал бинарного взаимодействия с учетом ковалентной и ионной связи и с учетом взаимодействий: обменного, электрон-дипольного и диполь-дипольного. Коллективное взаимодействие, определяемое структурой, учтено путем введения коэффициента видности. Это позволило мезоуровень представить как уровень, формируемый кластерными частицами, которые формируют кластерную решеточную структуру твердого тела. Частицы такой структуры взаимодействуют между собой по законам квантовой механики, но значительно ослаблено, и одновременно включаются новые виды взаимодействия: обменное, электрон-дипольное и диполь-дипольное, которые свойственны для конденсированного состояния. Переход от атомно-молекулярного уровня рассмотрения к конденсированному состоянию проходит стадию образования кластерных структур, затем – межкластерной решеточной структуры, и только после этого переходит к монокристаллическому и поликристаллическому состоянию.

В процессе образования кластеров происходит взаимодействие с первой координационной сферой с наиболее плотной упаковкой частиц и с наибольшей энергией связи. Это – основной кластер, который содержит 7 атомов, в случае простой кубической структуры; 9 атомов – в случае объемоцентрированной структуры; 13 атомов содержится в гранецентрированной структуре и 26 атомов – в алмазной структуре. Кластер объемоцентрированной структуры представляет собой четырехгранную бипризму, а гранецентрированная структура – трехгранную бипризму [8]. Основной кластер, взаимодействуя со свободными атомами межкластерного объема, может увеличиваться в размерах. Энергия связи свободного атома с кластером определяется ковалентной и ионной связями, а также энергией физической адгезии, определяемой электронами второй и последующей кратности ионизации с ближним окружением ячейки адгезии. При низких температурах свободные атомы в межкластерном объеме отсутствуют. Межкластерное взаимодействие уплотняет структуру, и тогда каждый атом обладает энергией связи, которая обусловлена всеми возможными типами взаимодействий со всеми атомами всех трех координационных сфер с учетом их коэффициента видности. В этом случае все вещества, в том числе и металлы, представляют собой монолитные ковалентные кристаллы. Формируется некое замороженное состояние с плотной упаковкой кластеров, когда граница между кластерами исчезает, и между ними отсутствует свободное пространство.

При низких температурах происходит разрыв связи с третьей координационной сферой. Монолитный ковалентный кристалл начинает распадаться на отдельные кластеры. С повышением температуры в кристалле возникают межкластерные пустоты, которые заполняются свободными атомами третьей координационной сферы, а затем второй и даже первой координационных сфер. При этом включаются межкластерные взаимодействия и формируется решеточная кластерная структура.

По мере распада монолитного кристаллического состояния при низких температурах на отдельные кластеры энергия связи частиц второй и третьей координационных сфер существенно изменяется, но расположение частиц в структуре остается неизменной.

Энергия связи частиц второй и третьей координационной сферы с кластером выше, чем ковалентная связь между центральной частицей и этими же частицами в монолитном кристалле при абсолютном нуле температуры. В результате, общая энергия связи, приходящаяся на одну частицу, в монолите меньше, чем в кластерном образовании. В нормальных условиях энергия связи частиц определяется только бинарным взаимодействием частиц в основном кластере и основного кластера со свободными частицами межкластерного объема. Энергия связи частиц второй координационной сферы соответствует тепловой энергии частиц при температуре плавления.

Количество связанных частиц в кластере с ростом температуры падает по линейному закону, а количество свободных частиц, приходящихся на один кластер, возрастает по линейному закону. Третья координационная сфера на формирование кластеров в кристалле влияния не оказывает. При температуре кипения кластеры формируются только в результате взаимодействия с первой координационной сферой, и общее число частиц в кластере не превышает пяти. Остальные частицы ближайшего окружения вблизи каждого кластера находятся в межкластерном пространстве в свободном состоянии. Энергия связи свободных частиц в межкластерном пространстве обусловлена, преимущественно, бинарным взаимодействием, тогда как в кластере энергия связи частиц определяется коллективным взаимодействием. Только в критическом состоянии кластеры полностью распадаются. В жидком состоянии уже присутствуют связи, характерные для газов, а в критическом состоянии пропадает разница между жидкостью и газом.

Кластер следует рассматривать как некую макромолекулу. Это обусловлено тем, что в конденсированной среде энергетические состояния валентных электронов различных частиц данного вещества интенсивно перемешиваются и образуют единое электронное облако. Поэтому взаимодействие между кластерами осуществляется ковалентной связью и обменным взаимодействием свободными атомами. Свободные частицы в межкластерном объеме совершают трансляционное движение и, сталкиваясь с кластерами, обеспечивают обменную связь между кластерами. Межкластерное взаимодействие формирует решетку монокристаллического состояния.

В решеточной кластерной структуре, в зависимости от расположения кластеров относительно друг друга, возникают межкластерные пустоты. Для ГЦК структуры – это пустоты $4{,}05R_0$, $3R_0$, $1{,}5R_0$, $0{,}5R_0$ и $0{,}3092R_0$, а для ОЦК структуры – $3{,}63R_0$, $1{,}5R_0$ и $0{,}4142R_0$. Пустоты $4{,}05R_0$, $3R_0$, и $0{,}3092R_0$ ГЦК структуры и $3{,}63R_0$ и $0{,}4142R_0$ – ОЦК структуры имеют сфероидальную форму, а остальные пустоты – щелевидную форму и расположены хаотически друг относительно друга (R_0 – расстояние между кластерами). Ранее полагалось, что это – трещины. Наличие щелевидных пустот в кристалле является причиной возникновения дислокаций. В керамических наноматериалах возникают столбообразные пустоты малого (размер молекул) и большого размера (размер кластеров).

Наличие межкластерных пустот в конденсированном состоянии приводит к тому, что атомы, молекулы и даже кластеры окружающей среды способны проникать внутрь твердого тела и взаимодействовать не только с основой путем реализации поверхностного катализа, но и вступать в химическую реакцию с отдельными атомами (молекулами), находящимися во внутрикластерных свободных объемах. При этом возникает явление типа диффузии. Подбирая размерные характеристики атомов, молекул и даже кластеров так, чтобы они наиболее эффективно проникали в исходные материалы по межкластерным пустотам в монокристаллах и по местам спайности отдельных кри-

сталлических блоков в поликристаллических телах, добиваются полного заполнения межкластерных пустот.

Такой подход формирования конденсированного состояния позволил совершенно иначе обосновать механические, тепловые, эмиссионные, электрические и магнитные свойства на наноуровне (т.е. на кластерном уровне) и предсказать новые явления (эффект Гречихина, аллотропию керамических материалов, и др.). Необычные свойства наноматериалов проявляются только при полном заполнении межкластерных пустот другими атомами, молекулами, кластерами.

Нанотехнологии отличаются тем, что полное заполнение межкластреных пустот другими веществами путем диффузии происходит в таких условиях, когда не нарушается кластерная решеточная структура исходного материала, а сам исходный материал используется в виде частиц, размер которых не превышает 100 нм, когда обеспечивается полное заполнение межкластерных пустот частицами других веществ.

Список литературы

1. Морозов Н.Ф. Развитие науки о прочности в Санкт-Петербургском (Ленинградском) государственном университете //XIV Петербургские чтения по проблемам прочности. Санкт-Петербург, 12-14 марта 2003 г. : сборник тезисов. СПб. 2003. С. 5-7.
2. Панин В.Е. Современные проблемы пластичности и прочности твердых тел. //Известия ВУЗов. Физика. 1998, № 1. С. 7 – 34.
3. Петров Ю.И. Кластеры и малые частицы. М.: Наука, 1983. –368 с.
4. Суздалев И.П., Суздалев П.И. Нанокластеры и нанокластерные системы. Организация, взаимодействие, свойства. //Успехи химии, 2001, Т. 70, Вып. 3. С. 203-240.
5. Ватолин Н.А., Пастухов Э.А. Дифракционные исследования строения высокотемпературных расплавов. – М.: Наука, 1980. –189 с.
6. Еланский Г.Н. Строение и свойства металлических расплавов. М.: Металлургия, 1991. –160 с.
7. Гречихин Л.И. Кластерный механизм механических и тепловых свойств монокристаллов и конструкционных материалов //Сб. трудов X Международной научно-технической конференции «Машиностроение и техносфера XX1 века». Донецк: ДонНТУ, 2003, Т.1. – С. 185-202.
8. Гречихин Л.И. Физика наночастиц и нанотехнологий. Мн.: УН «Технопринт», 2004, - 399 с.

НАНОТЕХНОЛОГИИ ДЛЯ ОХРАНЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ И ЗДОРОВЬЯ ЧЕЛОВЕКА

Ермаков А. Е.

Институт физики металлов УрО РАН, Екатеринбург
Yermakov@imp.uran.ru

В ИФМ УрО РАН разработаны новые нанокристаллические материалы нанокомпозиты на основе различных металлов (Me), капсулированных в углерод (C) – Me@C. Новые углерод-содержащие наноматериалы проявляют уникальные каталитические свойства при обеззараживании токсичных соединений; на их основе разработаны безртутные чувствительные сенсоры определения тяжелых металлов и предложены новые коллоидные субстанции для терапии опухолей и разработки хиральных препаратов. Основными достоинствами способа получения нанокомпозитов для различных междисцплинарных применений являются возможность получения структурно-устойчивых

и стабильных, в том числе, к окислению, наночастиц металлов нужного размера; возможность регулирования состава и свойств нанокомпозитов в широких пределах, обеспечение воспроизводимости свойств получаемых систем, а также относительная простота синтеза.

1. Одной из главных экологических проблем современности является загрязнение окружающей среды устойчивыми органическими загрязнителями на основе галогенорганических отходов (хлорбензол, бифенилы, диоксины и т.п.). В России, также как и в других странах, эти опасные загрязнители используются в качестве основных компонентов в некоторых трансформаторных маслах, в маслах для конденсаторов и других соединениях. Решение этой проблемы связано с разработкой активных и стабильных катализаторов, способных эффективно обеззараживать опасные соединения (удалять хлор) и, более того, превращать экологически опасные соединения в полезные продукты.

Проведенные поисковые исследования показали, что нанокомпозитные материалы (Me@C), включающие различные нанокристаллические металлы (Me), капсулированные в углерод (C), могут служить перспективными каталитическими системами. В настоящем докладе представлены результаты по разработке и применению новых каталитических систем на основе металл-углеродных нанокомпозитов с целью гидродехлорирования хлор-содержащих соединений, в частности, хлорбензола. Основным свойством полученных уникальных нанокомпозитов, не имеющих аналогов в мире, является не только высокая активность, но, что более важно для утилизации токсичных соединений, – их высокая стабильность и селективность. Так, при использовании никель-углеродного нанокомпозита (Ni–C) при гидродехлорировании хлорбензола, исходный опасный продукт был полностью переработан в мягких условиях с выходом (100%) бензола, а использование нанопалладия (Pd–C), капсулированного в углерод, позволило получить на конечной стадии другой полезный продукт – циклогексан, также с выходом, равным 100%. Все процессы протекают при температуре ниже 200^0C.

2. Безопасность окружающей среды в условиях современных промышленных технологий требует непрерывного мониторинга внешней среды, атмосферы, питьевой воды и промышленных жидких отходов. В докладе представлены методы синтеза нановисмута и его оксидов и предложены подходы к снижению предела обнаружения тяжелых металлов, в частности, цинка, кадмия, свинца методом инверсионной вольтамперометрии с использованием безртутных электродов, модифицированных предварительно наночастицами висмута и (или) его оксидов. В результате, разработан сенсор токсичных металлов (Zn, Cd, Pb) на уровне 3–5 мкг/л, который может быть рекомендован для практического использования с целью экспресс-анализа токсичных металлов в промышленных жидких отходах.

3. На сегодняшний день смертность от рака составляет 25%, и его ранняя своевременная диагностика и эффективная терапия являются одними из приоритетных направлений современной медицины. К сожалению, в настоящее время большая часть препаратов, применяемых в отечественной онкологии – это препараты зарубежного производства. В докладе представлены новые результаты по разработке методов получения и функционализации биосовместимых гибридных наночастиц с уникальными магнитными и оптическими свойствами для направленной доставки и воздействия на биологические мишени с целью диагностики и терапии опухолей. Было выяснено, что нанокомпозиты обладают низкой общей токсичностью при внутривенном введении, что дает существенные основания для их положительного использования для диагностики и терапии опухолей, предлагаемых в данной работе. В биологических исследованиях на животных была реализована методика адресного лазерного воздействия и поглощения излучения in vivo, где в качестве светопоглощающего объекта были использованы нанокомпозиты, локализованные в опухоли. В результате поглощения света происходит локальный разогрев частиц нанокомпозитов, сопровождаемый разрушени-

ем опухоли (гипертермия). Получены обнадеживающие положительные данные о высокой терапевтической эффективности опухолей у экспериментальных животных при использовании новых нанокомпозитов и лазеров.

Работа выполнена совместно со следующими институтами: Институт общей физики РАН им.А.М.Прохорова (Москва); ЗАО "БИОСПЕК" (Москва); Химфак МГУ им. М.В. Ломоносова (акад. В.В. Лунин, Локтева Е.С., Москва); Научно-исследовательская лаборатория кафедры химии (НИЛ УрГЭУ, Екатеринбург, проф. А.З.Брайнина)

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА МЕТАЛЛ-УГЛЕРОДНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ (Me@C_{am}, Me–Ni, Fe, Co, Al, Bi, Ag, Mg, Pd, Cu).

Ермаков А. Е., Уймин М. А., Мысик А. А.

Институт физики металлов УрО РАН, Екатеринбург
yermakov@imp.uran.ru

В литературе имеется значительное количество работ по синтезу и исследованию свойств нанотрубок, внутрь которых капсулированы различные металлы. Интерес к этим объектам вызван тем, что в них обнаружены необычные физико-химические свойства. В меньшей степени изучены нанокомпозиты, представляющие собой металл в нанокристаллическом состоянии, покрытый углеродом. Имеются весьма ограниченные сведения о методах синтеза материалов, капсулированных в углеродную матрицу, и, по существу, отсутствуют или имеются разрозненные данные по изучению физических и химических свойств синтезированных металл-углеродных нанокомпозитов. Синтез упомянутых нанокомпозитов является чрезвычайно важным и для решения фундаментальной проблемы сохранения и стабилизации аномальных свойств неравновесных наночастиц. В докладе представлено следующее:

1. Новым методом получены металл-углеродные нанокомпозиты на основе различных металлов, капсулированных в углеродную матрицу. Представлены результаты синтеза различных металлов (Me–Ni, Fe, Co, Al, Bi, Ag, Mg, Pd, Cu и других), покрытых (@) углеродной оболочкой Me@C.

2. Методами рентгеноструктурного анализа, просвечивающей электронной микроскопии и рамановской спектроскопии изучены структурные особенности металоуглеродных нанокомпозитов. Показано, что в зависимости от условий синтеза и рода металла структурное состояние углерода и степень покрытия наночастиц металла углеродом изменяется. Толщина углеродного покрытия составляет несколько нанометров в зависимости от рода металла, а структура углерода является аморфной ("glassy carbon" – C_{am}). Средний размер наночастиц, капсулированных в аморфный углерод, варьируется от нескольких нанометров до десятков нанометров с узким распределением частиц по размеру.

В докладе коротко обсуждаются возможные перспективы его использования в качестве катализаторов для важных практических приложений.

Выражаем благодарность фонду РФФИ грант № 07-02-00910 за частичную финансовую поддержку этой работы.

МЕТОДОЛОГИЧЕСКИЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПРИНЦИПЫ НАНОСТРУКТУРИРОВАНИЯ МАТЕРИАЛОВ МАШИНОСТРОИТЕЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ

Забелин С. Ф., Зеленский В. А., Забелин К. С., Николаюк И. В.

ЗабГГПУ, Чита,
ИМЕТиМ РАН г. Москва,
Metal@zabspu.ru

Создание и изучение нового класса конструкционных материалов – наноструктурированных – и их разновидности – объемных нанокристаллических материалов (ОНКМ), представляющих наибольший интерес для машиностроения [1], показали, что современное материаловедение выходит на качественно новый виток своего развития. Разработка наноструктурных материалов и нанотехнологий выявило ограниченность существующих одноуровневых подходов к анализу таких важных процессов, как деформируемость, диффузия, кристаллизация с позиций континуальной механики и теории дислокаций, и потребовало создания новой методологии (новых подходов) описания этих процессов.

Например, для описания деформируемого твердого тела предложено считать материал изделия многоуровневой системой, учитывающую специфику поведения наноструктурных твердых тел [2], в которой пластическое течение самосогласованно развивается как потеря сдвиговой устойчивости на различных масштабных уровнях: нано-, микро-, мезо- и микро. Установлено [2], что основополагающим механизмом пластической деформации подобных систем является локальное структурное превращение материала в локальных зонах концентраторов напряжений (ЗКН) различного масштаба. Принципиально важную роль в зарождении и распространении пластического сдвига играют локальные зоны растягивающих нормальных напряжений, в которых имеется свободный атомный объем и могут возникать атомные кластеры различных конфигураций.

Новая методология может быть распространена на все типы материалов и все возможные виды и условия их нагружения [2]. Базовым в пластическом течении твердого тела является наномасштабный структурный уровень и его кластерная структура, которая имеет общую природу в поверхностных слоях и внутренних границах раздела, на фронте ударной волны, при зернограничном проскальзывании в условиях высокотемпературной деформации и ползучести, в напыленных неравновесных тонких пленках, в наноструктурных и аморфных материалах.

Использование новых приборов и методов исследований позволило вскрыть широкий спектр масштабных уровней пластического течения (от нано- до макро-), которые не учитываются в механике сплошной среды и теории дислокаций. Стало очевидным, что деформируемое твердое тело есть иерархически организованная многоуровневая система, в которой пластическое течение самосогласованно развивается на нано-, микро-, мезо- и макромасштабном уровнях. Следовательно, необходимо учитывать локальные структурные превращения в зоне пластического сдвига при зарождении дислокаций, дисклинаций, микро- и мезо- полос локализованного пластического течения, связанного с локальными концентраторами напряжения различного масштаба.

Поэтому основными задачами методологии, например описание пластического течения деформируемого твердого тела в рамках многоуровневого подхода являются:

1. Обоснование возникновения локальных концентраторов напряжения различных уровней.

2. Системный анализ сдвиговой устойчивости всех возможных подсистем деформируемого тела: кристаллической решетки в объеме материала всех составляющих его фаз, поверхностных слоев и внутренних границ раздела.

Возмущение электронной подсистемы как механизм отклика твердого тела при его нагружении, обусловливает возникновение локальных концентраторов напряжения, генерирующих все виды деформационных дефектов [3].

Наименьшую сдвиговую устойчивость в нагруженном твердом теле имеет его поверхностный слой, который можно рассматривать как особое состояние вещества – как систему кластеров, которая ведет себя принципиально отлично от равновесного кристалла с трансляционной симметрией. Как следствие, поверхностный слой при нагружении более интенсивно теряет свою сдвиговую устойчивость, по сравнению с объемом кристалла, и проявляет специфические механизмы пластического течения недислокационной природы.

Все внутренние границы раздела в деформируемом твердом теле так же следует рассматривать как самостоятельные подсистемы, играющие важную функциональную роль в зарождении деформационных дефектов в объеме материала [2, 3]. Необходимость совместности деформации двух нагруженных разнородных сред обусловливает возникновение на границе разделов ЗКН, где имеется избыточный атомный объем и широкий спектр атомных конфигураций, обеспечивающих локальные структурные превращения при зарождении дислокаций. Подробно этот вопрос рассмотрен на примере зарождения деформационных дефектов различного масштаба в поверхностном слое, который классифицируется как самостоятельная подсистема [3].

Открытие явления самоорганизации упрочняющих нанофаз в зонах структурных концентраторов напряжений (ЗКН) твердотельных гетероструктурных материалов – своего рода, защитной реакции на термосиловое воздействие [4], показало пути и возможности повышения физико-механических и эксплуатационных свойств конструкционных и функциональных наноматериалов, в том числе, традиционных. Появилась новая технологическая парадигма «Синергетика объемного наноструктурирования», в основе которой лежит самоорганизация когерентных наносостояний: «кластер (наночастица) → ансамбль наночастиц (нанофаза), синтезирующихся на границах фрагментов матричной фазы в условиях больших деформаций или термосилового воздействия на этапах производства и эксплуатации изделий различного назначения [5]. Появилась реальная технологическая возможность наноструктурировать объемный материал путем изменения условий термосилового воздействия в бифуркациях (критических состояниях), получать в традиционных материалах устойчивые наносистемы различного структурного и масштабного уровня, в результате чего ресурс изделий различного назначения может быть существенно (до 500%) повышен [5]. Сформулируем эти принципы.

Принцип первый. Деформируемое твердое тело, как многоуровневая система, в которой пластическое течение (деформация) самосогласованно развивается как потеря сдвиговой устойчивости на различных масштабных уровнях: нано-, микро-, мезо- и макро. Базовым в пластическом течении является наномасштабный уровень локальных наноструктурных превращений материала при образовании локальных зон напряжений, в которых имеется свободный атомный объем и могут возникать атомные кластерные структуры.

Принцип второй. В объемном гетероструктурном материале в процессе производства и эксплуатации протекает самоорганизация упрочняющих нанофаз в зонах образования структурных концентраторов напряжения как защитная реакция материала на внешнее силовое воздействие. Основой процесса самоорганизации структурных нанофаз является динамика структурных перестроек на разных уровнях, обусловливающих диссипацию энергии. Где нанофаза – продукт неравновесных процессов взаимодействия коллективных систем физических носителей пластической деформации по схеме –

дислокационные скопления→ нанофазы → фрагменты («сетки» и «ячейки»)→ нанозерна.

Оба принципа основаны на анализе условий особо активированного состояния наноструктурируемого материала [6] с учетом проявления фундаментальных свойств наносистем: крайней неустойчивости, структурной неоднородности и фрагментарности, а так же согласованности, как следствия кооперативного характера структурных взаимодействий. На принципах направляемой самоорганизации наноструктур карбидных фаз при экстремальных воздействиях в условиях фрагментации (циклическая закалка, плазменная обработка, интенсивная пластическая деформация) решена задача не только поверхностного, но и объемного наноструктурного упрочнения изделий конструкционного, инструментального, трибо- и теплотехнического назначения из традиционно используемых сталей и твердых сплавов [4,5].

В основу разработок положены представления о гетерофазном материале, как «интеллектуальной» структурной системе, способной к самоорганизации упрочняющих нанофаз, как защитной реакции материала на внешнее воздействие.

Список литературы

1. Лякишев Н.П. Нанокристаллические структуры – новое направление развития конструкционных материалов//Вестник РАН, 2003, т.73, № 5. – С – 422-427.
2. Панин В.Е., Панин А.В. Фундаментальная роль наномасштабного структурного уровня пластической деформации твердых тел//МиТОМ.2006.№12, С - 5-10.
3. Панин В.Е., Панин А.В. Эффект поверхностного слоя в деформируемом твердом теле//Физическая мезомеханика, 2005, т. 8, № 5. С - 7-15.
4. Чеховой А.Н. Синергетика наноструктурирования// «Справочник». Инженерный журнал». Приложение № 9, 2006, 24с.
5. Чеховой А.Н. Синергетика объемного наноструктурирования металлических материалов// Конструкции из композиционных материалов. 2004, № 1.
6. Забелин С.Ф., Зеленский В.А., Забелин К.С. К вопросу об особо активированном состоянии объемных нанокристаллических материалов/Материалы международной конференции ПРОСТ - 2006. М.: МИСиС (ТУ) 2006. - С. 134.

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ РАЗРАБОТКИ И ВНЕДРЕНИЯ НАНОТЕХНОЛОГИЙ В МАШИНОСТРОЕНИИ

Забелин С. Ф., Забелин К. С., Николаюк И. В.

ЗабГГПУ, Чита,
Metal@zabspu.ru

Создание новых кристаллических наноразмерных материалов с повышенными конструкционными и функциональными свойствами и нанотехнологий – способов их производства и использования для изготовления изделий в технике, является одним из перспективных направлений развития индустрии наносистем и материалов [1–3].

Направления развития, перспективы и проблемы фундаментальной нанонауки отмечены в обзорной статье ведущих ученых физиков нашей страны во главе с Нобелевским лауреатом Ж.И. Алфёровым [3]. Задачи и вопросы практического использования прикладных разработок по нанотехнологии представлены в приоритетном направлении «Индустрия наносистем и материалов» федеральной целевой программы «Ис-

следования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007–2012 годы» [2].

Стремление практического использования нанокристаллических материалов (НКМ) в технике, прежде всего, как конструкционных материалов в машиностроении, является наиболее актуальным, но поставило ряд принципиально новых проблем перед технологами и металловедами, занимающихся вопросами разработки инновационных технологий и внедрения их в проихзводство.

Важнейшими из этих проблем являются:

- ограничение технологических возможностей получения объемных нанокристаллических материалов (ОНКМ) конструкционного и функционального назначения, не зависимо от метода получения [4–6];

- необходимость проектирования и создания ОНКМ одновременно с изготовлением изделия из них, с учетом зависимости свойств ОНКМ от способа и режимов технологии их получения и режима эксплуатации изделий [7];

- необходимость стабилизации наноструктурного состояния материала, достигнутого в процессе производства или учета характера эволюционных изменений структуры материалов, как в процессе изготовления, так и в процессе эксплуатации [8];

- не следует забывать, что структура производства, состав технологических процессов и оборудование для нанотехнологий существенно отличаются от традиционного металлообрабатывающего производства.

При проведении системно-технологического анализа методов получения ОНКМ [7–8], установлена принципиально важная особенность нанотехнологий – необходимость проектирования и создания ОНКМ одновременно с изделием. Это обязывает разработчиков технологий одновременно учитывать большое число факторов зависимости свойств материала от способа и режима обработки и условий эксплуатации. В конечном счете, максимальная реализации свойств ОНКМ зависит от учета факторов, обусловленных природой материала, гетерогенностью состава и согласованностью структурного строения материала с природой и векторами сил внешнего воздействия.

С материаловедческой стороны при конструировании и технологической подготовке производства (ТПП) изделий из ОНКМ имеем дело с материалом, состав которого не претерпевает существенных изменений в процессе производства и эксплуатации. Меняется лишь структурно-фазовое строение и энергетическое (напряженное) состояние материала [9]. Поэтому при проведении прочностных расчетов изделий и отработки их конфигурации на технологичность необходимо руководствоваться данными о свойствах ОНКМ конкретного состава с определенным структурно-напряженным состоянием, контролируя его как в исходном состоянии, так и его изменения в процессе изготовления и эксплуатации. Учитывая эти обстоятельства, а также отсутствие типовой номенклатуры изделий из ОНКМ и типовых технологических процессов их производства, задача конструирования новых изделий и проектирования технологических процессов, не говоря об автоматизации этих процессов, представляют собой сложную инженерную задачу.

Разработка объемных наноматериалов и изделий из них осуществляется по нескольким специализированным направлениям, базирующихся на структурных, механических (деформационных), термодинамических, кинетических и других закономерностях. Классификация и обобщение этих закономерностей позволяют сформулировать этапы производства и выработать требования для ТПП, т.е. к средствам технического обеспечения технологических процессов и, прежде всего, к оборудованию. Так, подходы к выбору технологии получения ОНКМ весьма разнообразны по концепциям и предлагаемым алгоритмам, но все они едины в том, что необходимо учитывать многообразие критериев – от конструкционных до технологических. Другими словами, должны учитывать технические условия и технологические требования к материалу и изделию и технологические возможности производства [8]. Дальнейшая разработка нано-

технологий ОНКМ требует создания банка данных по этапам технологии их производства и эксплуатации с возможностью формирования запроса по перечню критериев отбора по отдельным или комплексным требованиям. Для этого разработан программный комплекс выбора технологии получения ОНКМ в машиностроении, включающий указанные подсистемы [8].

Список литературы

1. Ковальчук М.В. Нанотехнологии – фундамент новой наукоёмкой экономики 21 века//Российские нанотехнологии. 2007. т. 2. № 1-2. – С. 6-11.
2. Алфимов М.В., Разумов В.Ф. Индустрия наносистем и материалов//Российские нанотехнологии. 2007. т.2. №1-2. – С. 12-25.
3. Алферов Ж.И., Копьев П.С., Сурис Р.А. и др. Наноматериалы и нанотехнологии// Микросистемная техника. 2003. № 8 – С. 3-13.
4. Лякишев Н.П., Алымов М.И., Добаткин С.В. Объемные наноматериалы конструкционного назначения//Металлы. 2003. № 3 – С. 3-16.
5. Валиев Р.З., Александров И.В. Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией. – М.: Логос. 2000.-272с.
6. Ковнеристый Ю.К. Объемно-аморфизирующиеся металлические сплавы и наноструктурные материалы на их основе//МиТОМ. 2005. № 7. – С. 14-16.
7. Сборник тезисов//Всероссийская конференция по наноматериалам «Нано – 2007». Новосибирск: Изд-во ИХТТиМХ СО РАН. 2007. – 510с.
8. Забелин С.Ф., Забелин К.С. Системно-технологический анализ процессов синтеза ОНКМ// Технология машиностроения. 2007. №6.
9. Забелин С.Ф., Зеленский В.А., Забелин К.С. К вопросу об активированном состоянии объемных нанокристаллических материалов/Материалы международной конференции «ПРОСТ-2006».М.: МИСиС (ТУ). 2006. – С. 134.

ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ И ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ С РЕГУЛИРУЕМОЙ СТРУКТУРОЙ НА ОСНОВЕ ПОЛИПЕПТИДОВ

Ефимов А. А., Киселев О. И.*, Морозов Н. Ф.

Институт проблем машиноведения РАН, Санкт-Петербург,
** ГУ НИИ гриппа РАМН, Санкт-Петербург,*
aaefimov@mail.ru

Одной из главных особенностей современного наукоемкого производства является стремление создавать и использовать новые материалы, обладающие, помимо уникальных сочетаний механических, электрофизических, оптических и других свойств, способностями выполнять какие-либо функции (функциональные материалы) и/или активно реагировать на изменения внешних условий или внешние воздействия (интеллектуальные материалы) [1]. Подобные уникальные сочетания характеристик и свойств материалов часто достигаются за счет наличия у вещества естественно или искусственно упорядоченной или неупорядоченной системы базовых элементов нанометровых характерных размеров – его наноструктурирования. Наноструктурированные полимерные материалы являются наиболее перспективными в этом смысле, сочетая широкие возможности наноструктурирования и разнообразие свойств полимеров [2].

Существенным препятствием на пути более широкого применения наноструктурированных полимерных материалов являются объективные недостатки многих из использующихся в настоящее время принципов и технологий наноструктурирования и наноструктурной полимеризации: недостаточная эффективность и малый выход продукта; трудно контролируемый состав молекул и агрегатов, из которых синтезируются

наноразмерные объекты; многостадийность процессов и др. Наилучшим выходом является использование разнообразных процессов самосборки, позволяющих реакциям идти управляемым образом с непрерывным исправлением ошибок. При этом типов исходных молекул обычно немного, они небольшие и легко синтезируемые, а сам процесс не включает в себя разрушение и перестройку прочных ковалентных связей [3]. Полипептиды давно и успешно используются природными биологическими системами для формирования в процессе самосборки структурных компонентов нанометрового масштаба, например, микротрубочек и микрофиламентов. Эти структуры и другие компоненты клетки стабилизированы за счет нековалентных контактов: электростатических взаимодействий, водородных и гидрофобных связей. Способность белков и пептидов формировать морфологически совершенные и функционально сложные структуры, обладающие регулярностью химического рельефа и способностью к контролируемому комплексообразованию, обусловливает их привлекательность как материала для формирования наноструктурной компоненты гибридных функциональных полимерных материалов.

Использование биологических объектов и принципов функционирования для организации вещества на молекулярном уровне – биомиметика – является актуальным и интенсивно развивающимся направлением в нанотехнологии [4]. Это обусловлено преимуществами процесса самосборки как основного механизма организации и реорганизации биологических объектов, а также способностью биологических структур к распознаванию на молекулярном уровне, что делает их идеальными элементами для построения вещества по принципу «снизу–вверх». Полипептиды как природные биополимеры, образующие в процессе самоорганизации, устойчивые к внешним воздействиям упорядоченные супрамолекулярные наноструктуры (в том числе, фибриллы и пептидные нанотрубки), являются перспективными объектами для биомиметических технологий по ряду причин. Во-первых, белковые и пептидные фибриллы, с точки зрения их применения в нанотехнологии, обладают рядом уникальных свойств [5]. Так, например, фибриллы инсулина обладают прочностью стали и гибкостью шёлка [6]. Существуют данные относительно уникальных электрических свойств пептидных фибрилл с нанесенными на них металлическими нанокластерами, а пептидные нанотрубки уже относительно давно используются для формирования металлических нанопроволок [7]. Во-вторых, большое разнообразие естественных и синтетических белков и пептидов позволяет проводить отбор подходящих объектов для различных задач. Наконец, возможность управления процессами самоорганизации белковых и пептидных наноструктур как с помощью подбора условий (температуры, pH среды и т.п.), так и с помощью внешних воздействий (электрического поля) позволяет регулировать параметры получаемых структур.

Использование упорядоченных массивов белковых и пептидных наноструктур в качестве армирующей фазы композитных и гибридных полимерных материалов перспективно не только в силу собственных механических свойств каркаса, но также из-за возможности осуществления обратимых конформационных переходов элементов каркаса при экстремальных нагрузках, что позволяет композиту адаптивно менять свои механические свойства в зависимости от режима функционирования, в полном соответствии с определением интеллектуального материала. Упорядоченность и возможность контроля параметров структуры обусловливают возможность создания материала с заранее заданными механическими характеристиками (в том числе, анизотропными), что необходимо, например, для обеспечения механической совместимости биокомпозитов с окружающими тканями организма (см. рис.1). Это особенно важно при протезировании костной ткани, когда различие в упругости имплантата и прилегающих тканей может привести к его быстрой утрате вследствие резорбции находящегося с ним в контакте костного вещества. Армирование упорядоченными пептидными волокнами гидроксиапатита (ГАП), биосовместимого и биодеградируемого материала с оптималь-

ной пористостью, но очень низкой механической прочностью, позволит соответствующему композитному материалу максимально приблизиться к костной ткани по своим свойствам.

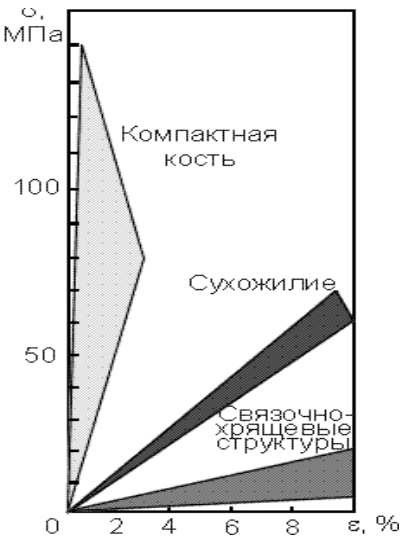


Рис.1. Механические свойства тканей организма

Актуальным направлением в биомиметических технологиях является имитация и использование природных механизмов, обеспечивающих на нанометровом масштабном уровне эффективное функционирование природных объектов. Характерным и важным примером является создание материалов с повышенной адгезией, имитирующих природные материалы, обладающие, в силу специфического строения, способностью удерживать вес до 1 килограмма на квадратный сантиметр. Как правило, подобные материалы состоят из массива ориентированных кератиновых волосков размерами порядка сотен нанометров. При этом притяжение на влажных поверхностях обеспечивают капиллярные силы, а на сухих – силы Ван-дер-Ваальса. Каждый волосок связывается с поверхностью с силой в 10^{-7} Н; из-за высокой плотности размещения и хорошей ориентированности волосков сила связи значительно увеличивается. При создании искусственного материала с подобными свойствами оказывается необходимым обеспечить не только достаточную плотность расположения волосков, но и их ориентированность, а также достаточную гибкость. Использование для этих целей белковых и пептидных фибрилл – гидрофобных материалов с подходящими свойствами – может позволить достичь показателей адгезии, сравнимых или превышающих природные. Модификации материала нановолокон, позволяющие обеспечить чувствительность ориентации волосков к определенным химическим или электрическим воздействиям, могут обеспечить специфичность адгезии и возможность управления её силой.

Миниатюризация элементной базы современной электроники и переход к наноэлектронике требуют развития новых методов создания миниатюрных электронных устройств, обеспечивающих контроль пространственного расположения микроскопических деталей, возможность параллельной самосборки многих электронных компонентов в одном устройстве и возможность вносить поправки в конструкцию элементов. Использование для этого биологических систем обладает всеми этими преимуществами. Одним из наиболее перспективных направлений в этой области является создание нанопроводников из пептидных нановолокон с осажденными на них нанокластерами металла. Регулярность химического рельефа фибриллярного агрегата обеспечивает регулярное расположение металлических частиц, что положительно сказывается на электрических свойствах нановолокна. При этом упорядочение и контроль пространственных параметров белковых и пептидных наноструктур необходимы для обеспечения функциональности получаемых объектов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Федерального агентства по науке и инновациям (ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007 – 2012 годы», контракт № 02.513.11.3231).

Список литературы

1. К. Уорден. Новые интеллектуальные материалы и конструкции. М.: Техносфера, 2006.
2. С.Н. Чвалун. Полимерные нанокомпозиты // Природа. 2000. № 7.

3. N.C. Seeman, A.M. Belcher. Emulating biology: Building nanostructures from the bottom up // PNAS. 2002. *Vol. 99. P. 6451-6455.*
4. E.J. Lerner. Biomimetic Nanotechnology // The Industrial Physicist. 2004. Vol.10. P. 16-19.
5. Kiselev O.I. From carbon nanotechnology to bionanotechnology: Protein and peptide nanofibrils and nanowires // Carbon Nanotechnology / Ed. L. Dai. Elsevier, 2006. P. 701-721.
6. J.F. Smith, T.P.J. Knowles, C.M. Dobson, C.E. MacPhee, M.E. Welland. Characterization of the nanoscale properties of individual amyloid fibrils // PNAS, 2006. Vol. 103. P. 15806-15811.
7. M. Reches, E. Gazit. Casting Metal Nanowires Within Discrete Self Assembled Peptide Nanotubes // Science. 2003. Vol. 300. P. 625-627.

НОВЫЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ ВЫСОКОПРОЧНЫЕ СТАЛИ С УПРАВЛЯЕМЫМ ЭФФЕКТОМ ПАМЯТИ ФОРМЫ

Печеркина Н. Л., Сагарадзе В. В., Белозеров Е. В., Мухин М. Л., Попов А. Г., Зайнутдинов Ю. Г.

Институт физики металлов УрО РАН, Екатеринбург

Среди интеллектуальных металлических материалов, обладающих эффектом памяти формы (ЭПФ), наибольшее распространение получили цветные сплавы системы Ni–Ti, производство которых связано с достаточно высокими затратами и значительными технологическими трудностями: выплавка и горячая прокатка сплавов требует защитной среды; вследствие низкой пластичности практически нет возможности осуществлять холодный передел; характеристики сплавов сильно зависят от малых изменений состава и др. Поэтому в технических целях наиболее привлекательными являются сплавы на основе железа, к которым относятся и предложенные нами [1, 2] легированные метастабильные стареющие аустенитные стали. Использование черных металлов (ЭПФ-сталей) оправдано, в частности, в тех случаях, когда необходимо соединение стальных изделий без развития прогрессирующей электрохимической коррозии, которая возникает, например, при соединении стальных труб с помощью муфт из никелида титана (Ni–Ti). Кроме того, выплавка и прокатка высокопрочных ЭПФ-сталей относительно дешевы и могут быть осуществлены в массовых количествах.

Работа выполнена на дисперсионно-твердеющих аустенитных сталях с 18 мас.% марганца, легированных 2% Si с целью снижения энергии дефектов упаковки и облегчения образования ε-мартенсита. Для регулирования прочности и величины ЭПФ стали были дополнительно легированы углеродом и карбидообразующим элементом ванадием. В настоящей работе, как и в [1–2], исследовали дисперсионно-твердеющие аустенитные стали с 0,45 мас.%C и 2 мас.%V (типа 45Г18С2Ф2), а также стали с 0,20 мас.%C и 1 мас.%V (типа 20Г18С2Ф1), в которых есть возможность получения наноразмерных карбидов ванадия и наноструктурированного ε-мартенсита.

Одной из первых публикаций, в которой описан слабый обратимый и необратимый ЭПФ в стали с 18,5% марганца, является работа [3]. В предварительно деформированной изгибом (на 2–3%) стали Г18 с малыми прочностными характеристиками ($\sigma_{0,2}$ = 242 МПа) наблюдается незначительный эффект восстановления формы (обратимая деформация составляет ~ 0,2 %). Этот результат можно объяснить образованием малого количества ориентированного ε-мартенсита деформации при предварительном изгибе, что обусловливает незначительную величину ЭПФ при последующем нагреве. В малопрочном аустените такая деформация осуществляется преимущественно скольжением дислокаций. Поэтому ЭПФ-сталь обычно упрочняется за счет твердораствор-

ного легирования кремнием (стали типа Г28С6). В частности, в сложнолегированной стали 0,06С–28Mn–5Cr–6Si–0,5Nb после предварительной прокатки на 6–20% авторы обнаружили обратимую деформацию при нагреве до ~ 3% [4].

Разработанные [1, 2] стали с эффектом памяти формы упрочняются за счет карбидного старения и имеют, по крайней мере, 3 преимущества перед широко исследуемыми известными ЭПФ-сталями на основе Fe–28Mn–6Si:

1. Они содержат существенно меньше марганца (16–20% вместо 28%) и кремния (2% вместо 6%);
2. Предложенные стали являются более высокопрочными за счет возможности дисперсионного твердения с выделением нанокарбидов типа VC;
3. В этих сталях можно регулировать величину ЭПФ в результате стабилизирующего или дестабилизирующего старения.

Показано [1, 2], что в дисперсионно-твердеющих высокопрочных аустенитных Mn–Si–V сталях с 0,2–0,4 мас.% С в результате стабилизирующего и дестабилизирующего карбидного старения при 650 и 720 ^{0}С возможно регулирование величины эффекта памяти формы (при γ–ε–γ превращении) от 0,5 до 2,5 %. В процессе стабилизирующего старения (650 ^{0}С, 12ч) с увеличением содержания углерода предел текучести $\sigma_{0.2}$ растет от 585 до 883 МПа. При легировании стали 2%W (0,45С–20Mn–2Si–2V–2W) $\sigma_{0.2}$ увеличивается до 965 МПа. При дестабилизирующем старении (720^{0}С, 3ч)) $\sigma_{0.2}$ изменяется от 528 до 750 МПа. Характеристики пластичности сохраняются на достаточно высоком уровне (δ = 10–40% в состаренных сталях с 0,2–0,4 %С).

В настоящем исследовании была сделана попытка дополнительно диспергировать структуру ЭПФ-сталей за счет быстрой кристаллизации из расплава (БКР). Ленты быстро закристаллизованных из расплава сталей 20Г20С2Ф1 и 45Г20С2Ф2 были получены разливкой расплава на стальное колесо, помещенное в вакуумируемую и заполняемую аргоном камеру. Образцы сплавов общей массой около 5 г предварительно загружали в кварцевый тигель с диаметром сопла около 0,9 мм и расплавляли индукционными токами от генератора ВЧИ-4-10У.Ч.1. Расплав избыточным давлением аргона около 0,35 атм выдавливали на внешнюю поверхность колеса, вращающуюся с линейной скоростью 19,5 м/с. Полученные ленты имели ширину ~ 1,5 и 3 мм и толщину – ~ 30–40 и 40–50 мкм для БКР сталей 45Г20С2Ф2 и 20Г20С2Ф1, соответственно.

Структура сталей после кристаллизации на барабане состояла в, основном, из мелких зерен размером 3–8 мкм, внутри которых наблюдались равноосные ячейки (субзерна) с дислокационными границами. Субзерна вытянуты в направление теплоотвода при кристаллизации. На узкой ленте шириной ~ 1,5 мм и преобладающей толщиной ~30 мкм (сталь с 0,45%С) размер субзерен составлял ~250–500 нм, длина субзерен достигала 2 мкм. На субграницах видны крупные частицы карбидов ванадия размером 20–30 нм. Кроме того, внутри субзерен и на субграницах наблюдается контраст в виде пар дужек, характерный для мелких когерентных частиц VC, выделившихся в процессе быстрого охлаждения. В широкой ленте толщиной ~40 мкм (сталь с 0,2%С) субзерна крупнее, чем в стали с 0,45%С. В изогнутых (деформированных) участках фольги в малоуглеродистой стали видны дислокационные сплетения, дефекты упаковки и прямолинейные кристаллы ε-мартенсита. Наличие ε-фазы подтверждается микродифракцией и темнопольными снимками.

На БКР лентах была исследована обратимость эффекта памяти формы при малых деформациях изгибом в закаленных и состаренных сталях в интервале стабилизации (650 ^{0}С, 6 ч) и дестабилизации (700 ^{0}С, 6ч) аустенита (табл. 1). В перестаренных (700 ^{0}С) сталях с 0,20 и 0,45%С происходит 100% восстановление исходной прямолинейной формы в процессе ε–γ превращения при нагреве до 300 ^{0}С, если предварительная холодная деформация изгибом не превышала ~1,1 % (табл. 1). Если холодная деформация достигала 3–4%, то восстановление формы происходит только на 50–60%. При этом абсолютная величина ЭПФ составляет ~2%, что сопоставимо с ЭПФ образ-

цов толщиной ~ 2 мм [1, 2]. После старения при 650^0C или БКР восстановление формы меньше, чем после старения при 700 ^{0}C (табл. 1), что связано с уменьшением количества ε-мартенсита деформации.

Таблица 1. **Характеристики ЭПФ в БЗР лентах сталей 45Г18С2Ф2 и 20Г18С2Ф1**

Сталь 20Г18С2Ф1 (700 °С, 6 ч)

№обр.	*d* загиб, мм	*d* разгиб, мм	ε, %	ε ост, %	ε эпф, %	% восст. формы
1	10,1	∞	0,5	0	0,5	100
2	4,8	∞	0,8	0	0,8	100
8	4,7	∞	1,1	0	1,1	100
3	0,99	1,9	4	2	2	50

Сталь 45Г18С2Ф2 (700 °С, 6 ч)

№	*d* загиб, мм	*d* разгиб, мм	ε, %	ε ост, %	ε эпф, %	% восст. формы
4	1,2	3,1	3,3	1,3	2	60,6
5	7,5	∞	0,53	0	0,53	100
6	8,1	∞	0,5	0	0,5	100
7	4,8	∞	0,83	0	0,83	100

Сталь 20Г18С2Ф1 (650 °С, 6 ч)

№	*d* загиб, мм	*d* разгиб, мм	ε, %	ε ост, %	ε эпф, %	% восст. формы
11	5	6,1	1	0,8	0,2	20
12	8,1	∞	0,5	0	0,5	100

Сталь 45Г18С2Ф2 (650 °С, 6 ч)

№	*d* загиб, мм	*d* разгиб, мм	ε, %	ε ост, %	ε эпф, %	% восст. формы
9	19,3	∞	0,31	0	0,31	100
10	2,9	4,5	1,38	0,88	0,5	36,2

Сталь 45Г18С2Ф2 (БЗР)

№	*d* загиб, мм	*d* разгиб, мм	ε, %	ε ост, %	ε эпф, %	% восст. формы
13	0,9	1,4	4,4	2,8	1,6	36,4
14	1,5	2,2	2,7	1,8	0,9	33,3
15	2,3	3,9	1,3	0,8	0,5	38,5
16	5,4	9,8	0,6	0,3	0,3	50
17	14	26,7	0,3	0,15	0,15	50

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (проект 06-03-32715), Г.к 02.513.11.3053 и в соответствии с темой «Структура» и программой Президиума РАН «Фундаментальные проблемы физики и химии наноразмерных систем и наноматериалов».

Список литературы

1. Sagaradze V.V., Belozerov Ye.V., Pecherkina N.L., Mukhin M.L., Zaynutdinov Yu.R. The shape memory effect in high-strength precipitation-hardening austenitic steels Materials Science and Engineering A 438-440, 2006, p. 812-815.
2. Сагарадзе В.В., Белозеров Б.В., Мухин М.Л., Печеркина Н.Л., Завалишин В.А., Зайнутдинов Ю.Р. Новый подход к созданию высокопрочных аустенитных сталей с эффектом памяти формы. ФММ. 2006. Т.101. Вып. 6. С. 551-558.
3. Enami R., Nagasawa A., Nenno S. Reversible Shape Memory Effect // Scripta Metallurgica.- 1975.- V.9.-No 9.- P.941-948
4. Baruj A., Kikuchi T., Kadjivara S., Shinya N. Improved shape memory properties and internal structures in Fe-Mn-Si-based alloys containing Nb and C// J.Phys. IV France -2003.-V.112.-P. 373-376.

АНОМАЛЬНЫЕ ДИФФУЗИОННЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПРИ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОМ ДЕФОРМАЦИОННОМ НАНОСТРУКТУРИРОВАНИИ СТАЛЕЙ И СПЛАВОВ

Сагарадзе В. В.

Институт физики металлов УрО РАН, Екатеринбург

Большинство исследователей процесса наноструктурирования металлов и сплавов при интенсивной холодной деформации, в основном, обращают внимание на изменение размеров зерен и деформационных фрагментов до наноуровня (50–100 нм) и анализируют причины такого диспергирования структуры. Однако интенсивная пластическая деформация сплавов часто сопровождается развитием бездиффузионных или диффузионных фазовых превращений, которые, в существенной мере, модифицируют свойства наноструктурных материалов. Развитию мартенситных превращений при деформации в метастабильных сплавах ранее было посвящено множество работ, что привело, в частности, к созданию высокопрочных TRIP-сталей, а также различных сплавов с эффектом памяти формы. Следует отметить, что при сильной холодной деформации были обнаружены аномальные диффузионные фазовые превращения (перераспределение никеля в Fe–Cr–Ni сплавах, растворение интерметаллидов, карбидов и оксидов в сплавах на основе железа [1–5]), хотя обычная диффузия элементов замещения при такой низкой температуре (~300 К) не происходит. Поэтому исследователи обратили внимание на тот факт, что сильная холодная деформация приводит к рождению не только дислокаций, а также к появлению большого количества точечных дефектов. Последние, как и при облучении высокоэнергетическими частицами, могут вызвать развитие ускоренных или индуцированных точечными дефектами диффузионных превращений. Так, например, при облучении ионами или быстрыми нейтронами Fe–Cr–Ni аустенита наблюдается рождение точечных дефектов и их миграция на стоки (границы зерен и субзерен), что приводит к обогащению приграничных участков никелем. Аналогичная ситуация с образованием обогащенных никелем областей (2–10% от объема матрицы) была обнаружена при сильной холодной деформации в Fe–Cr–Ni сплавах [1], что связано с деформационно-индуцированной генерацией и диффузией точечных дефектов на границы образовавшихся нанозерен [1].

Обнаружение аномальных низкотемпературных (300 К) диффузионных превращений в сплавах железа потребовало применения метода мёссбауэровской спектроскопии, позволяющей надежно фиксировать локальные концентрационные изменения в матрице, содержащей изотоп ^{57}Fe. Для этих целей были использованы специальные модельные сплавы, например Fe–36Ni–3Ti с γ'-фазой Ni_3Ti, в которых по среднему полю на ядре ^{57}Fe надежно фиксировалась концентрация Ni, изменяющаяся при растворении или образовании Ni_3Ti в условиях деформации ε. Вторым обязательным условием успешного анализа зависимости "$\Delta C_{Ni} - \varepsilon$" являлся выбор способа деформации. Использовался, преимущественно, сдвиг под давлением до 10 ГПа в наковальнях Бриджмена, что позволило получать большие степени деформации (до истинной деформации ε ~ 9…10) без разрушения образца. С помощью такого подхода удалось выяснить кинетику процесса растворения фазы Ni_3Ti при холодной деформации. По ближайшему окружению ^{57}Fe в Fe–Ni ГЦК-матрице была определена [2] прямо пропорциональная зависимость интенсивности растворения ΔC_{Ni} никельсодержащих интерметаллидов Ni_3Ti (Al, Si, Zr) от степени истинной деформации ε: $\Delta C_{Ni} = \kappa(\varepsilon - \varepsilon_0)$. Показано, что растворение частиц начинается после инкубационного периода или критической степени деформации ε_0, соответствующей интенсивному перерезанию частиц дислокациями и, возможно, наиболее интенсивной генерации точечных дефектов при включении ротационных мод деформации. Более дисперсные частицы растворяются при меньшей степени деформации. Растворение частиц не зависит от знака несоответствия параметров решеток рас-

творяемой и матричной фаз и усиливается при снижении температуры деформации. Дополнительное введение точечных дефектов (за счет облучения высокоэнергетическими ионами или повышения температуры деформации до 473 K) ослабляет эффект неравновесного деформационного растворения вторых фаз и способствует развитию альтернативного равновесного процесса их выделения.

Деформационное растворение частиц, содержащих элементы замещения (интерметаллиды) и элементы внедрения (карбиды, нитриды и др.), имеет различную природу. Перенос элементов внедрения, например из карбида в матрицу, очевидно, происходит посредством образования углеродных атмосфер на дислокациях и их перемещения вместе с дислокациями. Диффузия углерода в сталях может происходить даже при отрицательных температурах (230 K).

В случае деформационно-индуцированного растворения интерметаллидов в сплавах железа при низких температурах возможен дрейф атомов замещения в поле напряжения дислокаций, если энергия активации диффузии этого элемента составляет E = 0,2–0,3 эВ [3]. Как показали расчеты [3], растворение интерметаллидов Ni_3Ti в аустенитной Fe–Ni–Ti матрице при холодной деформации может происходить только при деформационно-индуцированном переводе атомов Ni и Ti в междоузельные положения и их дрейфе в поле напряжения движущихся дислокаций. Энергия активации диффузии этих атомов по вакансионному механизму составляет 0,8–1,0 эВ, что не позволяет им перемещаться при температурах 300K и ниже.

Анализ концентрационного состояния α и γ матриц сталей дал возможность проследить за кинетикой деформационного растворения цементита Fe_3C, карбида VC и оксида железа в специальных сплавах железа [4, 5]. Это позволило не только продвинуться в разработке научных основ механического легирования, но и предложить прогрессивные технологии получения новых износостойких и высокопрочных материалов. В частности, был реализован новый подход [5] к созданию упрочняемых оксидами реакторных ODS сталей, заключающийся в том, что в качестве носителя кислорода при механическом легировании порошков стали использовали не труднорастворимые оксиды иттрия с высокой энергией межатомной связи, а малоустойчивые оксиды железа, которые в процессе холодной деформации легко растворяются в металлической матрице. Последующий отжиг стали при спекании механолегированных порошков привел к выделению упрочняющих нанооксидов Y_2TiO_5, так как Ti и Y были предварительно введены в состав стали.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (проект 07-02-0020), Аусфер (проект 45-07-02), и в соответствии с темой «Структура» и программой Президиума РАН "Фундаментальные проблемы физики и химии наноразмерных систем и наноматериалов".

Список литературы

1. Завалишин В.А., Дерягин А.И., Сагарадзе В.В. Индуцируемое холодной деформацией перераспределение легирующих элементов и изменение магнитных свойств стабильных аустенитных хромоникелевых сталей. I. Экспериментальное обнаружение явления. ФММ, 1993, т. 75, №2, с. 90-99
2. Шабашов В.А., Сагарадзе В.В., Морозов С.В., Волков Г.А. Мёссбауэровское исследование кинетики деформационного растворения интерметаллидов в аустените Fe-Ni-Ti. Металлофизика, Киев, 1990, т. 12, №4, с. 107-114
3. Кузнецов А.Р., Сагарадзе В.В. О возможном механизме низкотемпературного деформационного растворения интерметаллидных фаз в Fe-Ni-Ti сплавах с ГЦК-решеткой, ФММ, 2002, т. 93, №5, с. 13-16
4. Sagaradze V.V. Nonmartensite phase transformations in steels upon heavy cold deformation, Phys. Met. and Metallogr., 2000, v. 90, suppl.1, p. S18-S35.
5. Сагарадзе В.В., Литвинов А.В., Шабашов В.А., Вильданова Н.Ф., Мукосеев А.Г., Козлов К.А.Новый метод механосинтеза ODS-сталей с использованием оксида железа, ФММ, 2006, т.101, № 6, с. 618-629.

ТЕОРИЯ И ПРАКТИКА СОЗДАНИЯ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ МЕТАЛЛА ПЕНТАГОНАЛЬНЫХ НАНООБЪЕКТОВ И ИЗДЕЛИЙ ИЗ НИХ

Викарчук А. А.

Тольяттинский Государственный Университет, Тольятти,
fti@tltsu.ru

Для создания пентагональных нанообъектов предлагается использовать модифицированный метод электроосаждения металлов из водных растворов, который позволяет получать металлы в форме наночастиц, усов, микро- и нанотрубок с осями симметрии 5-го порядка, позволяет в широком интервале варьировать их размеры, создавать из них пленки, покрытия, порошки и, что очень важно, готовые изделия. Для исследования структуры и свойств использовали в комплексе современные физические методы, а именно: световую микроскопию, просвечивающую и сканирующую электронную микроскопию; атомно-силовую и туннельную зондовую микроскопию; рентгеноструктурный анализ и механические испытания, включающие нано- и кинетическое микроиндентирование; электронографию и метод рассеяния вторичных электронов. В качестве фундамента для решения научной проблемы и поставленных задач использовали новый подход, основанный на дисклинационных моделях строения пентагональных частиц, созданной нами новой теории формирования пентагональных кристаллов из некристаллических кластеров (гранты МО № 21532 (2002 – 2005 г.г.), № 21537 (2006 – 2008 г.г.); гранты РФФИ № 05-02-96508 (05-0797) (2005-2006 г.г.), № 07-03-97626 (2006 г.), Госконтракт ФЦП № 02.513.11.3084 (2007 г.)). В отличие от существующих представлений, предполагается, что образование пентагональных кристаллов на индифферентных подложках в процессе электроосаждения металлов начинается из трехмерных некристаллических кластеров и происходит по схеме: трехмерный кластер – некристаллический сферический островок роста (наночастица) – микрокристалл с дисклинацией – кристаллические пентагональные образования в виде дисков, шаров, звездчатых многогранников, усов, стержней, призм, трубок и лепестковых конфигураций (рис. 1). В данном работе, мы ограничиваемся этапом выращивания пентагональных наночастиц, микрочастиц с полостью внутри, микрочастиц с развитой поверхностью и нитевидных микрокристаллов в виде усов и микротрубок, то есть пентагональных нанообъектов.

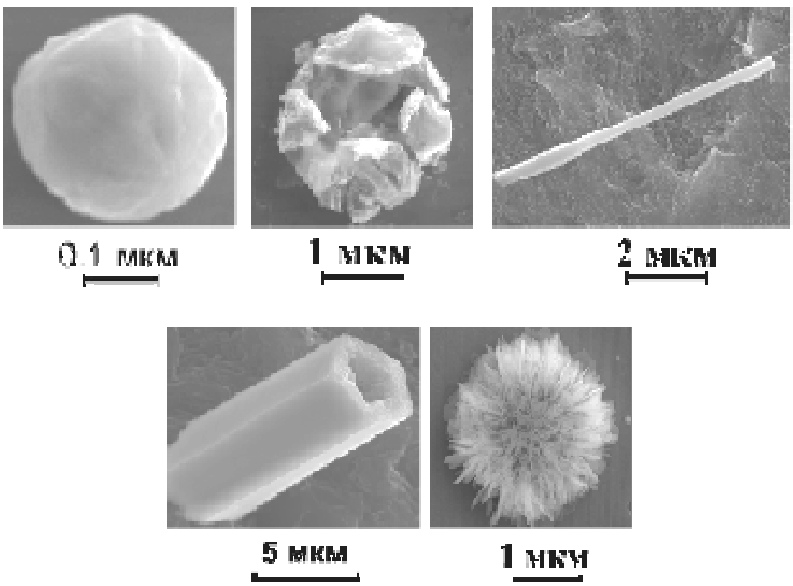


Рис. 1. Пентагональные нанообъекты

В работе мы докажем, что частицы и трубки, имеющие развитую поверхность и внутреннюю полость, даже при микроразмерах обладают наносвойствами и относятся к нанообъектам. Уникальность, а иногда и аномальность, свойств наночастиц и микротрубок обеспечивается 4 факторами: малостью размеров, развитой поверхностью, необычной для кристаллов пентагональной симметрией и химическим составом вещества. В работе предполагается использовать выше перечисленные факторы одновременно.

Химический состав образующихся нанообъектов предполагается менять путем использования различных электролитов металлов, в нашем случае, это медь и серебро. По авторским методикам получили пентагональную структуру с дисклинациями и двойниковыми границами, которая обеспечивала им высокую твердость и термическую стабильность. Наноразмеры и развитая поверхность, из-за полости и особой огранки, обеспечили им высокую долю поверхностных атомов, низкую плотность и температуру плавления, особенности теплообмена и фазовых переходов.

Мы полагаем, что наличие в нанообъектах пентагональной симметрии, специфической огранки, внутренней полости – это те важные факторы, управляя которыми можно создавать материалы и изделия, имеющие заданные свойства и специфическое назначение. В частности, варьирую условия электроосаждения металла, мы получены пентагональные: наночастицы, микрочастицы, нанообъекты (рис. 1), а из них выращивали или изготовляли готовые изделия. Например, использую микротрубки в качестве затравки, мы получили тем же методом образцы изделий в виде прочных полых микропроводов, композиционных износостойких проволок и микроконтактов, имеющих твердую сердцевину и хорошо проводящую оболочку. Эти же микротрубки будут использованы для создания мощных диодов, транзисторов, преобразователей, имеющих микроразмеры, высокую прочность и хороший теплоотвод.

Микрочастицы, полученные методом электроосаждения металла, имеющие пентагональную структуру и развитую поверхность, предполагается использовать для создания катализаторов, адсорбентов и адсорбционных фильтров, предназначенных для очистки крови и воды от механических и микробиологических загрязнений. Металлические пентагональные усы, имеющие уникальную прочность и упругость, предполагается использовать для создания микропроволоки, щупов, зондов, кантилеверов и т.п.

Разработка технологии создания новых наноматериалов неразрывно связана с необходимостью развития теории наноразмерного состояния объектов и методов их исследования, в связи с чем в работе предполагается не только создание методики, получения нанообъектов с заданной формой и размером, но и исследование особенностей и закономерностей процесса формирования непосредственно из нанообъектов готовых микроизделий.

Таким образом, ключевой результат работы: теоретически обоснована и экспериментально подтверждена идея создания из пентагональных нанообъектов, полученных методом электроосаждения, микроизделий, имеющих специфическое назначение: нанопроволок, полых микропроводов, износостойких микроконтактов, адсорбционных нанофильтров, кантилеверов, щупов, диодов, транзисторов и катализаторов. Можно утверждать, что создан научно-технический задел для разработки технологии получения из нанообъектов готовых микроизделий методом электроосаждения металла.

Работа выполнена при финансовой поддержке государственных контрактов № 02.513.11.3084 и №. 02.513.11.3038.

ФИЗИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПОЛУЧЕНИЯ ИЗДЕЛИЙ СОСТОЯЩИХ ИЗ ПЕНТАГОНАЛЬНЫХ НАНО- И МИКРОКРОЧАСТИЦ

Дорогов М. В., Довженко О. А., Власенкова Е. Ю., Голосов Е. В., Викарчук А. А.

Тольяттинский Государственный Университет, Тольятти,
maxim@tltsu.ru

В последнее время было получено и исследовано широкое множество экзотических частиц с осью симметрии пятого порядка [1, 2]. Уже первые эксперименты показывают, что нано- и микрочастицы с пятерной симметрией, обладают уникальными и необычными характеристиками. Однако практическое их применение ограничено экономическими соображениями. Из-за высокой стоимости пентагональных частиц, невыгодно их компактирование с целью производства массивных изделий. Мы считаем, что наиболее перспективной является технология производства из этих частиц отдельных готовых изделий, востребованных в технике и медицине. Для этих целей наибольший интерес вызывает семейство нитевидных пентагональных кристаллов (НПК) в виде пирамид, правильных призм, усеченных декаэдров, «стержней», трубок, и усов. Ранее нами разработана и успешно используется технология получения НПК методом электрокристаллизации.

В настоящее время, разрабатываются технологии выращивания и изготовления различных изделий из нанообъектов [3], получены и исследуются «пилотные» образцы, а именно: нано- и микроиголки, щупы, кантилеверы и зонды, полые микропровода, износостойкие композиционные микроконтакты и композиционная микропроволока (рис. 1), а также металлические наночастицы и трубки с развитой поверхностью, используемых в качестве катализаторов, добавок в ракетное топливо и взрывчатые вещества.

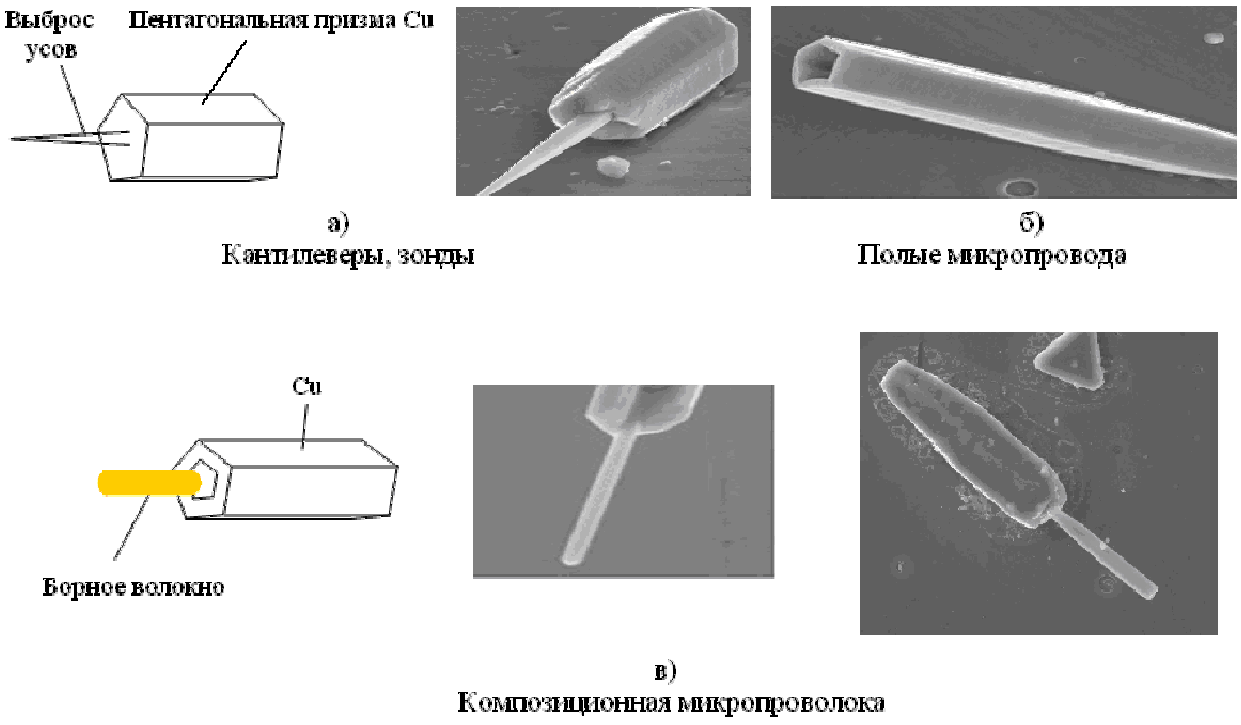


Рис. 1. Пентагональные нанообъекты и изделия из них

Рассмотрим более подробно для примера комбинированную технологию изготовления из нанообъектов композиционной микропроволоки обладающей уникальной прочностью и высокой проводимостью.

1) Методом электроосаждения металла из электролита, по авторским методикам, получаем на слабопроводящей подложки массив медных или серебреных пентагональных микротрубок длиной порядка 20 мкм и диаметром порядка 2 мкм и полостью 1 мкм (рис. 1*б*).

2) Подложку с трубками переносим в камеру сканирующего микроскопа, где отбираем трубки-затравки, к которым привариваем методом конденсаторной точечной сварки или методом напыления медную проволоку диаметром 0,05–0,1 мм, которую используем в качестве держателя.

3) В камеру микроскопа вместе с подложкой с трубками помещается еще одна подложка с борными или углеродными волокнами, изготовленными известными способами. Из волокон выбираются те, которые имеют диаметр меньше или сравнимый с диаметром полостей трубок, а длину порядка 100 мкм и тоже с помощью манипуляторов волокна запрессовываются в трубки.

4) Заготовки из трубок и вставленных в них волокон, с помощью держателя переносят из камеры микроскопа в тот же электролит, где трубки-затравки используют в качестве катода, наращивая слой меди на всю длину волокна. Из-за пятерной симметрии трубка растет только в длину.

В результате таких операций получаем композиционную микропроволоку диаметром 2 мкм, длиной 120 мкм содержащую внутри борное волокно.

Такая проволока имеет высокую прочность (выше прочности борного волокна), твердую, износостойкую сердцевину и электропроводящую оболочку из меди, в виде пентагональной трубки.

Такую микропроволоку можно использовать в качестве игл, электропроводящих контактов в медицине, твердых, гибких, износостойких щупов в профилометрии, зондов, кантилеверов в атомно-силовой и туннельной микроскопии, микропроводов и износостойких контактов в микроэлектронике и т.д.

Работа выполнена при финансовой поддержке государственных контрактов № 02.513.11.3084 и №. 02.513.11.3038.

Список литературы

1. А. А. Викарчук, А. П. Воленко Пентагональные кристаллы меди, многообразие форм их роста и особенности внутреннего строения // Физика твёрдого тела. – 2005. – Том 47, вып. 2. – С. 339 – 344.
2. А. А. Викарчук, И. С. Ясников Структурообразование в наночастицах и микрокристаллах с пентагональной симметрией, формирующихся при электрокристаллизации ГЦК-металлов // Издательство Тольяттинского государственного университета. – Тольятти, 2006. – 208 с. – ISBN 5-8259-0305-4.
3. Дорогов М.В., Довженко О.А., Воленко А.П. Разработка физических основ создания металлических пентагональных усов, микротрубок и изделий из них // Сборник научных трудов молодых ученых IV Международная школа-конференция «Микромеханизмы пластичности, разрушения и сопутствующих явлений (MPFP)». Тамбов, 2007.

ВЛИЯНИЕ ИНТЕНСИВНОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ НА СТРУКТУРНО-ФАЗОВОЕ СОСТОЯНИЕ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТИТАНОВОГО СПЛАВА ПТ3В

Голосов Е. В., Колобов Ю. Р.

Центр наноструктурных материалов и нанотехнологий БелГУ, Белгород

В последнее десятилетие в физическом материаловедении интенсивно ведутся исследования металлов и сплавов в субмикрокристаллическом (СМК) и наноструктурном (НС) состоянии [1, 2]. Интерес к таким материалам обусловлен тем, что они обладают целым комплексом физико-механических свойств, отличных от свойств обычных поликристаллов. В частности, в таких материалах могут претерпевать изменения такие фундаментальные характеристики как температуры Кюри и Дебая, модули упругости, диффузионная проницаемость [2–4]. Известно также, что уменьшение размера зерна до субмикронного интервала приводит к значительному увеличению прочности, а в некоторых случаях при этом сохраняется удовлетворительная пластичность. Обнаружен очень важный для практического применения в области обработки металлов давлением эффект смещения температурного интервала проявления сверхпластичности в область более низких температур при одновременном увеличении скорости сверхпластического течения [5].

К настоящему времени существует несколько методов получения ультрамелкозернистого, в том числе, субмикрокристаллического и наноструктурного состояния в металлах и сплавах. Среди них наиболее перспективными, с практической точки зрения, являются методы воздействия интенсивной пластической деформацией (ИПД), позволяющие получать объемные ультрамелкозернистые, субмикрокристаллические, а также наноструктурные материалы [1, 2, 6]. Наибольшее число результатов получено с использованием рвноканального углового прессования, позволяющиго за один технологический проход достигнуть степени деформации $e > 1$. Однако с использованием этого метода выйти на размеры промышленных полуфабрикатов пока не удается. Вместе с тем, использование другого активно развиваемого в последние годы метода ИПД – всестороннего прессования – позволяет масштабировать такой процесс для получения образцов с СМК структурой промышленного размера. Выгодность этого метода заключается в использовании несложной схемы деформирования без использования специальной оснастки (пресс формы) [6]. В силу особенностей формирования такой структуры, материалы, полученные этими методами, характеризуются, как правило, высокими внутренними напряжениями и существенно неравновесной (высокодефектной) структурой границ зерен.

В связи с вышеизложенным, в настоящей работе на примере титанового сплава ПТ3В системы Ti–Al–V были проведены исследования изменения структурно-фазового состояния и механических свойств сплава при формировании субмикрокристаллической структуры воздействием интенсивной пластической деформацией.

В исходном состоянии титановый сплав ПТ3В имел крупнокристаллическую структуру “корзинчатого плетения”, средний размер зерна ~ 40 мкм количество β-фазы, по данным рентгеноструктурного анализа, ~ 3%. В результате воздействия интенсивной пластической деформации методом всестороннего прессования наблюдается значительное уменьшение размера зерна в исследуемом сплаве. На рис. 1 представлены данные атомно-силовой микроскопии. Видно, что в результате воздействия ИПД методом всестороннего прессования фрагментация структуры приводит к формированию смешанной зеренно-субзеренной микроструктуры. Формируется равноосная, глобулярная структура. Средний размер элемента зеренно-субзеренной структуры 0,4 мкм.

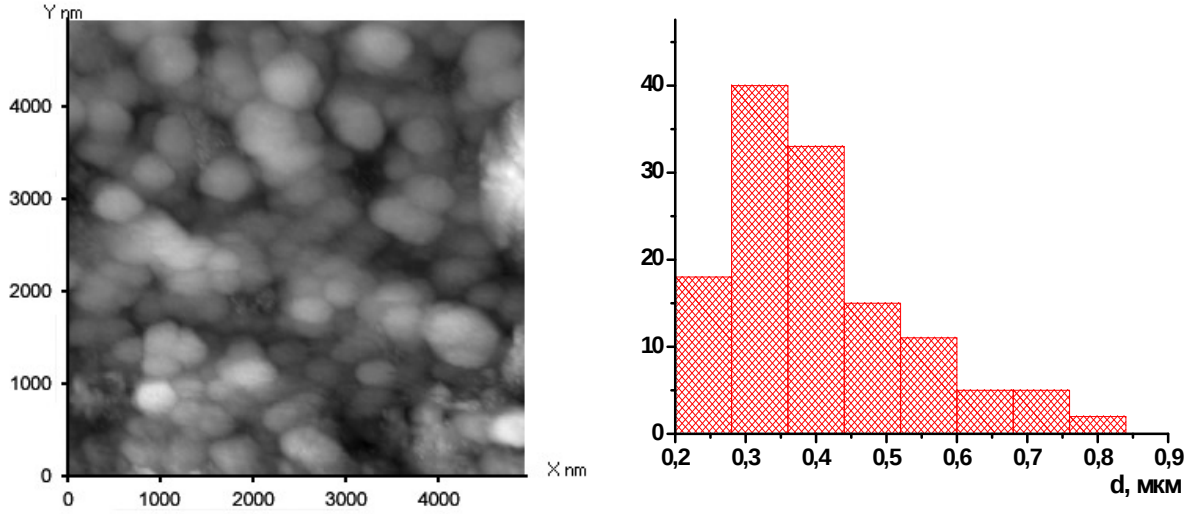


Рис. 1. Сплав ПТЗВ после всестороннего прессования. Атомно-силовая микроскопия.

Следует отметить, что размер крупных зерен не превышает 1 мкм. Измеренные значения среднего размера находится в хорошем соответствии с данными исследований просвечивающей электронной микроскопии (рис. 2).

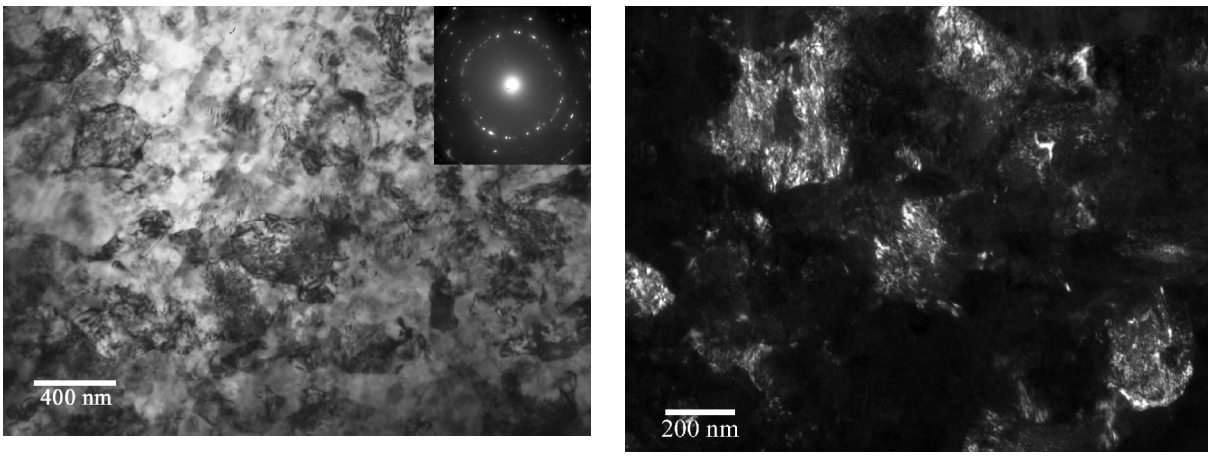


Рис. 2. ПЭМ сплава ПТЗВ после всестороннего прессования.
Светлое поле и микродифракция – слева, темное поле – справа.

На картинах микродифракции наблюдается большое количество рефлексов, равномерно расположенных по окружностям, что указывает на наличие ультрамелкозернистой структуры с преимущественно большеугловыми границами зерен. Следует отметить, что не наблюдается радиального размытия рефлексов, по-видимому, в данном материале успевают пройти процессы возврата. Исследование темнопольных изображений показало, что средний размер элемента зерено-субзеренной структуры лежит в интервале от 0,3–0,4 мкм. Статистических исследований темнопольных изображений не проводили.

Применение последующей прокатки в температурном интервале, позволяющем сохранить СМК структуру, приводит к формированию в сплаве ПТЗВ структуры с размером зерна менее 0,3 мкм, однако после такой обработки в материале наблюдается неоднородность структуры – зерна вытянуты в направлении прокатки.

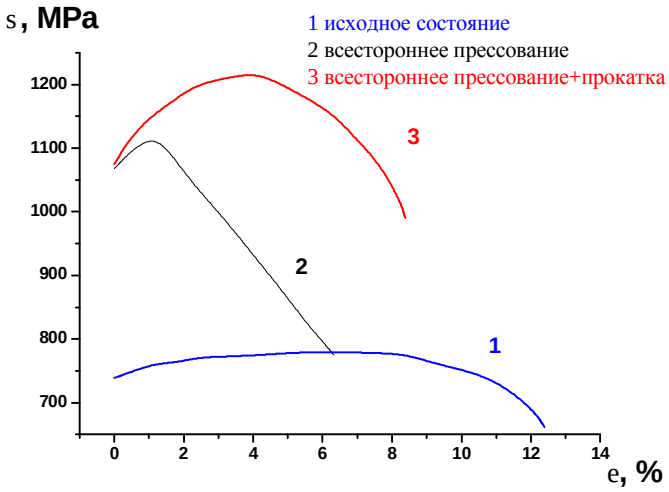


Рис. 3. Зависимость напряжение от деформации при комнатной температуре для сплава ПТ3В

Рассмотрим механические характеристики титанового сплава ПТ3В при комнатной температуре. Из приведенных на рис. 3 кривых видно, что формирование субмикрокристаллической структуры приводит к значительному повышению прочностных и снижению пластических характеристик. После всестороннего прессования (кривая 2) $\sigma_{0,2}$ и σ_B сплава по сравнению с исходным состоянием возрастает с 738 до 1067 МПа и с 779 до 1119 МПа, соответственно, а в сплаве после прокатки предел прочности изменяется до 1217 МПа. При этом сплав, после прокатки, демонстрирует более высокую пластичность 8,4%, в то время как максимальное удлинение после всестороннего прессования составляет 6,3%. Такое различие механических свойств материалов, может быть связано с высокими внутренними напряжениями в сплаве после всестороннего прессования. Вместе с различием механических свойств наблюдается также различие в деформационном поведении этих материалов. После всестороннего прессования материал демонстрирует небольшую стадию деформационного упрочнения, менее 2%, после чего наступает разупрочнение с быстрым разрушением материала, а максимальное удлинение составляет 6,5%. Такое поведение сплава характерно для материалов полученных методами интенсивной пластической деформации ввиду высокой плотности дефектов образующихся в процессе их получения при снижении температуры деформации.

Список литературы

1. Валиев Р.З., Александров И.В. Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией.–М.: Логос, 2000.– 72 с.
2. Ю.Р. Колобов, Р.З. Валиев, Г.П. Грабовецкая и др. Зернограничная диффузия и свойства наноструктурных материалов. – Новосибирск: Наука, 2001. – 232 с.
3. Kolobov Yu.R., Grabovetskaya G.P., Ratochka I.V., et. al. Effect of grain-boundary diffusion fluxes of copper on the acceleration of creep in submicrocrystalline nickel. // Annales de Chimie. – 1996, No11. – p. 483 – 492.
4. Kolobov Yu.R., Grabovetskaya G.P., Ivanov M.B., et. al. Grain boundary diffusion characteristics of nanostructured nickel. // Scripta Met. – 2001, V.44, №6, p 873 – 878.
5. Колобов Ю.Р., Дудврев Е.Ф., Лэнгдон Т.Г., Почивалова Г.П., Найденкин Е.В., Проявление сверхпластичности и истинного зернограничного проскальзывания в сплавах Al – Mg – Li после равноканального углового прессования. // Металлы. 2004. №2. С. 116.
6. Г. А. Салищев, Р. М Галеев, С. П. Малышева и др. Формирование субмикрокристаллической структуры в титане и титановых сплавах и их механические свойства// Металловедение и термическая обработка материалов. 2006. №2. С. 19 – 26.

ВЛИЯНИЕ РЯДА ФАКТОРОВ НА ПЛАСТИЧНОСТЬ, ТВЕРДОСТЬ И ПАРАМЕТРЫ УПОРЯДОЧЕНИЯ Fe–Co СПЛАВОВ

Ширинов Т. М., Глезер А. М.*, Коновалов С. В., Громов В. Е.

Сибирский государственный индустриальный университет, Новокузнецк,
gromov@physics.sibsiu.ru
**Институт металловедения и физики металлов ЦНИИЧермет, Москва,*
glezer@imph.msk.ru

Механические свойства Fe–Co сплавов определяются целым рядом факторов, связанных с их составов и предысторией получения. Каждый из факторов (или все вместе) может оказать существенное пластифицирующее (или охрупчивающее) влияние на сплав. Метод математического планирования эксперимента позволяет выяснить влияние каждого из интересующих нас факторов и провести оптимизацию таким образом, чтобы положительное влияние одного фактора не вступало бы в противоречие с возможным отрицательным влиянием другого фактора.

В настоящей работе изучено влияние химического состава (кобальта X_1 и ванадия X_2), примесей внедрения X_3, температуры высокотемпературной деформации X_4, температуры отжига X_5 и скорости последующего охлаждения X_6. Факторы варьировали в следующих пределах: X_1 = 27–50% (ат.)Co; X_2 = 0–2%(ат.)V; X_3 = 0,015–0,035% (по массе)C + P + S; X_4 = 900–1200 °C; X_5 = 550–850 °C (выдержка 25 ч); X_6 варьировали в интервале скоростей, соответствующих охлаждению с печью и закалке в воде.

В качестве функций отклика определялись следующие характеристики: пластичность $\varepsilon_{кр}$ (критическое обжатие за одни проход до потери сплошности полосы толщиной 3,5 мм на лабораторном прокатном стане); твердость *HRB* (испытание с использованием стального шарика диаметром 1/16 при нагрузке 1Н); размер зерна $d_з$; степень дальнего порядка типа B2 η; размер антифазных доменов упорядочения D. Все полученные уравнения являются адекватными.

Установлено, что наиболее сильное влияние на пластичность сплавов системы Fe–Co–V оказывают температура отжига и скорость последующего охлаждения. Все остальные факторы, а также их парные взаимодействия оказывают практически одинаковое, но в 3 – 4 раза меньшее влияние, по сравнению с факторами X_5 и X_6, причем увеличение X_1 (содержания кобальта) и уменьшение X_2 (содержания ванадия) приводят к снижению пластичности. Аналогичным образом влияют и парные взаимодействия. Особо следует отметить сильное влияние парного взаимодействия X_3X_4, коэффициент при котором соизмерим с коэффициентами при X_5 и X_6. Это означает, что одновременное увеличение содержания примесей (в исследованных пределах) и температуры горячей деформации должно приводить к увеличению пластичности, как и снижение содержания примесей при одновременном снижении температуры горячей деформации. Кроме того, увеличение содержания примесей (C, P и S) само по себе ведет к некоторому повышению пластичности. Объяснить это влияние можно, скорее всего, взаимодействием углерода с поверхностно-активными примесями (например, с кислородом), в результате чего снижается их концентрация на границах зерен и, следовательно, склонность к зернограничному хрупкому разрушению. Твердость повышается при увеличении содержания ванадия, скорости закалки, а также при одновременном увеличении или уменьшении факторов, входящих в парные взаимодействия X_1X_4 (X_2X_6) и X_1X_4 (X_2X_6), и уменьшается при увеличении температуры горячей деформации и отжига. Следует отметить, что на твердость и на пластичность большое влияние оказывает парное взаимодействие X_3X_4, положительный коэффициент при котором даже больше, чем при линейных членах. Зависимости $d_з$, η и D от исследованных параметров соответствуют имеющейся в литературе информации.

ФОРМИРОВАНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ КРИСТАЛЛОВ МАРТЕНСИТА ПРИ ЭЛЕКТРОННО-ПУЧКОВОЙ ОБРАБОТКЕ СТАЛИ 65Г

Целлермаер И. Б., Коваленко В. В., Коновалов С. В., Иванов Ю. Ф.*, Громов В. Е.

Сибирский государственный индустриальный университет, Новокузнецк,
gromov@physics.sibsiu.ru
*Томский государственный архитектурно-строительный университет, Томск,
yufi@mail2000.ru

Использование импульсных электронных пучков в качестве способа модификации металлов и сплавов в определенных условиях способно приводить к существенному увеличению коррозионной стойкости, износостойкости и микротвердости поверхностных слоев неорганических материалов, в том числе, и стали. Однако физическая природа многих процессов, протекающих при воздействии таких пучков на материалы, не раскрыта. Это связано, главным образом, с отсутствием систематических экспериментальных исследований эволюции фазового состава и микроструктуры облученных образцов в широком диапазоне параметров электронного пучка и материалов исследования.

Цель работы: выявление закономерностей эволюции на различных структурно-масштабных уровнях фазового состава и дефектной субструктуры стали 65Г, находящейся в феррито-перлитном состоянии, в условиях высокоскоростного нагрева и охлаждения, инициированных облучением низкоэнергетическим сильноточным электронным пучком микросекундной длительности.

В качестве концентрированного потока энергии для обработки стали использовали низкоэнергетические сильноточные электронные пучки микросекундной длительности. Электронно-пучковую обработку стали осуществляли НСЭП с параметрами: плотность энергии пучка электроном E_S = 20–25 Дж/см^2, длительность импульсов t = 2,5 мкс, количество импульсов облучения N = 5, временной промежуток между импульсами t = 10 с.

Исследование фазового состава и дефектной субструктуры облученной электронным пучком стали осуществляли методами просвечивающей дифракционной электронной микроскопии (микроскоп ЭМ-125). Анализировали структурно-фазовое состояние стали в зоне твердофазного превращения на глубине ~15 мкм, где эффект электронно-пучковой обработки проявляется наиболее отчетливо.

Выполненные исследования структурно-фазового состояния стали перед облучением электронным пучком (в исходном (после отжига) состоянии) выявили наличие в ней зерен перлита и зерен структурно-свободного феррита. Преимущественной морфологией перлита исследуемой стали является перлит пластинчатый.

В зоне твердофазного (без формирования расплава) $\alpha \Rightarrow \gamma \Rightarrow \alpha$ превращения, инициированного электронно-пучковой обработкой, выявлено существенное различие структурно-фазового состояния различных областей фольги, заключающееся в наличие, во-первых, зерен перлита с практически сохранившейся структурой пластин цементита; во-вторых, зерен перлита, преобразование структуры которых состояло во фрагментации пластин цементита и изменении дефектной субструктуры феррита. Продукты полиморфного $\alpha \Rightarrow \gamma \Rightarrow \alpha$ превращения в объеме данных зерен перлита не выявляются. В-третьих, зерен перлита, в которых фиксировались различные стадии растворения пластин цементита с образованием многофазной структуры, состоящей из кристаллов пакетного мартенсита, пластинчатого низкотемпературного мартенсита, островков либо прослоек остаточного аустенита и частиц цементита (рис.1).

Установлено, что продольные размеры кристаллов мартенсита ограничены величиной межпластинчатого расстояния колонии перлита; поперечные размеры кристаллов – очередностью их формирования при $\gamma \Rightarrow \alpha$ превращении и изменяются в пределах от 20 до 70 нм. В случае разрушения морфологии пластинчатого перлита образующиеся кристаллы мартенсита имеют более внушительные размеры: продольные размеры могут достигать единицы микрометра, поперечные – 0,1…0,15 мкм. Показано, что в объеме бывших колоний перлита, претерпевших полиморфное превращение с образованием кристаллов мартенсита, изгибные экстинкционные контуры практически не наблюдаются. Последнее свидетельствует о том, что релаксация полей напряжений, формирующихся в стали в условиях электронно-пучковой обработки, осуществляется путем взаимной аккомодации полей напряжений, формирующихся при образовании кристаллов мартенсита.

Обнаружено, что растворение пластин цементита, имеющее место на данной глубине образца, не приводит к развитию процесса диффузии атомов углерода через границу раздела зерен феррита и перлита. Об этом свидетельствует отсутствие продуктов полиморфного $\alpha \Rightarrow \gamma \Rightarrow \alpha$ превращения в зернах структурно свободного феррита. Причиной этому являются высокие скорости нагрева и охлаждения стали в условиях электронно-пучковой обработки и, следовательно, малые времена термического воздействия.

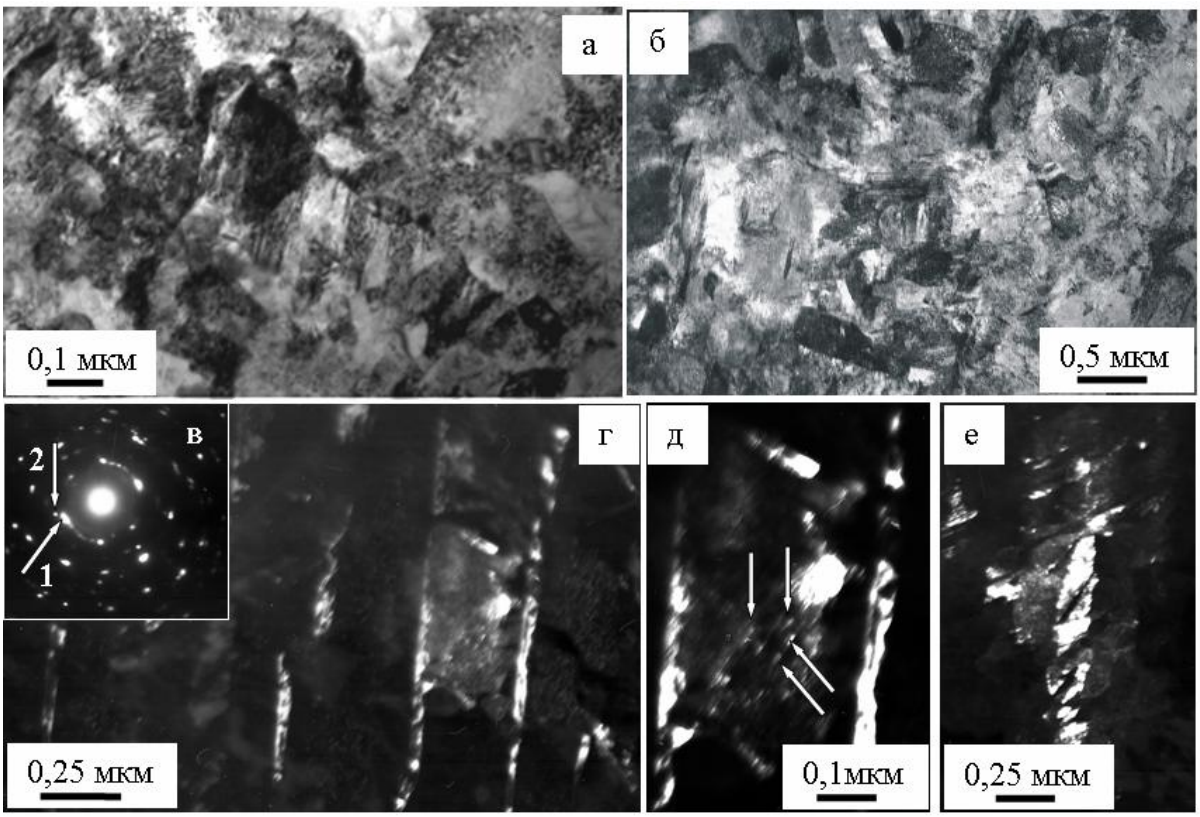


Рис. 1. Электронно-микроскопическое изображение структуры, формирующейся в результате импульсной обработки электронным пучком стали 65Г; *а, б* – светлые поля; *г-е* – темные поля, полученные в рефлексах [002]γ-Fe + [122] Fe_3C (*г, д*) и [110]α-Fe (*е*); *в* – микроэлектронограмма к (*а*) (рефлексы темного поля указаны стрелками: 1 – для (*е*), 2 – для (*г, д*))

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ НАНОМАТЕРИАЛОВ В АТОМНО-ПРОСТРАНСТВЕННОМ МАСШТАБЕ ЗОНДОВЫМИ МЕТОДАМИ ПОЛЕВОЙ ИОННОЙ МИКРОСКОПИИ

Ивченко В. А.

Институт электрофизики УрО РАН, Екатеринбург,
ivchenko@iep.uran.ru

Нанокристаллические материалы, полученные различными способами, обладают необычными физическими и механическими свойствами. Однако в ряде случаев применение многих традиционных структурных высокочувствительных методов исследования (рентгеноструктурного анализа, высокоразрешающей трансмиссионной и сканирующей электронной микроскопии и др.) оказывается недостаточным для выяснения морфологии, микроструктурных особенностей и, особенно, состава наночастиц в ультра дисперсных нанокристаллических материалах.

В настоящем докладе представлены результаты исследования нанокристаллических материалов, полученных в результате механического сплавления (системы Cu–Co, Cu–Fe) и радиационного воздействия (чистые металлы и сплавы).

Изучение атомной структуры механически-сплавленных материалов проводилось методами полевой ионной микроскопии (ПИМ) и различных атомных зондов полевого ионного микроскопа (АЗПИМ, ТАЗ), обладающих пространственным разрешением на уровне атомов. Методы ПИМ позволяют проводить прецизионное изучение модификации приповерхностных атомных слоев кристаллической решетки металлов и сплавов с одновременной визуализацией атомно-чистой поверхности в атомном масштабе. В тоже время с их помощью удается анализировать состояние кристаллической структуры образца в объеме путем управляемого контролируемого удаления поверхностных атомов электрическим полем при криогенных температурах. Мало того, атомный зонд полевого ионного микроскопа (АЗПИМ), представляющий собой масс-спектрометр предельного разрешения (одномерный), позволяет определять химическую природу отдельного атома поверхности посредством перемещения его изображения в зондирующее отверстие и последующего полевого испарения с помощью добавочного высоковольтного импульса. Таким образом, регистрируется химический состав отдельных кластеров или частиц выделившейся фазы, которые попадают в поле зрения микроскопа в процессе контролируемого удаления одного атомного слоя за другим. Томографический атомный зонд полевого ионного микроскопа (ТАЗПИМ) позволяет реконструировать элементное распределение атомов изучаемого объекта в объеме $15\times15\times L$ нм^3 в процессе последовательного полевого испарения одного атома за другим с поверхности образца.

Сплавы системы Cu–Co с небольшим пересыщением твердого раствора, вплоть до 2,7 ат.% Co, исследовались разными методами, в том числе, с помощью АЗПИМ. Прямое и детальное изучение микроструктуры Cu_{80}–Co_{20}, полученного механическим сплавлением с целью создания более пересыщенного (по сравнению с равновесным состоянием по диаграмме растворимости) гомогенного твердого раствора, методами ПИМ, АЗПИМ и ТАЗ ранее не проводилось.

Актуальность исследования атомной микроструктуры подобных механически сплавленных систем была обусловлена тем, что не был решен вопрос об их химической однородности. А это имеет первостепенную важность как для понимания физики процесса механического сплавления, так и для объяснения их уникальных магнитных и транспортных свойств.

В результате проведенных исследований микроструктуры нанокристаллических компаундов было установлена химическая неоднородность материалов, представляю-

щих собой смесь двух фаз: пересыщенный твердый раствор Co в меди, почти чистый кобальт ($Cu_{80}Co_{20}$) и пересыщенный раствор Fe в меди с флуктуациями концентрации Fe в Cu от 8 до 50 % ($Cu_{80}Fe_{20}$, $Cu_{50}Fe_{50}$). Размер наночастиц в $Cu_{80}Fe_{20}$ и $Cu_{50}Fe_{50}$, установленный с помощью высокоразрешающей трансмиссионной микроскопии, варьировался между 3 и 50 нм. Благодаря исследованиям в АЗПИМ и ТАЗ, было показано, что наночастицы имеют большое различие по составу. Отсюда очевидна гетерогенность механически-сплавленных материалов по составу к морфологии в нанометрической шкале измерений.

Микроструктурные особенности механически сплавленного $Cu_{80}Co_{20}$ после отжига при 400^0C в течение 2 ч. в атмосфере аргона были обнаружены в результате реконструкции исследованного объема материала в ТАЗ с использованием нового статистического метода фильтрации данных. Анализ химической гомогенности реконструированного объема сплава до 16 нм по глубине дал более детальную информацию вследствие увеличения глубины полученного профиля (то есть за счет большего количества реконструированных мест атомов в кристаллической решетке). Концентрационный профиль, полученный на основании этого реконструированного объема, показал негомогенное распределение Co по составу. Для исследованного с помощью анализа методом фильтрации данных механически сплавленного $Cu_{80}Co_{20}$ было обнаружено, что концентрационная флуктуация имеет амплитуду 24 ат.% Co. Коротковолновая флуктуация концентрации Co (~ 2 нм) указывала на происходящий спинодальный распад Co в Cu.

Полученные экспериментальные результаты [1–4] имеют первостепенную важность как для понимания физики процесса механического сплавления, так и для объяснения природы эффекта гигантского магнитосопротивления (17% при T = 4,2 К) для системы Cu–Co.

Ниже приводятся некоторые результаты оригинальных исследований изменений атомной структуры материалов после радиационных воздействий методами ПИМ [5–11].

Объектами взаимодействия с ионами аргона или азота служили упорядоченный сплав Cu_3Au стехиометрического состава, тройной твердый раствор 50Pd30Cu20Ag (вес.%) и чистые металлы. Режимы имплантации в диапазоне энергий составляли от 15 до 40 кэВ, доза варьировалась от 10^{13} до 10^{18} ион/см^2, плотность имплантируемого тока – от 70 до 340 мкА/см^2.

В тройном твердом растворе PdCuAg наблюдали образование упорядоченной по типу B2 фазы PdCu с ОЦК кристаллической решеткой и фазы AgPd с решеткой ГЦК твердого раствора. Наряду с прерывистым распадом в тройном твердом растворе PdCuAg на поверхности и в приповерхностных слоях сплава были обнаружены вакансионные кластеры. Количественная оценка размера возникающих микропор показала, что они имеют эллипсоидальную форму с диаметром 3–12 нм и высотой 4–25 нм. Объемная доля микропор уменьшалась монотонно с расстоянием от облученной поверхности. Было экспериментально определено, что глубина залегания микропор в приповерхностном объеме, претерпевшем структурное фазовое превращение, непосредственно зависит от плотности тока в пучке при неизменных параметрах энергии и дозы облучения.

Прямым анализом атомной структуры приповерхностного объема облученных сплавов (Cu_3Au) обнаружены радиационно-разупорядоченные зоны и определены их размеры. Изучено атомное строение дефектов, образовавшихся за счет ионной имплантации, а именно: радиационно-разупорядоченных областей; дислокационных конфигураций, дислокационных петель и барьеров, а также комплексов этих дефектов, локализованных в малых объемах; сегрегаций атомов одного из компонентов. Определена структура вышеуказанных дефектов в областях единичных каскадов атомных смещений, их размеры и взаимное расположение, кристаллогеометрические характеристики.

Был обнаружен эффект частичной аморфизации в приповерхностных объемах атомно-упорядоченных сплавов в результате ионной имплантации ускоренных до 20 кэВ положительных ионов аргона ($D = 10^{18}$ ион/см^2 и $j = 200$ мкА/см^2).

В результате ионной имплантации ускоренных до 20 кэВ положительных ионов аргона ($D = 10^{17}$ ион/см^2) в приповерхностных объемах чистой платины наблюдалось формирование структурных состояний, которые по ряду наиболее существенных признаков были охарактеризованы как наноструктурные. Это явление наблюдалось на расстояниях, не менее чем 20 нм от облученной поверхности металла.

Работа выполнена при поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (грант № 07-02-00722-а).

Список литературы

1. Ivchenko V.A., Wanderka N., Czubayko U., Naundorf V., Ermakov A.Ye., Uimin M.A. and Wollenberg H.// Mater. Sci. Forum, 2000.– Vol. 343/346.– P.709-714.
2. Ivchenko V.A., Uimin M.A., Yermakov A.Ye., Korobeinikov A.Yu.// Surf. Sci., 1999.– Vol. 440.– P.420-428.
3. Czubayko U., Wanderka N., Naundorf V., Ivchenko V.A., Yermakov A.Ye., Uimin M.A., Wollenberg H.// Mater. Sci. & Eng., 2002.– A327.– P.54-58.
4. Wanderka N., Czubayko U., Naundorf V., Ivchenko V.A., Yermakov A.Ye., Uimin M.A., Wollenberg H.// Ultramicroscopy, 2001.– Vol.89.– P.189-194.
5. Ивченко В.А., Сюткин Н.Н.// Письма в ЖТФ, 1999.– Т.25, В.6.– С.60-64.
6. Бункин А.Ю., Гаврилов Н.В., Ивченко В.А. и др. // ФММ, 1990.– Т.69, № 4.– С.171-175.
7. Бункин А.Ю., Ивченко В.А., Кузнецова Л.Ю. и др. // ФММ, 1990.– Т.69, № 7.– С.111-118.
8. Ivchenko V.A., Syutkin N.N.// Appl. Surf. Sci., 1995.– Vol. 87/88.– P.257-263.
9. Ivchenko V.A., Syutkin N.N., Bunkin A.Yu.// J. de. Phys., 1988.– Vol.49-C6.– P.379-383.
10. Ивченко В.А., Сюткин Н.Н., Кузнецова Л.Ю.// Письма в ЖТФ, 2000.– Т.26, В.13.– С.5-10.
11. Ivchenko V.A., Ovchinnikov V.V., Goloborodsky B.Yu., Syutkin N.N.// Surf. Sci., 1997.– Vol.384.– P.46-51.

ПРЕДЕЛЬНАЯ ПРОЧНОСТЬ НАНОЧАСТИЦ ОЦК-МЕТАЛЛОВ

Котречко С. А.

Институт металлофизики им. Г.В. Курдюмова НАН Украины, Киев, Украина,
kotr@imp.kiev.ua

В лекции излагаются основы современных представлений об атомных механизмах релаксации напряжений в наночастицах ОЦК-металлов, которые ограничивают предельно достижимые для этого класса материалов уровни прочности. В начале дан критический анализ классических теорий прочности идеальных кристаллов. Изложена сущность и приведены результаты современных *ab-initio* расчетов прочности ОЦК-кристаллов. Рассмотрена кристаллографическая и энергосиловая интерпретация двух траекторий деформации идеальной ОЦК-решетки: «Bain» траектории и «орторомбической» траектории. На этом фоне изложены оригинальные результаты молекулярно-динамического моделирования деформации и разрушения наночастиц ОЦК-металлов в широком интервале температур при одноосном и равномерном всестороннем (гидростатическом) растяжении. Показано, что предельный уровень прочности наночастицы контролируется явлением локальной нестабильности кристалла, результатом которой является образование дефектов (дислокаций и двойников). В наночастицах ОЦК-металлов атомный механизм локальной нестабильности и тип образовавшегося дефекта в значительной степени зависит от кристаллографической ориентации наночастицы от-

носительно оси растяжения. Приводятся результаты молекулярно динамического моделирования гидростатического растяжения железа и молибдена. Установлено, что в этом случае локальная нестабильность решетки реализуется по «Bain» траектории, результатом чего является образование локальных областей с неустойчивой ГЦК решеткой.

Физическая интерпретация полученных результатов дана в рамках предложенной флуктуационной модели инициирования локальной нестабильности решетки. Опираясь на эти представления, показано, что зависимость прочности наночастицы от температуры вызвана влиянием температуры на величину дисперсии локальных касательных напряжений, обусловленных тепловыми колебаниями атомов. Это обуславливает отличие характера температурной зависимости наночастиц от температурной зависимости предела текучести моно- и поликристаллов.

В заключение анализируется иерархия структурных уровней прочности, начиная от прочности атомной связи и заканчивая прочностью нанокристаллического агрегата. На этом фоне оценены предельно достижимые для данного класса материалов уровни прочности.

ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В МЕХАНОСПЛАВЛЕННЫХ ПОРОШКАХ СИСТЕМ Fe–(Ni,Mn) ПРИ ТЕРМООБРАБОТКЕ И ДЕФОРМАЦИОННОМ ВОЗДЕЙСТВИИ

Чердынцев В. В., Пустов Л. Ю., Абдулхаликов Ш. М., Калошкин С. Д., Лаптев А. И., Шелехов Е. В., Балдохин Ю. В.*, Эстрин Э. И. **

Московский Институт Стали и Сплавов, Москва,
vvch@misis.ru
** Институт Химической Физики им. Семенова РАН, Москва,*
*** ФГУП ЦНИИЧерМет, Москва*

Проведены исследования структуры и фазового состава сплавов $Fe_{(100-x)}Mn_x$, $x \in$ 6–30 ат.%, $Fe_{(100-x)}Ni_x$, $x \in$ 10–30 ат.%, $Fe_{86}Ni_xMn_{14-x}$ и $Fe_{84}Ni_xMn_{16-x}$, где $x \in$ 0–16 ат.%, полученных механическим сплавлением (МС) в планетарной шаровой мельнице. Фазовый состав полученных МС образцов находится в определенном соответствии с фазовым составом литых сплавов, но концентрационный интервал существования α-фазы в механосплавленных образцах значительно шире, чем у литых сплавов. Образования метастабильной гексагональной плотноупакованной ε-фазы в механосплавленных образцах системы Fe-Mn не наблюдалось. МС увеличивает растворимость легирующего элемента в α-фазе в три-пять раз по сравнению с равновесной диаграммой, при этом сплавы характеризуются высокой дефектностью и мелкодисперсностью зерненной структуры. В образцах с ГЦК структурой обнаружена значительная концентрация дефектов упаковки.

Сплавы системы Fe–Ni–Mn имеют двухфазную структуру α + γ. По мере уменьшения содержания марганца в сплавах количество γ-фазы в сплавах уменьшается. Периоды решеток α-фазы и γ-фаз обоих составов уменьшаются при уменьшении содержания марганца в сплавах, что является закономерным следствием различия размеров атомов Mn и Ni. Перемешивание компонентов на атомарном уровне подтверждается и данными мессбауэровской спектроскопии. Увеличение концентрации Ni в сплавах сопровождается снижением размеров блоков кристаллической решетки, для микродеформации же однозначной концентрационной зависимости не наблюдается.

При нагреве полученных МС сплавов ОЦК фаза претерпевает полное превращение в γ фазу. Температуры начала обратного превращения α → γ $A_н$ в МС сплавах снижены, по сравнению с литыми сплавами тех же систем, на 150÷200º. Снижение темпе-

ратуры обратного превращения A_H может быть следствием высокой дефектности решетки α-фазы (в сплавах полученных МС $\sqrt{\varepsilon^2}$ = 0,5 ÷ 0,7 %), что может обеспечивать дополнительные места зарождения аустенитной фазы.

Мелкодисперсность зеренной структуры α-фазы в сплавах после МС (менее 20 нм) также может оказывать влияние на температуру обратного превращения $A_н$. С энергетической позиции фазовый переход обусловлен разностью химических энергий старой и новой фазы. Когда размер зерна уменьшается, удельная поверхностная энергия увеличивается, соответственно, увеличивается разница свободных энергий фаз, что приводит к снижению температуры обратного мартенситного превращения.

Интервал обратного превращения α → γ при нагреве сплавов, полученных МС, составляет примерно 300º (значительно шире, чем для литых сплавов). В результате температуры окончания обратного превращения A_K в сплавах, полученных МС, оказываются выше, чем у литых сплавов, в системе Fe–Mn на 20÷120º, а в системе Fe–Ni – на 80º. По всей видимости, уширению интервала обратного превращения способствует неоднородность α-фазы после МС, в которой могут присутствовать твердые растворы с различной концентрацией легирующего элемента. Более того, в двухфазных сплавах, полученных МС, концентрация легирующего элемента в α-фазе не превышает 10 ат.%, поэтому для составов Fe–10÷30 ат.% (Mn или Ni) наблюдаемые температуры A_K соответствуют составу 10 ат. %, и, естественно, расположены выше температур, которые соответствовали бы однофазным сплавам изучаемых составов.

В сплавах Fe–Mn с содержанием марганца менее 9 ат.% и Fe–Ni с содержанием Ni менее 18 ат.% при охлаждении обнаружен «нормальный» механизм превращения γ→α, не характерный для сплавов данных составов. Появление «нормального» γ→α превращения в сплавах, полученных МС, может быть обусловлено двумя причинами. Первой причиной может являться высокая дефектность строения зерен γ-фазы, унаследованной при превращении из α-фазы, что является дополнительным термодинамических стимулом превращения; при этом сильные нарушения правильного строения γ-фазы затрудняют когерентный рост кристаллов новой фазы по мартенситному механизму. Второй причиной могут быть неоднородности состава γ-фазы, унаследованные при превращении из α-фазы сплавов после МС. В областях, обедненных легирующим элементом, может происходить нормальное превращение. Известно, что «нормальное» превращение происходит в граничных твердых растворах, например, в литых сплавах системы Fe–Ni, содержащих до 6 ат.% никеля. Согласно данным рентгеноструктурного анализа, концентрация Ni в α-фазе после МС для сплава $Fe_{88}Ni_{12}$составляет 4,4%.

В сплавах, полученных МС, температура начала мартенситного превращения M_H снижена, в среднем, на 350°С по сравнению с литыми сплавами. Такое снижение может быть обусловлено несколькими факторами. Во-первых, определенную роль могут играть примесные элементы, в особенности – углерод. Вторым фактором, оказывающим дополнительное влияние на положение мартенситной точки, могут быть сильные нарушения правильного строения γ-фазы, унаследованные при превращении из α-фазы при нагреве (фазовый наклеп). Они затрудняют когерентный рост мартенситного зародыша на самых ранних его стадиях. Известно, что критический размер зерна, подавляющий мартенситное превращение в поликристаллических сплавах системы Fe–Ni, значительно больше в случае деформационно-термической обработки, нежели при закалке. По этой причине фазовые превращения в сильно наклепанных сплавах, полученных методом МС, происходят при значительно большем отклонении от линии фазового равновесия, чем в обычных сплавах. Этим может определяться повышенная устойчивость γ фазы при охлаждении, связанная с унаследованной от α фазы высокой степенью дефектности.

При повышении температуры отжига поведение сплавов, полученных методом МС, постепенно приближается к поведению литых сплавов. Полное восстановление нормального поведения должно наблюдаться при нагреве до температур, при которых исчезают все внесенные при МС дефекты. В сплавах на основе железа, полученных по обычной технологии, влияние предварительной пластической деформации на мартенситное превращение полностью устраняется лишь при нагреве до высоких (900–1000°С) температур.

Таким образом, основным результатом исследований фазовых превращений в исследуемых сплавах при нагреве и охлаждении является то, что γ-фаза, возникающая при нагреве МС сплавов, имеет повышенную, по сравнению с литыми сплавами, устойчивость по отношению к превращению в α фазу при охлаждении за счет снижения температур начала мартенситного превращения. Основной причиной этого, по-видимому, является измельчение размера зерна сплавов в результате механоактивационной обработки. Кроме того, на положение мартенситной точки, очевидно, оказывают влияние и другие факторы, в том числе, загрязнение сплавов примесными элементами при механоактивации, а также сильная деформация кристаллической решетки сплавов. Анализ влияния этих факторов на фазовые превращения в МС сплавах является задачей дальнейших работ.

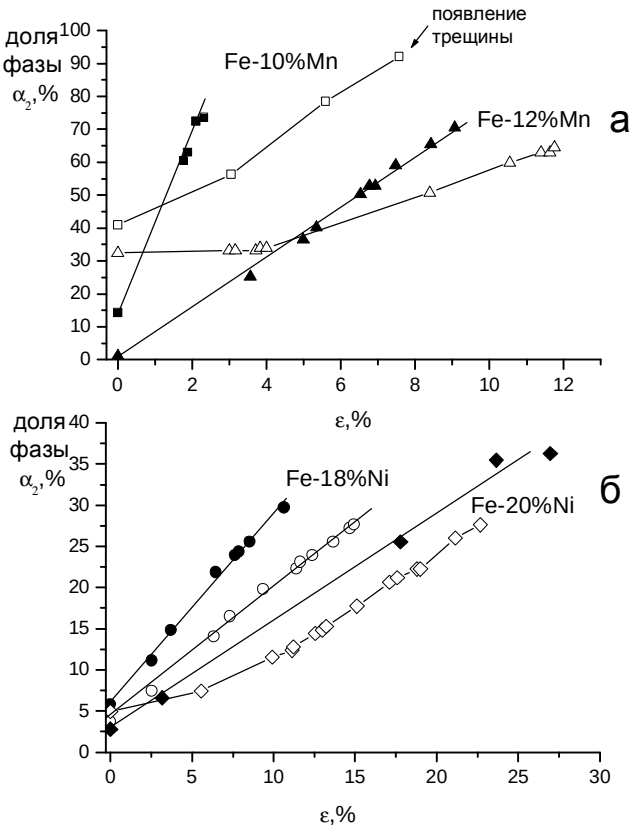


Рис. 1. Зависимости количества α_2 фазы от степени деформации скомпактированных, отожженных и деформированных сплавов $Fe_{(100-x)}Mn_x$ где x = 10, 12 ат.% (*а*), и $Fe_{(100-y)}Ni_y$, y = 18, 20 ат.% (*б*), полученных МС, построенные по данным магнитного и рентгенофазового анализа. Использовали два режима нагрева и охлаждения: быстрое (данные -■-, -•-) и медленное (-□-, -О-).

Деформация механически сплавленных и отожженных образцов сплавов Fe–Mn и Fe–Ni вызывает мартенситное превращение, сопровождающееся появлением ферромагнитных свойств. Компактирование порошковых образцов показало, что объёмные материалы наследуют особенности структуры исходных порошковых сплавов – высокую дисперсность зёренной структуры и высокую степень наклёпа. За развитием фазовых превращений при деформировании компактных образцов следили методом магнитного анализа.

При деформации образцов происходит мартенситное превращение $\gamma \rightarrow \alpha_2$. Зависимости количества α_2 фазы от степени деформации приведены на рис. 1. Увеличение количества α_2 фазы с ростом степени деформации для сплавов, охлажденных с высокой скоростью, в пределах исследованного диапазона деформаций может быть описано линейной зависимостью. Сплавы, охлажденные с меньшей скоростью, менее чувствительны к деформационному воздействию. При одинаковых степенях деформации интенсивность превращения выше в сплавах с меньшим содержанием легирующего элемента.

Сплавы системы Fe–Mn при деформации сильно упрочняются из-за образования большого количества хрупкого α_2 мартенсита, вследствие чего эти образцы разрушаются при относительно небольшой деформации. Сплавы системы Fe–Ni более пластичны, и их удается продеформировать на большие (до 30 %) степени деформации. Термическая обработка позволяет регулировать степень и скорость протекания мартенситного превращения при деформации.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, проект 05-03-32780

ПОЛИМЕРМАТРИЧНЫЕ АНТИФРИКЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ, НАПОЛНЕННЫЕ НАНОСТРУКТУРНЫМИ МЕТАЛЛИЧЕСКИМИ ЧАСТИЦАМИ

Чердынцев В. В. [1], **Калошкин С. Д.**-[1], **Лаптев А. И.** [1], **Сударчиков В. А.** [1], **Ергин К. С.** [1], **Данилов В. Д.** [2], **Коршунов А. И.**[3], **Дорофеев А. А.**[3], **Ванди Л.-Ж.** [1, 4]

[1]*Московский Институт Стали и Сплавов, Москва,*
vvch@misis.ru
[2]*Институт Машиноведения им. Благонравова РАН, Москва,*
[3]*ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ», Саров,*
[4]*INPL, 2 av. de la Forêt de Haye, BP 3, F-54501, Nancy, France*

Разработанные в последние десятилетия полимеры все шире внедряются в различные отрасли промышленности, заменяя традиционные конструкционные материалы. Создание композиционных материалов является практически единственным способом развития функциональных материалов, позволяющим получать изделия с улучшенными свойствами. Полимерные композитные материалы могут обладать преимуществами перед традиционно использующимися материалами по трибологическим свойствам: коэффициенту сухого трения, сопротивлению износу и др. Композиционные материалы способны сочетать такие недостижимые в однородном материале свойства, например прочность и пластичность, износостойкость и эластичность и т.д. Задачей настоящего исследования является разработка новых композиционных материалов на основе высокопрочных полимеров и металлических материалов, в том числе, новых квазикристаллических и композиционных порошковых материалов, практическое использование которых в мировой практике только начинается.

Большое значение для композиционных материалов на полимерной основе имеет выбор упрочняющих наполнителей. В настоящее время ведутся работы по применению керамических наполнителей полимерных материалов. В качестве наполнителей могут быть использованы керамические частицы, например, такие, как карбид кремния или оксид алюминия. Использование керамических наполнителей, однако, ведет к износу ответной детали в паре трения за счет ее истирания при контакте с выступающими из полимерной матрицы твердыми частицами, что существенно ограничивает область применения наполненных полимеров. Кроме того, при использовании полимерных композитов с твердыми наполнителями неизбежно возникает проблема "выкрашивания" твердых частиц из полимерной матрицы, и, соответственно, эрозийного износа детали. Таким образом, проблемами, препятствующими широкому внедрению таких материалов, является плохое сцепление твердых включений с полимерной матрицей, с одной стороны, и избыточная твердость частиц наполнителей, приводящая к абразивному износу ответных деталей в парах трения – с другой.

Для устранения описанных выше недостатков композиционных материалов на полимерной основе нами предложены следующие направления исследований. Во-

первых, материал-наполнитель должен иметь низкий коэффициент трения при сохранении высокой твердости. Во-вторых, следует усилить сцепление частиц наполнителя с полимерной матрицей с целью уменьшения опасности их эрозийного "выкрашивания". В-третьих, при этом необходимо не допустить снижения физико-механических свойств материала относительно исходного полимера.

Для обеспечения выполнения первого требования в состав наполнителей предложено вводить наноструктурные квазикристаллические фазы. Особенности электронной структуры квазикристаллов предопределяют ряд необычных и привлекательных для применения свойств, в частности, механических. Особый интерес, в свете задач настоящей работы, представляют высокие антифрикционные свойства квазикристаллов, поскольку они одновременно очень твердые и имеют низкий коэффициент трения. Поэтому квазикристаллы, синтезированные нами ранее [1, 2], представляются оптимальным наполнителем для полимерных матриц при разработке износостойких антифрикционных композитов.

Предлагаемый нами подход базируется на получении наноструктурированных наполнителей для полимерных матриц и порошковых композиционных материалов для последующего компактирования путем принудительного высоконапряженного деформационного перемешивания компонентов механоактивационным методом. Для улучшения адгезии частиц наполнителя к полимерной матрице предложено подвергать их механохимической обработке, в том числе – и в присутствии поверхностно активных веществ. Использование метода механохимической обработки позволяет не только изменить морфологию и размеры частиц наполнителя, но и создавать на поверхности частиц тонкий химически модифицированный слой, улучшающий сцепление частиц с полимерной матрицей [3].

Для определения оптимальных методик формирования наполненных металлическими порошками полимерных композитов проводились опыты по совместной механоактивации сверхвысокомолекулярного полимера (СВМПЭ) и бронзовой пудры. На полученных тестовых образцах отработана методика компактирования композиционных материалов.

Разработана механохимическая методика формирования полимер-квазикристаллических композиционных материалов, получены композиционные материалы с различным содержанием квазикристаллического наполнителя. Объемные изделия из разрабатываемых композиционных материалов изготавливали методом прямого прессования. Значения коэффициента трения для композита СВМПЭ/квазикристалл незначительно превышают значения для чистого СВМПЭ.

Проведены исследования свойств «разноуровневых» композиционных материалов. Путем совместной механоактивационная обработки квазикристаллического порошка с порошком Al (см. работу [4]), бронзы или полиимида частицы квазикристалла помещались в пластичную матрицу. Полученные порошковые композиты механоактивировались совместно с СВМПЭ для формирования многоуровневого композиционного материала путем нанесения слоя полиэтилена на поверхность композитов. Полученный порошковый композит подвергался прессованию для получения объемных материалов, пригодных для изучения физико-механических, трибологических и иных полезных свойств. Общая схема процесса приготовления многоуровневых композитов приведена на рис. 1.

Результаты испытаний образцов «разноуровневых» композиционных материалов представлены на рис. 2. Для композитов СВМПЭ-бронза-квазикристалл достигнуто существенное (почти в два раза) снижение величины линейного износа при одновременном увеличении твердости и модуля упругости. Областью применения новых материалов могут быть различные элементы узлов трения машин и механизмов – насосов, компрессоров, подшипников скольжения.

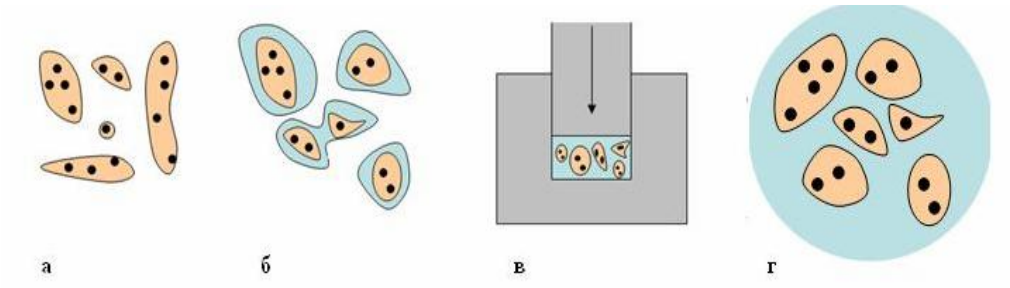


Рис. 1. Схема процесса последовательного формирования многоуровневых композитов

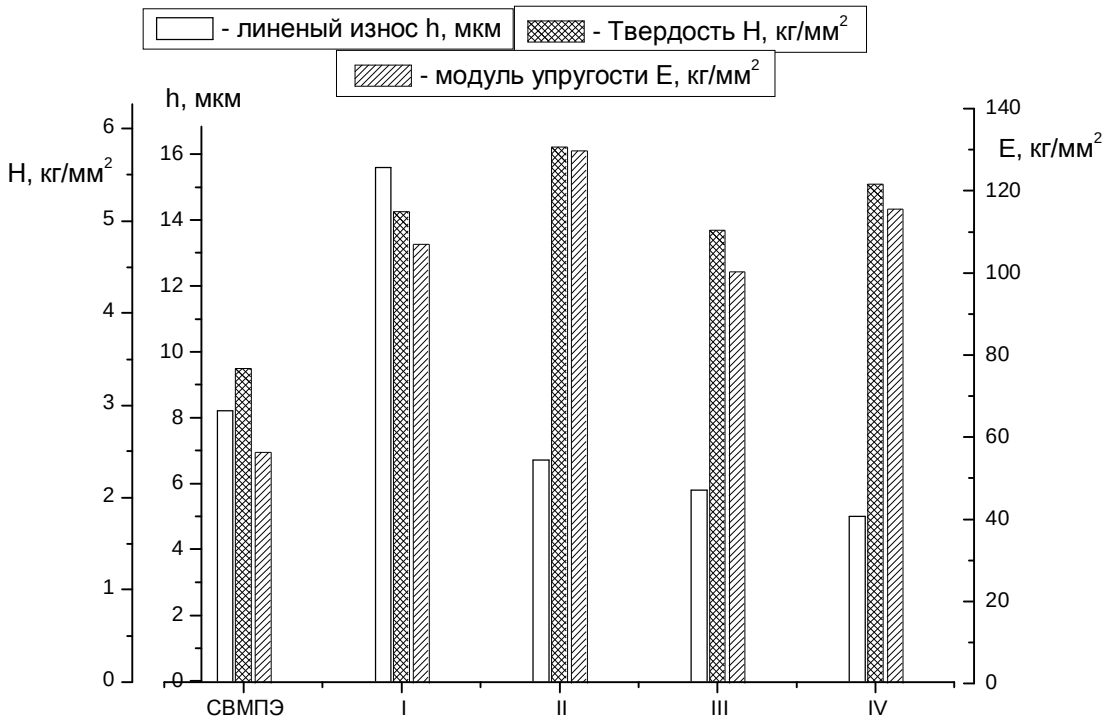


Рис. 2. Значения линейного износа, твердости и модуля упругости для чистого СВМПЭ и композитов: I – 50% СВМПЭ–37% полиимида –13% квазикристалла; II – 50% СВМПЭ–30% полиимида –20% квазикристалла; III – 50% СВМПЭ –35% бронзы –15% квазикристалла; IV – 50% СВМПЭ –30% бронзы –20% квазикристалла.

Работа выполнена при поддержке МНТЦ, проект 3414.

Список литературы

1. V.V. Tcherdyntsev, S.D. Kaloshkin, A.I. Salimon, I.A. Tomilin, A.M. Korsunsky “Quasicrystalline phase formation by heating a mechanically alloyed $Al_{65}Cu_{23}Fe_{12}$ powder mixture“ // J. Non-Cryst. Solids, 2002.– Vol. 312-314.– P. 522-526.
2. V.V.Tcherdyntsev, S.D.Kaloshkin, E.V.Shelekhov, A.I. Salimon, S. Sartori, G. Principi “Quasicrystalline Phase Formation in the Mechanically Alloyed Al-Cu-Fe System” // Intermetallics, 2005.– Vol. 13.– P. 841-847.
3. Способ модификации наполнителей для резинотехнических изделий; Ноу-хау № 54-143-2004 МИСиС.
4. В.В. Чердынцев, С.Д. Калошкин, И.А. Томилин, Е.В. Шелехов, Ю.В. Балдохин, Е.А. Афонина “Термическая стабильность механоактивированных композиционных материалов Al / квазикристалл Al-Cu-Fe” // Физика металлов и металловедение, 2004.– Т. 97, N. 5.– С. 53-58.

ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ОСТАТОЧНОЙ АМОРФНОЙ ФАЗЫ ЛИТИЕВОАЛЮМОСИЛИКАТНЫХ ФОТОСИТАЛЛОВ

Красников А. С., Миркин Л. И.

Рязанский государственный университет имени С.А.Есенина, Рязань,
rspu@rspu.ryazan.ru
Научно-исследовательский институт механики Московского университета им. М.В.Ломоносова, Москва

Фотоситаллы – перспективный материал, нашедший широкое применение в электронной технике. Фотоситталловые изделия имеют технически обоснованную перспективу для обеспечения производства особо важных для промышленности приборов и автоматизированных устройств управления, деталей микромоторов, микронасосов, подложек интегральных схем, корпусов для герметизации интегральных схем и других изделий микроэлектронной техники. Фирма Corning Glass Works наращивает производство светочувствительного стекла и фотоситалла. Потребление их на мировом рынке в 2005 году оценивалось примерно в 2 биллиона фунтов стерлингов [1, 2].

Согласно современным представлениям, многие физико-химические свойства стеклокристаллических материалов определяются составом и количеством остаточной аморфной или стекловидной фазы [1]. До настоящего времени не удается точно рассчитать состав и надежно определить количество остаточной стекловидной фазы, поэтому большое значение приобретают экспериментальные методы изучения химического состава этой фазы. По имеющимся литературным данным, многие авторы полагают, что остаточная стекловидная фаза обогащена ионами щелочных металлов K^+, Na^+, Li^+, которые, в частности, оказывают большое влияние на электрические свойства стеклокристаллического материала.

Для решения указанной выше проблемы нами были использованы метод растровой электронной микроскопии (РЭМ) и микрорентгеноспектрального анализа (МРСА) [3]. С этой целью были синтезированы образцы литиевоалюмосиликатных фотоситаллов, имеющих следующий химический состав (мол.%): $70SiO_2$; 3 Na_2O; 1 K_2O; $22Li_2O$; 4 Al_2O_3; 0,06 $AgNO_3$; $0{,}03CeO_2$ и кристаллизовались по режиму проявления изображения: 500 ^{0}C – 1 час и 600 ^{0}C – 1 час.

Указанные образцы были использованы на микроанализаторе JX-50A при энергии электронов 15 КэВ, токе образца $2 \cdot 10^{-8}$ А в режиме сканирования по кадру 60х40 мкм и времени счета 10 с. Исследование интенсивностей проводилось в спектре характеристического излучения линий $Si_{K\alpha}, Al_{K\alpha}, Na_{K\alpha}, K_{K\alpha}$, поочередно на образцах № 1 и № 2 без изменения настройки спектрометра на максимуме сигнала. Значения фона измерялись с обеих сторон от пика интенсивности линий. Режим сканирования по кадру, вместо обычного режима статического зонда, выбран с целью:

а) уменьшения эффекта от диффузионных процессов для щелочных элементов под воздействием электронной бомбардировки;

б) усреднения локальных значений интервала полученных результатов измерения, которые определялись из выражения

$$\Delta I = t \cdot \sqrt{\frac{\Sigma\left(I_i - I\right)^2}{n(n-1)}},$$

где t – коэффициент Стьюдента, доверительный интервал равен 0.95, n – число измерений.

Согласно [3], для получения количественных результатов определения концентрации химического элемента С необходимо пользоваться следующей формулой:

$$C = K \cdot K_z \cdot K_\alpha \cdot K_f \cdot K_c$$

где K_z – эффект атомного номера, K_a – эффект поглощения генерируемого рентгеновского излучения в образце, K_f – эффект флуоресценции непрерывного излучения, $K = I/I_0$ – отношение интенсивностей в исследуемом образце и эталоне, K_c – концентрация элемента.

Результаты измерений интенсивностей рентгеновских спектральных линий с различных участков образцов приведены в табл. 1.

Таблица. 1. **Интенсивность спектральных линий** $Si_{K\alpha}, Al_{K\alpha}, Na_{K\alpha}, K_{K\alpha}$ **рентгеновского характеристического излучения с различных анализируемых микроучастков при** $n = 3,\ t = 4{,}303$

Интенсивность линий, имп.			
$Si_{K\alpha}$	$Al_{K\alpha}$	$Na_{K\alpha}$	$K_{K\alpha}$
Образец № 1. Облученный закристаллизованный участок			
36120 ± 500	7050 ± 150	670 ± 100	920 ± 30
38130 ± 510	7480 ± 150	720 ± 80	880 ± 60
35000 ± 610	7380 ± 330	700 ± 90	820 ± 80
35980 ± 170	7490 ± 120	630 ± 100	1040 ± 30
34250 ± 340	7390 ± 150	650 ± 50	1950 ± 20
39900 ± 350	7260 ± 440		
39940 ± 470	7020 ± 190		
32660 ± 490			
42330 ± 150			
37120 ± 1050			
Образец № 2. Исходное светочувствительное стекло			
31600 ± 360	4140 ± 150	100 ± 30	960 ± 190
34050 ± 510	4780 ± 210	120 ± 20	740 ± 40
30200 ± 270	4310 ± 70	110 ± 30	830 ± 60
41000 ± 250	4800 ± 250	110 ± 20	730 ± 80
34840 ± 260	4800 ± 200		
36040 ± 400	4780 ± 130		
36780 ± 360	4730 ± 170		
	4800 ± 100		

Из рассмотрения экспериментальных данных, приведенных в таблице, следует, что для участка образца, обработанного ультрафиолетовым излучением, и исходного светочувствительного стекла имеется существенная разница в концентрации ионов Al^{3+}, Na^+, K^+. Так, закристаллизованные участки стекла, содержащие остаточную стеклофазу, характеризуются повышенной концентрацией ионов Al^{3+}, Na^+, K^+, тогда как концентрация указанных ионов в светочувствительном стекле гораздо ниже. Действительно, интенсивность спектральных линий с локальных участков, подвергнутых ультрафиолетовому облучению и последующей кристаллизации (образец № 1) , по Al составляет величину 7020–7490 импульсов, по Na – 100–12 импульсов, по K – 730–960 импульсов, для совершенно аналогичного сканируемого участка образца. Заметных изменений при измерении интенсивности линии SiK_α для исследуемых образцов № 1 и № 2 не обнаружено, она для них составляет величину 3650-4000 импульсов.

Полученные нами экспериментальные данные можно интерпретировать следующим образом.

При протекании процесса кристаллизации и фазового разделения происходит изменение химического состава стекловидной фазы за счет миграции ионов кремния Si^{4+}, ионов Li^{+} в кристаллы. При протекании такого процесса концентрация как бы изменяется, и в остаточной стекловидной фазе повышается концентрация всех ионов, кроме Li^{+} и Si^{4+}. За счет обеднения ионами лития и кремния идет фиктивное обогащение всеми другими катионами, в том числе, Al, Na, K.

Изменение содержания ионов кремния Si^{4+} трудно зарегистрировать экспериментально в связи с его высоким содержанием (70 мол.% SiO_2). Ионы кремния образуют каркас сетки стекла и имеют малую подвижность. Все изменения концентрации элементов в процессе кристаллизации происходят на относительно неподвижном фоне Si. На фоне матрицы кремния происходит миграция ионов Li^{+}, как наиболее подвижных. В результате такого процесса повышается молярное содержание K^{+}, Na^{+}, Al^{3+} в остаточной стекловидной фазе. Высказанные здесь нами соображения достаточно удовлетворительно подтверждаются экспериментальными данными, приведенными в табл. 1.

В заключение следует отметить, что полученные нами экспериментальные данные, приведенные в табл. 1, по соотношению интенсивности спектральных линий K_{α} элементов Si, Al, Na и K могут быть объяснены на основе изложенных выше соображений и позволяют осуществлять полуколичественный контроль за содержанием ионов щелочных металлов на различных участках литиевоалюмосиликатных фотоситаллов, что может найти практическое применение при их синтезе.

Список литературы

1. Бережной А.И. Ситаллы и фотоситаллы. 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Машиностроение, 1981.– 464 с.
2. Красников А.С., Миркин Л.И. Структура и свойства модифицированных светочувствительных стекол и фотоситаллов.// Наука и Технология в России, № 1-2 (78-79), 2006. – С. 20-22.
3. Рид К.С. Электронный зондовый микроанализ.– М.: Мир, 1979.– С. 298-309.

НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ БЕСКАПЕЛЬНЫЕ ПОКРЫТИЯ ДЛЯ УВЕЛИЧЕНИЯ СТОЙКОСТИ РЕЖУЩЕГО И ШТАМПОВОГО ИНСТРУМЕНТА

Солопов А. В., Акифьев В. А., Полунина О. В.

ОАО «АВТОВАЗ», г. Тольятти,
AV.Solopov@vaz.ru

Одним из путей решения проблемы повышения стойкости режущего и штампового инструмента является нанесение упрочняющих слоёв. В ОАО «АВТОВАЗ» имеется положительный опыт упрочнения инструмента за счет нанесения вакуумных ионно-плазменных покрытий (ВИПП).

Как известно, высокими защитными свойствами упрочняющие покрытия обладает лишь при отсутствии в них дефектов.

Износостойкое ВИПП – покрытие, нанесённое по серийной технологии, имеет в своей структуре микрокапельную фазу из чистого металла (рис. 1). Капельная фаза состоит из микрочастиц паровой фазы и осколков испаряемого катода, которые не участвуют в плазмохимической реакции и осаждаются на подложке в виде нежелательных включений размером 1…25 мкм [1].

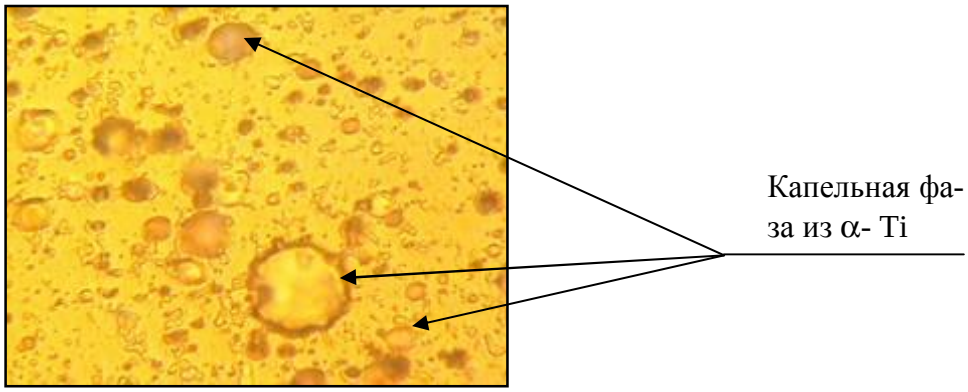


Рис. 1. Структура с поверхности серийного покрытия на основе TiN (x1000).

Присутствие данной фазы в покрытии снижает ресурс работы инструмента, так как она служит концентратором напряжений в процессе штамповки и является очагом образования микротрещин, а также причиной повышенной склонности покрытия к налипанию с обрабатываемым металлом.

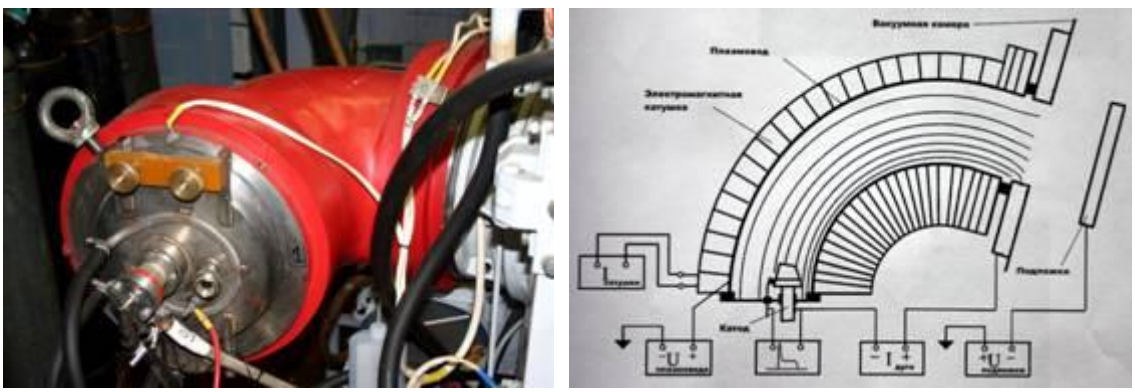
Цель данной работы: «Разработка технологий нанесения бескапельных наноструктурированных покрытий со специальными свойствами».

В данный момент в ОАО «АВТОВАЗ» проведена модернизация действующего оборудования, позволяющая устранить перечисленные недостатки, освоить новые технологии упрочнения, повысить качество и расширить область применения инструмента и оснастки с износостойкими покрытиями.

Существенное повышение качества напыляемых покрытий возможно за счет применения источника плазмы с сепарацией микрокапельной составляющей потока (рис. 2).

Принцип работы сепаратора основан на управлении траекторией потока заряженных частиц при прохождении их через магнитно-оптическую систему. Капельная фаза и фрагменты испаряемого материала не имеют заряд. Магнитное поле сепаратора на них не действует. На покрытие осаждаются только ионизированные частицы [2].

Слои, полученные конденсацией сепарированного плазменного потока, практически не содержат дефектов, характерных для конденсатов, осажденных в прямом потоке. Покрытия получаются более однородными и бескапельными (рис. 3). Это определяет высокие свойства слоя.



а *б*

Рис. 2. Сепаратор металлической плазмы. *а – внешний вид сепаратора; б – схема.*



Рис. 3. Структура с поверхности бескапельного покрытия TiN (x1000).

Исследование бескапельных покрытий показало, что их свойства аномально отличаются от серийных. К примеру, микротвердость бескапельного покрытия на основе TiN в полтора раза выше, чем у серийного. Причем, наряду с высокой твёрдостью покрытия, оно обладает высокой пластичностью.

По данным исследователей для сепарированного покрытия характерна плотная мелкодисперсная структура со столбчатыми кристаллитами размером 80–200 нм [3]. Так называемая, нанокристаллическая структура.

В ходе проекта были разработаны различные конструкции наноструктурированных покрытий на основе TiN, TiAlN, CrN как однослойных, так и многослойных для разных условий эксплуатации (табл. 1).

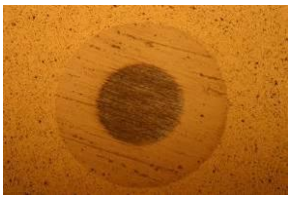
Бескапельное покрытие на основе TiN. Микротвердость данного покрытия выше на 800 ед. по Виккерсу, чем у серийного. Покрытие обладает оптимальным соотношением износостойкости и теплостойкости и применяется для обработки сталей и пластмасс.

Бескапельное двухслойное покрытие на основе TiAlN характеризуется уникальными комбинациями свойств (табл. 1): высокой микротвердостью при повышенных температурах в зоне резания, термической и химической устойчивостью и низкой теплопроводностью. Применяется для упрочнения инструмента, испытывающего большие температурные напряжения.

Разработка технологий получения бескапельных покрытий позволила создавать качественные многослойные слои с различным комплексом свойств. Например, многослойное покрытие с чередованием слоёв TiN и TiAlN обладает оптимальным соотношением твердости и величины внутренних напряжений за счет многослойной структуры. Толщина чередующихся слоёв не превышает 200 нм.

Бескапельное покрытие на основе CrN. Микротвердость данного покрытия выше на 700 ед. по Виккерсу, чем у серийного CrN при сохранении пластичности и рекомендуется для упрочнения холодно- и горячештамповой оснастки. Слой имеет низкую склонность к окислению и высокую коррозионную стойкость.

Таблица 1. **Структура и свойства бескапельных наноструктурированных покрытий**

Наименование покрытия	Структура покрытия	Основные свойства покрытия	Основные характеристики покрытия	Область применения	
TiN (однослойное)		$t^{эксп}$, ºС 600 2500–2700 НК0,05 Толщина, мкм 1–4 Цвет: желтый	Оптимальное соотношение износостойкости и теплостойкости покрытия.		Инструменты для обработки сталей, пластмасс. Универсальное покрытие для широкой области применения
TiAlN (двухслойное)		$t^{эксп}$, ºС 900 3000–3300 НК0,05 Толщина, мкм 1–4 Цвет: серо-фиолетовый	Высокая теплостойкость. Высокие антифрикционные свойства.		Инструменты из твердых сплавов, испытывающие большие температурные напряжения (сверление, точение).
TiN +TiAlN (многослойное)		$t^{эксп}$, ºС 900 3000–3300 НК0,05 Толщина, мкм 1–4 Цвет: серо-фиолетовый	Оптимальное соотношение твердости и величины внутренних напряжений. Высокая теплостойкость. Высокие антифрикционные свойства.		Инструменты из быстрорежущей стали, твердых сплавов, испытывающие большие температурные напряжения (сверление, точение, высокоскоростная обработка, бессожевая обработка).
CrN (однослойное)		$t^{эксп}$, ºС 700 2200 НК0,05 Толщина, мкм 2–6 Цвет: светло-серый	Низкая склонность к окислению. Высокая коррозионная стойкость.		Горячая, полугорячая штамповка, литьё, обработка медных сплавов

Список литературы

1. Верещака А.С. Работоспособность режущего инструмента с износостойкими покрытиями, Машиностроение ,1993г.
2. Cathodic arc low temperature separated ion deposition – new technique and equipment. Статья А. И. Додонов, В. М. Диамант.
3. Nano-crystalline FAD (filtered arc deposited) TiAlN PVD coatings for high-speed machining application. Статья Г. С. Фокс-Робинович, А. И. Додонов, А. И. Ковалёв.

СВЯЗЬ МЕЖДУ ФАСЕТИРОВАНИЕМ И АНОМАЛЬНЫМ РОСТОМ ЗЁРЕН В ПОЛИКРИСТАЛЛАХ

Сурсаева В. Г.

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

Стабильность микроструктуры – основная проблема при использовании наноматериалов. Рост зёрен – основной показатель стабильности. Он, в свою очередь, определяется подвижностью границ зёрен и тройных стыков. Подвижность границ зависит от структуры и формы границ. На форму границ влияет склонность к фасетированию. Явление фасетирования на границах зёрен отражает их упорядоченную структуру [1–3]. Фасетирование наблюдается исключительно на специальных границах зёрен и близких к ним. Специальные границы характеризуются высокой плотностью узлов в решётке совпадения. Чем ниже температура, тем более проявляются специальные свойства, в частности, фасетирование [4]. В работе [3] экспериментально было обнаружено явное влияние фасетирования на рост зёрен. В работе [5] наблюдалась корреляция между зернограничным фасетированием и анормальным ростом зёрен. Влияние зернограничного фасетирования на зернограничное движение заключается в том, что в ходе движения граница становится фасетированной, и скорость движения такой границы зависит от числа и длины фасеток. В нашей работе представлены экспериментальные результаты аномального роста зёрен в цинке. Цель работы – проанализировать связь между зернограничным фасетированием и аномальным ростом зёрен. Преимущества цинка как модельного материала заключаются в следующем:

1. Анизотропная кристаллическая решётка и, как следствие, фасетирование границ зёрен.
2. Анизотропия кристаллической решётки позволяет использовать поляризованный свет оптического микроскопа для визуализации положения и формы движущейся границы.
3. Возможность визуализации структуры позволяет наблюдать процессы *in-situ*

Мы провели две серии экспериментов:

1. Поликристаллы Zn (99,995 %) с размером зерна 0,1 мм были приготовлены прокаткой полос до толщины 0,1÷1 мм при комнатной температуре . Отжиги проводились в температурном интервале 100°C ÷ 419°C (рис. 1 и 2).
2. Плоские бикристаллы $[10\bar{1}0]$ специальной кристаллогеометрии выращивались методом направленной кристаллизации от затравок. Мы исследовали влияние фасетирования на движение границы в температурном интервале 200°C ÷ 419°C (рис. 3).
3. Отжиги проводились при высоких температурах в высокотемпературной приставке к оптическому микроскопу, наблюдение за смещением и формой границы в бикристалле и ростом зёрен в поликристалле осуществляли *in-situ* с использованием поляризованного света.

На рис. 3 представлена температурная зависимость среднего размера зерна в поликристаллических полосах цинка. Средний размер зерна резко увеличивается при $T = 0{,}71T_{melting}$ K (200 ˚C). Скорость аномального роста размера зерна при $T = 0{,}71T_{melting}$ K (200 ˚C) составляет $2{,}4\cdot10^{-4}$ м/с. Этот результат говорит о том, что граница зерна может двигаться с огромной скоростью. Такое значение скорости трудно объяснить диффузионными процессами в цинке. Мы предполагаем, что такое резкое увеличение скорости связано с фасетированием границ. Для изучения влияния фасетирования на движение границ зёрен были приготовлены бикристаллические образцы в форме полупетли (рис.3). Такая форма обеспечивает постоянную движущую силу процесса, а наперед заданная кристаллогеометрия образцов – специальную структуру границ, склонную к

фасетированию. В работе [6] было изучено влияние фасетирования на движение большеугловой границы в цинке. Стационаное движение границы в форме полупетли записывалось *in-situ*. Выше 673 К мигрирующая зернограничная полупетля была полностью криволинейная. Ниже этой температуры появлялась фасетка, и движение продолжалось совместно с искривлённым участком границы. Длина фасетки увеличивалась с понижением температуры. Получена температурная зависимость длины фасетки. Предложенная теория движения фасетированнной границы позволила извлечь абсолютное значение подвижности фасетки и её температурную зависимость.

$$\frac{m_b}{m_f} = \frac{\frac{a}{2} - Al}{Bl}$$

Где $\frac{m_b}{m_f}$ – отношение подвижности нефасетированной границы к подвижности фасетки, a – ширина зерна в форме полупетли, l – длина фасетки, A и B – постоянные, которые определяются геометрией фасетки в полупетле границы.

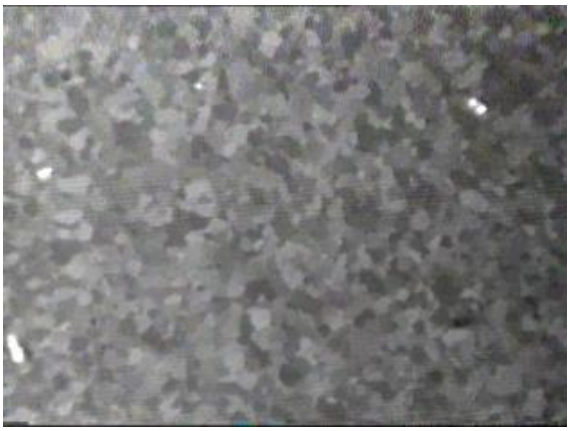


Рис.1. Микроструктура поликристалла Zn при комнатной температуре после прокатки.

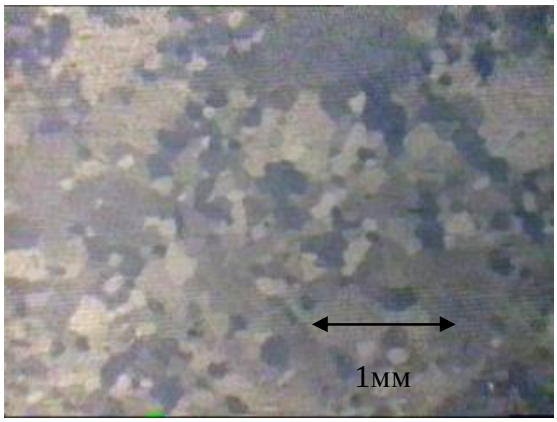


Рис.2. Микроструктура поликристалла Zn при температуре отжига 150С.

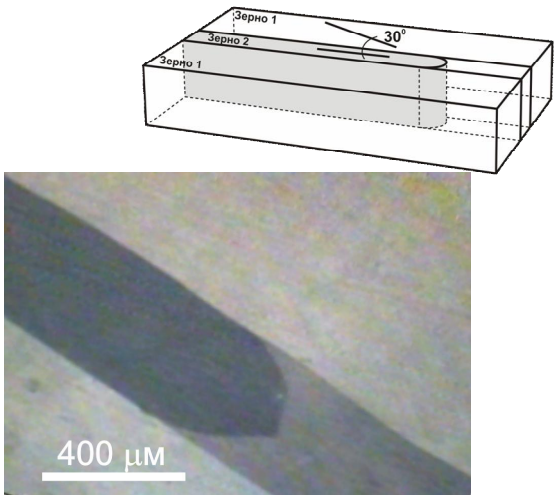


Рис. 3. Схема образца и фото границы границы с фасеткой при температуре 673К [6]

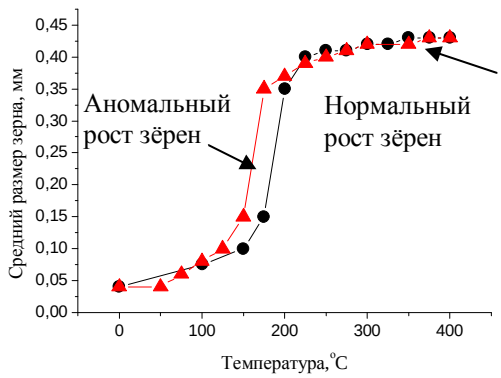


Рис. 4. Температурная зависимость среднего размера зерна в полосах различной толщины (▲ – 0,1 мм, ● – 0,2 мм)

Температурная зависимость подвижности фасетки представлена на рис. 5. При низких температурах рост зерна определяется подвижностью фасетки. Зёрна с фасетированными границами растут значительно быстрее, чем с искривлёнными. Было обнаружено безактивационное движение фасетированной границы (рис. 6). Мы предполагаем, что наличие фасетки определяет механизм движения всей границы как скольжение ступеньки вдоль фасетки [7]. Так как специальных границ относительно мало в микроструктуре, мы наблюдаем рост отдельных зёрен (рис. 2). С ростом температуры и сокращением длины фасетки влияние фасетки снижается, при исчезновении фасетки движение границы определяется подвижностью искривлённой границы. Это нормальный рост зёрен (рис. 4).

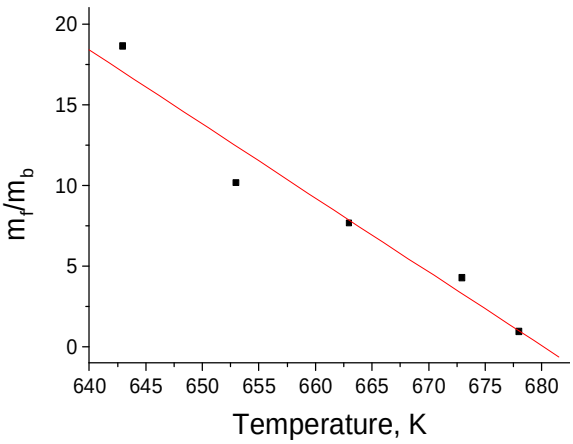


Рис.5. Температурная зависимость отношения подвижностей m_f/m_b [6]

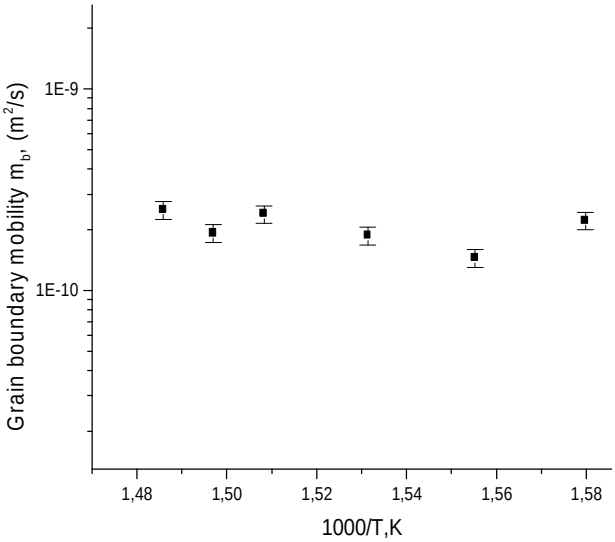


Рис.6. Экспериментально полученная температурная зависимость [6] подвижности границы с фасеткой. Энтальпия активации $H \approx 0{,}1$ eV

Автор благодарит за финансовую поддержку исследований в рамках проектов РФФИ ННИО 06-02-04015 и РФФИ ННИО 05-02-04017.

Список литературы

1. T. E. Hsieh and R. W. Balluffi, Acta metall., **37,** N8 (1989) 2133-2139
2. S. B. Lee, D. Y. Yoon, M. B. Henry, Acta mater., 48(200)3071
3. J. B. Koo, D. Y. Yoon, Metall/Mater/Trans/A 32(2001)469
4. B. B. Straumal, L. S. Shvindlerman, Acta metall. 33(1985)1735
5. M. I. Mendelev, D. J. Srolovitz, L. S. Shvindlerman, G. Gottstein, Interf.. Sci. 11(2002)234
6. Vera G. Sursaeva, Boris B. Straumal, Alena S. Gornakova, Lasar S. Shvindlerman, Günter Gottstein, Acta mater, in print
7. V.G. Sursaeva. Proceedings of the Second International Conference in Recrystallization and Grain Growth, Trans Tech Publication, LTD,Switzerland-Germany-UK-USA,2004,801-806

ИЗУЧЕНИЕ ДВУМЕРНОГО РОСТА ЗЁРЕН В ПЛЁНКАХ ЗОЛОТА

Сурсаева В. Г., Сухарева Е. А.*

Институт физики твердого тела, РАН, Черноголовка,
sursaeva@issp.ac.ru
** Московский Государственный Открытый Университет, Москва*

Двумерные (2–D) поликристаллические тонкие пленки – удобные модельные объекты для изучения роста зерен и влияния на него тройных стыков [1]. Цель работы – изучить роль тройных стыков и законы роста зерен в пленках. 2–D пленки со «столбчатой» структурой были получены напылением в вакууме высокочистого Au и отжигались в течение 0,3 –2 часов при 873 K. Термин «2–D столбчатая структура» определяет систему, в которой границы зерен перпендикулярны поверхности пленки, а толщина пленки порядка среднего размера зерна рис.1. Толщина пленки составляла 150 нм. Структуру изучали в просвечивающем электронном микроскопе.

Основные характеристики 2–D поликристалла: средняя площадь зерна $\bar{S}$ и топологический класс n (число соседей зерна). Мы наблюдали линейную зависимость среднего размера зерна от времени отжига и линейную зависимость топологического класса $\bar{n}(S)$ от средней площади $S/\bar{S}$ [2,3] (рис. 2 и 3).

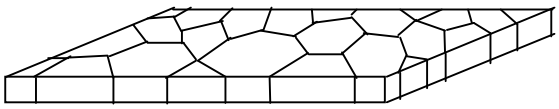


Рис.1. Схема 2–D «столбчатой» структуры.

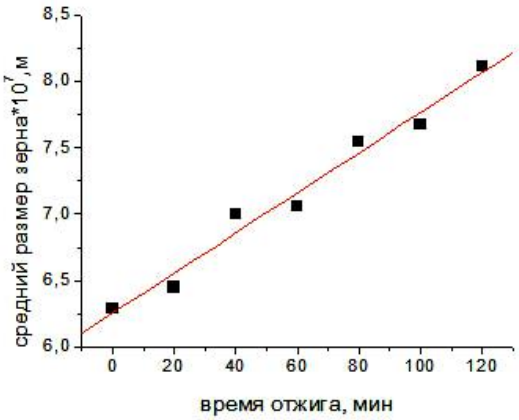


Рис. 2. Зависимость среднего размера зерна от времени при 873K.

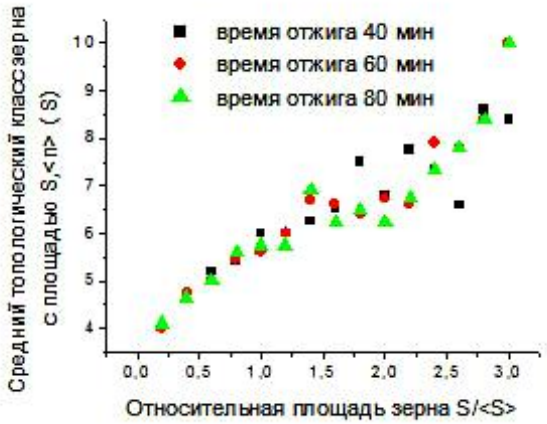


Рис. 3. Зависимость среднего топологического класса $\bar{n}(S)$ от относительной площади зерна $S/\bar{S}$ при 873K

В ходе роста зёрен изменяется микроструктура за счёт смещения границ зерен и тройных стыков. Поэтому изучение движения границ зерен и тройных стыков очень важно для понимания законов эволюции микроструктуры и ее стабильности [4]. До недавнего времени изменение микроструктуры связывали лишь с границами зерен. Предполагалось, что тройные стыки обладают бесконечной подвижностью и не тормозят движение границ зерен, и их роль в эволюции микроструктуры сводится лишь к поддержанию равновесных углов в стыке. Это не следует из физического анализа, а является удобным упрощением. В 2–D структурах границы пересекаются по линии, и ука-

занное предположение приводит к известному соотношению Фон Неймана–Маллинса [5,6]. Это соотношение лежит в основе всех теорий роста зерен, всех теоретических анализов экспериментальных результатов и огромного количества моделей роста зерен в 2–D системах [7]. Экспериментально было обнаружено, что при относительно низких температурах движение зернограничных систем с тройным стыком лимитируется подвижностью тройного стыка, в то время как при высоких температурах подвижность границ контролирует движение системы. Эти результаты были получены на трикристаллах. Zn и Al [8–9].

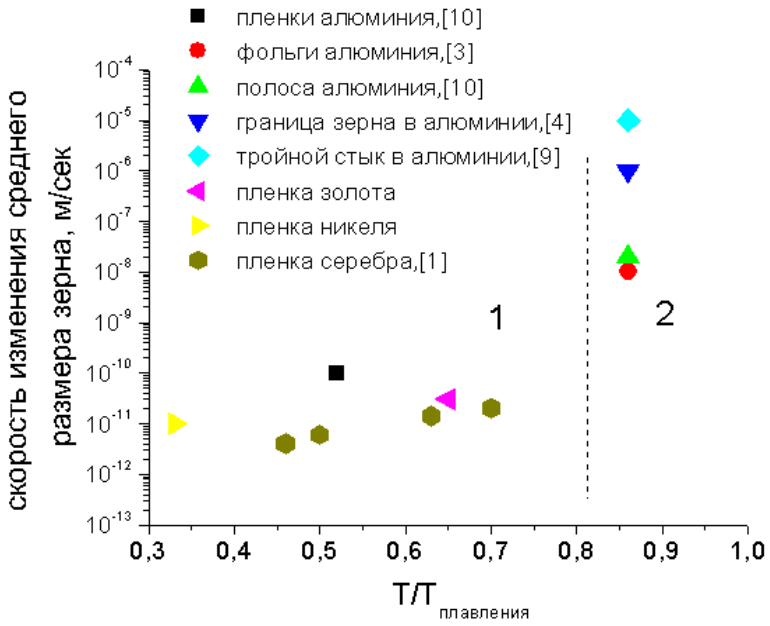


Рис. 4. Температурная зависимость скорости изменения среднего размера зерна для металлов с разным средним размером зерна

Хотелось бы подчеркнуть, что границы зерен и тройные стыки являются равноценными элементами микроструктуры. Мы предполагаем, что линейная зависимость среднего размера зерна от времени (рис.2) является следствием торможения границ зерен тройными стыками. Наклон этой зависимости дает усредненное значение скорости тройного стыка $3 \cdot 10^{-11}$ м/сек, которое хорошо согласуется с экспериментальным значением, полученным для пленки Ag [1].

В области 1 на температурной зависимости скорости изменения среднего зерна от времени (рис. 4) подвижность тройного стыка меньше зернограничной. В этой области движение границ и рост зерен контролируется подвижностью тройных стыков.

Рост зерен в –D пленках Au при 873 К контролируется движением тройных стыков. При низких температурах (0,3–0,7 T/T_m) мы практически не наблюдаем роста скорости изменения среднего размера зерна с температурой в пленках, где большая доля тройных стыков в структуре из-за малого размера зерна. При 0,85 T/T_m скорость движения границ в бикристаллах и трикристаллах возрастает на несколько порядков. Мы предполагаем, что стыки уже не тормозят движение границ. И чем выше температура, тем сильнее влияние границ зерен на рост зерен

Автор благодарит за финансовую поддержку исследований в рамках проектов РФФИ ННИО 06-02-04015 и РФФИ ННИО 05-02-04017.

Список литературы

1. V.G.Sursaeva, S.G.Protasova, A.Yu. Tuflin. Poverhnost, 2, 1999,p.51-53.
2. V.E.Fradkov, M.E. Gliksman, M.Palmer and K. Rajan, Acta metall.mater, Vol. 42, No. 8, 1994, pp. 2719-2727.
3. V.G.Sursaeva, L.S.Shvindlerman, Proceedings of the 16th Riso International Symposium on Materials Science: Microstructural and Crystallograaphic Aspects of Recrystallization. Editors: N.Hansen, D.Juul Jensen, Y.L.Liu and B.Ralph.Riso National Laboratory, Roskilde, Denmark 1995, pp. 559-563.

4. G.Gottstein and L.S.Shvindlerman, “Grain Boundary Migration in Metals: Thermodinamics, Kinetics, Applications”, CRC Press.1999
5. J.Von Neumann, in “Metal Interfaces”, Americal Society for Testing Materials, Clevaaland, 1952, p.108.
6. W.W. Mullins, J.Phys., 27, 1956, p.900.
7. V.E.Fradkov and L.S.Shvindlerman, “ Structure and Properties of Interfaces in Metals”, Moscow,”Nauka”,1988,p.213.
8. U.Czubayko, V.G.Sursaeva, G.Gottstein and L.S.Shvindlerman, Acta Mater,46,1998,pp.5863-5871.
9. S.G,Protasova, G.Gottstein, D.A.Molodov, V.G.Sursaeva and L.S.Shvindlerman; Acta Mater. 49 (2001) 2519-2525.
10. S.Protasova and V.Sursaeva, Interface Science 9,307-310, 2001.

НАНОКОМПОЗИТЫ В МЕТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛАХ, ИНДУЦИРОВАННЫЕ ОБЛУЧЕНИЕМ

Хмелевская В. С.

Обнинский государственный технический университет атомной энергетики, Обнинск, khmel@iate.obninsk.ru

При облучении металлических материалов потоками ионов до высоких уровней радиационного повреждения в некотором интервале радиационных параметров образуются особые неравновесные состояния вещества с необычной морфологией. Возникновение данных состояний сопровождается сильными изменениями свойств, относящимися как к ионной, так и к электронной подсистемам металла.

Твердые растворы и промышленные сплавы систем Fe–Ni, Fe–Ni–Cr, Ni–Cr, Cu–Ni (с ГЦК кристаллической решеткой), Fe–Cr, V–Ti–Cr (с ОЦК решеткой), а также чистые металлы Ti и Zr (с ГПУ решеткой) облучались в плазменных установках и в ускорителях ионами различной природы и с разной энергией (Ar+, Ni+, V+ с энергиями 1 МэВ и 20–50 кэВ) до интегральных доз, составляющих 150–200 смещений на атом при разной температуре мишени (20–900 ^{0}C) и различной интенсивности потока. Далее структурно-фазовые превращения исследовались методами просвечивающей электронной микроскопии, рентгеновского дифрактометрического анализа, ядерного гамма-резонанса, кроме того, определялись свойства материалов. Для оценки изменений в электронной подсистеме металлов измерялась температурная зависимость термоЭДС, которые выполнялись интегральным методом. Проводили также моделирование полученных неравновесных состояний методами компьютерных технологий (методом молекулярной динамики).

Было обнаружено, что в результате облучения формируются состояния с нанокластерной морфологией – матрица пронизана кластерами размером 3–4 нм, которые занимают 30–40 % объема. В качестве примера на рис. 1 показана структура в сплаве Fe–Cr–Ni после облучения ионами аргона. Подобные структуры наблюдались также в других исследованных сплавах в области особых неравновесных состояний. Пострадиационный отжиг при температурах, не превышающих температуру мишени в процессе облучения, приводил образцы в исходное состояние.

Свойства материалов при формировании данных структур резко изменялись. Так, например, микротвердость увеличивалась в несколько раз. На рис. 2 показаны изменения микротвердости сплава Fe–18Cr в некотором интервале температур мишени и интенсивностей ионного потока.

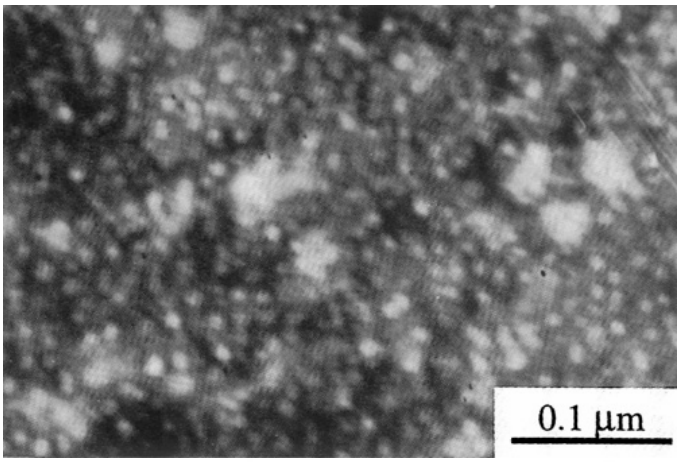


Рис. 1. Нанокластерная структура в сплаве Fe–18Cr–10Ni–Ti после облучения ионами аргона с энергией 1 МэВ (температура мишени 625 ^{0}C, доза 10^{17} ион/см^2)

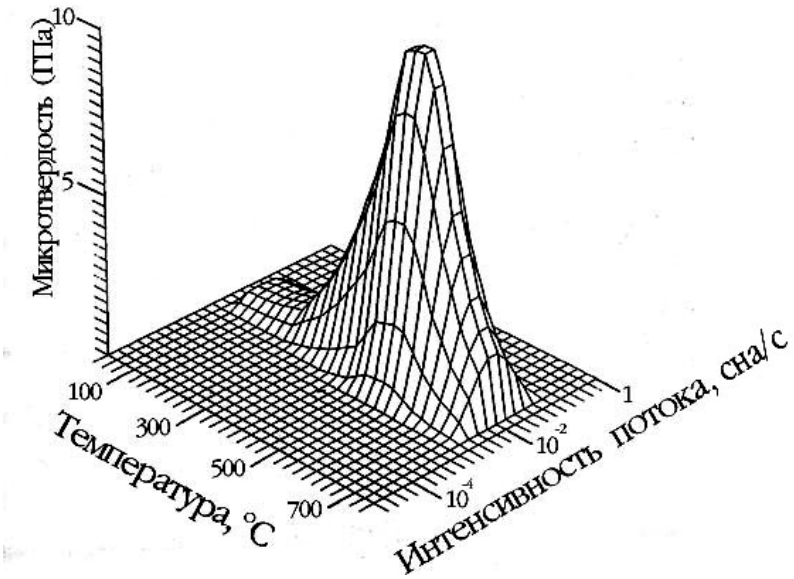


Рис. 2. Микротвердость сплава Fe–18Cr, облученного ионами аргона (50 кэВ) при различных температурах мишени и интенсивностях ионного потока

Видно, что вне узкого интервала параметров изменения микротвердости не очень велики по сравнению с исходной величиной (30–40%), однако внутри интервала достигают необычно больших значений (10–12 ГПа). Такие значения не могут быть описаны в рамках какого-либо дислокационного механизма, поэтому возникла идея об изменении состояния металлической связи. Эта идея подтверждена измерениями температурной зависимости термоЭДС [1]. Считают, что абсолютный коэффициент термоЭДС $S = -dE/dT$ связан с плотностью состояний на поверхности Ферми и чувствителен к состоянию межатомной связи. Измерения показали, что эта величина имеет минимум в том же интервале параметров, где наблюдается максимум микротвердости; по-видимому, плотность состояний здесь падает, что является причиной упрочнения.

Дифрактометрические исследования и ЯГР-эксперименты позволили предложить следующие объяснения. Нанокластеры имеют симметрию, отличную от матрицы (в случае ГЦК материалов это икосаэдрическая симметрия). Они образуются в результате локальной перестройки кристаллической решетки в окрестности вакансий. ЯГР-эксперименты показывают, что в матрице появились образования, дающие спектры поглощения, подобные спектрам от квазикристаллов, что косвенно подтверждает икосаэдрическую симметрию нанокластеров. Таким образом, превращения в облученных до высокого уровня повреждений материалах выглядят следующим образом: формируются нанокомпозиты, в которых матрица армирована кластерами, состоящими из тех же атомов, но имеющими отличную от матрицы симметрию.

Сделана попытка описать нанокластерные структуры с помощью математического моделирования. При рассмотрении изолированных кластеров ГЦК металлов с различ-

ными параметрами межатомного взаимодействия было обнаружено, что легкость перехода ГЦК кластера в икосаэдрический кластер зависит от свойств потенциала – его «мягкости» («дальнодействия»), и до определенного размера икосаэдрический кластер обладает энергетическим преимуществом перед ГЦК кластером. Далее рассматривались структуры с икосаэдрическими кластерами, вписанными в ГЦК матрицу. Проверялась стабильность (возможность существования) таких кластеров, помещенных в ГЦК решетку, а также влияние кластеров на саму решетку. Кластеры малого размера «не выдерживают» воздействия окружающей матрицы и распадаются, для обеспечения их стабильности необходимо ввести вакансии на границе кластер–матрица. Кроме того, кластер более стабилен в металлах с «жесткими» потенциалами, на его стабильность влияет также ориентация относительно окружающей ГЦК-решетки.

Итак, с одной стороны, в изолированных кластерах дальнодействие («мягкость») потенциала способствует трансформации ГЦК-структуры в икосаэдрическую, однако стабильность такого кластера, помещенного в ГЦК-матрицу, уменьшается. С другой стороны, с увеличением размера кластера уменьшается вероятность перехода ГЦК-икосаэдр, но при этом увеличивается стабильность кластера в ГЦК-матрице. Следовательно, чтобы икосаэдрические кластеры могли, во-первых, возникнуть и, во-вторых, сохранить свою структуру в матрице, нужен некий компромисс между дальнодействием потенциала межатомного взаимодействия и размером кластера. Возникновение нанокластерной структуры зависит от этих компромиссных условий.

Еще один результат компьютерного эксперимента: икосаэдрический кластер, интегрированный в ГЦК-матрицу, вызывает возмущение в окружающей решетке, причем оно затрагивает значительное число атомов. На рис. 3 показаны рассчитанные смещения атомов матрицы в окрестности вписанного кластера.

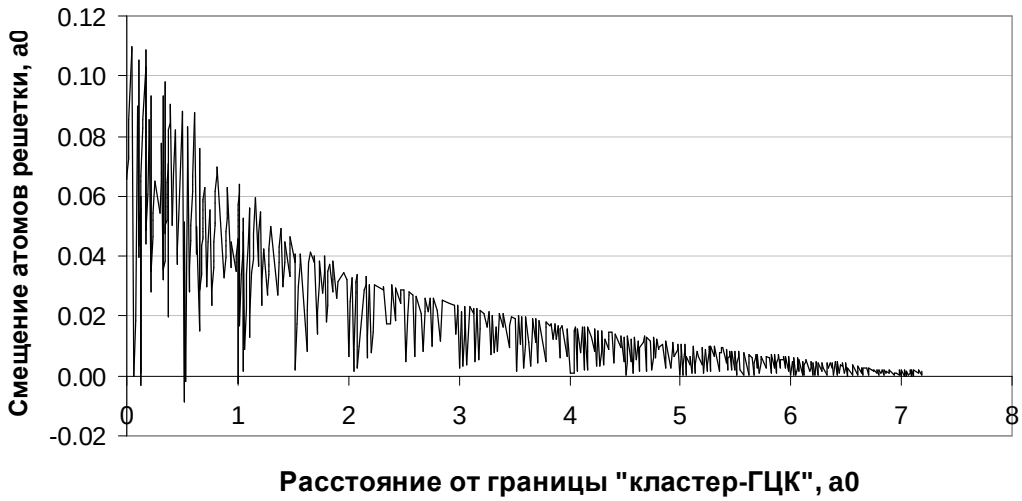


Рис. 3. Смещение атомов ГЦК-решетки в окрестности вписанного шестислойного икосаэдрического кластера алюминия

Итак, оказывается возможным при некоторых условиях радиационного воздействия формирование нанокомпозита, в котором матрица армирована кластерами другой симметрии, с существенно измененными свойствами.

Список литературы

1. В.С.Хмелевская, В.Г.Малынкин, А.В.Накин. // Металлофиз. Новейшие технол. 2004, т.26, № 12, с.с. 1671-1681.

ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ И ПРИМЕНЕНИЯ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ПРЕПАРАТОВ, ПРИГОТОВЛЕННЫХ НА ОСНОВЕ НАНОЧАСТИЦ ЖЕЛЕЗА, МАГНИЯ И МЕДИ

Зотова Е. С., Арсентьева И. П.*

Московский государственный вечерний металлургический институт,
** Московский государственный открытый университет*

Уникальные свойства наночастиц (НЧ) железа, меди, магния, серебра, цинка и многих других металлов в дисперсном состоянии открыли широкие возможности по применению их в биомедицине. Кроме того, установлено, что НЧ металлов малотоксичны по сравнению с их солями, обладают высокой биологической и физиологической активностью, оказывая при этом пролонгированное действие при введении их в организм (Глущенко Н.Н. 1989).

Однако, для проявления биологически активных (Б-А) свойств препарата необходимо использовать сильноокисленные НЧ металлов, поместив их в основу-носитель, и затем обработать ультразвуком.

Чтобы понять механизм биологического и пролонгированного действия препаратов, приготовленных на основе НЧ металлов, необходимо провести их материаловедческую аттестацию, а именно, измерение удельной поверхности, определение содержания кислорода фракционно-газовым методом (ФГА), просвечивающую электронную микроскопию (ПЭМ), рентгеноструктурный (РСА) и рентгеновский фотоэлектронный спектроскопический (РФЭС) анализы, а также мессбауэровскую спектроскопию (МС).

В настоящей работе были использованы НЧ железа, полученные химико-металлургическим методом, и магния и меди, полученные левитационно-струйным методом, и исследованы на проявление ранозаживляющих (железо, магний) и бактерицидных (медь) свойств [1].

НЧ железа. Химико-металлургический метод включал получение гидроксида металла в ультрадисперсном состоянии и последующее его низкотемпературное восстановление в потоке водорода при температуре 400°С с сохранением наноразмеров (Л.В. Коваленко, Н.С. Вавилов, Г.Э. Фолманис.1996). Восстановление НЧ железа проводилось не полностью и прерывалось на стадии формирования α-Fe ~ 85%. Мессбауэровский спектр НЧ гидроксида железа (рис.1) имел вид дублета, что характерно для γ-$Fe(OH)_3$. Результаты МС показали однофазность $Fe(OH)_3$ и отсутствие в нем каких-либо значительных примесей. Удельная поверхность НЧ $Fe(OH)_3$ составляла 87,6 $м^2/г$.

К сожалению, в наномире силы Ван–дер–Ваальса весьма велики, что способствует склонности НЧ к агломерации, невозможности ультразвукового разбиения до индивидуальных НЧ, и протеканию процесса коалесценции при их наблюдении в ПЭМ.

РЭМ, ПЭМ и высокоразрешающая электронная микроскопия (ВРЭМ) (рис. 2) показали, что размер НЧ $Fe(OH)_3$ составляет 5–20 нм. С помощью РСА и ПЭМ анализов было установлено, что НЧ $Fe(OH)_3$ находятся в рентгено-аморфном состоянии.

На рис. 3 представлен Мессбауэровский спектр биологически активных НЧ α-Fe, и из рисунка четко видно, что основной вклад в спектр вносит секстет узких линий α-Fe = 85% (H = 330 кэ), а остальные 15% представлены оксидными фазами Fe_3O_4, и α-Fe_2O_3 и γ-Fe_2O_3. Содержание кислорода, определенного методом ФГА, в Б-А НЧ железа составило 15,9 %масс.

Из ВРЭМ изображения Б-А НЧ Fe (рис. 4) видно, что в ядре присутствует α-Fe, а оксидные фазы представлены на поверхности НЧ как в виде оксидных пленок, так и собственно НЧ оксидов в основном фазы Fe_3O_4 фазы. Размер НЧ железа лежит в пределах 100 нм, и они либо обладают огранкой, либо нет. Величина удельной поверхности

УДП железа составила $S_{уд}$ = 32,0 м^2/г. С помощью РСА, проводимого с использованием источников излучения: (*К*α–Fe и Кα–Co), было выявлено в УДП железа наличие следующих фаз: αFe, FeO, Fe_3O_4, Fe_2O_3 и γ-Fe_2O_3.

РФЭС анализ позволил на поверхности НЧ железа установить присутствие фазы Fe_2O_3. Химический сдвиг составлял 5 эВ, что свидетельствует о сильной окисленности αFe, и является одним из непременных условий биологического действия препаратов, приготовленных на основе НЧ металлов.

По данным РСА был определен параметр решетки *а* = 0,28638нм, который оказался меньше компактного железа *а* = 0,28663нм.

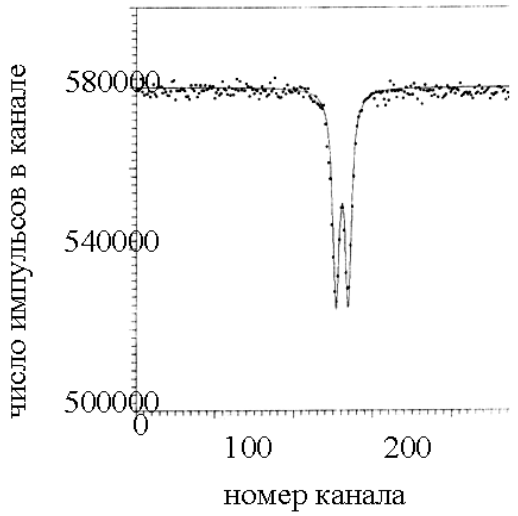


Рис. 1. Мессбауэровский спектр НЧ $Fe(OH)_3$

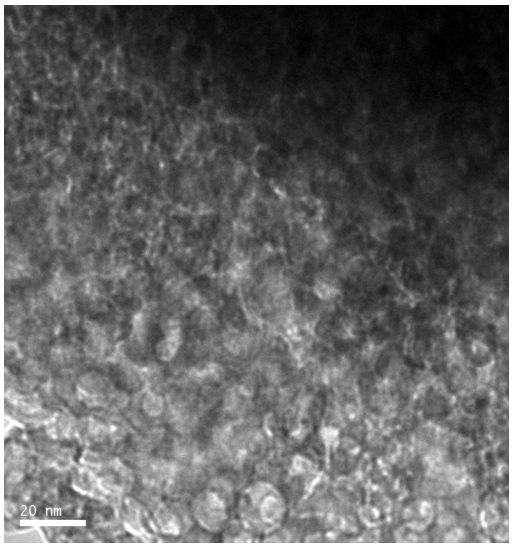


Рис.2. ПЭМ-изображение НЧ $Fe(OH)_3$

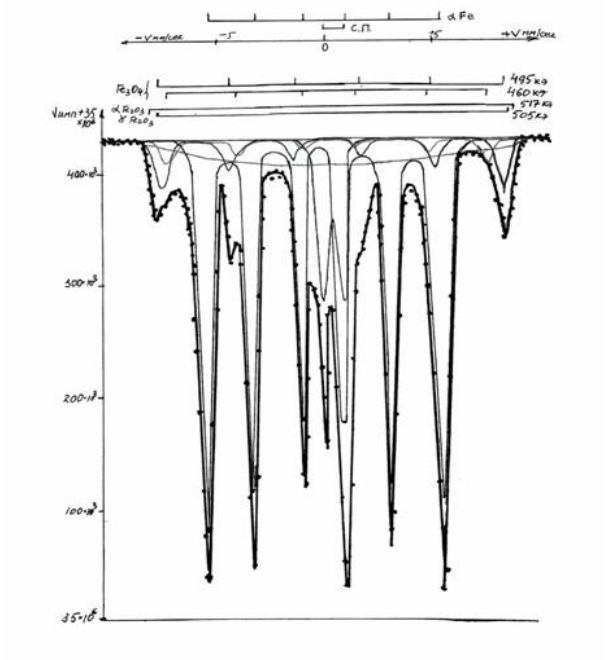


Рис. 3. Мессбауэровский спектр Б-А НЧ Fe

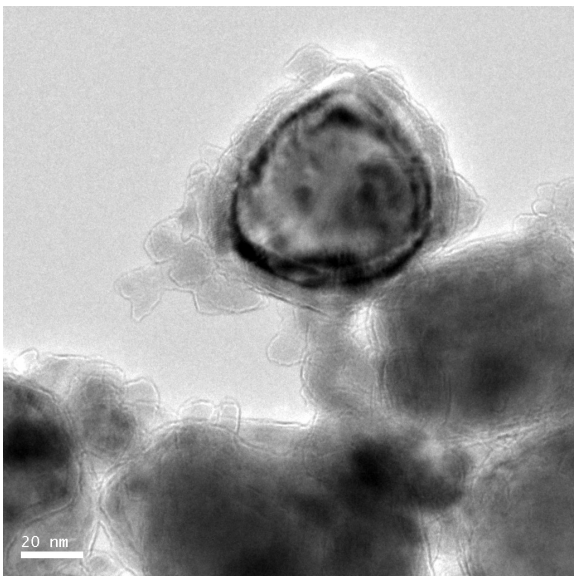


Рис. 4. ПЭМ - изображение Б-А НЧ Fe

НЧ магния и НЧ меди. были получены левитационно-струйным методом, (Ген М.Я. 1981).Из ПЭМ и ВРЭМ изображений НЧ магния (рис. 5) видно, что НЧ имеют плоскую игольчатую форму (длина – 500....2000 нм, толщина – 30–60 нм), на поверхности которой присутствуют MgO и $Mg(OH)_2$ фазы. Величина удельной поверхности НЧ магния составила 7,0 $м^2$/г. Фазовый рентгеновский анализ показал, что НЧ состоят из фаз металлического магния и гидроксида магния $Mg(OH)_2$ Видно, что пики интенсивности сильно уширены, прослеживающиеся в особенности у гидроксида магния. На линии (101) фазы Mg наблюдаются наплывы, вызванные, скорее всего неравноосностью частиц. По данным рентгеноструктурного анализа были определены периоды решетки *a* и *c* в фазе Mg, так *a* = 0,32067 нм, что меньше, чем для крупнокристаллического состояния (*a* = 0,32084 нм). Период решетки *c* = 0,52167 нм, оказался больше, чем для крупнокристаллического состояния (*c* = 0,52103 нм). Содержание кислорода при этом составляло 19,0%.

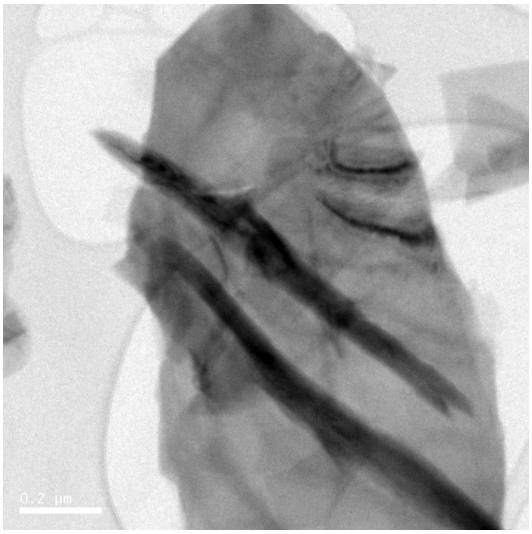


Рис.5. ПЭМ-изображение Б-А НЧ Mg

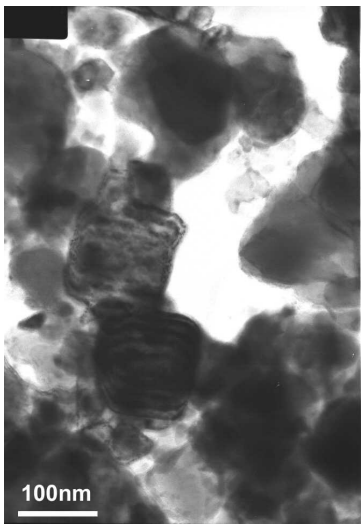


Рис.6. ПЭМ-изображение Б-А НЧ Cu

РСА, ПЭМ и ВРЭМ анализы, показали, что препарат, приготовленный на основе НЧ меди, представляет собой НЧ смесь Cu, CuO и Cu_2O фаз. Из ПЭМ-изображения (рис. 6) установлено, что кислород содержится в виде оксидных пленок на поверхности НЧ Cu. Размер НЧ в препарате меди лежит в пределах 100 нм. По результатам РСА параметр решетки НЧ меди *a* = 0,32067нм, что оказалось ниже табличной величины, чем для крупнокристаллического состояния *a* = 0,36150нм.

Таким образом, Б-А препараты, созданные на основе НЧ Fe, Mg и Cu представляют собой металлическое ядро с оксидными или гидроксидными пленками на поверхности НЧ, либо в виде собственно оксидных НЧ в зависимости от природы УДП металлов и метода их получения. Последние, присутствующие на поверхности НЧ, образуют защитную «шубу», предохраняющую быстрое растворение препарата в организме экспериментальных животных, оказывая при этом пролонгированное, ранозаживляющие (Fe, Mg) и бактерицидные (Cu) свойства.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ 060801148А и 070800376А

1. Патент №2296571 ранозаживляющий состав и способ его получения. Заявка от 27.04.2007 Байтукалов Т.А., Глущенко Н.Н., Богословская О.А., Ольховская И.П., Фолманис Г.Э., Арсентьева И.П.

ЭВОЛЮЦИЯ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ПРИ ДЕФОРМАЦИИ ВЫСОКОПРОЧНОЙ НЕРЖАВЕЮЩЕЙ СТАЛИ МЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ

Озерец Н. Н., Мальцева Л. А., Косицына И. И.*, Завалишин В. А.*

ГОУ ВПО «Уральский государственный технический университет УГТУ-УПИ»
**Институт физики металлов УрО РАН, г. Екатеринбург,*
mla@mtf.ustu.ru; kositsyna@imp.uran.ru

Применение деформационно-стареющих аустенитных сталей в качестве пружинных и упругих материалов для изготовления стержневого медицинского инструмента, в том числе, микроинструмента, связано с их высокими служебными свойствами. Исследования проводились на безуглеродистой аустенитной коррозионно-стойкой стали 03Х12Н8К5М2Ю$_{0,8}$Т [1]. Отличием исследуемой стали 03Х12Н8К5М2Ю$_{0,8}$Т от имеющихся коррозионностойких сталей типа 12Х18Н10Т является низкое содержание углерода, введение молибдена, кобальта, титана и алюминия. Легирование способствует получению коррозионностойких и теплостойких свойств, а термомеханическая обработка (закалка + деформация) – достижению высоких прочностных свойств.

В работе исследовалось влияние различной степени холодной пластической деформации на изменение фазового состава, структуры и механических свойств стали 03Х13Н8К5М2Ю$_{0,8}$Т. Холодную пластическую деформацию осуществляли волочением образцов с диаметра 14,3 мм до 2,77 мм при комнатной температуре. По маршруту волочения были отобраны образцы для механических испытаний и дальнейших исследований со степенями обжатия 30 % (e = 0,52), 69 % (e = 1,18), 80 % (e = 1,60), 88 % (e = 2,32) и 94 % (e = 3,28). Предполагалось тянуть до потери пластичности, однако даже при такой высокой степени холодной пластической деформации (e = 3,28) не наблюдалось резкого падения пластичности, характеристики относительного удлинения δ и относительного сужения ψ оставались на достаточно высоком уровне. В таблице приведено изменение механических свойств, размера зерна и содержания мартенсита в процессе деформации исследуемой стали.

Т а б л и ц а . **Механических свойств, размера зерна и содержания мартенсита стали 03Х12Н8К5М2Ю$_{0,8}$Т после различных степеней деформации волочением**

Обработка	$\sigma_в$, МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ, %	ψ, %	α, об.%	**Размер** зерна
Закалка 1000° С	550	380	9	80	0	50–60 мкм
З+деформация e = 0,52	760	660	7,2	80	2	25–40 мкм
З+деформация e = 1,18	1050	940	6,4	73	10	400–800 нм
З+деформация e = 1,60	1220	1080	6	70	18	300–500 нм
З+деформация e = 2,32	1480	1200	4	70	21	20–100–200 нм
З+деформация e = 3,28	1500	1300	3,8	70		

[1] Патент № 2252977 . Бюл. № 15 от 27.05.2005

В закаленном состоянии (от температуры 1000° С, вода) аустенитная сталь 03Х12Н8К5М2Ю$_{0,8}$Т имеет следующие характеристики механических свойств: сопротивление разрушению $\sigma_в = 550$ МПа, предел текучести $\sigma_{0,2} = 380$ МПа, относительное удлинение $\delta = 9$ %, относительное сужение $\psi = 80$ %. Термомеханическая обработка позволяет достичь высоких механических свойств: временное сопротивление разрушению $\sigma_в = 1450$ МПа, предел текучести $\sigma_{0,2} = 1200$ МПа, относительное удлинение $\delta = 4$ %, относительное сужение $\psi = 70$ %. Несколько пониженные значения относительного удлинения δ (~ 4) является характерным для проволочных и ленточных изделий.

В процессе деформации стали 03Х12Н8К5М2Ю$_{0,8}$Т накапливается значительная плотность дислокаций внутри зерен, затем формируется ячеистая, а в последствии образуется фрагментированная (субзеренная) структура, которая с увеличением степени деформации охватывает все больший объем зерна. Плотность дислокаций в границах фрагментов и угол разориентировки на границах возрастает пропорционально степени деформации, и границы превращаются, в конце концов, в новые большеугловые границы. Размер зерна изменяется от 50 мкм до 150 нм.

Электронно-микроскопические исследования эволюции структуры стали при деформации (волочением) показали, что в исходной аустенитной структуре после степени деформации $e = 0{,}52$ появляются ε-мартенсит и незначительной количество α-мартенсит деформации (2 об.%), наблюдаются скопления дислокаций в γ-матрице (рис. 1 *а*). Затем при степенях деформации e от 0,6 до 1 формируется дислокационная ячеистая структура. После степеней деформации $e > 1{,}2$ субзерна вытягиваются вдоль оси деформации (рис. 1 *в*) и разворачиваются относительно друг друга. С увеличением степени деформации ($e > 2$) происходит непрерывный рост углов разориентировки субзерен при незначительном уменьшении их размеров (рис. 1 *д, е*). На электронограммах наблюдается азимутальное (до 8°) размытие рефлексов, свидетельствующее о сильной разориентировке субзерен аустенита и мартенсита (рис. 1 *д, е*). В результате формируется микрокристаллическая структура с зерном размером около 150 нм и более мелкие кристаллиты (20–50 нм), образовавшиеся при дроблении мартенситных пластин и двойников.

Деформация при волочении приводит к развитию превращения по схеме $\gamma \rightarrow \varepsilon \rightarrow \alpha$. Мартенситообразование в исследуемой стали изучали рентгеноструктурным анализом и магнитометрическим методом. Электронно-микроскопически ε-мартенсит фиксируется после 30 % волочения ($e = 0{,}52$), а α-мартенсит после 69 % ($e = 1{,}18$) (рис. 1 *а, б*). При дальнейшем волочении количество α-мартенсита неуклонно возрастает до 21 % при деформации $e = 2{,}3$.

Таким образом, упрочнение исследуемой стали 03Х12Н8К5М2Ю$_{0,8}$Т обусловлено одновременным и сложным влиянием ряда факторов. Повышение прочности вызвано усилением дефектности структуры γ-твердого раствора, появлением мартенситных фаз и измельчением зерна. Причем мартенситное превращение также способствует облегчению протекания пластической деформации и вследствие устранения локальных пиковых напряжений. Следует отметить чрезвычайно высокую технологичность стали 03Х12Н8К5М2Ю$_{0,8}$Т в закаленном состоянии, что позволяет при производстве изделий из этой стали проводить холодную пластическую деформацию с большими суммарными степенями обжатия без промежуточных смягчающих термических обработок и тем самым сократить количество технологических операций.

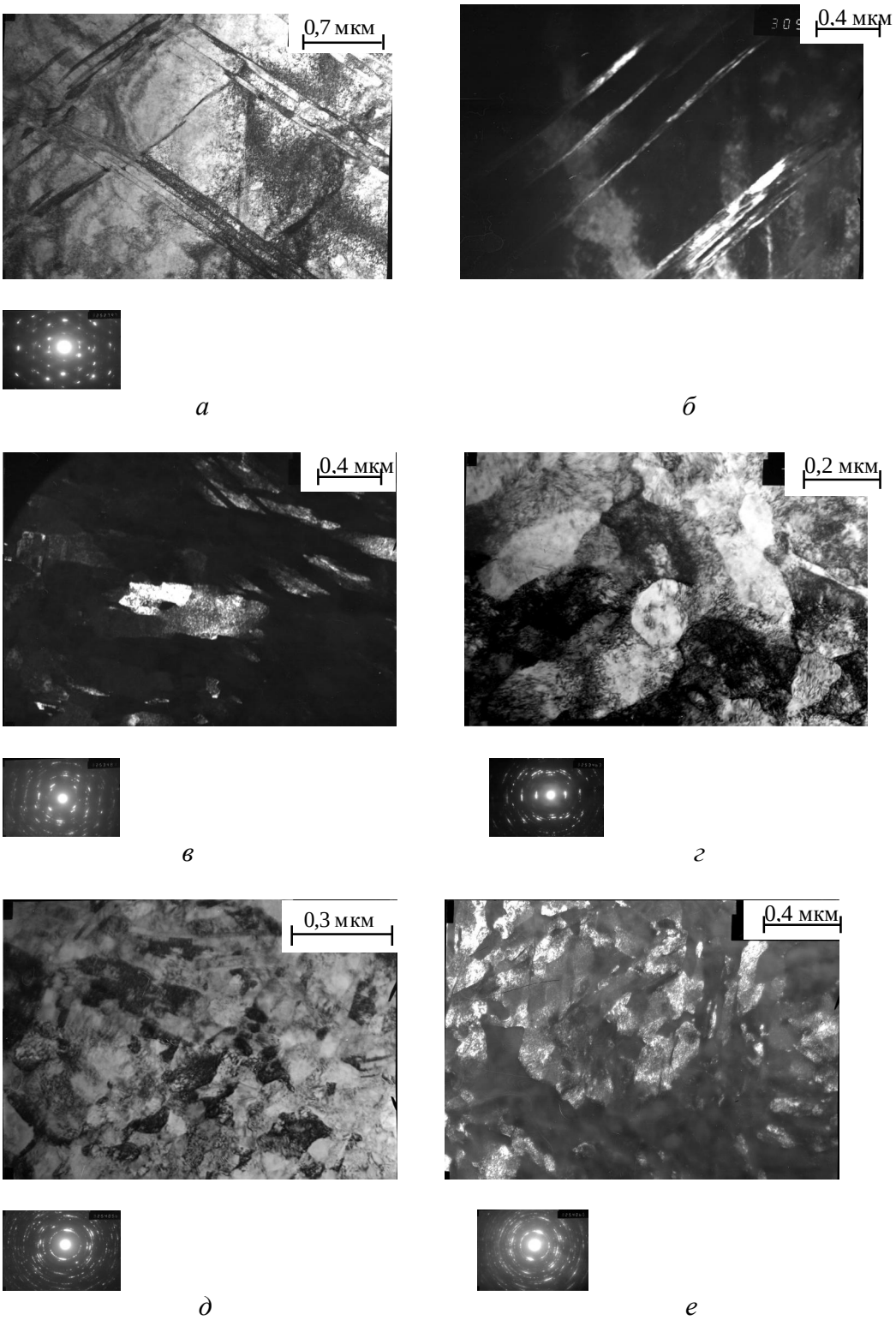


Рис. 1. Структура стали 03Х13Н8К5М2Ю$_{0,8}$Т после деформации *е* = 0,52 (*а*, *б*); 1,18 (*в*); 1,60 (*г*); 2,32 (*д*, *е*). б – темнопольное изображение в рефлексе (002)ε, *в* – темнопольное изображение в рефлексе (110)α, *е* – темнопольное изображение в рефлексе (111)γ

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОМЕМБРАН И ПОЛИМЕРНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ В КАЧЕСТВЕ ШАБЛОНОВ ТРЕКОВЫХ МЕМБРАН

Палистрант Н. А., Кравец Л. И.*, Робу С. В., Барбэ Н. А., Бивол В. В.

Институт прикладной физики, Академия наук Молдовы, Кишинэу, Молдова
** Объединенный институт ядерных исследований, Лаборатория ядерных реакций им. Г.Н. Флерова, Дубна*

Методами радикальной сополимеризации получены полимерные нанокомпозиты на основе аминостирола и бутилметакрилата, изучены их физические свойства, а также влияние различных добавок (например, CHI_3) на эти свойства. Показано, что путем варьирования состава композитов можно существенным образом изменять механические свойства (микротвердость меняется в 3–4 раза), а введение различных добавок вызывает появление нелинейных оптических и электропроводящих свойств [1, 2]. С использованием данных композиционных материалов в настоящей работе разработана технология получения наномембран и наноматериалов (нанотрубочек, нанопроволочек и нанощеточек). В качестве шаблонов для получения наноматериалов использовались полиэтилентерефталатные трековые мембраны ((ПЭТФ ТМ) с диаметром пор 1,0 и 3,0 мкм, полученные облучением полимерных пленок пучком высокоэнергетичных тяжелых ионов с последующим химическим травлением треков этих частиц [3]. К несомненным достоинствам этих мембран следует отнести постоянный размер диаметра пор на протяжении всего трека и возможность получения треков, расположенных под разными углами к поверхности. Для получения наноматериалов из синтезированных сополимеров приготавливали растворы с концентрацией от 0,5 до 20%. В качестве растворителя применяли толуол. Композиционные смеси на поверхность мембран наносили методом полива с помощью установки менискового типа, после чего образцы подвергали высушиванию в обеспыленной камере.

Исследование процесса синтеза наноматериалов методом полива с использованием ТМ в качестве шаблонов показало, что для мембран обоих типов с увеличением концентрации полимерных композиций в растворителе наблюдается постепенный прирост массы образцов, связанный с формированием слоя сополимера на их поверхности. Причем, по мере возрастания массы образца наблюдается увеличение толщины мембран и уменьшение эффективного диаметра их пор (рис. 1). Это означает, что формирование сополимера происходит как на поверхности мембран, так и на стенках пор. Существенное уменьшение (до 100 %) эффективного диаметра пор мембран по сравнению с незначительным увеличением (до 4 %) их толщины позволяет сделать вывод о том, что формирование сополимера в порах превалирует над его образованием на поверхности мембран. При этом в случае использования незначительных концентраций полимерных композиций происходит формирование наномембран, структура которых сохраняется. Т.е. образующиеся композитные мембраны имеют цилиндрические поры, сечение которых не изменяется вдоль всего канала. Номинальный диаметр пор данных мембран определяется величиной диаметра пор на их поверхности.

При увеличении концентрации полимерных композиций в растворителе происходит существенное уменьшение эффективного диаметра. При этом диаметр пор на поверхности мембран в ряде случаев практически не изменяется. Это означает, что поры таких мембран закупориваются на некоторой глубине от поверхности. Электронно-микроскопические исследования сколов мембран подтверждают данный вывод (рис. 2). Как видно из микрофотографии, представленной на рис. 2 *а*, в порах мембран после завершения процесса синтеза происходит формирование слоя сополимера. Т.е., в этом

случае происходит образование наномембран с селективным слоем. Концентрация композита в растворителе, как показывают проведенные исследования, существенно влияет на толщину данного слоя. Структура мембран подобного типа изменяется – поры приобретают асимметричную форму (рис. 2 *б, в, г*). Номинальный диаметр пор таких мембран определяется величиной диаметра пор селективного слоя.

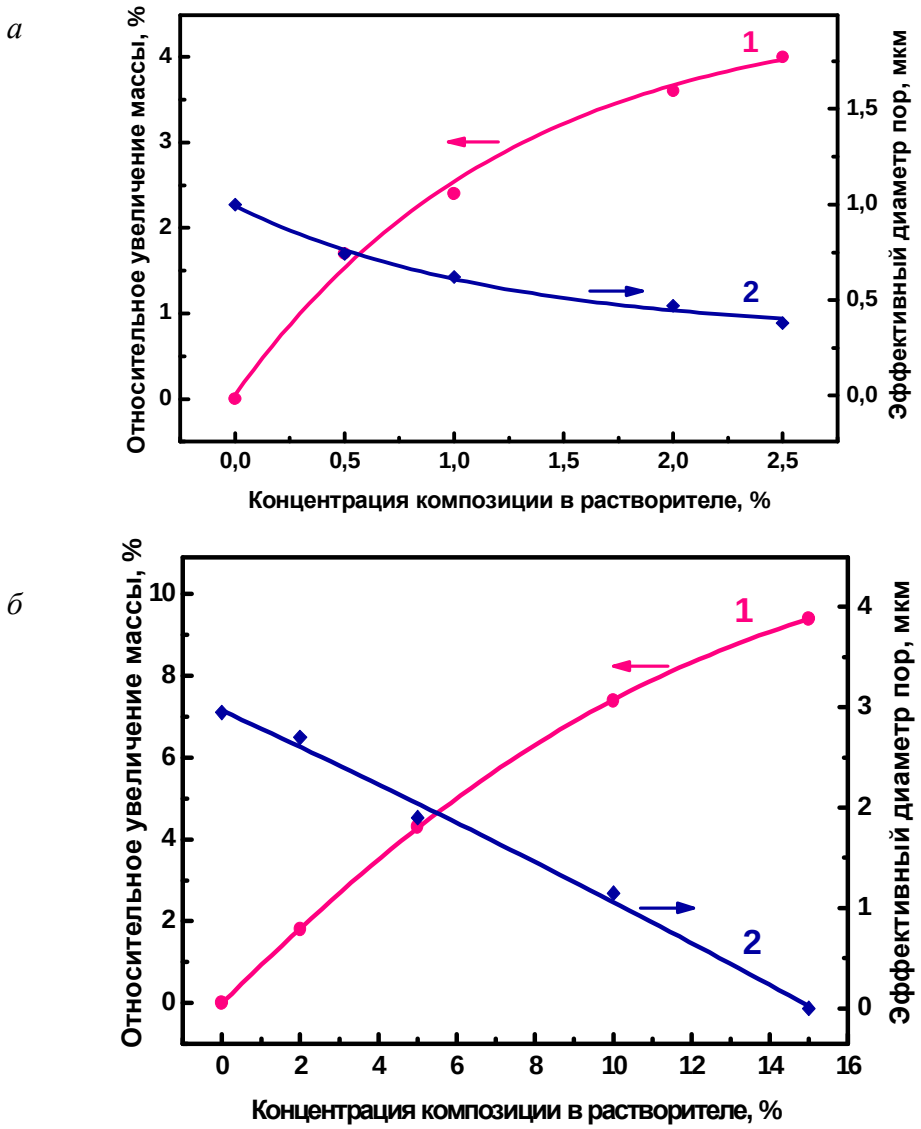


Рис. 1. Зависимости относительного увеличения массы (1) и эффективного диаметра пор (2) от концентрации композита в растворе для мембраны с диаметром пор 1,0 мкм (*а*) и 3,0 мкм (*б*)

При дальнейшем увеличении концентрации полимерных композиций в растворителе полное закупоривание пор происходит по всей длине каналов пор. Так, при нанесении композиционной смеси с концентраций 20 % на поверхность исходной ПЭТФ ТМ с диаметром пор 1,0 мкм, как показывают электронно-микроскопические исследования, область пор полностью заполняется композитным полимером. Растворение матрицы мембраны в водном растворе щелочи с концентрацией 20 % в этом случае приводит к образованию наноструктурных объектов – нанопроволочек (рис. 3 *а, б*). Матрица мембраны может быть растворена и в случае формирования наномембран. Удаление ее при этом приводит к образованию нанотрубочек (рис. 3 *в, г*), которые затем можно легко собрать на подложке после фильтрации.

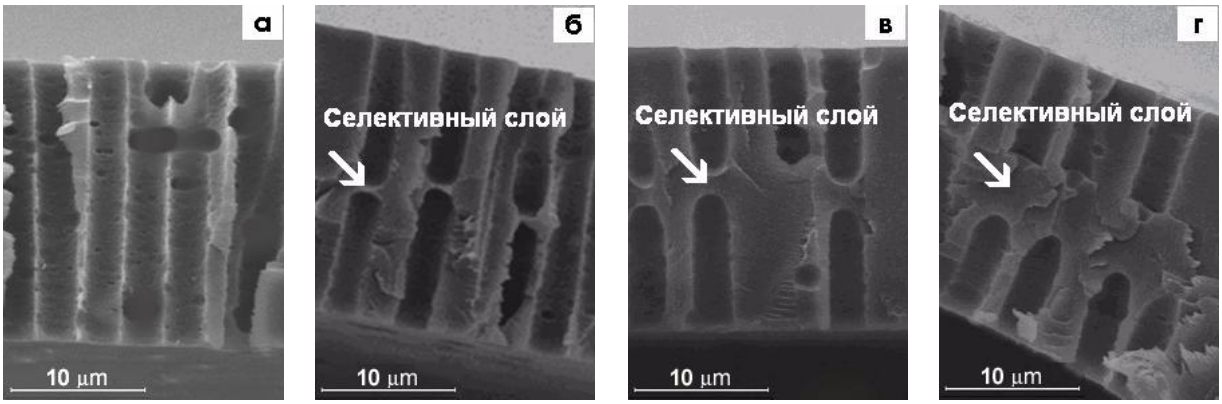


Рис. 2. Электронные микрофотографии сколов исходной ПЭТФ ТФ с диаметром пор 3,0 мкм (*а*) и композитных мембран с различной толщиной селективного слоя при использовании полимерной композиции стирола и бутилметакрилата с концентрацией 5% (*б*), 10 % (*в*) и 15 % (*г*)

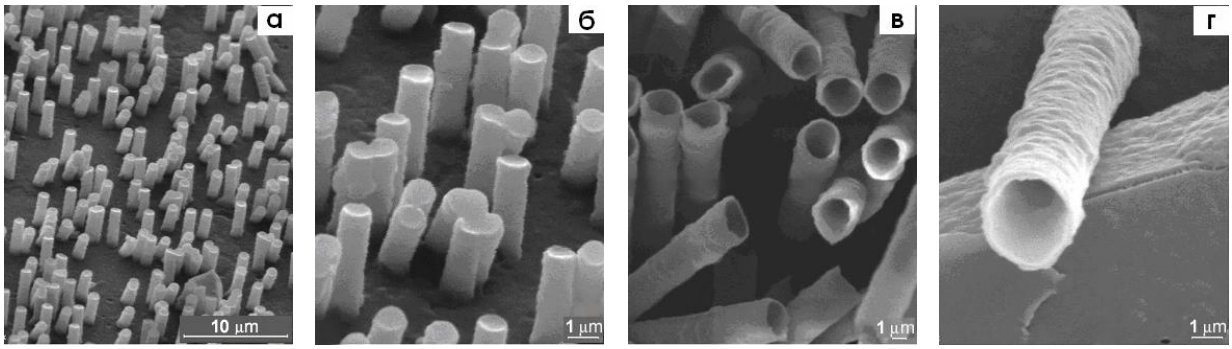


Рис. 3. Электронные микрофотографии нанопроволочек (*а, б*) и нанотрубочек (*в, г*), полученных с использованием в качестве шаблона ПЭТФ трековых мембран с диаметром пор 1,0 мкм (*а, б*) и 3,0 мкм (*в, г*), при использовании полимерной композиции стирола, бутилметакрилата и 4-аминостирола с концентрацией 20 % (а, б) и 5 % (в, г).

Список литературы

1. В.В. Бивол, С.В. Робу, А.М. Прискарь, А.Ю. Мешалкин, Л.А. Влад, М.И. Караман. // Химия высоких энергий. 2006. Т. 40. № 3. С. 216.
2. N. Palistrant, H. Meinhard, P. Grau, V. Bivol, S. Robu. // SPIE Proceeding. Canada, 2004. V. 5582. P. 452.
3. Г.Н. Флеров. // Вестник АН СССР. 1984. № 4. С. 35.

ОСОБЕННОСТИ СВЕРХПЛАСТИЧНОСТИ УЛЬТРАМЕЛКОЗЕРНИСТЫХ СПЛАВОВ Ti–6Al–4V ELI и Ti–6Al–7Nb

Нургалеева В. В., Семенова И. П., Рааб Г. И., Валиев Р. З.

Уфимский Государственный Авиационный Технический Университет, Уфа
Vnurik@mail.ru, Semenova-ip@mail.ru

Титан и его сплавы широко применяются как конструкционные материалы во многих отраслях промышленности, в том числе, для изготовления имплантов в стоматологии, эндопротезировании и остеосинтезе [1]. Такая популярность объясняется их коррозионной стойкостью во многих средах и исключительной биосовместимостью с

человеческими тканями. Титановые сплавы имеют также высокую удельную прочность и низкий модуль упругости, близкий к модулю упругости кости, которые наиболее предпочтительны для применения в ортопедии и травматологии [1]. Однако, как показал клинический опыт использования имплантов из различных медицинских сплавов, основной проблемой является их низкая долговечность из-за появления усталостных трещин [1]. Поэтому повышение сопротивления высоким статическим и усталостным нагрузкам является очень актуальной задачей современного материаловедения. Одним из эффективных способов улучшения свойств в металлах и сплавах является формирование в них ультрамелкозернистой (УМЗ) структуры, методами интенсивной пластической деформации (ИПД) [2]. В данной работе для формирования УМЗ структуры в сплавах Ti–6Al–4V ELI и Ti–6Al–7Nb использовали ИПД обработку, которая включала в себя равноканальное угловое прессование (РКУП) и последующую теплую экструзию [3, 4]. В результате такой обработки в объемных заготовках была достигнута прочность около 1400 МПа и относительное удлинение до 10%. [4].

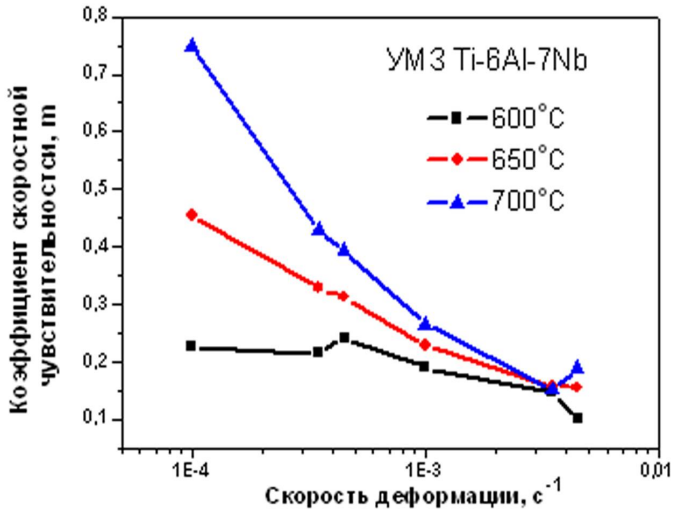


Рис. 1. Зависимость коэффициента скоростной чувствительности m от скорости деформации

В настоящей работе представлены результаты исследования механического поведения сплавов Ti–6Al–4V ELI и Ti–6Al–7Nb в крупнозернистом (КЗ) и ультрамелкозернистом (УМЗ) состояниях при растяжении в интервале температур 500…800°С. Установлено, что УМЗ сплав Ti–6Al–4V ELI демонстрирует сверхпластические характеристики даже при температуре 600 °С (удлинение 240%). При относительно низких температурах и высоких скоростях деформации достигнуты следующие значения удлинения: 286% при T = 700°С, $\dot{\varepsilon} = 10^{-2}$ с$^{-1}$ и 516 % при T = 800°С, $\dot{\varepsilon} = 10^{-2}$ с$^{-1}$. Сплав Ti–6Al–7Nb УМЗ состоянии также проявляет сверхпластичность при относительно низких температурах, которая характеризуется высокими удлинениями и повышенной скоростной чувствительностью к напряжению течения (рис. 1). УМЗ образцы из Ti–6Al–7Nb при T = 650 °С и $\dot{\varepsilon} = 5*10^{-4}$ с$^{-1}$ имели удлинение 250 % и m ~ 0,3.

В работе показаны особенности изменения микроструктуры в условиях сверхпластической деформации, которые приводят к дополнительному его упрочнению при комнатной температуре (рис. 2, *б*). Например предварительная деформация ($\dot{\varepsilon} = 10^{-3}$ с$^{-1}$) при температуре 500 °С на 50% привела к дополнительному его упрочнению при комнатной температуре почти до 1800 МПа по сравнению с состоянием после ИПД обработки.

Таким образом, деформация в условиях низкотемпературной сверхпластичности УМЗ титановых сплавов может быть использована для формообразования сложных изделий, обеспечив одновременное повышение механических свойств при комнатной температуре. Используя данный подход представляется возможным эффективно получать медицинские импланты с повышенными служебными свойствами.

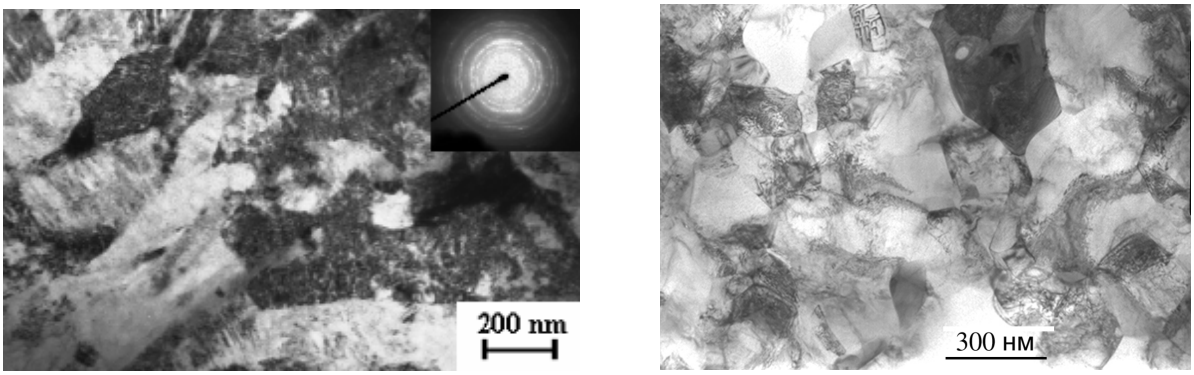


Рис. 2. Микроструктура заготовок УМЗ Ti-6Al-4V ELI после РКУП и экструзии, продольное сечение, ПЭМ (*а*); микроструктура УМЗ сплава Ti-6Al-4V ELI после сверхпластической деформации, продольное сечение, ПЭМ ($\dot{\varepsilon} = 10^{-3}$ с$^{-1}$, T = 600°С, ε ~50%) (б)

Список литературы:

1. D. M. Brunette, P. Tengvall, M. Textor, P. Thomsen, “Titanium in medicine”, Springer, (2001) p. 1019.
2. Валиев Р. З., Александров И. В. Объемные наноструктурные металлические материалы: получение, структура и свойства. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2007. – 398 с.
3. Семенова И. П., Саитова Л. Р., Исламгалиев Р. К., Доценко Т. В., Кильмаметов А. Р., Демаков С. Л., Валиев Р. З., Эволюция структуры сплава ВТ6, подвергнутого равноканально-угловому прессованию, Физика металлов и металловедение, 2005, том 100, №1. с. 1-8.
4. Семенова И. П., Саитова Л. Р., Рааб Г. И., Валиев Р. З. Сверхпластическое поведение ультрамелкозернистого сплава Ti-6Al-4V ELI, полученного интенсивной пластической деформацией / Физика и техника высоких давлений, Донецк, 2006, том 16, №4.- с. 84-89.

ДИФФУЗИЯ И СТРУКТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ ВБЛИЗИ ГРАНИЦ ЗЕРЕН В УСЛОВИЯХ ОДНООСНОЙ ДЕФОРМАЦИИ СЖАТИЯ-РАСТЯЖЕНИЯ

Синяев Д. В., Старостенков М. Д.*, Полетаев Г. М.*, Коваленко В. В., Громов В. Е.

Сибирский государственный индустриальный университет, Новокузнецк,
gromov@physics.sibsiu.ru
**Алтайский государственный технический университет, Барнаул,*
genphys@mail.ru

Механизмы диффузии и структурно-энергетических изменений имеют место вблизи границ наклона в условиях действия одноосных деформаций сжатия и растяжения в сплаве Ni_3Al сверхструктуры $L1_2$. Основными механизмами диффузии при малых величинах деформации являются миграция атомов вдоль ядер зернограничных дислокаций, циклические перемещения атомов вблизи ступенек на дислокациях и цепочки смещений атомов от одного ядра дислокации к другому. В настоящей работе исследуются границы зерен с углом θ = 16˚; данный угол, как ранее было отмечено, является предельным при переходе от малоугловых к большеугловым ГЗ [1].

Одноосная деформация в модели задавалась путем изменения межатомных расстояний вдоль рассматриваемой оси (*X, Y* или *Z*) в стартовой конфигурации расчетного

блока. Температура во всех экспериментах при изучении диффузии в кристалле задавалась равной $0{,}9T_{пл}$, при исследовании динамики атомной структуры вблизи границ зерен – $0{,}6T_{пл}$.

Установлено, что во всех случаях коэффициент диффузии атомов Al оказывается меньше по сравнению с атомами Ni, причем для границы ориентации <100> подобное различие оказывается более высоким. Осцилляции на границах связаны с определенными статистическими отклонениями значений коэффициента диффузии в зависимости от деформации, характерными для динамического термоактивируемого процесса, который имитируется методом молекулярной динамики, а также анизотропией диффузии вдоль осей X, Y, Z в зависимости от типа и направления деформации.

При упругой деформации сплава с границами зерен наклона <111> и <100> также наблюдалось увеличение интенсивности диффузии при растяжении и уменьшение при сжатии. Значения деформации, при которых начинались пластические сдвиги, зависели от угла разориентации зерен и от направления деформирования. Для пластической деформации характерным являлось резкое увеличение интенсивности протекания трех механизмов зернограничной диффузии и появление коллективных смещений большого числа атомов. Причиной таких коллективных смещений являлись внутризеренное скольжение (ВЗС) и зернограничное проскальзывание (ЗГП).

Пластическая деформация на начальной стадии проявлялась как зернограничное проскальзывание. ЗГП в исследуемых структурах при малых деформациях (близких к значениям упругой деформации) представляло собой смещение части одного из зерен вдоль плоскости межзеренной границы. Величина смещающихся областей зависела от приложенных напряжений. Направление смещений атомов при ЗГП вблизи границ наклона <111> наблюдалось в основном вдоль зернограничных дислокаций, а вблизи границ наклона <100> в направлении перпендикулярном ядрам дислокаций. При этом в случае границ <100> интенсивность ЗГП была существенно меньше, чем в случае границ <111>. При более высоких значениях деформации (для границ <111> при $|\varepsilon| > 6\%$) ЗГП протекало совместно с ВЗС. Смещения атомов при ВЗС происходили вдоль плотноупакованных плоскостей по направлению к межзеренной границе и начинались, как правило, от зернограничных дислокаций. При этом происходила миграция или расщепление дислокации. Вблизи ГЗ <100> ВЗС происходило при существенно более высоких величинах деформации, чем в случае границ <111>, что, в частности, было обусловлено относительно более высокой плотностью ступенек на дислокациях в границах <100>.

При больших значениях деформации сжатия и растяжения ($|\varepsilon| \approx 6\%$ в зависимости от параметров границы зерен) происходило интенсивное испускание с границы зерна комплекса дислокаций, что приводило к образованию структуры, состоящей из множества разориентированных относительно друг друга вдоль плотноупакованных плоскостей кристаллических кластеров. Размер кластеров зависел от величины приложенного напряжения.

В некоторых случаях при высокой одноосной деформации сжатия с границей зерен <111> наблюдались кооперативные вихревые смещения атомов вокруг ядер зернограничных дислокаций, приводящие к согласованной миграции всей границы. По всей видимости, бикристалл в этом случае стремился повысить плотность структуры за счет интенсивного роста одного из зерен.

При высоких значениях деформации растяжения в границах <111> и <100> ($\varepsilon > 4\%$) внутризеренное скольжение и зернограничное проскальзывание были менее выражены на фоне разрушения кристаллической структуры вблизи межзеренной границы с образованием аморфной области. Избыток свободного объема, возникающий при растяжении, накапливался в такой области. При охлаждении расчетного блока атомы, находящиеся в аморфной области, оседали на ее границах, что приводило к образованию поры. Как видно из рисунка, вблизи поры формируется область, пересыщенная двойниками, состоящими из множества разориентированных относительно друг друга на-

нокристаллических кластеров. Вблизи и на поверхности поры возникает концентрация атомов Al, что приводит к нарушению порядка, соответствующего сверхструктуре $L1_2$.

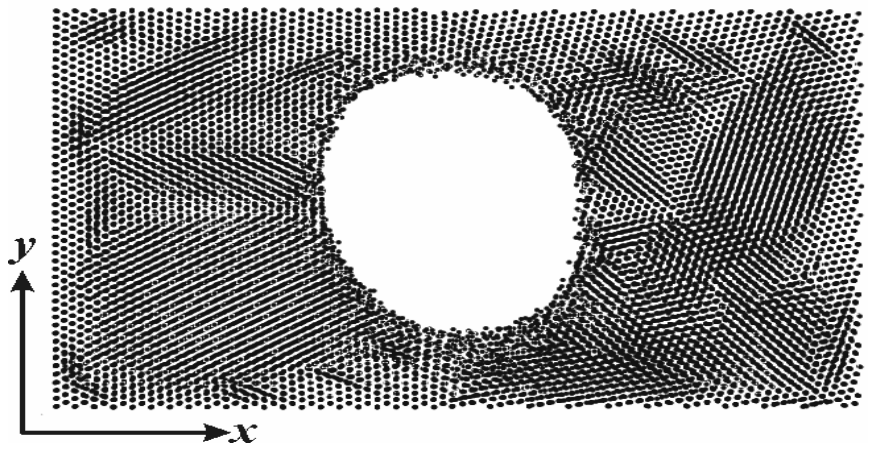


Рис. 1. Образование поры при деформации $\varepsilon_x = 5\%$ вблизи ГЗ <111>

Следует отметить, что поры в сплаве Ni_3Al образуются при более низких уровнях деформации одноосного растяжения, по сравнению с чистыми металлами Ni и Al. Этот факт согласуется с существующими представлениями относительно различия в особенностях процессов деформации разрушения металлов и интерметаллидов.

Список литературы

1. Ракитин Р.Ю. Исследование механизмов диффузии по границам зерен наклона в ГЦК металлах. Автореферат диссертации на соискание ученой степени к.ф.-м.н. Издательство АлтГТУ им. И.И.Ползунова, Барнаул, 2006, 24 с.

АНАЛИТИЧЕСКИЙ ИНСТРУМЕНТАРИЙ ДЛЯ МНОГОМАСШАБНОГО АНАЛИЗА ИЗОБРАЖЕНИЙ И МОДЕЛИРОВАНИЯ НАНОМАТЕРИАЛОВ

Сомина С. В., Кадушников Р. М.*, Алфимов М. В.**

Компания SIAMS, Екатеринбург,
info@siams.com
* *Институт компьютерного моделирования и анализа данных*
ГОУ ВПО УГТУ-УПИ, Екатеринбург
info@siams.com
** *Центр фотохимии РАН, Москва,*
photonics@ photonics.ru

Бурное развитие нанотехнологий в передовых странах мира вплотную подошло к проблеме коммерциализации результатов научных наработок. Так по оценкам экспертов федерального агентства США National Science Foundation (NSF), сроки реализации отдельных приложений в нанотехнологиях составят:

- Отдельные приложения (катализаторы, композиты и т.д) – с 1990 г.

- Первое поколение. Пассивные наноструктуры (покрытия, наноматериалы, наночастицы) – с 2001 г.
- Второе поколение. Активные наноструктуры (транзисторы, усилители, медицинские препараты и химические агенты избирательного действия, адаптивные структуры) – с 2005 г.
- Третье поколение. Трехмерные наносистемы, формируемые из разнородных нанокомпонентов при помощи различных технологий сборки – с 2010 г.
- Четвертое поколение. Молекулярные наносистемы, созданные из разнородных молекул методами бионики с использованием процессов самоорганизации – с 2020 г.

По оценкам российских ученых, в настоящее время на рынке присутствуют композитные, керамические, полимерные материалы, катализаторы, мембраны, светодиоды, сенсоры и биочипы, различные нанодисперсные материалы. Благодаря финансированию федеральной целевой программой по НИОКРам, ожидается выход (в течение трех – пяти лет) углеродных наноматериалов, наноэлектроники и средств по доставке лекарств, медицинской диагностики.

Такой запланированный государством масштабный переход от лабораторных исследований к технологическим исследованиям и конструированию, а также непосредственно к производству изделий потребует решения проблемы метрологического обеспечения и контроля параметров выпускаемой продукции наноиндустрии.

Откликом на эту нарастающую потребность явилась разработка концепции многомасштабного анализа и моделирования наноматериалов и устройств. Реализацией данной концепции стал аналитический комплекс SIAMS-CP Nanotech, созданный компанией SIAMS совместно с Центром фотохимии РАН.

Комплекс SIAMS-CP Nanotech представляет собой компьютерные программы для проектирования, исследования и прототипирования наноструктурированных материалов и устройств в области нанотехнологий.

Комплекс SIAMS-CP Nanotech включает набор решений для автоматизированного анализа изображений по группам наноматериалов с учетом структурной иерархии их характеристик: нанотрубок и нановолокон; нанопокрытий; наноразмерных частиц; кластеров и диспергированных систем; наноструктур для полупроводниковой промышленности; наноразмерных биообъектов; молекулярных J-агрегатов и других объектов. Комплекс также содержит модули для многомасштабного анализа следующих типов объектов: зеренных структур; многофазных материалов; пористых материалов; слоев и покрытий; включений; поверхностей.

Специализированные решения позволяют анализировать изображения нано- и микроструктур, полученных методами сканирующей электронной микроскопии, просвечивающей электронной микроскопии, сканирующей зондовой микроскопии, конфокальной и оптической микроскопии и др.

Особенностью многомасштабного анализа изображений нанообъектов является двойственность иерархического описания их свойств. С одной стороны, свертки локальных характеристик объектов порождают интегральные характеристики, с другой – практически любой интегральный параметр можно использовать для описания свойств отдельного объекта. Для описания структурной иерархии свойств изображений в программе SIAMS-CP Nanotech вводятся следующие уровни: интегральный, характеризующий изображение в целом; структурный, описывающий взаимное расположение, взаимодействие и взаимозависимость отдельных объектов (частиц или фаз) на изображении, и локальный, характеризующий геометрические и цветовые характеристики отдельных объектов.

Многомасштабность и многопараметричность нанотехнологических процессов и производимой продукции обусловливает необходимость их математического компьютерного моделирования с помощью соответствующих механических и физико-химических моделей, основанных на квантовой молекулярной динамике (наноуровень, 1 Å – 10 нм), молекулярной динамике (субмикро уровень, 10 нм – 1 мкм), методе дискретных элементов (микро- и мезоуровни, 1 мкм – 1 мм) и методе конечных элементов (макроуровень, свыше 1мм).

Компьютерная программа SIAMS-CP Multiscale Modeling, входящая в описываемый комплекс, предоставляет возможность прототипирования наноструктурированных материалов и устройств путем моделирования целенаправленного изменения их состава, структуры и свойств для обеспечения требуемых сочетаний служебных свойств материалов, изделий и конструкций.

Разработаны программные приложения для:

- моделирования процессов самоорганизации и самосборки наноструктур;
- проектирования наноструктурированных сенсоров;
- конструирования наноструктур разделительных мембран;
- моделирования процессов компактирования и спекания нанокомпозитов;
- прогнозирования эффективных свойств (механических и физико-химических) объемных материалов.

Аналитическая информация, полученная с различных масштабных уровней анализа и различных методов исследования, интегрируется в лабораторной информационной системе Multiscale Data Center. Аккумуляция данных позволяет эффективно регламентировать работу исследовательских коллективов, анализировать причинно-следственные связи между характеристиками исследуемых объектов и синтезировать обобщенные отчеты.

Апробация комплекса проходила на базе Центра фотохимии РАН. Были проведены исследования по анализу изображений молекулярных *J*-агрегатов, моделированию процессов самоорганизации коллоидных систем, моделированию получения наноструктурированных сенсоров и процессов взаимодействия с газовой фазой.

Работы по созданию аналитического инструментария для многомасшабного анализа изображений и моделирования наноматериалов проводились в рамках государственных контрактов Федеральных целевых программ «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России»

Список литературы

1. Алфимов М.В., Кадушников Р.М., Антонов И.В. Структурная иерархия характеристик нанообъектов в задачах анализа и контроля перспективных материалов. - Материалы международной научно-практической конференции «Нанотехнологии и информационные технологии - технологии XXI века» - М: Изд-во МГОУ, 2006. С.31-32.
2. M. Alfimov, R. Kadusnhikov, P. Lebedev-Stepanov, V. Alievsky, N. Shturkin. Modeling the production of nanostructured sensors, and processes of sensor interaction with gaseous phase. - Proc. ISOEN 2007. - P. 245.
3. R.M. Kadushnikov, M.V. Alfimov, A.V. Koshkin, N.A. Shturkin, I.V. Antonov. Computer simulation tools for the research of gaseous phase interaction with nanostructured sensors. - Proc. ISOEN 2007. - P. 247.

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА СИСТЕМЫ Al–Mg–Si ПОСЛЕ ИПДК

Нурисламова Г. В.*,1**, Савадж К.****,2**, Исламгалиев Р. К.***,3**,
Мурашкин М. Ю.***,4**, Валиев Р. З.***,5**

* *Институт физики перспективных материалов,*
Уфимский авиационный технический университет, Уфа,
** *Руанский университет, Руан, Франция,* [1]

[1] gulnaz_@mail.rb.ru, [2] xavier.sauvage@univ-rouen.fr, [3] saturn@mail.rb.ru,
[4] maxmur@mail.rb.ru, [5] RZValiev@mail.rb.ru

Известно, что применение интенсивной пластической деформации кручением (ИПДК) приводит к существенному измельчению зеренной структуры и повышению прочности алюминиевых сплавов [1,2]. В настоящей работе с использованием современных методов исследования впервые изучены микроструктура и механические свойства термически упрочняемого сплава 6061 подвергнутого ИПДК при комнатной температуре.

Изучение микроструктуры сплава 6061 методом просвечивающей электронной микроскопии показало формирование равноосной зеренной наноструктуры со средним размером зерен около 100 нм (рис.1 в) однородной вдоль образца и преимущественно высокоугловыми разориентировками границ (рис 1а, б).

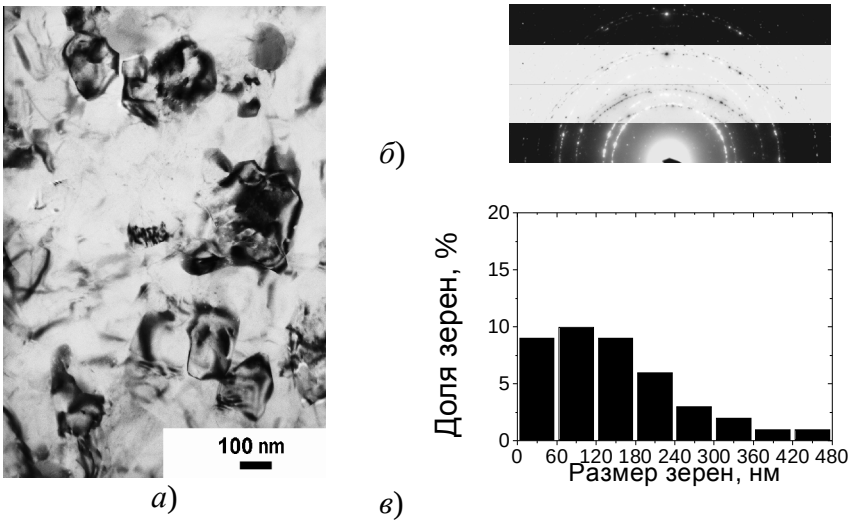
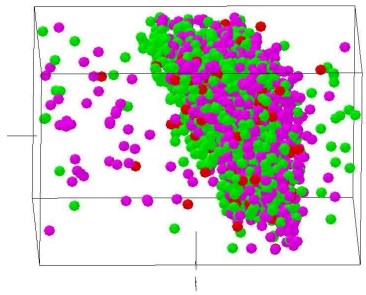


Рис. 1. Светлопольная фотография микроструктуры алюминиевого сплава 6061 после ИПДК (*а*), дифракционная картина с участка площадью 1 мкм^2 (*б*), распределение зерен по размерам (*с*).

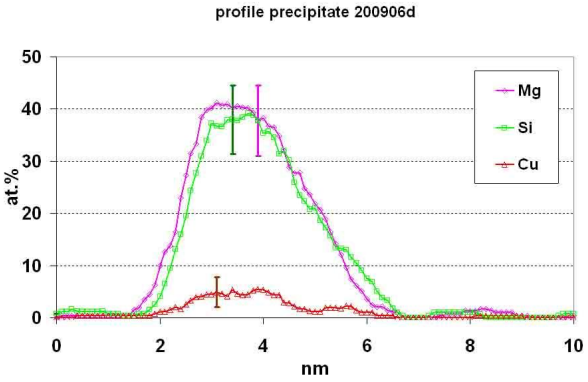
Исследования материала, выполненные методом пространственного томографического анализа, позволили определить наличие в структуре дисперсных частиц двух типов: β'' и β', в которых наблюдали соотношение Mg/Si ~ 1 и Mg/Si ~ 2 (рис.2) [3].

Данные рентгеноструктурного анализа алюминиевого сплава 6061 (табл. 1) хорошо согласуются с результатами электронно-микроскопических исследований и подтверждают однородность микроструктуры вдоль диаметра образцов.

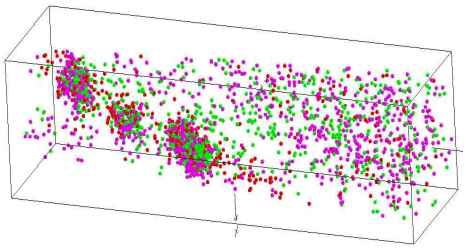
Изучение механических свойств при растяжении ИПДК образцов сплава 6061 продемонстрировало увеличение прочности почти в два раза по сравнению с образцами, подвергнутыми традиционной Т6 обработке (рис. 3, табл. 2). При этом в ИПДК образцах наблюдали сохранение удовлетворительной пластичности.



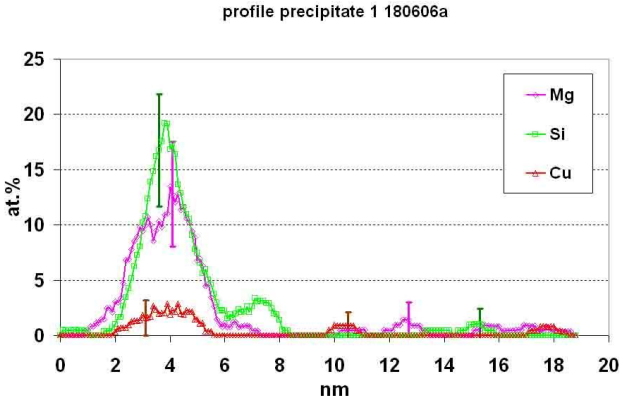
а)



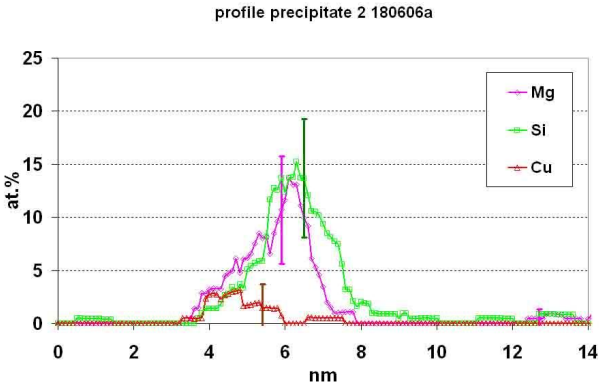
б)



в)



г)



д)

Рис. 2. Частицы двух типов в структуре ИПДК алюминиевого сплава 6061, полученные пространственным томографическим анализом: *а* – прямое изображение частицы β" в объеме 7x7x11 нм^3, где соотношение Mg/Si ~ 1; *б* – изменение концентрации атомов Mg, Si, Cu вдоль частицы; *в* – прямое изображение частицы β' в объеме 14x14x50 нм^3, где соотношение Mg/Si ~ 2; *г*, *д* – изменение концентрации атомов Mg, Si, Cu вдоль частицы

Таблица 1. **Размеры областей когерентного рассеяния (ОКР, нм) и микронапряжения решетки ($<e^2>^{1/2}$) сплава 6061 в состоянии после закалки и после ИПДК в центре диска и на расстоянии 6 мм от центра.**

Обработка		ОКР, (нм)	$<\varepsilon^2>^{1/2}$ (%)
Закалка		-	0,0100 ±0,0008
ИПДК	центр	71 ± 4	0,1000 ±0,0015
	6 мм от центра	65 ± 3	0,1100 ± 0,0020

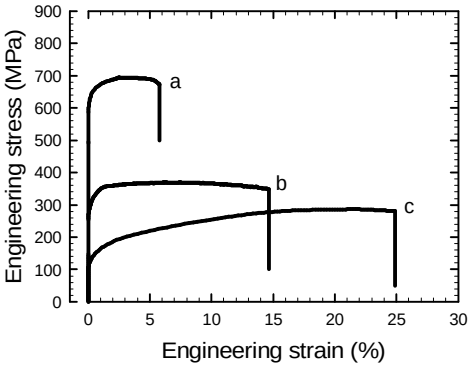


Рис. 3. Инженерные кривые напряжения-деформации алюминиевого сплава 6061 (*а*) после ИПДК, (*б*) после традиционной обработки Т6, (*с*) после закалки на твердый раствор.

С использованием соотношения Холла–Петча для сплава 6061 был рассчитан вклад измельчения зерна в упрочнение при ИПДК ($\sigma_y = \sigma_o + kd^{-1/2}$, где σ_y предел текучести, σ_o и k – константы, d – средний размер зерна). В состоянии после закалки на твердый раствор (в РКУП состоянии, соответственно) средний размер зерна составил 100 мкм (350 нм, соответственно), предел текучести – 150 МПа (соответственно, близкий 400 МПа) [4], эти экспериментальные величины дают следующие результаты вычислений: σ_o = 124 МПа и k = 166 МПа·мкм$^{1/2}$. Таким образом, применение соотношения Холла–Петча для размера зерна 100 нм дает величину предела текучести около 649 МПа. Эта величина близка к экспериментальной величине (660 МПа), но некоторая разница связана с наличием дислокаций, сегрегаций и частиц на границах зерен, которые были также ранее обнаружены в ИПД 6061 в работе [5].

Таблица 2. **Микротвердость (*Hv*), предел текучести ($s_{0,2}$), предел прочности (s_B) и удлинение до разрушения (e) алюминиевого сплава 6061 после ИПДК, традиционной обработки Т6 и закалки на твердый раствор**

Обработка	*Hv*, МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	σ_B, МПа	ε, %
ИПДК	1730±18	660±21	690±28	5,5±0,3
Т6	1175±12	276±14	365±16	14,0±1,0
Закалка	750±8	150±7	275±10	23,0±1,0

В заключение, в алюминиевом сплаве 6061 после ИПДК была сформирована однородная зеренная структура со средним размером зерен 100 нм с выделением сегрегаций и частиц, содержащих атомы Mg, Si и Cu. Формирование наноструктурного состояния методом ИПДК привело к увеличению предела текучести и предела прочности в два раза, по сравнению со стандартной обработкой Т6, и сохранило удовлетворительную пластичность 5,5%, что делает материал привлекательным для перспективных применений.

Список литературы

1. V.V. Stolyarov, V.V. Latush, V.A. Shundalov, D.A.Salimonenko, R.K. Islamgaliev, R.Z. Valiev, Mat.Sci.Eng.A V.234-236 (1997) 339.
2. R.K.Islamgaliev, N.F.Yunusova, I.N.Sabirov, A.V.Sergeeva, R.Z.Valiev, Mat. Sci. Eng. A319-321 (2001) 874.
3. Andersen S.J., Zandbergen H.W., Jansen J., Traeholt C., Tundal U., Reiso O., Acta Materialia. 46 9 (1998) 3283.
4. J.K.Kim, H.K.Kim, J.W.Park, W.J.Kim, Scripta Materialia. 53 (2005) 1207.
5. G. Nurislamova, X. Sauvage, M. Murashkin, R. Valiev, Ultrafine Grained Materials IV. Edited by Y.T. Zhu, T.G. Langdon, Z. Horita, M.J. Zehetbauer, S.L. Semiatin, T.C. Lowe. TMS (The Minerals, Metals & Materials Society) (2006) 41.

ВЫСОКОЧАСТОТНЫЕ МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА АМОРФНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ МЕТАЛЛ–ДИЭЛЕКТРИК

Ситников А. В.

Воронежский государственный технический университет, Воронеж,
kalinin48@mail.ru

В работе проведен анализ экспериментальных данных по исследованию высокочастотных магнитных свойств нанокомпозитов металл–диэлектрик с аморфной структурой, полученных автором. Для напыления нанокомпозитов использовались сплавные мишени Co, $Co_{84}Nb_{14}Ta_2$, $Fe_{41}Co_{39}B_{20}$ и $Co_{45}Fe_{45}Zr_{10}$ размером 270×80 мм^2 с закрепленными на ее поверхности пластинами из монокристалла кварца, алюмооксида или другого диэлектрика шириной ~ 9 мм, расположенными перпендикулярно продольной оси сплавной мишени. Неравномерное расположение навесок и конструктивные особенности оригинальной установки напыления позволили в одном технологическом цикле получить непрерывное распределение соотношений металлической и диэлектрической фаз композита. Пленки наносились на ситалловую подложку и имели толщину порядка 10 мкм. Измерения комплексной магнитной проницаемости проводились резонансным методом в диапазоне частот 15-150 МГц на образцах прямоугольной формы размером 2×60 мм^2. Высокочастотное магнитное поле было приложено в плоскости пленки вдоль длинной стороны образца. Кривые намагниченности композитов измерялись вибрационным магнитометром при различной геометрии положения образца и внешнего постоянного поля подмагничивания. Измерение удельного электрического сопротивления выполнялось на образцах специальной формы потенциометрическим методом.

На этих зависимостях действительной (μ') и мнимой (μ'') частей комплексной магнитной проницаемости наногранулированных композитов $(Co_{40}Fe_{40}B_{20})_X(SiO_2)_{100-X}$ от содержания металлической фазы на частоте 30, 60, 90, 150 МГц можно выделить несколько характерных областей концентрации x, где наблюдается существенное различие в поведении μ' и μ''. При концентрации $x < 45$ ат. % величина комплексной магнитной проницаемости составляет величину несколько единиц и практически не изменяется в широком диапазоне изменения содержания металлической фазы. Изменение кривых намагниченности для этих композитов показывает характерные зависимости, свойственные суперпарамагнетикам. В этом случае магнитный момент каждой гранулы направлен вдоль оси легкого намагничивания частицы в одном из двух эквивалентных направлений (в случае одноосной магнитной анизотропии) и не коррелирует с намагниченностью соседних гранул. В общем случае, скорость разрушения магнитной упорядоченности после снятия магнитного поля зависит от температуры, величины поля анизотропии гранулы и силы дипольного взаимодействия между магнитными частицами в композите.

Так как в исследуемых композитах $(Co_{40}Fe_{40}B_{20})_x(SiO_2)_{100-x}$ ферромагнитные гранулы состоят из сплава $Co_{40}Fe_{40}B_{20}$, который имеет аморфную структуру, можно предположить, что поле анизотропии будет иметь меньшую величину по сравнению с кристаллическими частицами из-за отсутствия кристаллографической анизотропии. При этом увеличение концентрации металлической фазы приведет к ферромагнитному упорядочению композита при комнатной температуре несколько раньше, чем электрический порог перколяции.

При концентрациях металлической фазы от 42 до 53 ат. %, на концентрационных зависимостях комплексной магнитной проницаемости, как для μ', так и μ'' мы наблюдаем хорошо выраженный перегиб. Структура композитов данного диапазона концентрации характеризуется наличием кластеров соприкасающихся ферромагнитных частиц и отдельными изолированными гранулами, магнитное дипольное взаимодействие между

которыми приводит к объемному магнитному упорядочению при комнатной температуре. Кривые намагничивания композитов $(Co_{40}Fe_{40}B_{20})_x(SiO_2)_{100-x}$ при данных концентрациях уже не описываются функцией Ланжевена и характеризуются зависимостями, типичными для ферромагнитных сплавов. Однако значения комплексной магнитной проницаемости для данного диапазона концентраций остаются достаточно низким (< 50).

Дальнейшее увеличение концентрации металлической фазы (x > 52 ат. %) приводит к росту комплексной магнитной проницаемости и характеризуется наличием максимума $\mu(x)$ в районе x = 55–57 ат. %. Структура композита в этом случае характеризуется наличием бесконечной сетки физически соприкасающихся металлических гранул, и между магнитными моментами атомов отдельных частиц устанавливается прямое обменное взаимодействие, а магнитная структура становится аналогичной структуре объемных ферромагнитных материалов. Кривые намагничивания композитов $(Co_{40}Fe_{40}B_{20})_X(SiO_2)_{100-X}$ при данных концентрациях показывают хорошие магнитомягкие свойства.

Увеличение частоты измерения комплексной магнитной проницаемости от 30 до 150 МГц приводит к уменьшению абсолютной величины μ', как в диапазоне концентрации металлической фазы от 42 до 53 ат. % так и при x > 52 ат. %. Мнимая часть комплексной магнитной проницаемости также увеличивается.

Исследования кривых намагничивания композитов $(Co_{40}Fe_{40}B_{20})_X(SiO_2)_{100-X}$ в плоскости пленки при различной концентрации металлической фазы показали, что при x = 40 ат. % пленка в плоскости образца является изотропной, тогда как при $x \geq 46$ ат. % трудная ось намагничивания лежит перпендикулярно оси образца. Поле анизотропии в этих составах композитов порядка 100 Э. Измерение комплексной величины магнитной проницаемости проводилось вдоль легкой оси намагничивания, что уменьшает значения μ' в высокочастотном диапазоне измерения.

Исследования зависимостей действительной и мнимой частей комплексной магнитной проницаемости композитов $(Co_{40}Fe_{40}B_{20})_{58,5}(SiO_2)_{41,5}$ на частоте 16 МГц от постоянного внешнего магнитного поля, приложенного в различных направлениях образца, показали, что для композита $(Co_{40}Fe_{40}B_{20})_{47,7}(SiO_2)_{52,3}$ поле направленное перпендикулярно оси образца приводит к увеличению значений μ' в полях до 50 Э в и 200 Э перпендикулярно плоскости пленки. В то же время как для $(Co_{40}Fe_{40}B_{20})_{58,5}(SiO_2)_{41,5}$ и $(Co_{40}Fe_{40}B_{20})_{58,5}(SiO_2)_{41,5}$ поле, приложенное в любом направлении, понижает значение μ'. Это свидетельствует о сильной дисперсии локальных полей анизотропии в композите $(Co_{40}Fe_{40}B_{20})_x(SiO_2)_{100-x}$. Значение мнимой магнитной проницаемости понижается во всех исследованных образцах при любой ориентации внешнего поля.

Сложный характер температурной зависимости тангенса угла магнитных потерь (tg(φ)) от температуры наблюдается в системах, где происходит смена магнитной фазы. При температуре бифуркации наблюдается минимум tg(φ). При возрастании температуры и переходе системы в суперпаромагнитное состояние потери увеличиваются, и большей частоте соответствует большее значение tg(φ). При понижении температуры от магнитного перехода величина потерь проходит через максимум и затем tg(φ), соответствующий большей частоте, спадает быстрее, чем потери при меньших частотах, что может свидетельствовать о релаксационной природе данных потерь. С увеличением концентрации металлической фазы tg(φ) от температуры увеличивается монотонно с ростом T .

Анализ экспериментальных данных по влиянию термического отжига на высокочастотные магнитные свойства композитов $(Co_{45}Fe_{45}Zr_{10})_x(SiO_2)_{1-x}$ показал, что величина комплексной магнитной проницаемости после термообработки у нанокомпозитов, расположенных за порогом протекания, изменяется в разной степени в зависимости от концентрации металлической фазы. Наибольший спад действительной и мнимой частей комплексной магнитной проницаемости наблюдается у композитов, расположенных

вблизи порога перколяции, а для композитов от 48 до 53 ат. % наблюдается рост действительной части комплексной магнитной проницаемости. Такое поведение, вероятно, связано с влиянием магнитной анизотропии, индуцированной механическими напряжениями из-за различия температурных коэффициентов линейного расширения композита и подложки, а также анизотропии формы образцов, влияющих на изменение магнитной структуры композитов при термообработке. Поскольку форма образцов для разных композитов одинакова, влияние анизотропии формы на магнитную структуру тоже одинаковое. Магнитная анизотропия, индуцированная механическими напряжениями на границе пленка – подложка зависит от различия температурных коэффициентов линейного расширения, величины магнитострикции аморфного сплава $Co_{45}Fe_{45}Zr_{10}$, и различна для разных композитов. У гранулированных композитов с матрицей из SiO_2, расположенных вблизи порога перколяции, напряжения, возникающие на границе раздела пленка – подложка меньше, чем у композитов, расположенных за порогом перколяции.

При термомагнитном отжиге, помимо анизотропии, индуцированной механическими напряжениями, и анизотропии формы образца, на магнитную структуру ферромагнитных композитов оказывает влияние анизотропия, наведенная внешним магнитным полем. Конкуренция всех этих факторов приводит к формированию неоднородной магнитной структуры, зависящей от концентрации магнитной фазы. Для композитов с гранулированной и лабиринтной структурой гранул внешнее магнитное поле, применяемое при термомагнитной обработке, оказывается недостаточным для формирования наведенной магнитной анизотропии и значения μ' и μ'' не отличаются от таковых после обычной термической обработки.

Для составов композитов порядка $x \sim 55$ ат. % металлической фазы магнитная анизотропия, наведенная магнитным полем, начинает доминировать над магнитоупругой и приводит к росту величин μ' и μ''. Следует отметить, что при формировании «сплошной» магнитной среды с включениями гранул диэлектрической фазы после термомагнитного отжига значения действительной и мнимой части комплексной магнитной проницаемости повышают свои значения по сравнению с простым термическим отжигом.

Добавление реактивных газов в процессе получения композитов приводит к смещению порога перколяции композита в сторону увеличения концентраций металлической фазы и уменьшению значений величины комплексной магнитной проницаемости.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты № 05-02-17012, 06-02-81035) и гранта МО и CRDF (проект PG 05-010-1)

НАНОКОМПОЗИТЫ МЕТАЛЛ-ДИЭЛЕКТРИК С АМОРФНОЙ СТРУКТУРОЙ

Калинин Ю. Е., Ситников А. В., Стогней О. В.

Воронежский государственный технический университет, Воронеж,
kalinin@ftt.vorstu.ru

В работе проведен анализ экспериментальных данных по исследованию структуры и физических свойств аморфных нанокомпозитов металл–диэлектрик, полученных авторами. Для напыления нанокомпозитов использовались сплавные мишени Co, $Co_{84}Nb_{14}Ta_2$, $Fe_{41}Co_{39}B_{20}$ и $Co_{45}Fe_{45}Zr_{10}$ размером 270 х 80 мм^2 с закрепленными на ее

поверхности пластинами из монокристалла кварца, алюмооксида или другого диэлектрика шириной ~ 9 мм, расположенными перпендикулярно продольной оси сплавной мишени. Изменяя число пластин кварца и расстояние между ними, можно было изменять соотношение объемов напыляемых магнитного и диэлектрического слоев, управляя, таким образом, составом композита. В качестве подложек были использованы 5 ситалловых пластин размером 60×48 мм^2. Из полученных пленок вырезались образцы для исследований физических свойств, которые представляли ситалловые пластины длиной 60 мм и шириной 3 мм, на которые был нанесен гранулированный композит толщиной 5–10 мкм.

Электронно-микроскопические исследования полученных образцов показали, что в процессе напыления композитов формируется фрагментированная структура аморфных металлических включений в диэлектрической матрице. Размеры гранул монотонно уменьшаются с увеличением концентрации диэлектрика от 5–7 нм в композите с большим содержанием металлической фазы (x = 56 ат %) до 2–4 нм в композите с x = 30 ат.%. Термическая обработка аморфных нанокомпозитов приводит к увеличению размеров металлических включений и их последующей кристаллизации.

Концентрационные зависимости удельного электрического сопротивления нанокомпозитов, измеренные при комнатной температуре, имеют *S*-образные кривые, типичные для перколяционных систем, для которых применима так называемая теория протекания. Характерной особенностью данной зависимости является отклонение от монотонного поведения для составов вблизи порога протекания, когда изолированные наночастицы металлической фазы начинают контактировать между собой, образуя сплошные каналы для электрического тока, что особенно заметно после термической обработки. При этом термообработка нанокомпозитов приводит к увеличению электрического сопротивления сплавов, находящихся до порога протекания, и к его уменьшению – за порогом протекания. По точке пересечения концентрационных зависимостей электрического сопротивления композитов в исходном состоянии и термообработанных можно уверенно определить порог протекания. Анализ концентрационных зависимостей термоэдс, высокочастотных зависимостей магнитной проницаемости и ЭДС Баркгаузена показал, что порог протекания, определяемый по результатам этих исследований, коррелирует с данными по электросопротивлению. Результаты исследований концентрационных зависимостей исследуемых в работе характеристик показали, что значение порога протекания не является константой и изменяется в зависимости от состава композита и условий напыления: температуры подложки, давления остаточных газов, скорости вращения подложки и др.

Анализ температурных зависимостей электрического сопротивления в области низких и умеренных температур позволил сделать вывод о том, что в исследуемых композитах до порога протекания реализуется различные механизма переноса носителей заряда:

1. Прыжковая проводимость по локализованным состояниям вблизи уровня Ферми с переменной длиной (модель Мотта), описываемая уравнением

$$\sigma = e^2 \bullet R^2 \bullet \nu_{ph} \bullet g \bullet \exp\left(-\frac{B}{T}\right)^{1/4},$$

где

$$B = \frac{1{,}66}{a^3 \bullet k \bullet g\left(E_F\right)},$$

e – заряд электрона, R - расстояние прыжка, ν_{pv} – фактор спектра фононов взаимодействия, T - абсолютная температура, $g(E_F)$ - плотность состояний.

2. Упругое туннелирование электронов между гранулами через диэлектрический барьер, описываемое соотношением

$$\sigma = \sigma_0 \left[\exp(-2(C / k_B)^{1/2} T^{-1/2} \right] ,$$

где σ_o и C – постоянные.

3. Неупругое туннелирование электронов между гранулами через локализованные состояния. Согласно этой модели, температурная зависимость проводимости в канале, содержащем n локализованных состояний, имеет степенной вид

$$\sigma_n = P \left(\frac{\Lambda^2}{\rho_0 c^5} \right)^{(n-1)/(n+1)} \frac{(g a^2 n^2 l)^n T^{\gamma_n} E^{\beta_n}}{al} \exp\left[\frac{-2l}{a(n+1)} \right],$$

где a – радиус локализованного состояния, l – среднее расстояние между гранулами, $g_n = n - 2/(n+1)$, $b_n = 2n/(n+1)$, P – коэффициент, Λ – константа деформационного потенциала, r_0 – плотность вещества матрицы, c – скорость звука, g – плотность локализованных состояний, E – глубина залегания локализованного состояния в области барьера.

4. Термоактивированная прыжковая проводимость между ближайшими соседними состояниями

$$r = r_o \exp\left(\frac{w}{kT} \right),$$

где w – энергия активации прыжка, величина которой соответствует ширине зоны локализованных состояний.

В композитах за порогом протекания удельное электрическое сопротивление определяется лабиринтной структурой проводящих каналов из металлических гранул и может иметь температурную зависимость с ТКР, близким к нулю.

Исследования концентрационных зависимостей термоэдс показали, что для композитов до порога протекания, т.е. в области реализации туннельной проводимости, абсолютные значения термоэдс меньше абсолютных значений термоэдс за порогом протекания. Термоэдс композитов во всем концентрационном диапазоне металлической фазы имеет отрицательный знак, свидетельствующий о том, что носителями электрического заряда в исследованных системах являются электроны. Термоэдс за порогом протекания зависит от вида металлической фазы и условий напыления (давления кислорода). Для композитов с металлическими наночастицами CoFeZr увеличение давления кислорода при росте удельного электрического сопротивления ведет к повышению абсолютных значений термоэдс. Для композитов с металлическими наночастицами Co увеличение давления кислорода приводит с ростом удельного электрического сопротивления к понижению абсолютных значений термоэдс, при этом характер изменения концентрационных и температурных зависимостей не изменяется. Характерной особенностью для исследованных нанокомпозитов за порогом протекания является также зависимость термоэдс от плотности состояний на уровне Ферми: величина диффузионной термоэдс растет в нанокомпозитах с гранулами CoNbTa → CoFeB → CoFeZr.

В композитах, полученных в атмосфере аргона, обнаружена отрицательная магнитотермоэдс (МТДС), т.е. уменьшение термоэдс в сильных магнитных полях. При этом в композитах $Co_x(Al_2O_n)_{100-x}$ МТДС – четная, а в композитах $CoFeZr_x(Al_2O_n)_{100-x}$ проявляется сильная несимметрия относительно направления поля. В композитах, полученных в атмосфере аргона и кислорода, наблюдается положительная МТДС, имеющая четный характер. В композитах $CoFeZr_x(Al_2O_n)_{100-x}$, полученных в атмосфере аргона и азота, также наблюдается МТДС, однако несимметрия относительно направления поля еще более возрастает относительно композитов, полученных в атмосфере аргона. На качественном уровне теория МТДС при упругом туннелировании позволяет объяснить различие в поведении МТДС за счет влияния условий напыления на локальную плотность

электронных состояний на уровне Ферми. Обнаруженное несимметричное поведение МТДС в нанокомпозитах $CoFeZr_x(Al_2O_n)_{100-x}$, изготовленных в атмосфере аргона или аргона и азота, указывает на наличие анизотропии в этих образцах.

Исследования магнитосопротивления (МС) в композитах ферромагнетик-диэлектрик показали, что характер концентрационной зависимости крайне немонотонен, однако он одинаков для такого рода сред, независимо от элементного состава фаз: четко выраженный максимум вблизи порога протекания и снижение величины МС до нуля за порогом протекания. Характерной особенностью, обнаруженной при исследовании наногранулированных композитов, является корреляция между максимальными значениями магнитосопротивления и плотностью состояний на уровне Ферми: максимум магнитосопротивления выше у композитов, имеющих большее значение величины $g(E_F)$. Аналогичная корреляция наблюдается и между максимальными значениями магнитосопротивления и магнитострикции насыщения (т.е. величиной деформации ферромагнитного материала в насыщающем магнитном поле) металлической фазы, из которой сформированы гранулы. При увеличении значений магнитострикции насыщения ферромагнитных включений, обусловленном изменением элементного состава гранул от CoNbTa к CoFeB и далее к CoFeZr, магнитосопротивление линейно возрастает. Наблюдаемые корреляции между магнитострикцией насыщения ферромагнитной фазы и максимальными значениями магнитосопротивления связываются с возрастанием вклада d-электронов в спин-зависимое туннелирование при последовательном изменении материала гранул: CoNbTa → CoFeB → CoFeZr.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 06-02-81035), гранта МО и CRDF (проект PG 05-010-1).

ТЕРМОЭДС НАНОКОМПОЗИТОВ $(CoFeZr)_x(Al_2O_n)_{100-x}$

Белоусов В. А., Грановский А. Б.*, Калинин Ю. Е., Ситников А. В.

Воронежский государственный технический университет, Воронеж,
vlad_belousov@bk.ru
* *Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Москва,*
granov@magn.ru

Исследованы температурные и полевые зависимости термоэдс композитов с наночастицами $Co_{45}Fe_{45}Zr_{10}$ в диэлектрической матрице Al_2O_n с составами до порога протекания, т.е. в области реализации туннельной проводимости. Нанокомпозиты на основе металлических включений были получены методом ионно-лучевого распыления составной мишени металл-диэлектрик в атмосфере аргона ($P_{Ar} = 7\times10^{-4}$ Torr) на подложки из ситалловых пластин.

Для измерения температурной зависимости термоэдс образец помещался в криостат, давление в рабочем объеме которого составляло ~ 10^{-3} Торр. Увеличение температуры от 77 К до 300 К осуществлялось при помощи двух резистивных нагревателей со скоростью ~ 2 К/мин. При этом вдоль образца поддерживался градиент температур 20 или 30 К, подбираемый в зависимости от удельного электросопротивления композита. Разница температур обеспечивалась подачей разных напряжений от источников тока соответствующим нагревателям. Исследование полевых зависимостей термоэдс проводилось в магнитных полях до 10 kOe при комнатной температуре путем помещения об-

разца между полюсами электромагнита, при этом напряженность магнитного поля была параллельна плоскости образца и перпендикулярна направлению тока.

На рис. 1 представлены зависимости термоэдс от напряженности магнитного поля для композитов $(Co_{45}Fe_{45}Zr_{10})_x(Al_2O_n)_{100-x}$ двух составов. Увеличение магнитного поля приводит к уменьшению термоэдс по абсолютной величине; при этом наблюдается сильная асимметрия зависимостей по отношению к направлению поля. Данная асимметрия полевых зависимостей термоэдс становится менее выраженной при снижении концентраций металлической фазы и удалении от порога протекания.

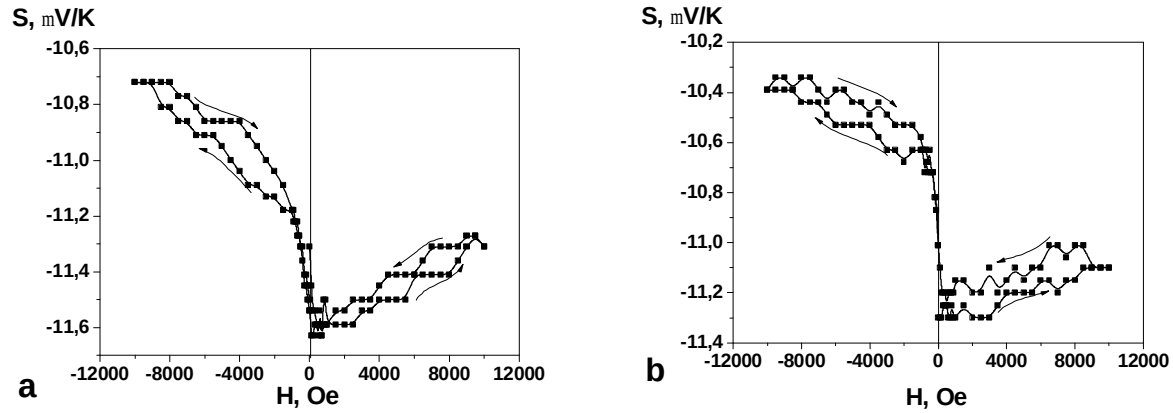


Рис. 1. Зависимости термоэдс от напряженности магнитного поля для композитов $(Co_{45}Fe_{45}Zr_{10})_x(Al_2O_n)_{100-x}$, полученных при реактивном распылении в атмосфере аргона ($P_{Ar} = 7\cdot10^{-4}$ Torr) при x = 36,8 at. % (*a*); 40,3 at. % (*b*)

На рис. 2 представлены результаты исследования температурных зависимостей термоэдс тех же образцов, которые показывают нелинейный рост термоэдс с увеличением температуры.

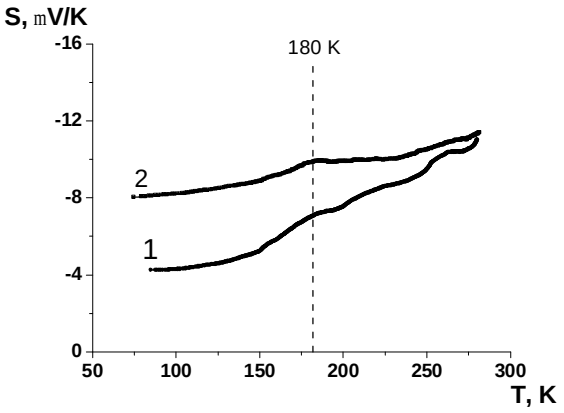


Рис. 2. Температурные зависимости термоэдс для композитов $(Co_{45}Fe_{45}Zr_{10})_x(Al_2O_n)_{100-x}$, полученных при реактивном распылении в атмосфере аргона при x = 36,8 at. % (1); 40,3 at. % (2)

Для данных зависимостей можно выделить две области: область средних температур (от 77 K до 180 K), и высокотемпературную область (T > 180 K), в которых абсолютное значение термоэдс изменяется с разной кинетикой. Интересно, что асимптотика температурных зависимостей термоэдс из обеих областей к $T \to 0$ не дает значение $S(T \to 0) = 0$, что указывает на то, что в области низких температур T < 70 K проявляется дополнительный механизм.

При сопоставлении эксперимента с теорией показано, что основным механизмом МТДС в нанокомпозитах $(Co_{45}Fe_{45}Zr_{10})_x(Al_2O_n)_{100-x}$, изготовленных в атмосфере аргона, является неупругое резонансное туннелирование, которое на качественном уровне описывается теорией [1]. Обнаруженное несимметричное поведение МТДС указывает на наличие анизотропии в исследованных образцах, обусловленной напылением. Температурная зависимость термоэдс исследованных композитов имеет нелинейный вид и разделяется на две температурные области. Можно предположить, что на границе данных температурных областей при температуре ~ 180 К происходит смена механизмов проводимости [2].

Работа выполнена при частичном финансировании Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 06-02-81035) и гранта МО и CRDF (проект PG 05-010-1).

Список литературы

1. А. Грановский, Х. Сато, Ю. Айоки и др., ФТТ **44**, вып. 11, 2001 (2002).
2. В.А. Белоусов, А.Б. Грановский, Ю.Е. Калинин и др., ФТТ (2007) в печати.

СТРУКТУРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ НАНОЧАСТИЦ МАНГАНИТА ЛАНТАНА

Седых В. Д., Аристова И. М., Абросимова Г. Е., Шехтман В. Ш.
Дубовицкий А. В., Кулаков В. И.

Институт физики твердого тела РАН, Черноголовка, Московской обл.
sedykh@issp.ac.ru

Варьируя условия синтеза и термообработки в манганите лантана $LaMnO_{3+\delta}$, можно получить несколько структурных модификаций, основными из которых являются ромбоэдрическая (пр. гр. *R*-3*c*) и две орторомбические *Pnma* I и *Pnma* II (пр. гр. *Pnma*), причем при соответствующих условиях термообработки наблюдается обратимость указанных фазовых переходов [1].

В настоящей работе методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и рентгеновского анализа исследовано формирование микроструктуры манганита лантана (форму, размер зерна, распределение частиц по размерам) в зависимости от типа и условий синтеза и фазового перехода при последующей термообработке.

Синтезированы два однофазных образца: образец 1 со структурой орторомбической фазы *Pnma* I (пр. гр. *Pnma*) методом твердофазного синтеза и образец 2 со структурой ромбоэдрической фазы (пр. гр. *R*-3*c*) методом золь-гель. Переход в фазу *Pnma* II (пр. гр. *Pnma*) обоих полученных образцов проводился вакуумным отжигом при 650 ^{0}C. Получение образцов манганита лантана подробно описано в работах [2, 3].

Рентгеновская дифрактометрия порошкообразных образцов проводилась на дифрактометре SIEMENS D - 500 (Cu K_α и Fe K_α излучение).

Электронно-микроскопические исследования образцов выполнены с помощью просвечивающего электронного микроскопа JEM 100CX.

Размер частиц в образце, полученном из твердофазного синтеза (образец 1), составляет порядка нескольких микрон. Рентгеновские данные $LaMnO_{3+\delta}$ до и после термической обработки показывают, что образцы являются однофазными.

В процессе отжига в вакууме при фазовом переходе из исходной орторомбической структуры *Pnma* I в орторомбическую структуру *Pnma* II (рис.1) происходит

сильное размельчение частиц до наномасштабного размера (рис.1): минимальный размер частиц – 4 нм, средний размер – 14 нм.

Известно, что для синтеза высокодисперсных однофазных порошковых материалов перспективным является метод золь-гель. Был синтезирован однофазный образец $LaMnO_{3+\delta}$ методом золь-гель при 850 ^{0}C (образец 2) с ромбоэдрической структурой (пространственная группа *R*-3*c*). Частицы порошка в образце имеют выраженную огранку (рис. 2), и их средний размер составляет 80 нм. Фазовый переход из исходной ромбоэдрической фазы в фазу ***Pnma II*** не приводит к размельчению частиц (размер частиц – 76 нм).

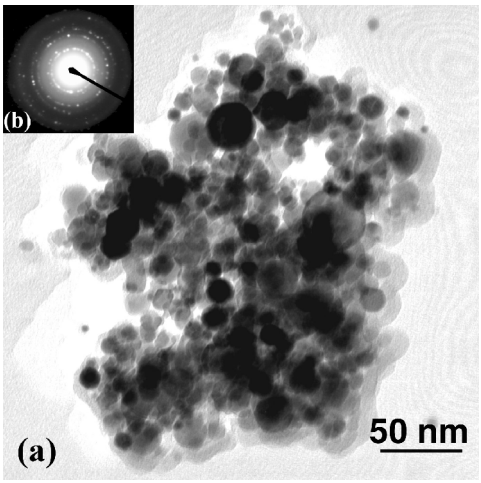


Рис. 1. Электронно-микроскопическое изображение (*а*) и электронограмма (*б*) от наночастиц $LaMnO_3$ (Фаза ***Pnma*** II). Минимальный размер частиц – 4 нм, средний размер – 14 нм**.**

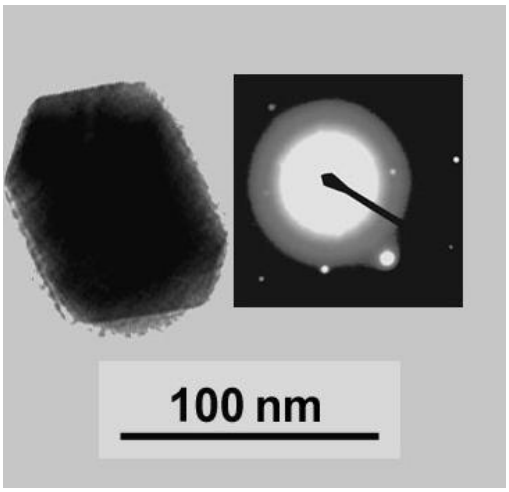


Рис. 2. Электронно-микроскопическое изображение и электронограмма от частицы манганита $LaMnO_{3+\delta}$, выращенного методом золь – гель.

Предполагается, что при технологии синтеза золь-гель методом перемешивание водного раствора солей нитратов исходных металлов идет на молекулярном уровне. В результате полученные кристаллы манганита лантана имеют равновесное состояние и как следствие выраженную огранку. В такой равновесной системе средний размер частиц при фазовом превращении практически не изменяется.

На рис.3 показано распределение частиц по размерам для фазы ***Pnma II***, полученной из образца 1 и образца 2, на основании 500 измерений для каждого образца.

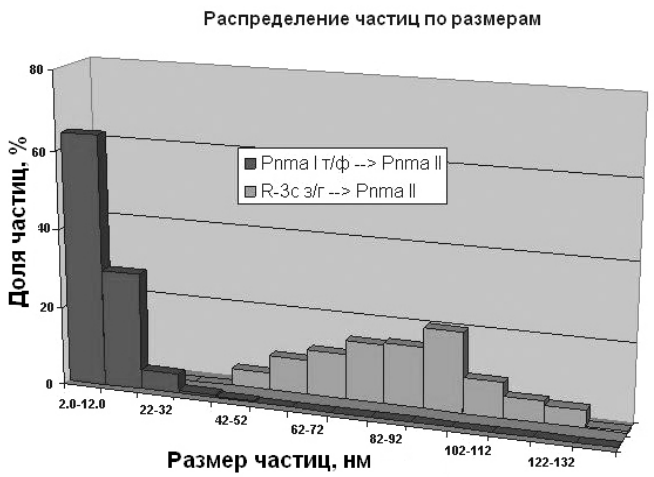


Рис. 3. Распределения по разме-рам частиц фазы ***Pnma*** II, полученных при фазовом переходе в $LaMnO_{3+\delta}$, синтезированного методом твердофазного синтеза (***Pnma*** I → ***Pnma*** II) и золь-гель методом (*R*-3*c* → ***Pnma*** I → ***Pnma*** II*)*.

Из распределения частиц по размерам следует, что в образце, полученном из твердофазного синтеза, при фазовом переходе в фазу *Pnma* II формируются наночастицы, размер которых намного меньше, чем в образцах, приготовленных методом золь-гель. Дифрактограммы фазы *Pnma* II для двух образцов (образец 1 и 2) практически одинаковые. В качестве примера на рис. 4 приведена дифрактограмма фазы *Pnma* II, полученной от образца 1.

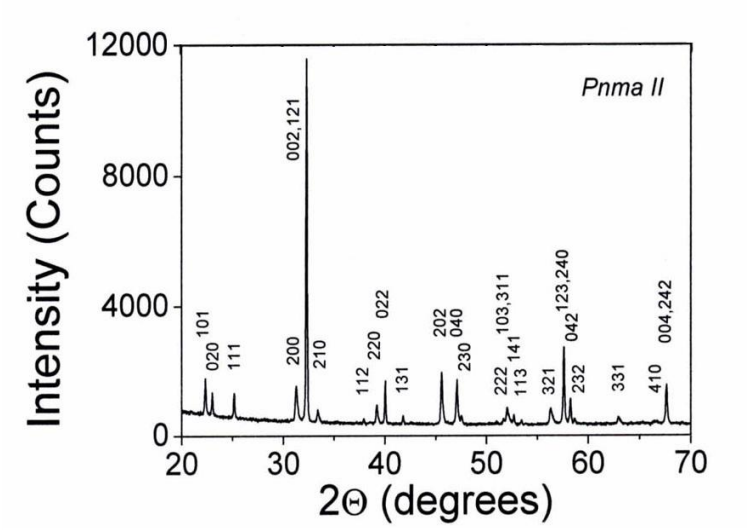


Рис. 4. Рентгеновская дифрактограмма образца 1 после термической обработки (Cu K_α излучение). Фаза *Pnma* II: *а* = 5,710Å; *в* = 7,712Å; *с* = 5,536Å.

Как отмечено выше, из электронно - микроскопических исследований следует, что большинство частиц фазы *Pnma* II, полученной из образца 1, имеют размеры порядка 14 нм, в то время как размер частиц фазы *Pnma* II, полученной из образца 2, составляет порядка 76 нм. Это означает, что ширина дифракционных отражений на рентгенограммах двух образцов должна заметно отличаться. Однако полуширина дифракционных отражений различается не так, как следовало бы ожидать, исходя из результатов электронной микроскопии. Поскольку два использованных в работе метода исследования структуры принципиально отличаются степенью локальности, естественно связать наблюдаемое различие с особенностями структуры образцов.

На рис.5*а* представлен фрагмент рентгенограммы фазы *Pnma* II от образца 2, полученного золь-гель методом: экспериментальная кривая (сплошная), рассчитанные дифракционные отражения для пиков (202), (040), (212) и (230) (пунктирные), штрихпунктирная кривая – суммарная расчетная кривая для этого участка дифрактограммы.

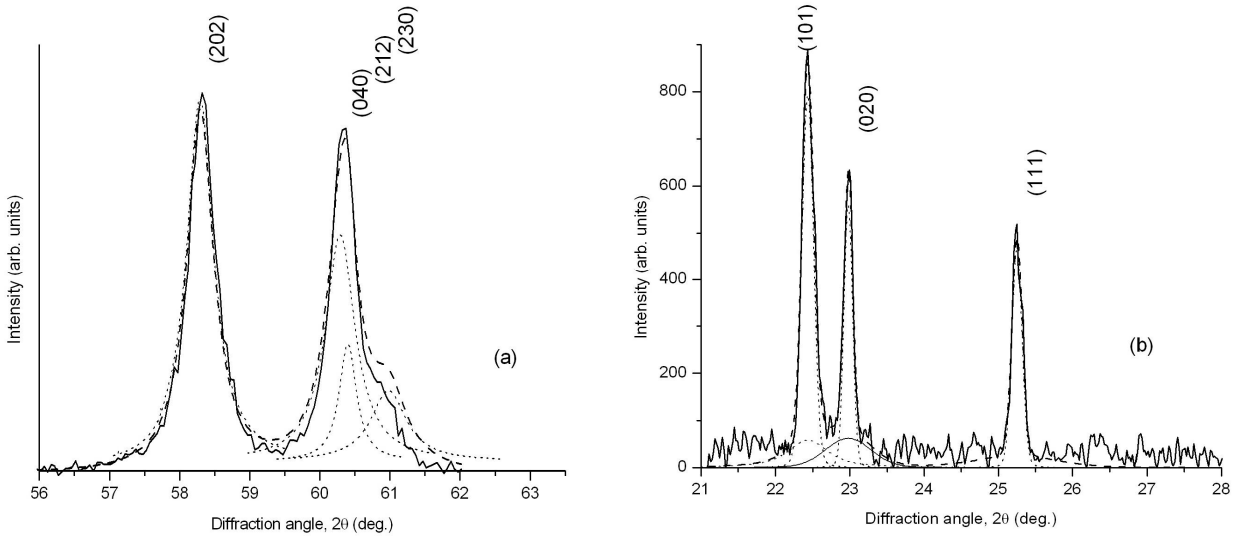


Рис. 5. Фрагменты рентгенограмм фазы *Pnma* II, полученной из образца 2 (*а*), и фазы *Pnma* II, полученной из образца 1 (*б*).

Следует отметить хорошее совпадение экспериментальной и расчетной суммарной кривой, что указывает на хорошее разложение и возможность использования полученных данных для расчетов среднего размера зерна исследуемого образца.

Значение среднего размера кристаллов определялось по формуле Селякова–Шеррера [4]. Значение среднего размера частиц, вычисленные для этой кривой, представленной на рис. 5*а*, составляет порядка 65 нм.

Таким образом, значение среднего размера кристаллов, определенное по дифракционным отражениям, близко к данным, полученным методом ПЭМ.

На рис.5*б* показан фрагмент рентгенограммы фазы ***Pnma*** II, полученной из образца 1. Как и в предыдущем случае, на рисунке приведена экспериментальная кривая (сплошная), рассчитанные дифракционные отражения для пиков (102), (010) и (111) (пунктирные). Штрих-пунктирная кривая представляет собой суммарную расчетную кривую для этого участка дифрактограммы.

В отличие от разложения, представленного на рис.5*а*, корректное описание дифракционного спектра возможно только при введении дополнительных пиков, отвечающих тем же угловым положениям, но имеющих другую полуширину. Каждый из представленных пиков описан двумя составляющими. Из полученных данных следует, что структура этого образца является полидисперсной и имеет заметное распределение по размерам частиц. Действительно, в этом образце электронно-микроскопические данные показывают, что на фоне мелких частиц иногда наблюдаются частицы, размер которых превышает 300 нм. Был оценен объемный вклад 500 мелких частиц в образце 1 по отношению к одной крупной частице (320 и 500 нм), который составил 5% и 1.3%, соответственно. Полученные данные означают, что рентгеновский метод в данном случае отслеживает только крупные частицы. Из хорошего согласия рентгеновских и электронно-микроскопических измерений для фазы ***Pnma*** II, полученной из образца 2, можно сделать вывод, что разброс в размере частиц по всему синтезированному методом золь-гель образцу небольшой.

Таким образом, (1) при специальной термообработке в процессе фазового перехода в соединении $LaMnO_{3+\delta}$ можно получать очень мелкие частицы наномасштаба, размер которых намного меньше, чем при синтезе методом золь-гель; (2) при анализе и оценке размера наночастиц необходимо учитывать не только их долю в образце, но и объемный вклад, для чего следует привлекать кроме рентгеновского метода электронно-микроскопические исследования, особенно когда структура исследуемого образца полидисперсная и имеется заметное распределение частиц по размерам.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант 06-02-16535, и Программы РАН «Квантовая макрофизика».

Список литературы

1. V. Sedykh, V.Sh. Shekhtman, I.I. Zverkova, A.V. Dubovitskii, V.I. Kulakov. Physica C 433 (2006) 189-194.
2. В.Д. Седых, И.С. Смирнова, Б.Ш. Багаутдинов, В.Ш. Шехтман, А.В. Дубовицкий, В.И. Кулаков. Поверхность, №12 (2002) 9-15.
3. И.М. Аристова, В.Д. Седых, Г.Е. Абросимова, И.И. Зверькова, А.В. Дубовицкий, В.Ш. Шехтман, В.И. Кулаков. Поверхность №12 (2006) 1-5.
4. Я.С. Уманский, Ю.А. Скаков, А.Н. Иванов, Л.Н. Расторгуев. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия. М.: Металлургия, 1982. 632 с.

РЕЛАКСАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ В НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ МЕДИ, ПОЛУЧЕННОЙ РКУ-ПРЕССОВАНИЕМ

Колыванов Е. Л., Кобелев Н. П., Эстрин Ю. З.*

Институт физики твердого тела РАН, Черноголовка Московской обл.,
kolyvan@issp.ac.ru
** ARC Centre of Excellence for Design in Light Metals, Department of Materials Engineering, Monash University, Clayton, Victoria, Australia*

Одним из перспективных способов, позволяющих получать массивные беспористые образцы металлов с размером зерна 100–200 нм, является метод равноканального углового (РКУ) прессования [1]. После такой обработки существенно улучшаются, например, прочностные характеристики материалов [2, 3]. Одновременно с этим РКУ-прессование приводит к значительному (до 15%) уменьшению упругих характеристик образцов [4–7], релаксация которых до значений, характерных для крупнозернистых материалов, происходит лишь после термической обработки при температурах выше 100–200 ^{o}C. Несмотря на то, что этот эффект аномального понижения упругих модулей исследуется уже давно, конкретный механизм его формирования до сих пор не ясен. Не полностью изучены и характеристики эффекта, в частности, отсутствуют данные об активационных параметрах связанных с ним релаксационных процессов. Для их оценки в данной работе было исследовано поведения модуля сдвига и затухания сдвиговых колебаний при термической обработке нанокристаллической меди, полученной РКУ-прессованием.

Заготовка нанокристаллической меди (чистотой 99,99%) размером ~10x10x50 мм^3 была получена путем четырех проходов (с поворотом на 90^{o}) РКУ прессования при комнатной температуре [8]. Средний размер зерна составлял около 200 нм. Образцы для измерений длиной 25 мм и сечением от 1x2 до 2x3 мм^2 вырезались алмазным диском. Измерения затухания сдвиговых колебаний и относительного изменения модуля сдвига проводились в вакууме на частотах от 18 до 45 Гц методом обратного крутильного маятника. Диапазон изменения температуры составлял от ~150 до ~520 К. Снятие температурных зависимостей осуществлялось при постоянной скорости нагрева от 0.3 до 3 К/мин. Амплитуда деформации ε составляла около $2\cdot10^{-5}$. Все представленные в работе результаты были получены на образцах, вырезанных из одной и той же заготовки.

На рис.1 представлены температурные зависимости модуля сдвига и затухания в ходе двух последовательных нагревов образца до 520 К. В исходных образцах поведение модуля G_{in} и декремента затухания d_{in} до температуры около 350 К было полностью обратимым. При дальнейшем повышении температуры начинались необратимые изменения: повышение модуля сдвига и уменьшение затухания, которые, в основном, заканчивались в районе 450 К. После завершения этого процесса поведение, как модуля сдвига (G_{rel}), так и декремента затухания (d_{rel}) снова было обратимым во всём исследуемом температурном диапазоне. Амплитудные зависимости в исходных образцах отсутствовали вплоть до ε ~$5\cdot10^{-4}$, а амплитуда деформации не влияла на ход температурных зависимостей модуля и затухания.

На рис.2 и 3 приведены температурные зависимости вкладов в модуль сдвига $\Delta G/G = (G_{rel} - G_{in})/G_0$ и логарифмический декремент затухания $\Delta d = d_{in} - d_{rel}$, исчезающих в результате необратимой релаксации. Такой вклад в модуль сдвига на герцевых частотах состоит из двух компонент: основной температурно-независимой (около 10%) и температурно-зависимой (до ~2% в максимуме). Основная часть релаксации

происходит в сравнительно узком температурном интервале (~ 30°), причём положение этого интервала смещается в сторону больших температур при повышении скорости нагрева.

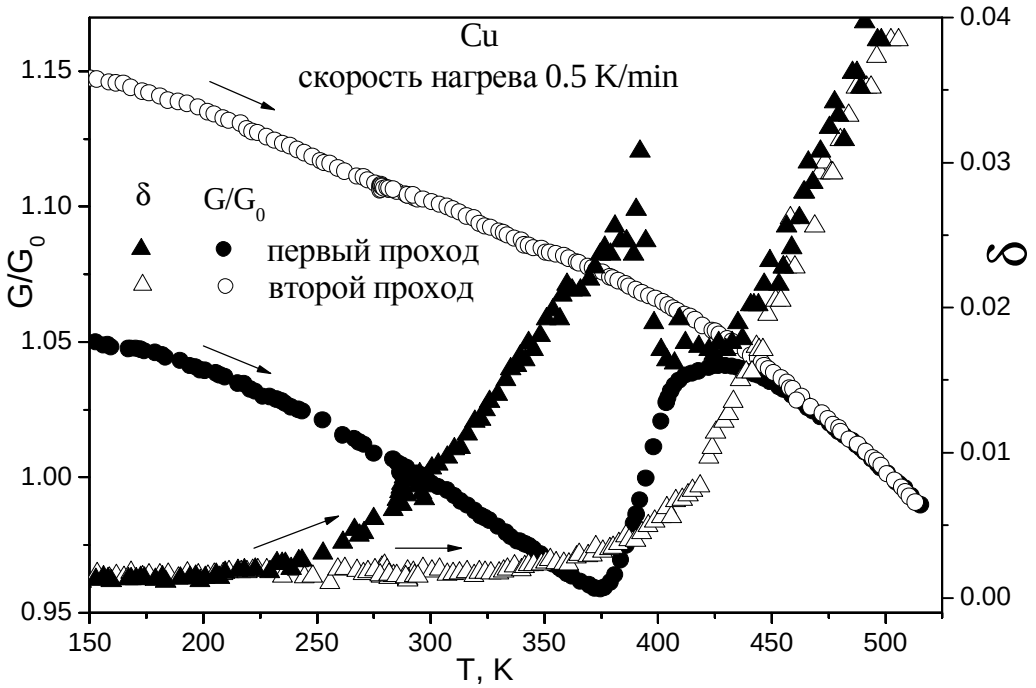


Рис. 1. Температурные зависимости декремента затухания и относительного изменения модуля сдвига в ходе двух последовательных циклов нагрева образца.

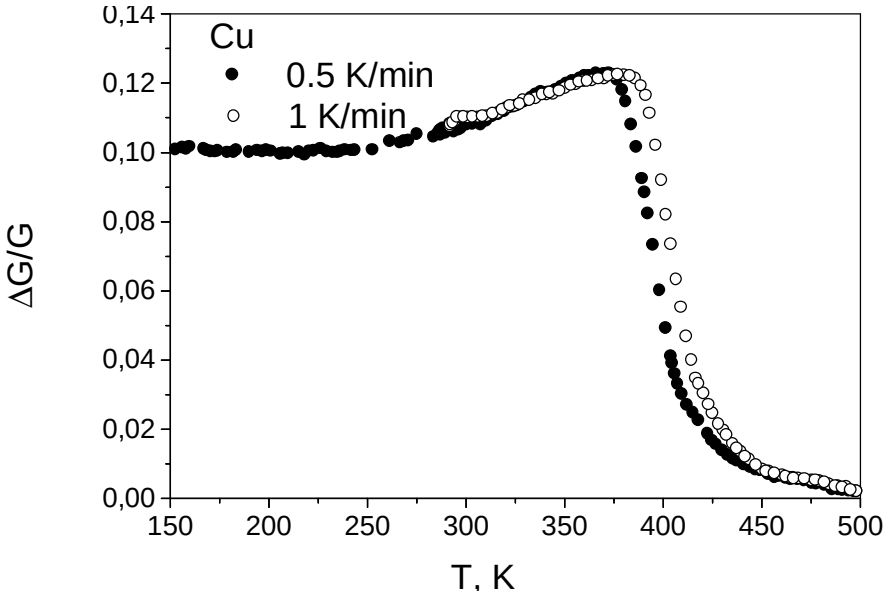


Рис. 2. Температурные зависимости необратимого вклада в модуль сдвига, полученные при разных скоростях нагрева образцов: f ~ 43 Гц.

Необратимый вклад в декремент затухания Δd имеет вид асимметричного пика. При измерениях на одной и той же частоте низкотемпературная его ветвь не зависела от скорости нагрева, а высокотемпературная при ее увеличении сдвигалась в сторону более высоких температур. В то же время при одной и той же скорости нагрева низкотемпературная ветвь пика смещалась в сторону меньших температур при уменьшении

частоты измерений, а высокотемпературная практически не зависела от частоты. Таким образом, можно заключить, что низкотемпературная часть затухания обусловлена обратимым термоактивационным релаксационным процессом; с ним же связана и температурно-зависимая часть вклада в модуль сдвига. Оценка активационных параметров этого процесса (по величине температурного сдвига затухания с изменением частоты измерений) показала, что он характеризуется распределенным спектром энергий активации, лежащих в диапазоне от ~0,3 до 0,8 эВ. Можно отметить, что в этом же диапазоне находятся значения энергий активации “деформационных” пиков внутреннего трения (пиков Хасигути) [9], наблюдающихся в деформированных кристаллах меди и связанных с взаимодействием дислокаций с собственными точечными дефектами.

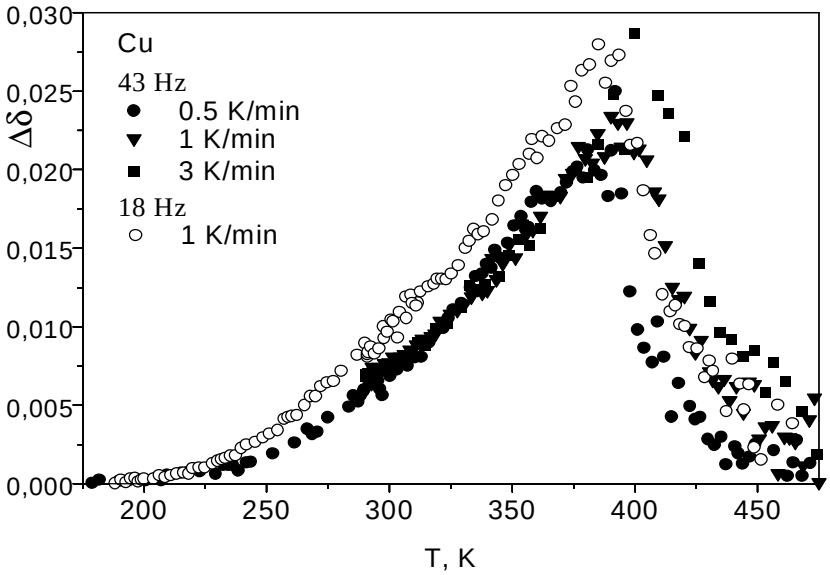


Рис. 3. Температурные зависимости необратимого вклада в декремент затухания при разных частотах измерения и скоростях нагрева.

Активационные параметры необратимого релаксационного процесса, происходящего в районе 400 K, можно определить по сдвигу с изменением скорости нагрева температурных зависимостей необратимых вкладов в модуль сдвига (рис.2). Если процесс необратимой релаксации модуля сдвига описывается известным соотношением

$$\partial(\Delta G/G)/\partial t = -(\Delta G/G)/t\ ,$$

где $t = t_0 \exp(E/kT)$, E – энергия активации, t_0^{-1} – частота попыток, k – константа Больцмана, то легко показать, что при постоянной скорости нагрева образца $q \equiv \partial T/\partial t = const$ максимум скорости изменения модуля с температурой ($\partial(\Delta G/G)/\partial T$) должен наблюдаться при температуре T_m, удовлетворяющей условию

$$(E\theta\tau_0/kT_m^2)\exp(E/kT_m) = 1.$$

Чтобы определить точное положение температур этих максимумов, зависимости $\partial(\Delta G/G)/\partial T$ от температуры, вычисленные из экспериментальных данных, были аппроксимированы гауссовыми кривыми. Полученная на этой основе зависимость величины $\ln(\theta/T_m^2)$ (θ в K/c) от обратной температуры действительно имеет линейный характер (рис. 4). В результате получаем значения активационных параметров: E = 1,05±0,07 эВ, $t_0 \sim 10^{-11}$с. Величина частотного фактора свидетельствует в пользу того, что процесс необратимой релаксации имеет дислокационную природу. Кроме того, величина энергии активации этого процесса практически точно совпадает с энерги-

ей активации процесса деградации пиков Хасигути в меди [9] при ее термической обработке.

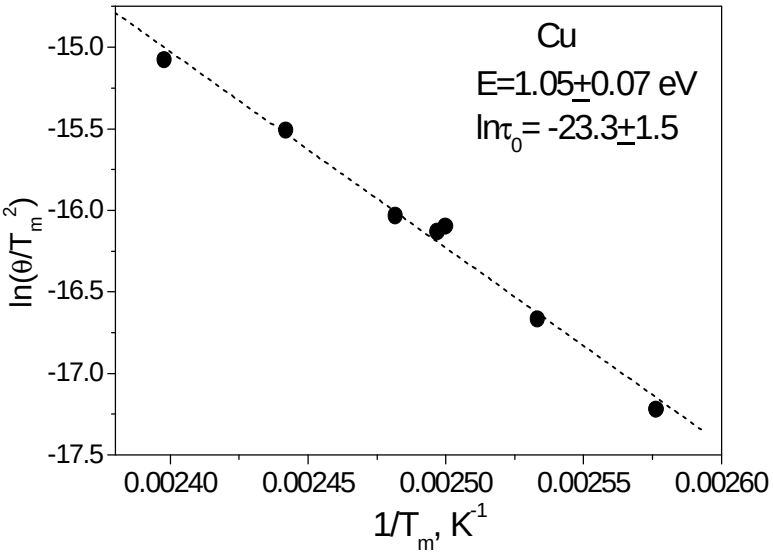


Рис. 4. Зависимость логарифма отношения θ/T_m^2 от $1/T_m$.
Пунктирная прямая – аппроксимация данных линейной зависимостью.

Полученные оценки согласуются с представлением о том, что температурно-зависимая компонента понижения модуля сдвига после РКУ-прессования и соответствующий ей дополнительный вклад в затухание обусловлены термоактивированным увеличением подвижности дислокаций, а процесс необратимой релаксации связан с изменением дислокационной структуры. В то же время вопрос о природе температурно-независимого вклада в модуль остается открытым.

Список литературы

1. В.М.Сегал, В.И.Резников, В.И.Копылов, Д.А.Павлик, В.Ф.Малышев. Процессы пластического структурообразования металлов. Наука и техника, Минск (1994), 232 с.
2. Н.А.Ахмадеев, Р.З.Валиев, В.И.Копылов, Р.Р.Мулюков. Металлы, 5, 96 (1992).
3. S.C.Baik, R.J.Hellmig, Y.Estrin, H.S.Kim. Z.Metallkunde, **94**, 754 (2003).
4. Н.А.Ахмадеев, Р.З.Валиев, Н.П.Кобелев, Р.Р.Мулюков, Я.М.Сойфер. ФТТ, **24**, 3155 (1992).
5. N.A.Akhmadeev, N.P.Kobelev, R.R.Mulyukov, Ya.M.Soifer, R.Z.Valiev. Acta Met. Mat., **41**, 1041 (1993).
6. A.B.Lebedev, Yu.A.Burenkov, A.E.Romanov, V.I.Kopylov, V.P.Filonenko, V.G.Gryaznov. Mater.Sci.Eng. A, **203**, *1-2*, 165 (1995).
7. A.B.Lebedev, S.A.Pulnev, V.I.Kopylov, Yu.A.Burenkov, V.V.Vetrov, O.V.Vylegzhanin. Scripta Mat., **35**, *9*, 1077 (1996).
8. B.Hadzima, M.Janecek, R.J.Hellmig, Y.Kutnyakova, Y.Estrin. Mater.Sci.Forum, **503-504**, 883 (2006).
9. А.Новик, Б.Берри. Релаксационные явления в кристаллах. Атомиздат, М., 1975, 472 с.

ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ЗАВИСИМОСТИ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СОПРОТИВЛЕНИЯ ГРАНУЛИРОВАННЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ Co–SiO_n

Авдеев С. Ф., Стогней О. В. Ситников А. В.

ВГТУ, Воронеж,
Avdeev_vstu@mail.ru

Проведено исследование электрических свойств гранулированных тонкоплёночных (толщина 3–4 мкм) композиционных материалов Co–SiO_n. Нанокомпозиты были получены путём ионно-лучевого распыления составной мишени (основа из Co с диэлектрическими навесками из SiO_2) в атмосфере Ar. Температурные исследования электрического сопротивления гранулированных нанокомпозитов Co–SiO_n проводились в кварцевой печи, помещённой в вакуумную камеру с давлением 10^{-5} Торр. Нанокомпозиты получены и исследованы в широком интервале соотношений диэлектрической и металлической фаз, включающем в себя как порог перколяции, так и концентрационные области до и после него.

На рис.1 представлены температурные зависимости электрического сопротивления нанокомпозитов Co-SiO_n.

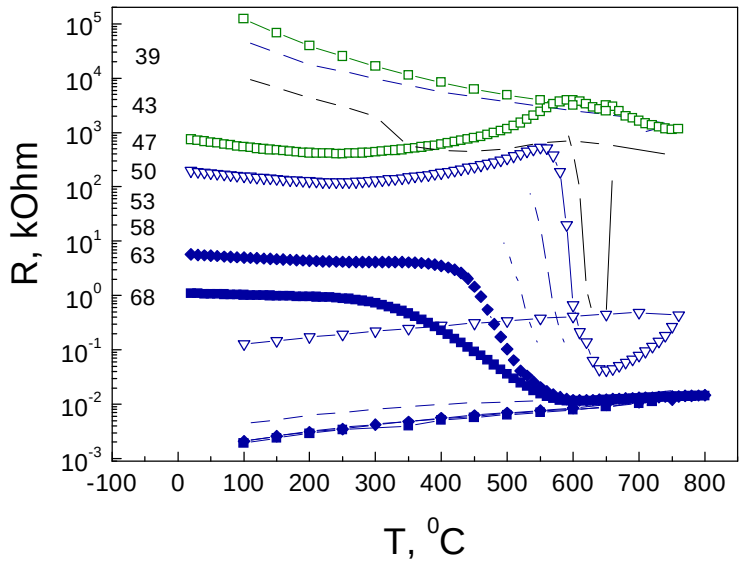


Рис. 1. Температурные зависимости электрического сопротивления гранулированных нанокомпозитов Co-SiO_n. Цифры показывают содержание доли металлической фазы в нанокомпозитах

По характеру поведения электрического сопротивления от температуры все исследованные нанокомпозиты можно условно разделить на три группы. Первая группа: нанокомпозиты с содержанием доли металлической фазы < 47 ат.%. Сопротивление в температурном интервале 20–450 °C изменяется незначительно. Дальнейшее увеличение температуры до 600 °C приводит к увеличению электрического сопротивления на порядок с выходом на максимум. Такое резкое увеличение электрического сопротивления вероятно связано с активацией диффузионных и релаксационных процессов в нанокомпозитах. При дальнейшем нагреве исследуемых наноматериалов сопротивление уменьшается, что видимо, связано с разрушением гранулированной структуры.

Вторая группа: нанокомпозиты с содержанием доли металлической фазы 47–50 ат.%. Электрическое сопротивление до 600 °C ведёт себя как и в первой группе. Однако после 600 °C электрическое сопротивление резко уменьшается на четыре порядка и практически сразу увеличивается до исходного состояния. Следует отметить что, именно в этом концентрационном интервале в гранулированных нанокомпозитах Co-SiO_2 возникает положительное магнитосопротивление (ПМС) и резко уменьшается отрицательное магнитосопротивление (ОМС) (рис. 2). В гранулированной системе Co-

Al_2O_3, полученной при аналогичных условиях со схожими электрическими, магнитными и магниторезистивными свойствами появление ПМС связано с образованием в нанокомпозитах кластерной структуры [1]. Логично предположить что, такой резкий «провал» сопротивления при высоких температурах, связан с образованием кластеров в гранулированной структуре нанокомпозитов $Co–SiO_2$.

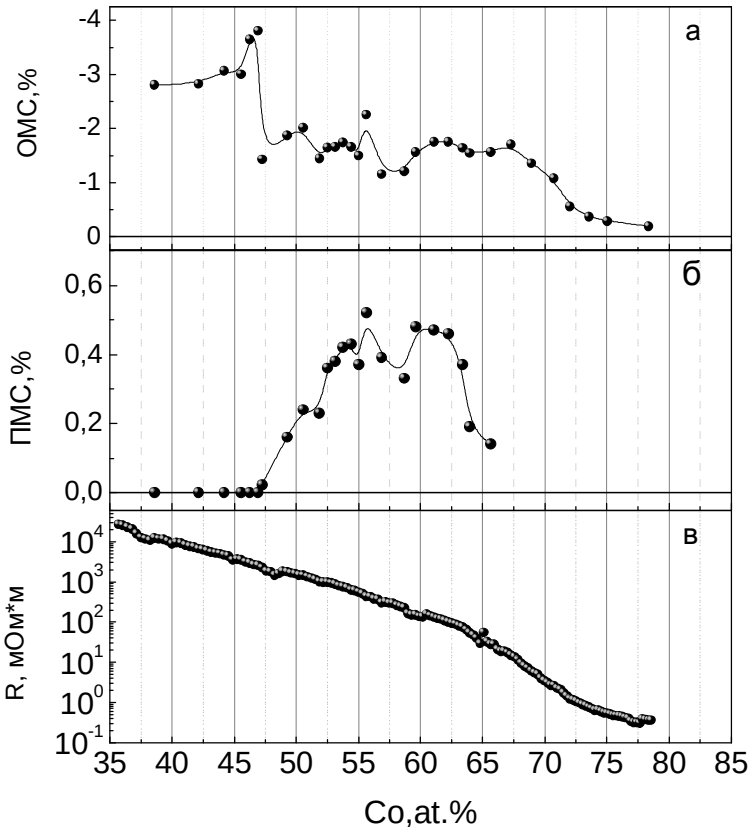


Рис. 2. Концентрационные зависимости отрицательного магнитосопротивления (ОМС) (*а)*, положительного магнитосопротивления (ПМС) (*б*) и удельного электрического сопротивления (*в*)

Третья группа: нанокомпозиты с содержанием доли металлической фазы > 50 ат.%. Активация релаксационных и диффузионных процессов при температурах выше 350 °С приводит к слиянию кластеров и отдельных гранул в протяженные проводящие пути. Низкие значения электрического сопротивления при температурах выше 600 °С и положительный ТКС свидетельствуют о металлическом механизме электропереноса.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант №06-08-01045).

Список литературы

1. Изотропное положительное магнитосопротивление наногранулированных композиционных материалов $Co-Al_2O_n$
2. О.В.Стогней, А.В.Ситников, Ю.Е.Калинин, С.Ф.Авдеев, М.Н.Копытин// Физика Твердого Тела. - 2007, том 49, вып. 1 С.158-164

ДИФРАКЦИОННОЕ РАССЕЯНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ МИКРООПТИКИ ИЗ КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Нестеренко Д. В.

Институт систем обработки изображений РАН, Самара, Россия
nesterenko@smr.ru

В настоящее время активно изучается новый класс электромагнитных материалов – метаматериалы [1]. Благодаря разработанным субволновым особенностям структуры, они могут обладать характеристиками, недостижимыми или трудно достижимыми в природе: независимый контроль диэлектрической и магнитной проницаемостей с положительными и отрицательными значениями, контроль анизотропии. Отрицательный показатель преломления [2] – это пример не существующей в природе характеристики материала, ставшей реализуемой с использованием метаматериалов [3]. Подход к дизайну электромагнитных структур [4], основанный на координатных преобразованиях параметров материала, для контроля пути распространения волн, позволяет осуществлять электромагнитное скрытие. Материал, окружающий объект, делает его невидимым для падающего излучения. Теперь могут быть созданы материалы с заданными диэлектрическими и магнитными проницаемостями, изменяемыми независимо и произвольно, принимаемыми положительные и отрицательные значения.

Для задач моделирования дифракции света на оптических элементах с размерами неоднородностей порядка или меньше длины волны λ свет должен рассматриваться как электромагнитное излучение. В работе [5] описывается разработка метода анализа дифракции на цилиндрической микрооптике в рамках электромагнитной теории, объединяющий метод конечных элементов и метод граничных элементов.

В данной работе разработанным методом исследовано изменение дифракционных свойств круглого цилиндра диаметром 0,5 мкм, изготовленного из проводящего и диэлектрического материалов, в зависимости от соотношения их содержания ρ. В качестве диэлектрического материала был выбран материал с $\varepsilon = 2{,}25$ и $\mu = 1$; проводящий материал – серебро, $\varepsilon = -41{,}4 + i11{,}9$ и $\mu = 1$ для длины волны $\lambda = 0{,}5$ мкм. Стержни из проводящего материала диаметром 6,25 нм равномерно располагаются в круглом диэлектрическом цилиндре. Концентрацию ρ проводящего материала определяет его процентное объемное содержание в структуре. Содержание стержней 100 % соответствует полностью металлическому цилиндру, содержание 0 % – полностью диэлектрическому. В рассматриваемой задаче поляризованная плоская волна, распространяющаяся в однородном пространстве, освещает неоднородную цилиндрическую структуру. На рис. 1 представлены избранные инвертированные картины распределения интенсивности поля дифракции TE-волны на структурах с указанной концентрацией стержней. Черный цвет на всех картинах соответствует интенсивности 5,5 интенсивности I_0 падающей волны. Белый – нулевой интенсивности. Можно отметить значительное снижение интенсивности рассеянного структурой поля при концентрации ρ равной 2–3 %. На рис. 2 представлены картины распределения интенсивности дифракции TM-волны. Черный цвет соответствует максимальной интенсивности для каждой картины. Белый – нулевой интенсивности. На рис. 3 и 4 представлены зависимости максимальной интенсивности поля дифракции I_{max} от концентрации стержней в диэлектрике. Для дифракции TM-волны наблюдается максимум максимальной интенсивности при концентрации $\rho \approx 20$ %. Для TE-волны – минимум максимальной интенсивности вплоть до интенсивности падающей волны при $\rho \approx 2$ %.

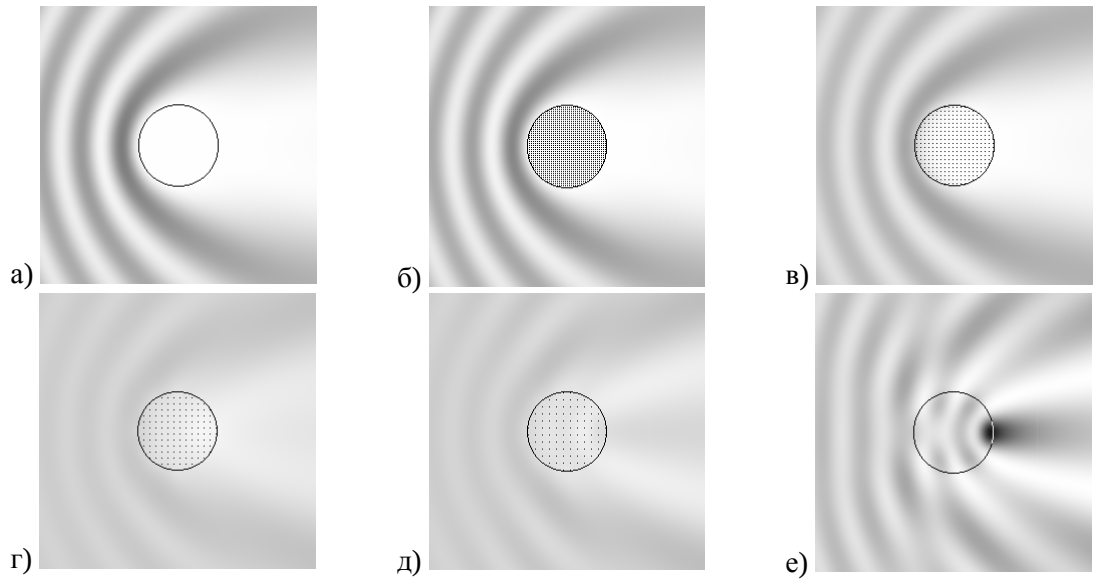


Рис. 1. Распределение интенсивности поля дифракции ТЕ-волны (инвертировано) на цилиндре с серебряными наностержнями содержанием: 100 (*а*); 25 (*б*); 6,25 (*в*); 2,78 (*г*); 2,04 (*д*) и 0 % (*е*)

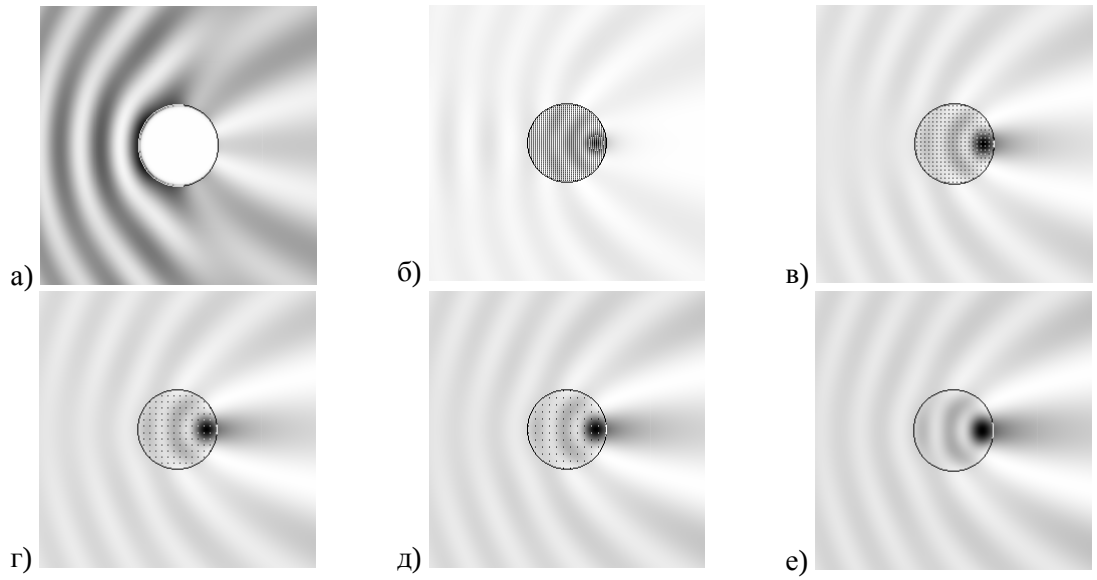


Рис. 2. Распределение интенсивности поля дифракции ТМ-волны (инвертировано) на цилиндре с серебряными наностержнями содержанием: 100 (*а*); 25 (*б*); 6,25 (*в*); 2,78 (*г*); 2,04 (*д*) и 0 % (*е*)

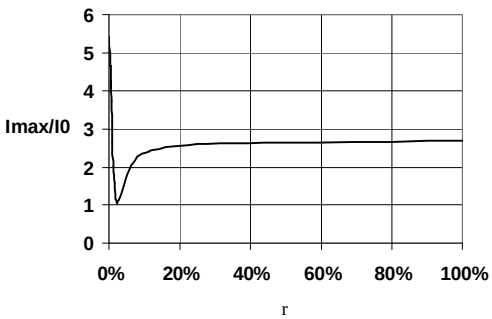


Рис. 3. Зависимость относительной максимальной интенсивности картины дифракции ТЕ-волны

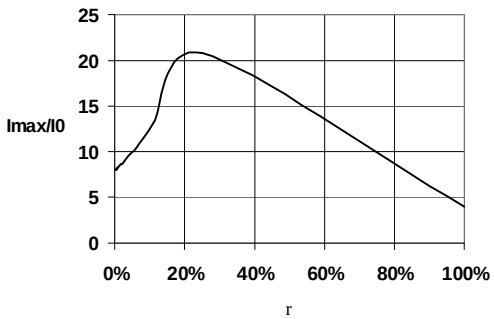


Рис. 4. Зависимость относительной максимальной интенсивности картины дифракции ТМ-волны

Для оценки дифракционного рассеяния используем диаграмму направленности рассеяния, зависящей от угловой координаты j, определенную в бесконечно удаленных точках ($l \to \infty$) как $\sigma(\varphi) = \lim 2\pi l \left| u^{sc} \right|^2 / \left| u^{in} \right|^2$, где u^{sc} и u^{in} – рассеянное и падающее поля. В частности, диаграмма направленности определялась в прямом ($\varphi = 0°$), в обратном ($\varphi = 180°$) и в поперечном направлениях ($\varphi = 90°$). На рис. 5 и 6 приведены зависимости от концентрации r отношения значений диаграммы направленности рассеяния ТЕ- и ТМ-волн к значениям s металлического цилиндра для расчетных углов j. Отмечается резкий спад рассеяния ТЕ-волны для концентрации $\rho \approx 2{,}8$ %, рассеяние вперед уменьшается в 15 раз, назад – в 120 раз по сравнению с рассеянием диэлектрического цилиндра. Можно предположить, что эффективная относительная диэлектрическая проницаемость такого материала близка к единице. Рассеяние ТМ-волны назад для концентрации $\rho \approx 6{,}3$ % уменьшается в 37 раз по сравнению с рассеянием диэлектрического цилиндра.

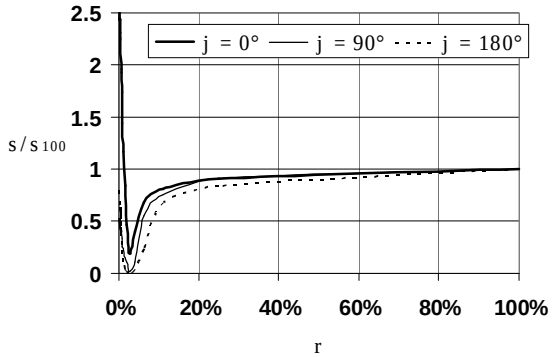


Рис. 5. Зависимость относительной диаграммы направленности от плотности распределения стержней (ТЕ-волна)

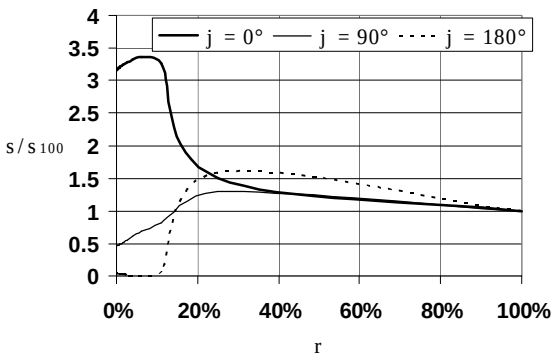


Рис. 6. Зависимость относительной диаграммы направленности от плотности распределения стержней (ТМ-волна)

Таким образом, обнаружен эффект значительного снижения рассеяния на композитном материале при определенной концентрации металла в диэлектрике. Т.е. снижается видимость объекта для стороннего наблюдателя. В дальнейшем требуется определить частотный диапазон эффекта «невидимости», зависимость от формы и размеров объекта, размеров, формы и материала проводящих стержней внутри объекта. Обнаруженный эффект может быть использован для создания новых поляризационных устройств, создания материалов с низким рассеянием.

Работа выполнена при поддержке российско-американской программы «Фундаментальные исследования и высшее образование» (грант CRDF RUX0-014-SA-06), а также гранта РФФИ 05-08-50298.

Список литературы

1. J.B. Pendry, A.J. Holden, D.J. Robbins and W.J. Stewart, IEEE Trans. Micr. Theory and Techniques, 47, 2075 (1999).
2. Веселаго В.Г. Электродинамика веществ с одновременно отрицательными значениями ε и μ // УФН, 1967. В. 7.
3. D. R. Smith, Willie J. Padilla, D. C. Vier, S. C. Nemat-Nasser, and S. Schultz, Phys. Rev. Lett., 84, 4184 (2000).
4. J.B. Pendry, D. Schurig, D.R. Smith, Science, 312, 1780 (2006).
5. *Нестеренко Д.В., Котляр В.В.* // Компьютерная оптика. Самара. ИСОИ РАН. 2002. Вып. 24. С. 17-25.

ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ СИНТЕЗА ПЛАТИНОВЫХ И ЦВЕТНЫХ НАНОМЕТАЛЛОВ В РАСТВОРАХ И ДИСПЕРСНЫХ СРЕДАХ

Мальчиков Г. Д.

Самарский государственный аэрокосмический университет им. акад. С.П.Королева, Самара, Malchikow.chem@mail.ru

Решение практической задачи по разработке синтеза неразрывно связано со всеми последовательными этапами получения материала: получение ультрадисперсных частиц (УДЧ), стабилизация размеров и введение в целевую систему со стабильными и воспроизводимыми свойствами, в которой были бы заморожены релаксационные процессы роста УДЧ.

С таких позиций из всего возможного множества методов получения «малых» частиц, на мой взгляд, химические методы обладают большим преимуществом перед физическими. Они принципиально позволяют воздействием внешних условий управлять фазовым переходом конденсации в системе и одновременно воздействовать на скорость коагуляции малых частиц. В химических способах возможны решения вопросов стабилизации неравновесной системы, например, добавлением ПАВ, плакированием, микрокапсулированием вязкими дисперсными средами и проч.

В докладе освещены три группы химических способов синтеза нанометаллов, которые были опробованы в нашем коллективе.

ХИМИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ соединений различными реагентами широко представлено на практике.

На рис.1 приводятся характеристики «водорастворимых» паст, содержащих монодисперсные (до 90 %) платину с размерами частиц 32 Å; 45 Å или бинарные фазы Pt – Co, Pt – Ni с размерами частиц 18 Å и 28-30 Å. Они были получены в растворах хлоридов Pt, Co, Ni с цитратом (Cit) натрия при температуре 95-130 °C.

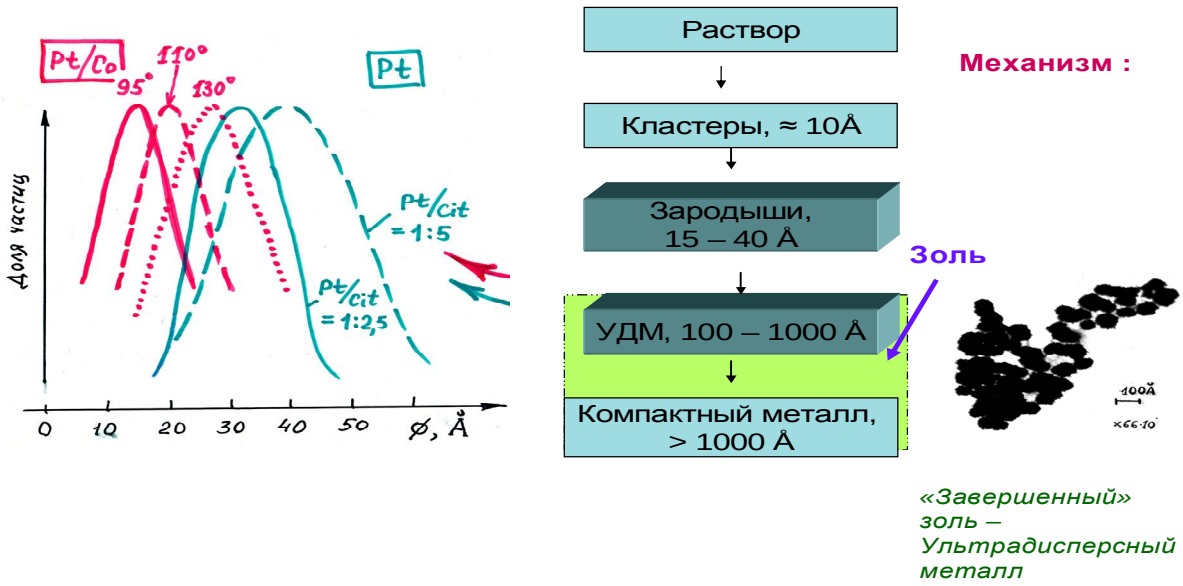


Рис.1. Распределение по размерам, стадии образования и микрофотография металлических частиц

Пасты содержат стабилизированные размеры сферических частиц металла, которые сохраняются в обратимых процессах разбавления – концентрирования. Как видно, размеры частиц зависят от температуры и соотношения концентраций реагентов. Предполагаемый механизм включает стадии роста размеров частиц в системе до так называемого «завершенного золя» ультрадисперсного металла. Наши эксперименты относятся к стадиям от образования зародышей до завершенного золя. Стабилизация, вероятно, осуществляется лимонной кислотой (Cit), т.к. на стадии мембранно - диализной очистки из реакционной среды выводятся ионы натрия и хлора.

Гомогенная стадия кластерообразования сохраняется до критического размера частиц металла ≈ 10Å, затем по автокаталитическому механизму образуются металлозоли и далее идет рост размеров частиц.

ДВУХСЛОЙНАЯ ВАННА. Был изучен метод электролиза водных растворов сернокислых меди и никеля, находящихся в контакте с толуолом. В водной среде происходит катодное выделение меди или никеля. Периодически катод перемещается в органический растворитель, где дисперсные частицы меди или никеля задерживаются. Катод вновь переходит в водный раствор и т.д. Были получены органозоли меди и никеля в толуоле, стабилизированные олеиновой кислотой. Размеры частиц менее 0,2 мкм. С использованием полупроницаемых мембран удалось сконцентрировать золи до пастообразного состояния.

Органозоли меди использовали для пропитки g -Al_2O_3. Полученный катализатор показал хорошую (до 40%) селективность при дегидрировании этанола до смеси этилацетата и ацетальдегида. Дисперсный никель был введен в качестве катализатора в систему гидрирования бензилцианида, получены положительные результаты.

АВТОКЛАВНЫЙ ТЕРМОЛИЗ. В автоклавных условиях при повышенной температуре (110 – 230 ^{0}C) в водных растворах галогенидных и галогенаммиачных комплексов протекает ряд реакций. Во-первых, замещение лигандов без изменения степеней окисления металла. Эти процессы протекают и в нормальных условиях. Во – вторых, реакции с изменением степени окисления металла, продуктом которых является металлическая фаза. Эти реакции нетипичны в нормальных условиях для координационной химии из-за чрезвычайно малых скоростей, но они протекают достаточно быстро при повышенных температурах.

Реакция (1) обратимого диспропорционирования по степеням окисления платины протекает в кислой среде:

$$2[PtГ_4]^{2-} \rightleftharpoons Pt^0 + [PtГ_6]^{2-} + 2Г^- \quad \lg K_{диспр} = 1{,}9\ (Br^-: 161\ ^0C) \qquad (1)$$

металлы: Pt, Cu, Au, Ag, In, Ga, Bi.

Здесь же дана константа равновесия диспропорционирования для бромидной системы и приведены металлы, для которых возможна эта реакция.

$$Pd^0 + Pt^{2+} \longrightarrow Pt^{4+} + Pd^{2+} + Pt^0$$

$$Pd^0 + Ir^{4+} \longrightarrow Ir^{3+} + Pd^{2+} + Ir^0 \qquad (2)$$

$$Rh^0 + Pd^{2+} \longrightarrow Pd^0 + Rh^{3+} \qquad (3)$$

$$M^0\text{дисп.} \longrightarrow M^{n+} \longrightarrow M^0\text{комп. (Золь, порошок)} \qquad (4)$$

Обратимость реакции является принципиальным указанием на возможность ее использования для перекристаллизации платины в водном растворе, например, для изменения дисперсности платиновых частиц. При введении в реакционную систему разных металлов (работы Коваленко Н.Л.) наблюдаются процессы обратимого растворения – кристаллизации, цементации (твердофазный обмен) и другие (2, 3). Продукты реакций – это бинарные металлические осадки Pd – Pt, Pd – Ir, Rh – Pd в виде твердых растворов или смесей. Дисперсные осадки могут самопроизвольно укрупняться по уравнению (4),

согласно термодинамике малых частиц. Это происходит довольно быстро при повышенных температурах в контакте с жидкой фазой.

Рис. 2 иллюстрирует механизм гетерогенного процесса диспропорционирования во времени при 190 ^{0}C, который имеет колебательный характер. При 210 ^{0}C колебания сглаживаются. Это означает, что платина довольно быстро (24 час) переходит в компактную. Колебательный процесс объясняет приведенная гипотеза. Две первые реакции сопряжены: исходный компонент первой является продуктом второй. Исходные компоненты второй реакции служат продуктами первой. Третья стадия – необратимое расходование одного компонента. Такой механизм полностью соответствует условиям протекания колебательных процессов, типа известной реакции Белоусова – Жаботинского. Считаю необходимым указать на любопытный факт. На Черняевской конференции по химии, анализу и технологии платиновых металлов (2006 г) в докладе Дистлера В.В. о рудогенезе вкрапленных зерен платиноидов и золота в массивные тела медно-никелевых руд в прямых экспериментах доказано протекание диспропорционирования платины и золота в условиях вулканической магмы.

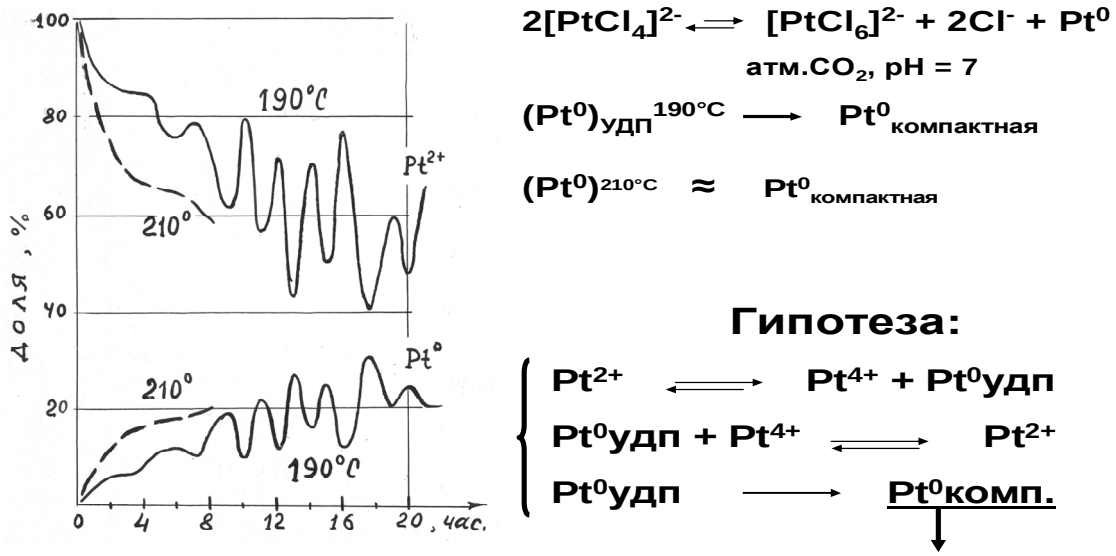


Рис. 2. Механизм реакции диспропорционирования по степеням окисления

Иной характер приобретают автоклавные процессы в щелочных растворах галогенаммичных комплексов. Основная реакция (5) – необратимое восстановление металла внутрисферным аммиаком:

$$[M(NH_3)_i]Cl_j + OH^- \rightarrow M^0 + N_2 + NH_3 + Cl^- + H_2O, \qquad (5)$$

где M = Pt, Pd, Ir, Ph, Ru, Ag, Ni, Co и др.

Представляет фундаментальный интерес проведение процессов в дисперсионных средах для выделения металлической фазы. В автоклавных условиях аминокомплексы металлов платиновой группы, а также кобальта, никеля, меди, золота в щелочных растворах подвергаются необратимому восстановлению внутрисферным аммиаком до металла. В представлениях о механизме процессов осаждения металла на подложке отводят большую роль гидрософорам. С другой стороны, известны методы золь-гель технологии, которые широко применяются для синтеза гидроксидов и оксидов амфотерных металлов, являющихся промежуточными продуктами оксидных носителей или поверхностных слоев на плотных сорбционно-инертных материалах носителей

(металлы, керамика). Автоклавные условия позволяют управлять кристаллическим состоянием гидроксидов, оксидов. Сочетание приемов золь-гель технологии, автоклавных методов с получением металлических дисперсий в гелеобразной среде гидроксидов позволяет расширить возможности приготовления новых каталитических систем, совместив все последовательные технологические операции. Например, бёмитная кристаллическая модификация гидроксида алюминия образуется в автоклавных условиях. В этих же условиях тетрааммин платины (П) подвергается термолизу до металлической платины. Объединив эти два процесса можно получить суспензию или покрытие на плотной подложке, содержащие бёмит и платину. Сушка и прокалка приведут к нужной комбинации катализатора Pt на γ - Al_2O_3 . В таком способе синтеза следует ожидать равномерное распределение платины в гидроксиде, а потом и в оксиде алюминия. Кроме того, восстановление платины и кристаллизация металлической фазы протекают в "микрореакторе" геля, что способствует высокой дисперсности частиц платины. Предварительные эксперименты в этом направлении дали положительные результаты.

Методом автоклавного термолиза синтезированы покрытия (аморфные или зеркальные): Pt, Pd, Ir, Rh, Ru, Au, Cu, Ni, Co и бинарные фазы на подложках: металлы, керамика, бинарные соединения (карбиды, оксиды и др.) и пр.

Полученные материалы являются перспективными для практических приложений:

- нанокаталитические системы для базовых процессов нефтехимии и органического синтеза;
- блочные катализаторы для реализации низкотемпературного каталитического горения углеводородов (теплогенераторы, экологически чистые газотурбинные энергоустановки) и нейтрализации отходящих газов автотранспорта, энергетики, химических производств;
- электрохимические сенсоры датчиков содержания O_2, CO, CH_i, NO_x в газовых смесях для АСУ процессами горения углеводородов;
- компоненты высокотемпературных топливных элементов и водородной энергетики;
- синтез наночастиц (металлы, оксиды) и гибридных нанокомпозитов.

СВЕРХПЛАСТИЧНЫЙ И ВЫСОКОПРОЧНЫЙ ЛИСТ ИЗ АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА 1421 ДЛЯ ПОВЫШЕННЫХ СКОРОСТЕЙ СВЕРХПЛАСТИЧЕСКОЙ ФОРМОВКИ

Юнусова Н. Ф., Исламгалиев Р. К., Красильников Н. А.*, Нурисламова Г. В., Сафиуллин И. Ф.

Институт физики перспективных материалов ГОУ ВПО УГАТУ, Уфа,
Yun@mail.rb.ru
**Ульяновский Государственный Университет*

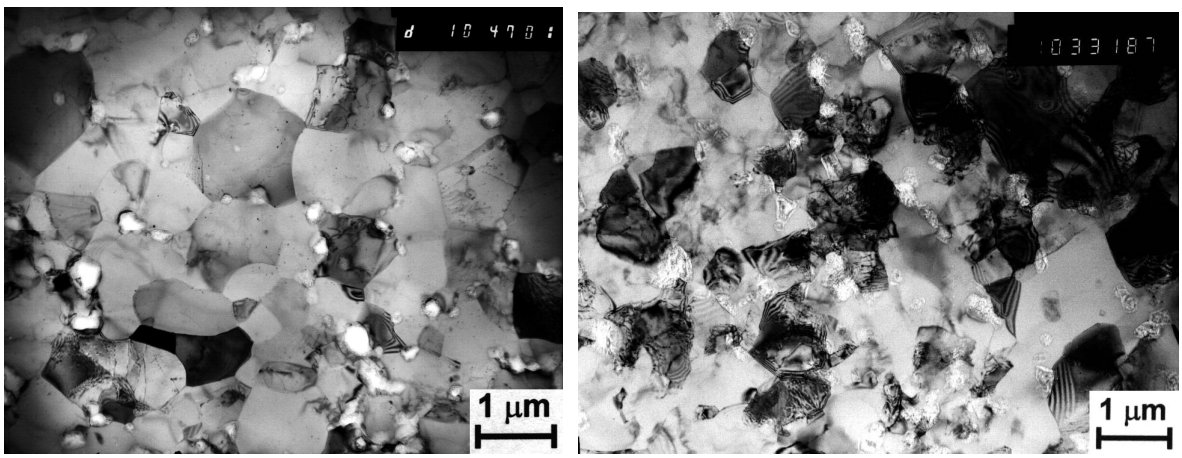
Известно, что формирование ультрамелкозернистой структуры в промышленных алюминиевых сплавах является перспективным для изготовления изделий сложной формы методами сверхпластической формовки (СПФ). Однако применение СПФ в массовом производстве сдерживается тем, что используемые в настоящее время микрозернистые алюминиевые сплавы обладают невысокими скоростями сверхпластической деформации (СПД), составляющими 10^{-4} – 10^{-3} c^{-1}. При этом формовка средней по сложности детали занимает 15–60 мин.

Как показано в работе [1], скорость СПД, близкую к 10^{-1}–10^{-2} $с^{-1}$ можно достичь путем формирования ультрамелкозернистой (УМЗ) структуры со средним размером зерен менее 1 мкм, используя методы интенсивной пластической деформации. Такая УМЗ структура характеризуется однородным распределением зерен по размерам. При этом зерна имеют равноосную форму, а их размеры, например, в сплаве 1421, стабильны при нагреве до температуры 400 °С [2]. Прокатка УМЗ материалов в условиях низкотемпературной высокоскоростной сверхпластичности открывает перспективы для получения технологичных листов с равноосной зеренной структурой, снижающей анизотропию механических свойств.

В настоящей работе предложены пути получения листов сплава 1421 с равноосной зеренной структурой и изотропными механическими свойствами за счет предварительного измельчения зерен до субмикронного размера равноканальным угловым прессованием (РКУП), а также последующим применением прокатки в условиях, приближенных к низкотемпературной сверхпластичности. В работе также проанализированы возможности повышения прочностных характеристик листов при комнатной температуре с сохранением исходной пластичности.

За основу был выбран отечественный сплав 1421 (Al–5,5%Mg–2,2%Li–0,12%Zr–0,2%Sc) в виде горячекатаных плит с частично рекристаллизованной структурой. После закалки в воду с температуры 450°С (30 мин) цилиндрические заготовки подвергали РКУП при температуре 370°С со степенью накопленной деформации $e \geq 10$. В результате в сплаве была сформирована однородная микроструктура со средним размером зерен 1 мкм при наличии глобулярных частиц $S(Al_2LiMg)$ фазы с размером 0,3 мкм и объемной долей 10% (рис. 1*а*). Образцы с такой структурой продемонстрировали сверхпластичность с относительным удлинением до разрушения 780% при температуре 400°С и скорости деформации $10^{-1}с^{-1}$, тогда как исходные крупнозернистые образцы при этой же температуре и скорости деформации $10^{-2}с^{-1}$ имели максимальное значение удлинения около 200% (рис. 2).

Прокатка УМЗ заготовок при температуре 350°С, степени деформации 93% ($e \geq 2,7$) и скорости 40 мм/с позволила сформировать равноосную зеренную структуру листа с размером зерен 0,8 мкм (рис. 1*б*), который продемонстрировал сверхпластичность с относительным удлинением 530% при температуре 400°С и скорости деформации $10^{-2}с^{-1}$. Лист, полученный при тех же условиях прокатки из крупнозернистого сплава при аналогичных условиях испытаний, проявил умеренную пластичность 80% (рис. 2).



а) б)

Рис. 1. Микроструктура сплава 1421 (*а*) после закалки и РКУП при температуре 370°С и (*б*) после дополнительной прокатки при температуре 350°С.

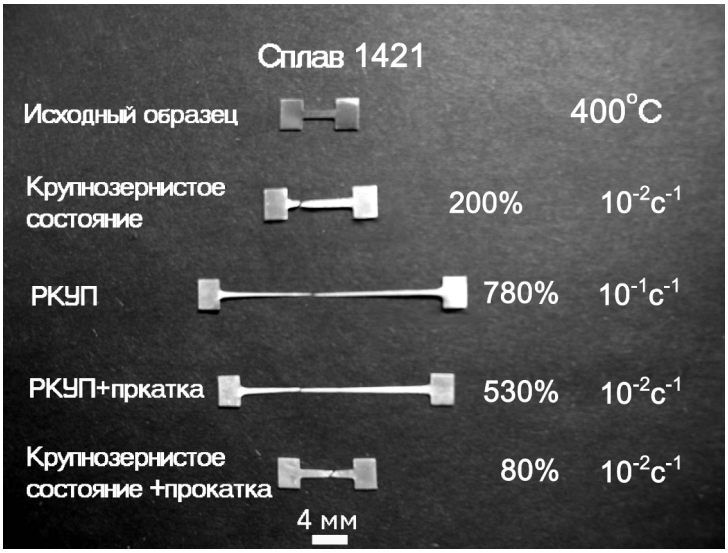


Рис. 2. Вид образцов сплава 1421 испытанных при температуре 400 °С и скоростях деформации 10^{-2} – 10^{-1} $с^{-1}$.

УМЗ заготовки и листы сплава 1421, демонстрируя сверхпластические свойства при температуре 400°С, при комнатной температуре обладали уровнем механических свойств, соизмеримым для исходного крупнозернистого состояния (табл.). При малом размере зерен в листах, полученных прокаткой РКУП заготовок, не наблюдали увеличения прочностных характеристик согласно соотношению Холла-Петча [3], что можно связать с увеличением до 15% объемной доли S (Al_2LiMg) фазы, которая приводит к разупрочнению сплава [4, 5].

Основной упрочняющей фазой в этом сплаве является δ′(Al_3Li) фаза, которая при искусственном старении выделяется в виде дисперсных частиц [4, 5]. Поэтому с целью упрочнения УМЗ листа сплава 1421 использовали кратковременный отжиг и дополнительное старение (см. табл.). Идея применения такой термообработки состояла в том, чтобы при температуре отжига близкой к температуре закалки частично растворить частицы S(Al_2LiMg) фазы, обогатив тем самым твердый раствор легирующими компонентами, достаточными для образования дисперсной δ′ (Al_3Li) фазы при старении. Время отжига УМЗ листа было сокращено до нескольких минут для предотвращения роста зерен. При этом предполагалось, что неполное растворение S(Al_2LiMg) фазы будет сдерживать рост зерен при температуре кратковременного отжига, существенно превышающей температуры РКУП и прокатки, а дополнительное старение приведет к выделению дисперсной δ′(Al_3Li) фазы, способствуя повышению прочности сплава. Несмотря на то, что в результате кратковременного отжига произошел рост зерен до 2,5 мкм, лист сплава 1421 после низкотемпературного старения при сохранении исходной пластичности 9% демонстрировал рекордное значение предела прочности (690 МПа), что на 30% выше прочности крупнозернистого сплава после термообработки на упрочнение по стандартным режимам (таблица).

Таблица. **Механические свойства сплава 1421 при комнатной температуре**

Состояние сплава	$\sigma_в$, МПа	$\sigma_в$, МПа	δ, %
Исходное крупнозернистое	460	290	10
Исходное крупнозернистое после термообработки на упрочнение по стандартным режимам	530	360	9
Исходное крупнозернистое после РКУП	470	380	11
Исходное крупнозернистое после РКУП и прокатки	450	410	5
Исходное крупнозернистое после РКУП и прокатки с применением кратковременного отжига и низкотемпературного старения	690	570	9

Список литературы

1. R.Z. Valiev, T.G. Langdon. Principles of equal-channel angular pressing as a processing tool for grain refinement. Progress in Materials Science. – V. 51 (2006). P. 881-981.
2. Н.Ф.Юнусова, Р.К.Исламгалиев, Р.З.Валиев. Высокоскоростная сверхпластичность в алюминиевых сплавах 1420 и 1421 подвергнутых равноканальному угловому прессованию. Металлы. 2 (2004) 21-27.
3. Физическое металловедение. В 3-х томах. Под. ред. Кана Р.У., Хаазена П.Т. // М.: Металлургия. - 1987.- Т.3. – 663 с.
4. Справочник. Промышленные алюминиевые сплавы. 2-е изд. Под ред. Алиева С.Г., Альтман М.Б., Амбарцумян С.М. и др. //М.: Металлургия. - 1984. - 528 с.
5. Тонкая структура и коррозионное растрескивание алюминиевых сплавов. Герчикова Н.С. // М.: Металлургия. - 1982. - 128 с.

НАНОСТРУКТУРА И СВОЙСТВА ГАБАРИТНЫХ ОБРАЗЦОВ СПЛАВА $Ti_{49,4}Ni_{50,6}$, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ИНТЕНСИВНОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ КРУЧЕНИЕМ

Лукьянов А. В., Гундеров Д. В., Прокофьев Е. А., Пушин В. Г.*, Уксусников А. Н.*

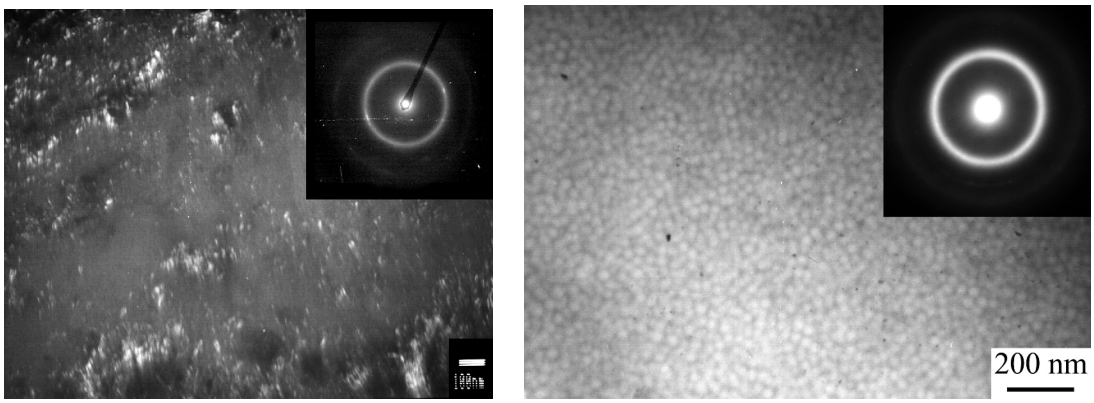
Институт физики перспективных материалов УГАТУ, Уфа,
alexlukjanov@yandex.ru
** Институт физики металлов УрО РАН, г. Екатеринбург*

Сплавы на основе никелида титана являются известными функциональными материалами с эффектами памяти формы (ЭПФ) [1, 2]. Аморфную и нанокристаллическую (НК) структуру в сплавах TiNi позволяет сформировать метод интенсивной пластической деформации кручением (ИПДК) [3, 4]. Традиционные режимы ИПДК позволяют получать только малые дисковые образцы диаметром 5–10 мм и толщиной около 0,1 мм [5]. Малые размеры ИПДК образцов затрудняют корректное определение механических и функциональных свойств не позволяют использовать высокопрочный материал, полученный данным методом, на практике. В настоящее время в ИФПМ УГАТУ создана новая уникальная установка, позволяющая получать цельные ИПДК образцы без трещин и микродефектов диаметром 20 мм и толщиной 1 мм. Данные размеры образцов позволяют провести комплексные исследования механических и функциональных свойств НК TiNi и использовать его для некоторых практических применений в мини-устройствах.

Исходным материалом для ИПДК служил сплав $Ti_{49,4}Ni_{50,6}$ производства США подвергнутый закалке от 800°С. Исходный размер зерен 50 мкм. В результате ИПДК (N = 7 оборотов) в образцах формируется аморфно-нанокристаллическая структура. Области с повышенной долей кристаллической составляющей чередуются с областями, состоящими из аморфной фазы, где доля нанокристаллов невысокая (рис.1, *а*). Также наблюдаются области, где сформировалась полностью аморфная структура (рис.1,*б*). Электронограмма, снятая с аморфно-нанокристаллического участка, представлена гало и отражениями от В2 кристаллической решетки, а на электронограмме, снятой с полностью аморфного участка, присутствует только гало.

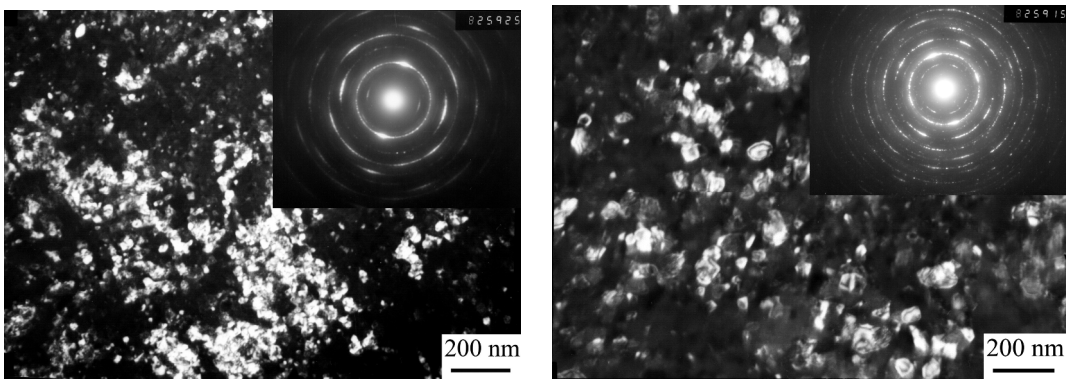
Отжиг при температуре 400 ºС приводит к полной кристаллизации образца и формированию однородной НК В2 структуры со средним размером зерен около 20 нм по всему объему образца – диска (рис 2, *а*). Анализ распределения зерен по размеру показывает, что имеется значительная доля зерен размером менее 10 нм, однако отдельные

зерна имеют размеры более 60 нм, хотя их доля очень незначительна. По светлопольным и темнопольным изображениям в состоянии после отжига 400°С границы зерен искривленные и в структуре наблюдается повышенная плотность дефектов. Размытость рефлексов на электронограммах свидетельствует о существенном уровне внутренних напряжений и искажений в кристаллической решетке. Дальнейший отжиг при температуре 500 ºС приводит к росту среднего размера зерен до 45 нм, зерна размером менее 10 нм не наблюдаются (рис.2, *б*). Границы зерен становятся боле четкими и ровными, плотность дефектов в теле и границах зерен заметно снижается. Это подтверждает сравнение картин микродифракции после отжигов 400 и 500ºС. Отжиг при 500 ºС приводит к снижению уровня внутренних напряжений и, как следствие, кольца на электронограмме становятся более четкими (рис.2, *б*).



а) б)

Рис.1. Микроструктура сплава $Ti_{49.8}Ni_{50,6}$ подвергнутого ИПДК N = 7 оборотов



а) б)

Рис.2. Микроструктура после ИПДК N=7 оборотов (краевая часть) и последующих отжигов при 400 (а) и 500ºС (б) и соответствующая картина микродифракции.

Механические испытания показали, что аморфно – нанокристаллическое состояние сформированное методом ИПДК в TiNi показало более высокую прочность по сравнению с исходным микрокристаллическим состоянием. Измерения микротвердости показали, что после ИПДК (7 оборотов) происходит рост микротвердости с исходных 1800 МПа до 5500 МПа. Механические испытания на растяжение показали, что ИПДК приводит к увеличению предела прочности $\sigma_в$ с исходных 1050 МПа до 2100 МПа и предела текучести $\sigma_т$ с 560 до 2040 МПа, т.е. более чем в 4 раза. Пластичность при этом составила 10%. Площадка фазовой псевдотекучести на кривой сплава после ИПДК отсутствует, что объясняется подавлением деформационно-индуцированного мартенситного превращения в результате аморфизации сплава. При растяжении ИПДК-образцов шейка не образуется, образец деформируется с постоянным коэффициентом деформационного упрочнения вплоть до разрушения, и коэффициент деформационного упрочнения значительно больше, чем у исходного материала.

Отжиг ИПДК образца 400 ºС 20 мин не приводит к снижению прочностных характеристик. Внешний вид кривой изменяется – появляется площадка фазовой псевдотекучести при значительном напряжении $\sigma_м$ = 450 МПа (рис.3, В). Таким образом, деформационно-индуцированное мартенситное превращение в НК TiNi происходит при более высоких значениях приложенных напряжений, чем исходном крупнозернистом состоянии. Отжиг при повышенных температурах обеспечивает релаксацию дефектов и нано-кристаллизацию присутствующей в образцах аморфной фазы с образованием зерен В2 фазы. Это приводит к появлению способности материала к деформационно-индуцированному мартенситному превращению и соответственно появлению площадки фазовой псевдотекучести.

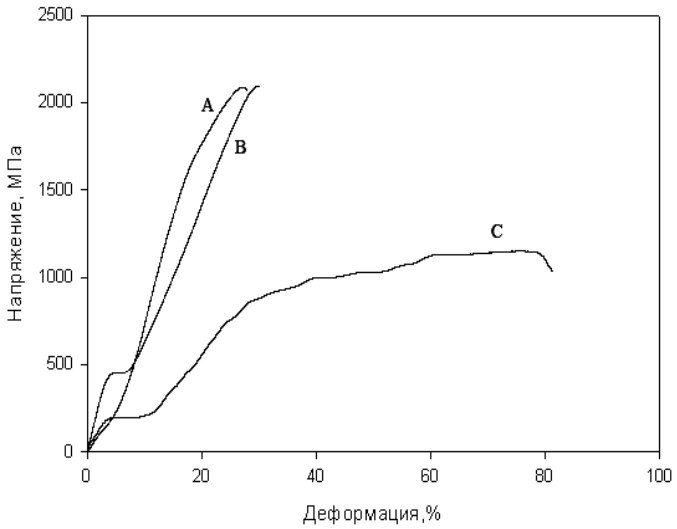


Рис.3. Условные кривые напряжение–деформация при растяжении сплава $Ti_{49.4}Ni_{50.6}$ подвергнутого кручению в канавке с последующим нагревом. А) ИПДК+400°С; В) ИПДК; С) ИПДК+550°С

Последующий отжиг при 550 °С после ИПДК приводит к снижению прочностных свойств сплава. Предел прочности $\sigma_В$ составил 1150 МПа, а предел текучести $\sigma_Т$ – 860 МПа при $\sigma_м$, равной 200 МПа. При этом пластичность возросла до 65%. Сплав в этом состоянии проявляет необычное деформационное поведение, выражающееся в появлении на инженерных кривых «напряжение – деформация» протяженной стадии пластической деформации с низким коэффициентом деформационного упрочнения. Это явление было обнаружено ранее в работе [6].

Таким образом, после применения новой схемы ИПДК были получены цельные аморфнонанокристаллические образцы с высокими прочностными характеристиками. Последующий отжиг при 400ºС приводит к формированию НК структуры при этом прочность не снижается, зато появляется площадка фазовой текучести при высоких значениях предела текучести, что позволяет ожидать проявление ЭПФ с высокими характеристиками.

Список литературы

1. Shape Memory Materials. Ed. by K. Otsuka and C.M. Wayman. Cambridge: Cambridge University Press. 1999. -284 p.
2. Хачин В.Н., Пушин В.Г., Кондратьев В.В. Никелид титана, структура и свойства. М.: Наука, 1992. - 161 с.
3. Prokoshkin S.D, Khmelevskaya I.Yu., Dobatkin S.V., et al. Alloy composition, deformation temperature, pressure and post-deformation annealing effect in severely deformed TiNi based shepe memory alloys. Acta Mater 2005; V 53, 2703-2714.
4. A.V. Sergueeva et al. Structure and properties of amorphous and nanocrystalline NiTi prepared by severe plastic deformation and annealing. Mater. Sci. Eng. A339 (2003) 1259-165.
5. Pushin V.G., Stolyarov V.V., Valiev R.Z. et. al. Development of methods of severe plastic deformation for the production of high – strength based on titanium nickelide with a shape-memory effect // Phys. Met. Metallogr. 2002. V. 94. Supl. 1. P. S54-S68.
6. Прокошкин С.В., Хмелевская И.Ю., Добаткин С.В., Трубцына И.Б., Татьянин Е.В., Столяров В.В., Прокофьев Е.А. Эволюция структуры при интенсивной пластической деформации сплавов с памятью формы на основе TiNi // ФММ. 2004. Т.97. №6. С. 84-90.

ОПТИЧЕСКИЕ И МАГНИТОТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК $La_{0.8}Ag_{0.1}MnO_{3+d}$ С НАНОРАЗМЕРНЫМИ СТРУКТУРНЫМИ ДОМЕНАМИ

Телегин А. В., Сухоруков Ю. П., Кауль А. Р, Горбенко О. Ю, Мельников О. В.

Институт физики металлов УрО РАН, Екатеринбург,
Московский Государственный Университет им. М.В. Ломоносова,,
suhorukov@imp.uran.ru

Пленки манганитов лантана являются новым функциональным материалом, электрическими и оптическими свойствами которого можно управлять температурой и/или внешним магнитным полем. Проблема улучшения технических параметров манганитов, обладающих колоссальным магнитосопротивлением (magnetoresistance, MR) и его оптическим аналогом вблизи температуры Кюри (T_C) — гигантским магнитопропусканием ИК-излучения (magnetotransmission, MT) [1], решается, в основном, путем поиска оптимального уровня легирования и значения среднего радиуса катиона в лантановой подрешётке. Например, легирование $LaMnO_3$ одновалентными ионами Ag^+ приводит к увеличению T_C до температур выше комнатной и колоссальному MR~25 % в поле 10 кЭ вблизи температуры Кюри [2]. Особенностью пленочного состояния в манганитах является наличие различного рода неоднородностей, которые проявляются в оптических, магнитооптических, электрических и магнитотранспортных свойствах пленок. Заметим, что данные транспортных и магнитных свойств неоднородных манганитов, вследствие их усреднения по объему образца, не позволяют выявить наличие неоднородностей, что часто является причиной некорректной трактовки результатов. Для получения надёжной информации о наличии зарядовых и магнитных неоднородностях необходимы комплексные исследования оптических, электрических, магнитооптических и магнитотранспортных свойств.

В настоящей работе исследованы тонкоплёночные манганиты с искусственно созданными наномасштабными зарядовыми и магнитными неоднородностями с целью изучения влияния таких неоднородностей на свойства манганитов.

В качестве объектов использовались эпитаксиальные пленки $La_{0.8}Ag_{0.1}MnO_{3+\delta}$ разной толщины, обладающие вариантной структурой, выращенные на подложках $ZrO_2(Y_2O_3)$ при использовании оригинальной двухшаговой процедуры [3] методом химического осаждения из паров металлоорганических соединений (MOCVD). Особенностью таких пленок является наличие в плоскости пленки высокопроводящих структурных доменов размером 30–40 нм, разделённых слабопроводящими высокоугловыми границами (19,5°, 70,5° и 90°) размером ~ 0,4 нм – эквивалентная или вариантная структура [4]. Набор ориентировок высокоугловых границ строго фиксирован, а их концентрация не изменяется по толщине пленки. В этом состоит принципиальное отличие вариантных структур от поликристаллических и гранулярных материалов.

Так как проводимость внутри и на границах структурных нанодоменов существенно различается, это отражается в поведении температурной зависимости пропускания света $I(T)$ и электросопротивления $\rho(T)$. В пленках $La_{0.8}Ag_{0.1}MnO_{3+\delta}$/ZYO с вариантной структурой, в отличие от пленок близкого состава, но не обладающих вариантной структурой [5], переход металл–изолятор в зависимости $\rho(T)$ происходит при температуре T_M, существенно ниже T_C, в то время как оптический отклик на переход металл–изолятор в температурной зависимости пропускания ИК-излучения при температуре T_I — вблизи температуры Кюри (рис. 1*а,б*). Подобное поведение мы наблюдали в случае плёнок и поликристаллов с зарядовым разделением фаз [6], т.е. когда в объёме диэлектрической матрицы образуются высокопроводящие «металлические» капли.

Максимальные значения T_C и характерных температур T_M и T_I достигаются в пленке $La_{0.8}Ag_{0.1}MnO_{3+\delta}$ толщиной 800 нм, что свидетельствует о ее наибольшей зарядовой и магнитной однородности. Дальнейшее увеличение толщины пленки до 1000 нм приводит к усилению неоднородности, что проявляется в увеличении электросопротивления и понижении характерных температур. Усиление неоднородности связано с неоднородным распределением ионов Ag^+ и вакансий La^{3+} по толщине пленок, а также морфологией плёнок. О наличии магнитной неоднородности по толщине пленки свидетельствуют и разные значения температур Кюри со стороны пленки и подложки.

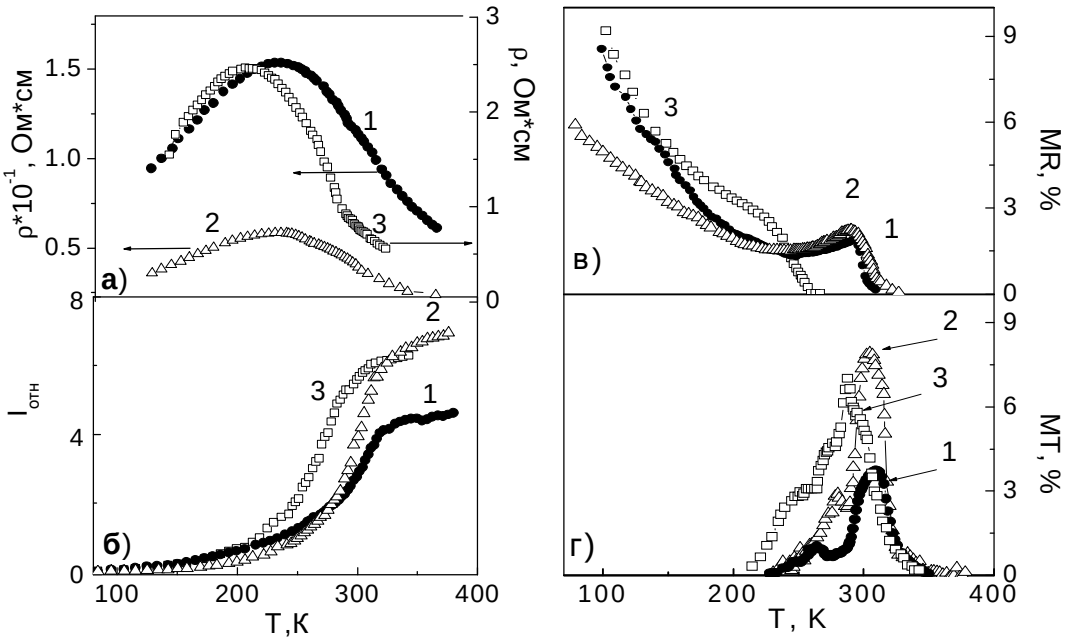


Рис. 1. Температурные зависимости удельного электросопротивления (ρ)(*а*); относительного пропускания света ($I_{отн} = I(T)/I_{80K}$) (*б*); магнитосопротивления (MR) (*в*) и магнитопропускания света (MT) (*г*) пленок $La_{0.8}Ag_{0.1}MnO_3$/ZYO толщиной 500 (1), 800 (2) и 1000 нм (3)

С магнитными неоднородностями связано появление дополнительных максимумов в зависимости магнитопропускания (рис. 1*г*). Основной максимум магнитопропускания вблизи температуры Кюри связан с объемом пленки $La_{0.8}Ag_{0.1}MnO_{3+\delta}$. Дополнительные максимумы обусловлены присутствием ферромагнитных фаз с более низкой T_C, например, $La_{1-x}MnO_3$, пленки, используемой в качестве основы при двухшаговом методе выращивании пленок. Возможно, что эта фаза присутствует в области границы пленка-подложка, где проникновение ионов серебра может быть затруднено из-за наличия эпитаксиальных напряжений.

Отметим, что изменение толщины пленок практически не меняет величину колоссального MR вблизи T_C, но при этом величина MT в максимуме пропорциональна толщине пленок 500 и 800 нм. При дальнейшем росте толщины пленки магнитопропускание уменьшается, что связано с уменьшением объёмной доли ферромагнитной фазы в пленке.

В пленках $La_{0.8}Ag_{0.1}MnO_{3+\delta}$ с вариантной структурой, в отличие от пленок без вариантной структуры, помимо колоссального MR существует вклад в магнитосопротивление (рис. 1*в*), обусловленный туннелированием спин-поляризованных электронов через границы структурных нанодоменов, так называемое туннельное магнитосопротивление. Туннельное MR растет при понижении температуры пленки. Вклад магнитопропускания, связанный с туннельным MR, не превышает 0,3 % и практически не виден на фоне гигантской величины MT~6–9 % вблизи T_C. Это позволило разделить вклады туннельного и колоссального магнитосопротивления в пленке с вариантной структурой и

путем подгонки описать туннельное MR функцией $f = a + \frac{b}{\sqrt{T}}$, где a, b – константы. Такая зависимость характерна для нанопорошков, в которых туннельное MR связанно с туннелированием спин-поляризованных электронов между большими зернами через параллельные цепочки более мелких нанозерен. Оцененная величина спиновой поляризации электронов в пленках с вариантной структурой разной толщины составляет $P \sim 0{,}4–0{,}5$.

Таким образом, наличие слабо проводящих границ в искусственно созданной зарядово-неоднородной системе в виде нанодоменной структуры в пленках $La_{0.8}Ag_{0.1}MnO_{3+\delta}$ приводит к появлению вклада туннельного магнитосопротивления, который слабо проявляется в магнитопропускании, а также к смещению температуры перехода металл-изолятор относительно температуры оптического отклика на МИ-переход, близкой температуре Кюри пленки. Наличие магнитных неоднородностей, обусловленных существованием фаз с более низкой T_C, по сравнению с T_C основного объёма плёнки, проявляется в виде дополнительных максимумов в магнитопропускании. Особенности магнитооптических и магнитотранспортных свойств, переход металл-изолятор и оптический отклик на переход в пленках с $La_{0.8}Ag_{0.1}MnO_{3+\delta}$ с вариантной структурой могут быть использованы в различных оптоэлектронных устройствах.

Работа поддержана госконтрактом ФАНИ № 02.442.11.7355, проектом ОФН РАН и Президиума УрО РАН "Новые материалы и структуры", "Проектом УрО РАН и ДВО РАН", проектами РФФИ № 07-02-00068 и № 06-03-33070.

Список литературы

1. Yu.P.Sukhorukov, A.P.Nosov, N.N.Loshkareva, A.V.Telegin et. al. // J.Appl.Phys. **-97** №5 (2005).
2. O.V. Melnikov, Yu.P. Sukhorukov, A.V. Telegin et. al. // J. of Physics: Cond. Matt. **18** P.3753–3765 (2006)
3. Gorbenko O. Yu., Kaul A. R. et. al. // J. Matt. Chem. **7**. № 5 P. 747–752 (1997) [4] Кауль А. Р., Горбенко О. Ю. и др. Успехи химии. **73** №9 (2004)
4. Ю.П.Сухоруков, Е.А.Ганьшина, А.Р.Кауль и др. // Сборник трудов XX международной школы семинара НМММ-20, Москва-2006, с.777-779 (2006)
5. Сухоруков Ю. П., Лошкарева Н. Н., Ганьшина Е. А. и др. // ЖЭТФ. **123** Вып. 1 С. 293–304 (2003)

КИНЕТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СТРУКТУРНО-МОДИФИЦИРОВАННОЙ ПОВЕРХНОСТИ В ЭКСТРЕМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ ДЕФОРМАЦИИ

Белоусов Н. Н

Донецкий физико-технический институт им. А.А.Галкина НАН Украины
bel@hpress.fti.ac.donetsk.ua

Актуальность. Одним из основных направлений физики твердого тела, возникшем на стыке современной физики поверхности, физики прочности (пластичности) и физики высоких давлений, является изучение особенностей формирования поверхностных структурных состояний и совершенствования методов исследования физико-механических свойств. Практический интерес представляют исследования кинетики формирования поверхностных и объемных субмикро- и наноструктурных состояний, особенно,

в экстремальных условиях пластического деформирования [1, 2], что определило новое научное направление – «физика твердого тела в экстремальных условиях». В первую очередь, это относится к разработке новых подходов по изучению:

а) экстремальных условий структурно-фазовой модификации поверхности, особенно, деформационно-силовыми методами предельной величины, включая получение поверхностных наноструктур;
б) особенностей формирования поверхностных наноструктурных состояний в условиях экстремального деформационно-силового воздействия;
в) возможности управления свойствами поверхности, путем вакуумного напыления различных веществ на предварительно наноструктурированные поверхности;
г) особенностей изменения физико-механических свойств поверхности;
д) влияния состояния поверхности на объемные свойства материалов.

Наиболее актуальным, с научно-практической точки зрения, является подход, связанный с реализацией предельного напряженно-деформированное состояния в экстремальных условиях поверхностного пластического деформирования под давлением и инициирование структурно-фазовой дестабилизации кристаллической решетки в поверхностном слое. С методической точки зрения актуальным является разработка и развитие in situ методов получения и исследования физико-механических свойств наноструктурированной поверхности [3]. В первую очередь, это относится к совершенствованию метода кинетического микроиндентирования [4]. Цель работы: инициировать и исследовать процесс деформационной стимуляции структурно-фазовых изменений поверхности в условиях одновременного влияния интенсивных пластических деформаций и высоких давлений (реализованных в наковальнях Бриджмена), а также усовершенствовать метод кинетического микроиндентирования для установления взаимосвязи между структурно-фазовым состоянием поверхности с нанокристаллической структурой и физико-механическими свойствами сильнодеформированных материалов.

Материал и методика эксперимента. Основным материалом исследования выбраны твердые растворы железа: Fe–(5, 20)%Co, Fe–(5, 10)%Mn, Fe–20%Cr, Fe–18%Cr–10%Mn, Fe–10%Cr–10%Mn, Fe–10%Cr–10%Mn–16%Ni с различным содержанием азота C_N = 0,06÷1,2%N. Для осуществления интенсивной поверхностной деформации в условиях давления (e = 2÷7, P = 0,5÷1,5 ГПа) использовались наковальни Бриджмена [3] в виде усечённых конусов из алмазов (конечный диаметр микрообразцов D = 0,8мм, толщина d = 0,01÷0,05 мм) и металлокерамического твёрдого сплава ВК-6 (D = 3 мм, d = 0,1÷0,3мм). Наноразмерные покрытия TiN наносились вакуумно-дуговым методом в среде азота (установка ВНП-350 = 0,2) на тонкую (h = 0,25 мм) подложку (d = 3 мм) из Fe–Cr–Mn–Ni твердого раствора с C_N = 0,57%N со структурно-модифицированной поверхностью. Для исследования физико-механических свойств усовершенствован и применен метод кинетического микроиндентирования (КМИ) [4]. Необходимость усовершенствования и применения метода КМИ вызвана невозможностью использования стандартных методов традиционного материаловедения для исследования образцов со специфическими размерами. Метод КМИ применен для in situ исследований послойной однородности физико-механических свойств поверхностных наноструктурированных состояний, оцениваемой непосредственно по глубине внедрения индентора. Для исследования микрообразцов, получаемых в алмазной наковальне Бриджмена, метод КМИ усовершенствован и применен непосредственно в структурно-деформационной камере, путем замены верхней наковальни на держатель алмазного индентора. Точность измерения силы $\Delta F = \pm 5 \cdot 10^{-4}$N; точность измерения перемещения $\Delta L = \pm 2 \cdot 10^{-4}$мм; скорость внедрения алмазного индентора 10^{-4}÷0,1мм/мин, оптическая точность измерения размеров микротрещин в окрестности отпечатка $\Delta l = \pm 2 \cdot 10^{-3}$мм непосредственно в про-

цессе КМИ. При кинетическом микроиндентировании характеризовались следующие параметры:

1) коэффициент интенсивности напряжений первого рода K_{1c} (трещиностойкость): $K_{1c} = \alpha\cdot(E^*/H)^{1/2}\cdot P/C^{3/2}$, где P – критическая нагрузка появления трещин; $E^* = E/(1-\nu^2)$ – приведенный контактный модуль упругости при микровдавливании (E определяется по кривой разгрузки, ν – коэффициент Пуассона), H – невосстановленная микротвердость, ($H = 1854\cdot P/(7\cdot h)^2$, h – глубина внедрения индентора), C – длина радиальных трещин ($C = \sqrt{2}\cdot(h_t - h_c) + Q\cdot E/H)\cdot h_c$, h_t и h_c находятся из кривых микроиндентирования);

2) эффективная (поверхностная) энергия разрушения $W_p = K^2_{1c}/2\cdot E$;

3) индекс хрупкости $f = H/K_{1c}$;

4) критерий микрохрупкости $\gamma = H^3/E^2$.

Адгезионные свойства поверхностных покрытий определяли методом микросклерометрии при различных нагрузках (F = 20÷100 N).

Фазовый состав покрытия, размеры ОКР и величина микронапряжений оценивались методом рентгеноструктурного анализа: установка Дрон-3 (метод Брэгга–Брентано), излучение – $K_{\alpha 1}$ Co, регистрация и обработка дифрактограмм компьютерная. Электронномикроскопические исследования проводились методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ-100К).

Результаты эксперимента. *In-situ* методами микроиндентирования (рис.1) обнаружено, что для деформационно-модифицированного поверхностного слоя (e = 5, P = 1,2 ГПа, толщина до 40 мкм) твердого раствора Fe–10%Cr–10%Mn–16%Ni, с C_N = 0,57%N (рис.1, кр.1) и с напыленным (толщиной до 2 мкм) слоем TiN (рис.1, кр.2) нерелаксированная твердость (при средних размерах ОКР до 150 нм) составила 30 ГПа (при нагрузке 200 Н), в то время как твердость, измеренная по методу Виккерса, оказалась 50 ГПа. Обнаружено, что структурно-модифицированный поверхностный слой обладает меньшим коэффициентом упругого возврата (W = 20÷40%), чем с напылением (W = 50÷80%,), и зависит от концентрации азота. Зная невосстановленную твердость H (по глубине внедрения индентора) и модуль Юнга E (по кривой разгрузки), оценивали уровень сопротивления поверхностного слоя пластической деформации, который тем выше, чем больше отношение H^3/E^2. Показано, что для C_N = 0,57%N (e = 5, P = 1,2 ГПа) это отношение составляет 0,15 ГПа, с напылением – 1,31 ГПа. Путём варьирования структуры деформированного слоя стремились, при сохранении высокой твердости, добиться минимально возможного модуля Юнга.

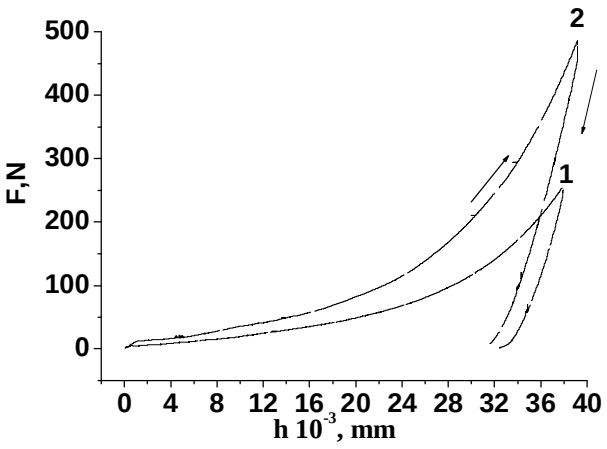


Рис.1. Кинетическое микроиндентирование деформационно-модифицированной поверхности (1); и поверхности с напыленным слоем TiN (2).

В результате сочетания наноструктурирования и напыления: твердость поверхности была увеличена до 45 ГПа; приведенный модуль Юнга (E) изменился с 402 до 470 ГПа; сопротивление пластической деформации (по отношению H^3/E^2) увеличилось от 0,32 до 0,68 ГПа. Практический интерес представляет структурная модификация поверхности, способствующая торможению и даже залечиванию микротрещин. Установлена экспериментальная зависимость (по величине критического коэффициента интенсивности напряжений K_{1c}) между параметрами поверхностной субмикро- и нанострук-

туры, и ее сопротивлением зарождению и распространению микротрещин. Экспериментально обнаружено, что чем меньше размеры субмикроструктуры и больше их разориентация, тем больше коэффициент трещиностойкости K_{1c}. Показано, что чем больше величина K_{1c}, тем лучше поверхностная структура сопротивляется разрушению, и при больших длине трещины и деформирующем напряжении происходит разрушение. Это открывает возможности повышения механических свойств объёмных материалов путём формирования поверхностных наноструктур с повышенной трещиностойкостью.

Методом КМИ поверхности исследована кинетика формирования отпечатка в условиях больших микроконтактных деформаций и различных скоростей внедрения индентора. Исследованы кинетические условия зарождения трещин и начальные стадии разрушения структурно-модифицированой поверхности. Обнаружен переход от вязкого характера разрушения к хрупкому. Выявлены условия вязко-хрупкого перехода по скоростной зависимости трещиностойкости, размера трещин, микрохрупкости, поверхностной энергии разрушения. Обнаружено, что при постоянных температуре ($T = T_к$) и нагрузке на индентор (F = 500 Н), трещины зарождаются в широком интервале скоростей деформации $10^{-2} \div 1c^{-1}$, что зависит от условий и характера структурной модификации, а также от наличия напыленного слоя. Увеличение концентрации азота и напыление поверхностного слоя расширяет деформационно-силовой интервал вязкого разрушения, вследствие смещения критического напряжения зарождения трещин в сторону более высоких значений. Это говорит о росте сопротивления хрупкому разрушению, вследствие наноструктурирования поверхности Fe–Cr–Mn–Ni твердых растворов и нанесения вакуумного покрытия.

Список литературы

1. Р.З. Валиев. Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией. Логос, М (2000).
2. В. Пшибыльский. Технология поверхностной пластической обработки. Металлургия, М (1991).
3. Н.Н. Белоусов. ФТВД 16, 4, 90 (2006).
4. В.И. Барбашов. Н.Н. Белоусов, ФТВД 11, 2, 86 (2001).

ОБРАЗОВАНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ ЧАСТИЦ α-Fe В СТАЛИ 12Х18Н10Т ПРИ ИОННО-ЛУЧЕВОМ АЗОТИРОВАНИИ

Биленко Э. Г., Вегера И. И.

ГНУ «Физико-технический институт НАН Беларуси», Минск, Беларусь,
vmo@tut.by

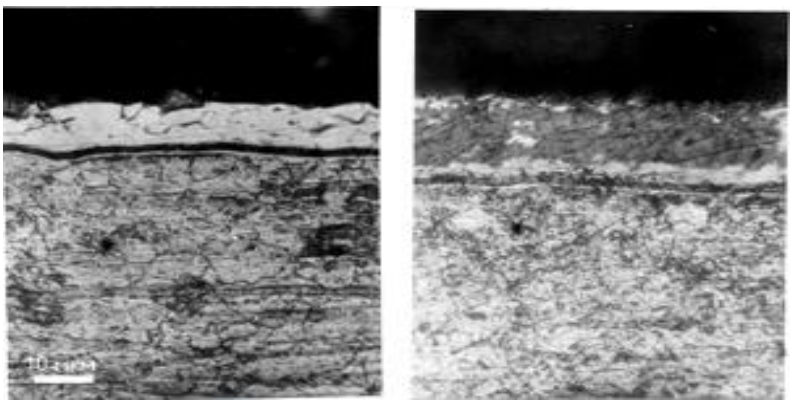
Введение. Ионно-лучевая обработка с высокой плотностью ионного тока азотом сплавов на основе железа приводит к формированию на поверхности модифицированного слоя, физико-механические свойства которого в значительной степени отличаются от свойств нижележащих слоев.

В зависимости от флюенса ионов возможно образование в поверхностных слоях метастабильных (пересыщенных) твердых растворов, выделений новых фаз, а также потери дальнего порядка в расположении атомов, образующих кристаллическую решетку твердого тела [1, 2]. Определение конкретных концентрационных и температурных параметров реализации той или иной структуры представляет достаточно сложную

задачу, требующую учета параметров ионно-лучевой обработки (энергия, плотность ионного тока, температура процесса) а также исходной структуры обрабатываемого материала [3].

Материалы и методика исследования. Материалом для исследований была выбрана аустенитная нержавеющая сталь 12Х18Н10Т. Ионно-лучевая обработка образцов осуществлялась на базе вакуумной установки УВН-2М с использованием ленточного ионного источника. Азотирование полиэнергетическим потоком ионов проводилось с энергией 2,5 кэВ и плотностью ионного тока ~2 мА/см^2, до набора дозы внедренных ионов ~3×10^{19} см$^{-2}$. Нагрев образцов осуществлялся резистивным нагревателем со стороны необрабатываемой поверхности образца до температур 620-770 К.

Результаты исследований и их обсуждение. В исходном состоянии сталь имеет аустенитную структуру с периодом кристаллической решетки a = 0,3593 нм. Ионное азотирование нержавеющей стали 12Х18Н10Т при 620, 670, 720 и 770 К приводит к образованию модифицированных слоев толщиной соответственно равной 3–4, 5–6, 10–12 и 15–20 мкм (рис. 1).



720 К 770 К

Рис.1. Микроструктура поверхностных слоев стали 12Х18Н10Т, модифицированных ионами азота при различных температурах

Микротвердость упрочненной поверхности увеличивается с ростом температуры с 3800 МПа до 16000 МПа (рис. 2). Твердость неимплантированной сердцевины образцов стали сохраняется на уровне $H_ц$ = 2500 – 2600 МПа. Результаты послойных измерений свидетельствуют о сравнительно быстром снижении микротвердости по глубине ионно-модифицированных при 620–720 К слоев. В результате ионной обработки при 770 К значения микротвердости на глубине слоя до 15 мкм сохраняется на уровне превышающем 10000 МПа, что свидетельствует о сравнительно однородном распределении легирующей примеси, достигаемом после высокотемпературного ионного азотирования.

Исследование фазового состава имплантированных азотом образцов стали 12Х18Н10Т проводилось в CuK_α и CoK_α излучениях. Два излучения использовались для того чтобы качественно оценить распределение фаз по глубине модифицированного слоя. Фазовый состав твердого слоя после ионной обработки при 620 К – азотистый аустенит, а после 670 и 700 К – нитридная фаза на основе ГЦК решетки (γ'_N) с гексагональными (670 К) или тетрагональными (720 К) искажениями. Ионно-лучевое имплантация азота в сталь 12Х18Н10Т при 770 К наряду с образованием в поверхностном слое фазы γ'_N приводит к выделению в слое частиц CrN, а также появлению в нем наноразмерных частиц ферромагнитного α-Fe в результате $\gamma\rightarrow\alpha$ превращения обедненного хромом аустенита.

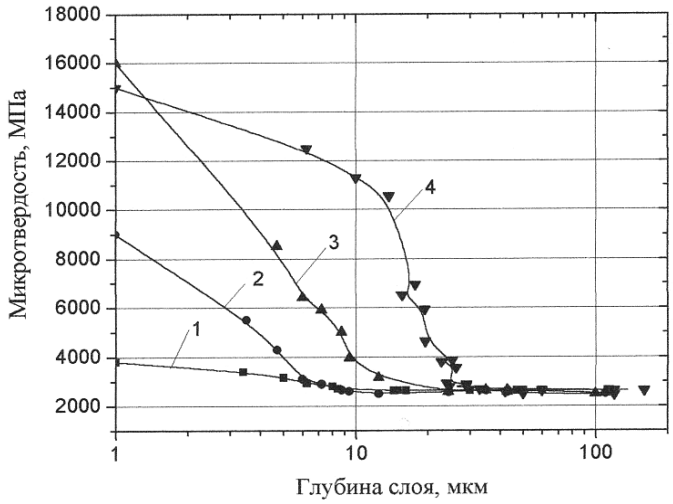


Рис. 2. Распределение микротвердости по глубине модифицированной ионами азота стали 12Х18Н10Т.
1 – имплантация N^+ при 620 К;
2 – то же при 670 К;
3 – то же при 720 К;
4 – то же при 770 К

Кроме этого в слое обнаруживаются следы присутствия новой фазы, которая предварительно идентифицирована, как гексагональный нитрид $(FeCr)_2N$ с отношением осей с/а≅1,6. Сопоставление дифрактограмм, полученных в различных излучениях, свидетельствует об уменьшении концентрации углерода в фазе γ_N в подповерхностных участках модифицированного слоя. Кроме того для дифрактограммы, снятой в CuK_α излучении от имплантированной при 770 К стали, характерным является несколько повышенная относительная интенсивность от α-Fe, что свидетельствует о повышенном содержании этой фазы в тонких поверхностных слоях модифицированной азотом стали.

Магнитными исследованиями модифицированного слоя образцов показано, что при размерах частиц α-Fe 3-6 нм, которые образуются при температуре 720 К, модифицированный слой имеет максимальную магнитную проницаемость, а при размерах до 8 нм – температура обработки составляет 770 К - слой характеризуется наивысшей коэрцитивной силой. Послойными исследованиями установлено, что ферромагнитная структурная составляющая равномерно распределяется по всей толщине слоя.

Выводы. Низкоэнергетическое ионно-лучевое азотирование при высоких плотностях ионного тока аустенитной стали 12Х18Н10Т позволяет получать модифицированный слой толщиной до 20 мкм в зависимости от температуры образца. Рентгеновскими исследованиями показано, что упрочненный слой состоит из нитридной фазы на основе ГЦК решетки с гексагональными (670 К) и тетрагональными искажениями (720 К). При температурах свыше 690 К в слое формируются частицы CrN и наноразмерные частицы ферромагнитного α-Fe, эффективный размер которых составляет 3-8 нм в зависимости от температуры. Данная технология ионно-лучевого азотирования аустенитных нержавеющих сталей может найти широкое применение при производстве медицинских инструментов.

Список литературы

1. Ф.Ф. Комаров Ионная имплантация в металлы, М.: Металлургия (1990), 216.
2. Комаров Ф.Ф., Новиков А.П., Буренков А.Ф. Ионная имплантация. Минск, "Універсітэцкае", 1994.-304с.
3. Белый А.В., Кукареко В.А., Лободаева О.В., Таран И.И., Ших С.К. Ионно–лучевая обработка металлов, сплавов и керамических материалов. – Минск: Физико–технический институт, 1998. – 220 с.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПЛАЗМЫ ДЛЯ УЛУЧШЕНИЯ ЗАЩИТНЫХ СВОЙСТВ НАНОРАЗМЕРНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ НА ЖЕЛЕЗЕ

Ляхович А. М.

Отдел физики и химии наноматериалов, Физико-технический институт Уральского отделения РАН, Ижевск,
uds@pti.udm.ru

Одним из перспективных направлений в области защиты металлов от коррозии является создание тонких, наноразмерных покрытий, способных надежно защищать металл. Наноразмерные покрытия на металлах, создаваемые ингибиторами атмосферной коррозии, часто являются водорастворимыми и эффективны лишь при условии применения газо- и водонепроницаемой барьерной упаковки. Обработка таких покрытий в низкотемпературной плазме (НТП) значительно увеличивает их защитную способность.

В работе исследовано покрытие, получаемое при действии ингибитора атмосферной коррозии – м-нитробензоата гексаметиленимина (Г-2) на поверхность железа, до и после обработки его в НТП. Образцами служили пластины железа зонной плавки, на которые наносили водный раствор Г-2 концентрации 3×10^{-4} моль/л. Образцы выдерживали в герметично закрытом бюксе в течение 40 ч, что обеспечивало стабильность сформированного гетерогенного защитного слоя. Плазмообработку образцов производили в НТП-реакторе колокольного типа с рабочим объемом 200 $см^3$. Возбуждение НТП остаточного воздуха осуществляли полем частотой 40,68 ± 2% МГц; давление в системе 13,32 Па, удельная мощность $3,0\times10^{-4}$ $Вт/м^2$, длительность обработки 2 мин. До и после плазмообработки часть образцов многократно промывали водой до отсутствия следов Г-2 в промывочной жидкости.

Методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, атомной силовой микроскопии исследованы свойства покрытия Г-2 на поверхности воздушно-окисленного железа до и после модифицирования.

Коррозионные испытания выявили повышенную защитную способность покрытия после модификации его в НТП, в частности, время до появления продуктов коррозии (при относительной влажности воздуха 98 % и температуре 40^oC) на образцах железа повысилось с 5 до 60 сут.

Исследования показали, что под воздействием раствора Г-2 на поверхности воздушноокисленного железа формируется гетерогенный слой, включающий азотсодержащий адсорбционный слой и высшие оксиды железа (рис.1).

Адсорбированный слой, имеющий толщину 70 нм состоит, в свою очередь, из внутреннего водонесмываемого слоя и наружного водорастворимого слоя толщиной 40 нм. Причем прочность водонесмываемого слоя в два раза выше. Основным компонентом внутреннего водонесмываемого слоя являются продукты восстановления Г-2. Наружный водорастворимый слой содержит, главным образом, продукты диссоциации и гидролиза Г-2.

После обработки в НТП доля водонесмываемого адсорбционного слоя увеличилась до 50% при утоньшении всего покрытия до 60 нм. Прочность внутреннего слоя покрытия увеличилась в три раза. Еще более значительному упрочнению подвергся наружный слой, который не разрушился даже при максимальной нагрузке, создаваемой АСМ при исследовании. Выявлено, что после плазмообработки при изображении адсорбционных слоев в боковых силах (метод АСМ) происходит усиление контраста и появляются области микронеоднородностей порядка 50 нм. По-видимому, этот эффект

связан с изменением физико-химического строения покрытия после плазмообработки, что согласуется с полученными РФЭС данными (рис.1). Кроме того, установлено, что после плазмообработки уменьшаются силы адгезии между иглой АСМ и поверхностью покрытия, свидетельствующие об уменьшении полярности поверхности покрытия.

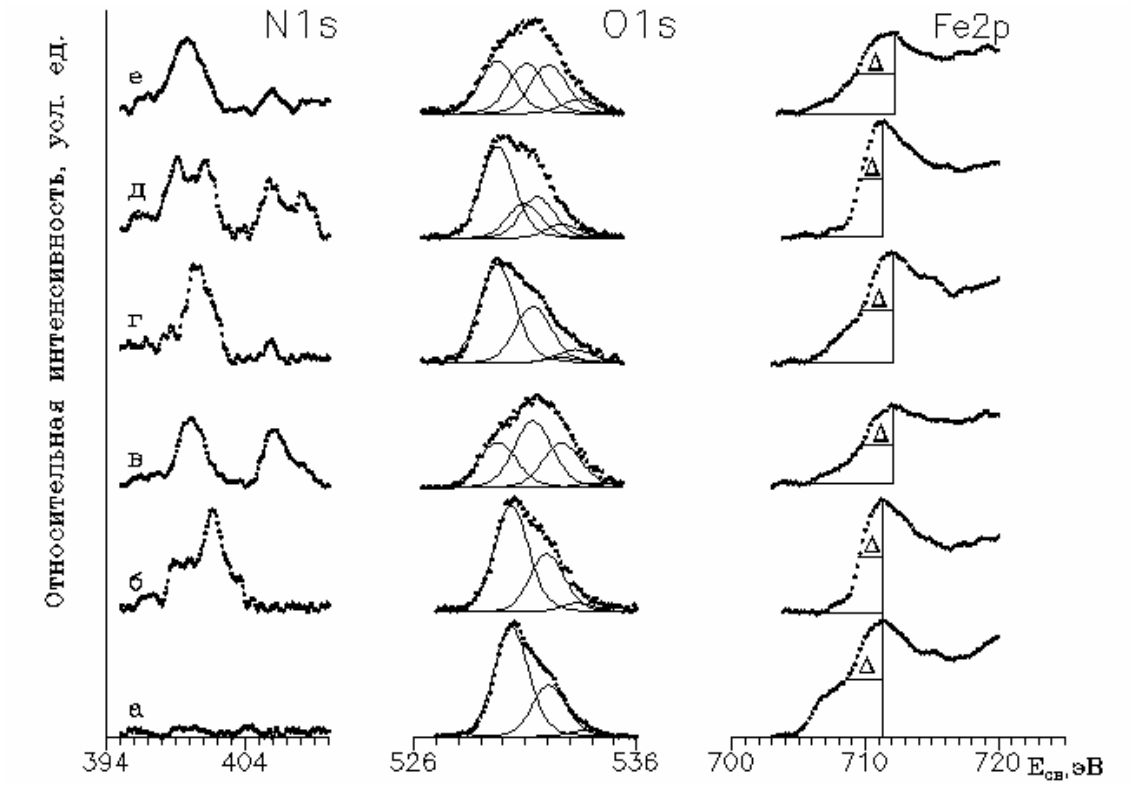


Рис. 1. РФЭ-спектры поверхности железа: *а* – исходного; *б* – после обработки в плазме остаточноного воздуха; *в* – с ингибированным покрытием, *г* – с покрытием после отмывки в воде, *д* – с покрытием, обработанным в плазме, *е* – с покрытием, обработанном в плазме и отмытом в воде

Таким образом, установлено, что модификация покрытия под действием плазмы протекает по всей толщине. При этом происходит изменение толщины как внешних (смываемых), так и внутренних (химадсорбционных) слоев покрытия. Плазменная деструкция части наружного и внутреннего слоев ингибитора приводит к уменьшению толщины защитного слоя и образованию новых O- и N-содержащих соединений. Образующиеся в плазме межмолекулярные ковалентные связи уменьшают подвижность молекул, увеличивают плотность слоев, благодаря чему повышаются время защитного действия и прочность слоев. Кроме того, улучшение барьерных свойств покрытия после плазмообработки может быть обусловлено повышением его гидрофобности, по-видимому, из-за уменьшения количества полярных карбонильных и карбоксильных групп в процессе плазмообработки. Концентрация новых соединений выше на границе с металлом, по-видимому, вследствие протекания каталитических процессов, вызванных оксидами железа, и эти новые соединения имеют повышенные защитные свойства. Благодаря образованию дополнительного количества донорно-акцепторных комплексов при взаимодействии продуктов модифицирования внутреннего слоя с металлом его адгезия к металлу увеличивается. При этом слой неорганических соединений, до плазмообработки состоящий в основном из высших оксидов железа, видоизменяется и обогащается новыми оксидами, оксонитридами или нитридами железа, имеющими повышенную коррозионную стойкость.

ФОРМИРОВАНИЕ ЗАЩИТНЫХ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ПОКРЫТИЙ В НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПЛАЗМЕ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Лялина Н. В., Ляхович А. М., Шаков А. А.

Отдел физики и химии наноматериалов, Физико-технический институт Уральского отделения РАН, Ижевск,
uds@pti.udm.ru

В общей системе мероприятий по защите металлических изделий, конструкций и сооружений от коррозии видное место занимают защитные покрытия. Большую распространенность получили защитные покрытия на органической основе, а именно, лакокрасочные и полимерные. Одним из эффективных способов нанесения наноразмерного защитного полимерного покрытия является полимеризация в плазме.

Ранее были исследованы закономерности осаждения и свойства покрытий, полученных в плазме предельных углеводородов. Целью данной работы было изучение процессов формирования и свойств полимерных пленок, полученных в низкотемпературной плазме непредельного углеводорода - этилена.

Исследования показали, что, как и в случае осаждения пленок в плазме гептана [1], процесс роста пленок из этилена претерпевает три стадии. На первой стадии формируется пленка, повторяющая рельеф поверхности, на второй – рост пленки осуществляется посредством макромолекулярных «конусов», и на третьей – преобладающими процессами становятся деструкция и травление. Если на первой стадии осаждения, пленка из гептана характеризуется низкой степенью структурирования, что приводит к высокой гидрофильности и низкой прочности поверхности пленки, то пленка, осажденная в плазме этилена, уже через 2 с имеет гидрофобную поверхность (рис. 1) и достаточно высокую твердость.

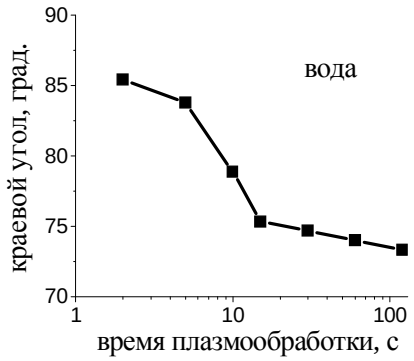


Рис. 1. Зависимость краевых углов смачивания водой поверхностей пленок, полученных из этана, от продолжительности плазмообработки

Несмотря на незначительную толщину пленки равную 15 нм (рис. 2), проницаемость пленки при продолжительности плазмообработки ($\tau_{пл}$) = 2с очень мала (рис. 3), капля реагента испарялась прежде, чем проникала через пленку. Совокупность приведенных данных указывает на то, что уже при $\tau_{пл}$ = 2с пленка обладает значительной степенью структурирования. После $\tau_{пл}$ = 10 с продолжается рост конусов и толщины пленки, однако скорость осаждения падает (рис. 2). Это может быть следствием начала процесса деструкции и травления пленки. До $\tau_{пл}$ = 30 с, согласно величине проницаемости пленки, деструкции подвергаются только поверхностные слои. При $\tau_{пл}$ > 30 с деструкции подвергаются и глубинные слои, что приводит к травлению пленки и значительному снижению скорости ее роста и толщины. Проницаемость пленки при $\tau_{пл}$ = 120 с достигает 40 $ч^{-1}$. Для сравнения – проницаемость оксидов железа на исходной подложке составляла 480 $ч^{-1}$.

Исследование защитной способности покрытий методом циклической вольтамперометрии (рис. 4) показало, что покрытия обладают ингибирующей способностью (рис. 5), которая наиболее выражена у покрытия, полученного при $\tau_{пл}$ = 60 с.



Рис. 2. Зависимость толщины (1) и скорости осаждения (2) пленок в плазме этилена от продолжительности плазмообработки

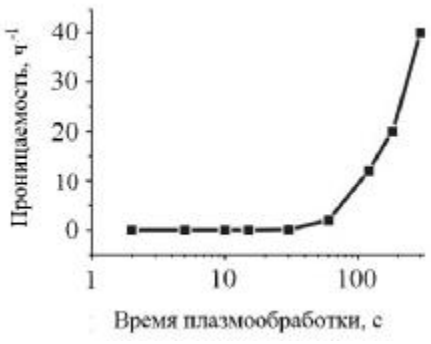


Рис. 3. Зависимость проницаемости пленок, полученных в плазме этилена от времени плазмообработки

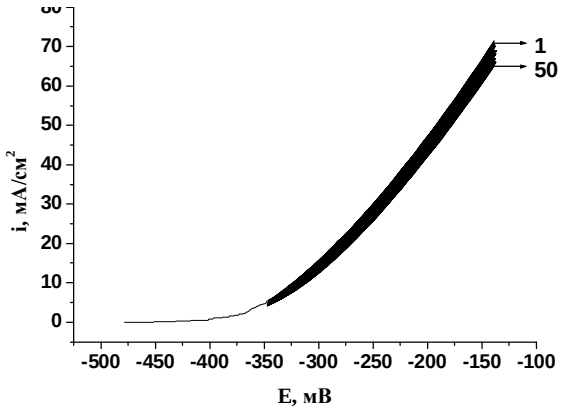


Рис. 4. Циклические вольтамперные кривые железа. 1, 50 – номер цикла

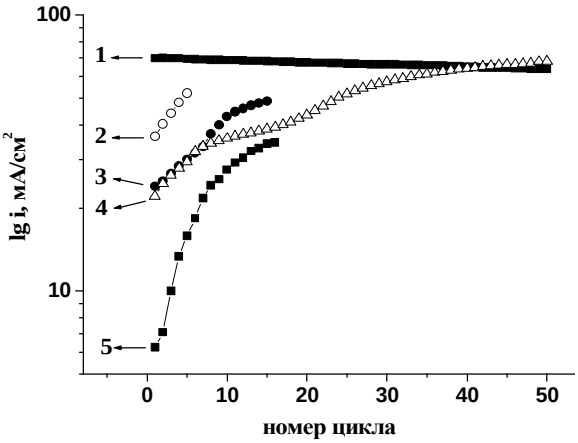


Рис. 5. Зависимость максимального тока, достигаемого в каждом цикле поляризации от номера цикла. 1 – железо; 2–5 – железо, покрытое полимерной пленкой полученной в плазме этилена при времени плазмообработки: 15 (2), 10 (3), 30 (4) и 60 с (5)

Литература

А.М. Дорфман, А.М. Ляхович, В.И. Повстугар//Защита металлов.2003. № .1 С. 70

УДК 621.039.533.36:669.296.293

ТРИБОТЕХНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОСТРУКТУРНОГО ТИТАНА ПОСЛЕ ИОННО-ЛУЧЕВОГО АЗОТИРОВАНИЯ

Кононов А. Г.

Объединенный институт машиностроения НАН Беларуси, Минск, Беларусь
csimt@inmash.bas-net.by

Наиболее перспективными среди современных биоматериалов являются титан, цирконий, ниобий, тантал и сплавы на их основе [1]. В частности, для титана и его сплавов характерными являются такие положительные свойства, как низкая плотность и модуль упругости, высокая биосовместимость. Вместе с тем, титановые сплавы, в полной мере отвечающие биологическим требованиям, характеризуются относительно

невысокой прочностью и износостойкостью. Таким образом, проблема повышения прочностных и триботехнических свойств титана и его сплавов при сохранении ими биологической инертности и совместимости с тканями человеческого организма весьма актуальна.

В исходном состоянии титан марки ВТ1–00 имеет гексагональную кристаллическую решетку с параметрами: a = 0,2951 нм, c = 0,4689 нм. Средний размер зерна составляет 30 мкм. Титан в недеформированном состоянии характеризуется низкой плотностью линейных дефектов (дислокаций и дислокационных скоплений), отсутствие которых обуславливает низкий уровень твердости (1630 МПа).

В процессе интенсивной пластической деформации, осуществляемой методом равноканального углового прессования [2], происходит существенное изменение структурного состояния и свойств титана. На рис. 1*а* приведена электронно–микроскопическая фотография структуры титана после РКУ деформирования с истинной деформацией e = 1,44, на которой можно наблюдать формирование специфической фрагментированной структуры, содержащей большое количество дислокаций. Отношение величин физического уширения $\beta_{(202)}/\beta_{(101)}$ для деформированных образцов пропорционально $tg\theta_{(202)}/tg\theta_{(101)}$, что указывает на формирование большого количества хаотически распределенных дислокаций и дислокационных стенок с нескоррелированным расположением дислокаций [3]. В связи с этим, уже после одного цикла РКУ деформации (e = 0,88) твердость титана увеличивается на ≈ 30 %, а после двух (e = 1,44) – на ≈ 40 % по сравнению с исходным состоянием.

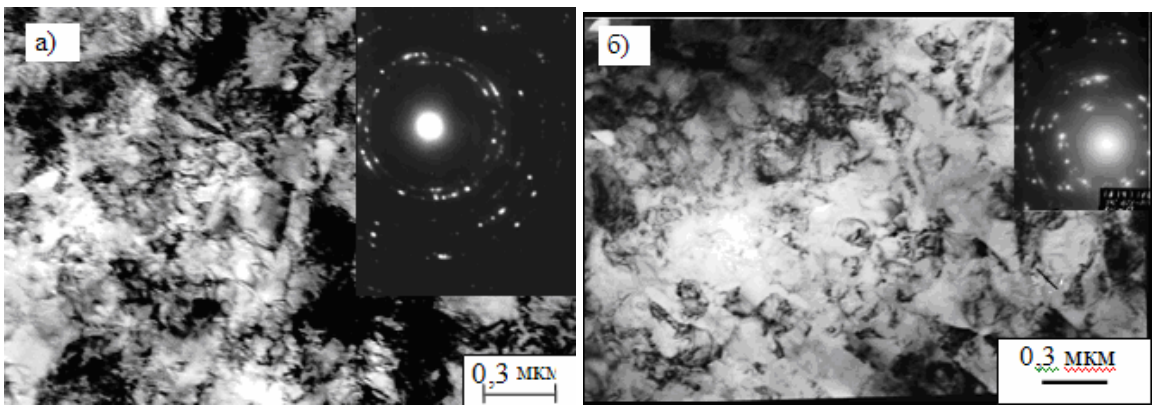


Рис.1[1]. Микроструктура титана ВТ1-00 после РКУ деформации по различным режимам: *а* – e = 1,44; *б* – e = 2,1

При e = 2,1 на электронномикроскопических фотографиях (рис. 1*б*) регистрируется образование субмикрокристаллической структуры с размером зерен 0,2–0,3 мкм. При этом твердость титана увеличивается на ~50%. Дальнейшее деформирование до e = 2,49 приводит к возрастанию твердости титана на 55% по отношению к исходному состоянию. Интересно отметить, что при таких степенях деформации наблюдается снижение регистрируемых значений величин физического уширения, что, по-видимому, свидетельствует об увеличении корреляции в расположении дислокаций, составляющих дислокационные стенки, поскольку упругая энергия кристалла, содержащего собранные в стенки дислокации, значительно понижается [3].

Низкоэнергетическое ионно-лучевое азотирование [4] титана приводит к насыщению азотом его поверхностных слоев. Данные рентгеноструктурного анализа свидетельствуют о том, что в результате обработки титана ионами азота при 620–720 К не происходит формирования нитридов титана, а имплантируемый азот, внедряясь в меж-

[1] Электронномикроскопические исследования проведены в Институте физики прочности и материаловедения СО РАН, Томск, д.ф.-м.н. Шаркеевым Ю. П.

доузлия ГПУ кристаллической решетки α-Ti, образует твердый раствор внедрения. При этом толщина модифицированного слоя составляет всего 1–2 мкм. Так как ионная обработка при температуре 620 К не сопровождается образованием глубоких насыщенных азотом поверхностных слоев, заметного прироста микротвердости облученной поверхности не наблюдается (рис. 2). Низкотемпературная обработка не приводит также и к рекристаллизации подложки деформированных по режимам (e = 0,88–2,49) образцов титана.

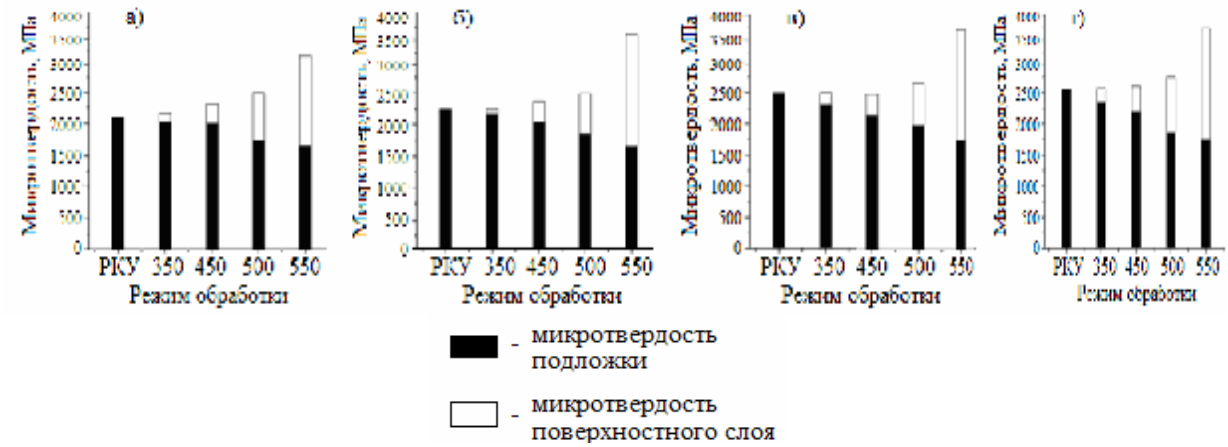


Рис. 2. Микротвердость поверхностного слоя и подложки при различных температурах ионной имплантации при деформациях e = 0,88 (*а*); 1,44 (*б*); 2,1 (*в*) и 2,49 (*г*)

Увеличение температуры ионно–лучевой обработки титана до 770 и 820 К приводит к возрастанию глубины проникновения ионов азота в поверхностные слои до 3–5 мкм. Микротвердость поверхностного слоя при этом возрастает до 3000–3500 МПа. Следует отметить, что в области температур 770–820 К в деформированном титане интенсивно проходят процессы рекристаллизации дислокационной субструктуры [5], сформированной при РКУ прессовании. В результате, в облученном титане резко падает концентрация дефектов кристаллической решетки (дислокаций, вакансий), интенсифицирующих, как известно, процесс насыщения материала азотом [6], а также снижается твердость подложки до уровня, соответствующего твердости титана в исходном состоянии (рис. 2).

На рис. 3*а* приведены зависимости величины накопленного весового износа от пути трения для титана ВТ1–00 в исходном состоянии (кривая 1), а также после РКУ прессования (e = 2,1) (кривая 2) и ионной имплантации азотом при 670°С (кривая 3).

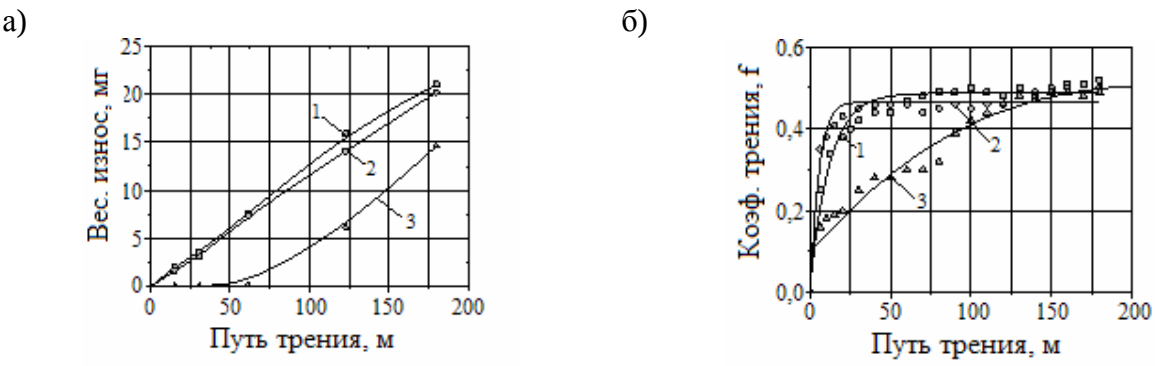


Рис. 3. Зависимость весового износа (*а*) и коэффициента трения f (б) от пути трения для образцов титана ВТ1-00, прошедших обработку по различным режимам (трение без смазки, p_a = 1 МПа). 1 – титан ВТ1-00 (исх.); 2 – то же + интенсивная деформация e = 2,1; 3 – то же + e =2,1+ имплантация N^+ при 670°С

На рис. 3*б* представлены зависимости коэффициента трения f исследуемых образцов титана от продолжительности испытаний. Из приведенных данных следует, что интенсивность изнашивания для титана в исходном состоянии и после интенсивной пластической деформации практически совпадает и составляет I_q = 0,11–0,12 мг/м. Значения коэффициента трения недеформированного и деформированного титана также сохраняются на приблизительно одинаковом уровне $f \cong 0{,}5$. Таким образом, интенсивная пластическая деформация титана практически не влияет на энергию активации процесса разрушения при трении.

Ионная имплантация титана существенно влияет на триботехнические свойства его поверхностных слоев. Можно видеть, что на начальных стадиях испытаний титан с модифицированной ионами азота поверхностью имеет весьма низкую интенсивность изнашивания, равную I_q = 0,003 мг/м. Этим же стадиям испытаний отвечает и пониженный уровень коэффициента трения ($f \approx 0{,}2 – 0{,}3$). По мере увеличения пути трения и истирания модифицированного азотом слоя, интенсивность изнашивания и коэффициент трения титана возрастают до уровня значений, отвечающих исходному состоянию материала. Таким образом, ионно–лучевая обработка наноструктурного титана весьма существенно (в 35 – 40 раз) увеличивает износостойкость его поверхностного слоя и на 40% снижает коэффициент трения.

Список литературы

1. Биосовместимость / Под ред. Севастьянова В.И. – М. – 1999. – 368 с.
2. Сегал В.М, Резников В.И.,. Копылов В.И. и др. Процессы пластического структурообразования металлов. – Минск: Наука и техника, 1994. – 232 с.
3. Кривоглаз М.А. Дифракция рентгеновских лучей и нейтронов в неидеальных кристаллах. Киев: Навукова Думка, 1983. – 408 с.
4. Белый А.В. Высокоинтенсивная низкоэнергетическая имплантация ионов азота // Физическая мезомеханика. – 2002. – Т. 5. – № 1. – С. 95.
5. Чувильдеев В. Н., Копылов В.И., Нохрин А.В. и др. Рекристаллизация в микрокристаллических меди и никеле, полученных методом РКУ прессования. I. Структурные исследования. Эффект аномального роста // Физика металлов и металловедение. – Т. 96. – № 5. – с. 51 – 60.
6. Белый А.В., Кукареко В.А., Лободаева О.В. и др. Ионно–лучевая обработка металлов, сплавов и керамических материалов. – Минск: Изд-во ФТИ НАНБ, 1998. – 220 с.

ПОЗИТРОНЫ, ПОЗИТРОНИЙ И НАНОТЕХНОЛОГИИ

Тимошенков С. П.[1], Графутин В. И.[2], Калугин В. В.[1], Светлов-Прокопьев Е. П.[1,2], Бритков О. М.[1], Рубчиц В. Г.[1]

[1] *Московский институт электронной техники (Технический университет),*
spt@miee.ru
[2] *ФГУП ГНЦ РФ Институт теоретической и экспериментальной физики им. А.И.Алиханова, Москва,*
epprokopiev@mail.ru

Существует точка зрения [1–6], что новые стабилизированные нанокристаллические материалы будут создаваться не на базе металлов, а на основе многокомпонентных систем. Соединения металлов с кислородом, азотом и углеродом, имеющие высокую температуру плавления и высокую температурную стабильность, станут основными компонентами нанокристаллических материалов будущего, поскольку позволят соз-

давать наноматериалы, стабильно работающие и не меняющие свойства в течение всего срока жестких условий эксплуатации. Именно оксидам, нитридам и карбидам металлов суждено проявить свои высокие свойства в мире нанотехнологий. Например, нитевидные монокристаллы (усы) и поликристаллы (волокна) обладают очень высокой прочностью – например, усы графита имеют прочность ≈ 24,5 ГПа, что в 10 раз выше прочности стальной проволоки. Благодаря этому, они используются в качестве наполнителя легких композиционных материалов аэрокосмического применения. В качестве одной из возможных форм углеродных наночастиц была предложена квазиодномерная трубчатая структура – нанотрубка. Углеродные нанотрубки обладают очень высокой механической прочностью и могут производиться для создания высокопрочных композитов и даже нанотрубок нитрида бора, нанотрубок нитрида кремния, возможные применения которых еще более широки, благодаря еще большей твердости и высокой температуре плавления карбида кремния. Предполагается, что нанотрубки будут применяться для различных механических наноустройств и как наноинденторы при измерении микротвердости. Углеродные нанотрубки, в зависимости от типа геликолоидального упорядоченного расположения атомов углерода в их стенках, имеют полупроводниковую или металлическую проводимость. Поэтому они нашли применение как проводящие элементы в электронных нанотехнологиях. В атомно-силовых микроскопах углеродные нанотрубки используются вместо металлического зонда. Соединяясь, нанотрубки могут давать множество структур с отличающимися свойствами, важных для использования в электронике. Т-образные соединенные нанотрубки могут работать как контактные устройства. В свою очередь, Y-нанотрубки, выращиваемые в форме двузубой вилки, благодаря дефектной структуре в месте соединения зубцов, обладают свойством пропускать ток только в одном направлении, т.е. работать как диод. Если приложить к одному зубцу Y-нанотрубки управляющее напряжение, то она работает как стабилизатор тока, что открывает возможность управления током и перспективы применения Y-нанотрубок в электронике. Интересно также получение структур типа нанотрубки на различных подложках, например SiO_2. Эти структуры могут применяться в интегральных схемах следующего поколения и в микроэлектромеханических устройства. Отметим, что позитронная аннигиляционная спектроскопия (ПАС) [5,6] позволяет определять как электронную структуру совершенных кристаллов, так и различные несовершенства особо малых размеров в твердых телах и пористых системах, таких как вакансии, вакансионные кластеры и свободные объемы до одного кубического нанометра. Она включает себя, в основном, три метода: изучение временного распределения аннигиляционных фотонов (ВРАФ), углового распределения аннигиляционных фотонов (УРАФ) и доплеровского уширения аннигиляционной линии с энергией 0,511 МэВ (ДУАЛ) [5,6]. Метод ВРАФ дает сведения об электронной плотности в месте аннигиляции позитрона, а методы УРАФ и ДУАЛ дают информацию о распределении импульсов электронов. Имеются две группы этих методов. В первой группе используются медленные позитроны, позволяющие исследовать приповерхностные слои на небольших глубинах. Во второй группе используются быстрые позитроны, проникающие в исследуемый объект на большие глубины ≥ 50 мкм и дающие информацию о типе, концентрации и распределении дефектов во всем объеме твердого тела.

Проведенные исследования [5, 6] позитронной аннигиляции в компактированных нанокристаллических металлах и сплавах [6–12], а также в полупроводниках [13–20] и пористом кремнии [21] дали следующие основные результаты [5, 6, 10]:

1. Времена жизни позитронов в компактированных нанокристаллических металлах и сплавах, а также в элементарных полупроводниках типа германия и кремния и в эпитаксиальных структурах на их основе, подвергнутых облучению различными элементарными частицами и γ-лучами, отличаются от времени жизни свободных позитронов τ_f в идеальных кристаллах.

2. Доля позитронов, захваченных вакансиями, растет с увеличением давления в случае металлов и сплавов и с увеличением дозы облучения в случае полупроводников. В первом случае это означает, что увеличение давления приводит к росту площади границ раздела (интерфейсов), а в случае полупроводников – к увеличению концентраций позитрончувствительных точечных дефектов с размерами в нанометровых диапазонах.

3. В наноматериалах на основе металлов и сплавов позитроны захватываются, в основном, моновакансиями и дивакансиями на границе раздела двух соседних зерен (в стыках зерен), а также нанопорами, представляющими собой стык трех соседних кристаллитов и свободными объемами отсутствующих кристаллитов. Сделать такие эти выводы позволяют измерения времен жизни позитронов в компактированных металлах и сплавах [10]. В этих образцах время жизни τ_1 по величине близко к времени жизни τ_{IV} в решеточных вакансиях в объеме металла. Таким образом, время жизни τ_1 принадлежит времени жизни позитронов в вакансиях границ раздела зерен (интерфейсных вакансиях) с размерами $< 0{,}3$ нм. Время жизни τ_2 характеризует аннигиляцию позитронов в трехмерных вакансионных агломератах (нанопорах, размер которых достигает 10 удаленным атомам $\approx 0{,}6 - 0{,}8$ нм). Очень большое время жизни τ_3 соответствует аннигиляции позитронов в порах – свободных объемах, размер которых близок к размеру кристаллитов ≥ 1 нм. Это дает возможность изучать структуру границ раздела, которая определяет, наряду с малостью размера зерен, большинство свойств наноматериалов.

4. В облученных полупроводниках и пористых системах позитроны захватываются точечными дефектами и порами (разупорядоченными областями (РО)) со средними размерами $\leq 1{-}10$ нм, в основном, типа моновакансий и дивакансий и, в меньшей степени, тетра-, пента- и гексавакансиями и РО, как наиболее распространенными среди прочих радиационных дефектов.

5. Свободные вакансионные объемы, захватывающие позитроны при низких температурах в металлах и сплавах, принадлежат границам раздела, а не кристаллитам.

6. Захват позитронов кристаллитами в металлах и сплавах маловероятен, так как пластическая деформация металлов приводит к меньшему изменению времени жизни позитронов, чем при получении металлов в нанокристаллическом состоянии путем компактирования.

Таким образом установлено, что позитроны эффективно зондируют свободные объемы (в основном, вакансии и дивакансии) с размерами ≤ 1 нм как в металлах и сплавах, так и в полупроводниках и пористых системах (металлах, полупроводниках и ионных кристаллах) и нанокристаллических компактированных материалах, применяемых в нано- и микроэлектронике. При этом другими прямыми методами, включая просвечивающую электронную микроскопию высокого разрешения и диффузию атомов, изучать границы раздела очень трудно. Этот метод, несомненно, займет достойное место в исследованиях материалов на основе кремния в нано- и микроэлектронике в атомной и электронной промышленности.

Список литературы

1. Арефьев К.П., Воробьев С.А., Прокопьев Е.П. Позитроника в радиационном материаловедении ионных структур и полупроводников. М.: Энергоатомиздат, 1983. 88 с.
2. В.И.Графутин, Е.П.Прокопьев. // Успехи физических наук. 2002. Т.172. №1. С.67-83.
3. Е.П.Прокопьев, С.П.Тимошенков, В.И.Графутин, Г.Г.Мясищева, Ю.В.Фунтиков. Позитроника ионных кристаллов, полупроводников и металлов. М.: Ред.-изд. отдел МИЭТ (ТУ), 1999. 176 с.

4. H.-E. Schaefer. Interfaces and physical properties of nanostructures solids. // Mechanical properties and deformation behavior of materials having ultrathine microstructure / Eds, M.A.Nastasi, D.M.Parkin, H.Gleiter. – Netherlands, Dordrechts: Kluver Academic Press, 1993. P.81-106.
5. R.M.Nieminen, M.J.Manninen. Positrons in imperfect solids: theory. // Positron in Solids./ Ed. P.Hautojärvi. Berlin: Springer, 1979. P.145-195.
6. А.И.Гусев. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. М.: Физматлит, 2005. С.270-292
7. R.Wurschum, H.-E. Schaefer. Interfacial free volumes and atom diffusion in nano-structured solid // Nanomaterials: Synthesis, Properties, and Applications / Eds. A.S.Edelstein and R.C.Cammarata. Bristol: Institute Physics, 1996. P.277-301.
8. А.А.Рempель. Эфекты упорядочения в нестехиометрических соединениях внедрения. Екатеринбург: Наука, 1992. 232 с.
9. R.Krause-Rehberg, H.S.Leipner. Positron Annihilation in Solids. Defect Studies. Berlin: Springer, 1999. 378 p.
10. В.В.Батавин, А.П.Дружков, А.Е.Гарнак, А.Д,Мокрушин, Е.П.Прокопьев, Ф.Р.Хашимов // Микроэлектроника. 1980. Т.9. С.120.
11. Е.П. Прокопьев // Поверхность. 1993. №10. С.91-94.
12. В.И.Прилипко, Е.П.Прокопьев // Электронная промышленность. 1980. №11-12. С.20-22.
13. О.М.Бритков, С.А.Гаврилов, В.И.Графутин, В.В.Дягилев, В.В.Калугин, О.В.Илюхина, Г.Г.Мясищева, Е.П.Светлов-Прокопьев, С.П.Тимошенков, Ю.В.Фунтиков // Вопросы атомной науки и техники (ВАНТ) (Саров). Серия теоретическая и прикладная физика. 2004. Вып.3. С.40-50.
14. В.И.Графутин, О.В.Илюхина, В.В.Калугин, Г.Г.Мясищева, Е.П.Прокопьев, Ю.В.Фунтиков, Ан.С.Тимошенков, Д.К.Григорьев, С.П.Тимошенков. // Физика и химия обработки материалов. 2006. №5. С.5-12.

ОДНОМЕРНЫЙ ФОТОННЫЙ КРИСТАЛЛ НА ОСНОВЕ НАНОКОМПОЗИТА «МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ НАНОЧАСТИЦЫ – ДИЭЛЕКТРИК»

Дьяченко П. Н., Микляев Ю. В.*

Самарский государственный аэрокосмический университет, Самара
[1]*Южно-Уральский государственный университет, Челябинск*

В работе исследован одномерный фотонный кристалл на основе нанокомпозита: металлические наночастицы – диэлектрик. Предсказано возникновение эффекта расщепления единой зоны на поляритонную и структурную фотонную запрещенную зону. Найдено различие в поведении структурной фотонной запрещенной зоны при изменении концентрации металлических наночастиц в зависимости от ее положения относительно поляритонной фотонной запрещенной зоны. Рассмотренные эффекты позволяют расширить возможности создания новых фотонных кристаллов с заданными свойствами.

Фотонными кристаллами называют структуры, с периодической модуляцией показателя преломления, обладающие фотонной запрещенной зоной (ФЗЗ). При наличии полной ФЗЗ распространение света подавлено в любом направлении в спектральном диапазоне, совпадающем с запрещенной зоной. Данное свойство очень важно для возможных применений фотонных кристаллов в системах оптической связи и передачи информации, лазерной технике.

В первых теоретических работах изучались фотонные кристаллы, получаемые из непоглощающих и бездисперсионных материалов. В данных исследованиях был произ-

веден поиск периодических структур, имеющих полные ФЗЗ при высоких показателях преломления. В дальнейших работах стали исследоваться материалы, обладающие поглощением и значительной дисперсией. В частности, фотонные кристаллы, состоящие из ионного материала или имеющие металлические включения. Используя для диэлектрической проницаемости металлов приближение Друде, которое позволяет учитывать дисперсию и поглощение, установлено, что ГЦК решетка, состоящая из шаров благородных металлов, радиусом порядка 160 нм, имеет большую ФЗЗ [1].

В фотонных кристаллах, полученных из ионного материала, в результате фотон-фононного взаимодействия может образоваться поляритонная ФЗЗ, которую следует отличать от структурной ФЗЗ, образовывающуюся в результате брэгговской дифракции собственных электромагнитных состояний на краю зоны Бриллюэна. В [2] обнаружен эффект слияния поляритонной и структурной ФЗЗ, для фотонного кристалла, полученного из ионного материала, который дает новый инструмент для получения структур с ФЗЗ.

Композитные среды с наночастицами благородных металлов представляют большой практический интерес при разработке различных оптических устройств. Авторы [3] показали возникновение резонанса диэлектрической проницаемости в нанокомпозите, состоящем из металлических наночастиц, взвешенных в прозрачной матрице, причем положение резонанса зависит как от диэлектрической проницаемости исходных материалов, так и от концентрации наночастиц. Представляет большой интерес, как с прикладной, так и с фундаментальной точки зрения, использование таких нанокомпозитов в качестве материалов фотонных кристаллов. В нашей работе мы вычисляем коэффициенты пропускания, отражения и поглощения для одномерного фотонного кристалла, состоящего из нанокомпозита: металлические наночастицы распределенные случайным образом в прозрачной матрице.

Для того чтобы найти диэлектрическую проницаемость нанокомпозита $\varepsilon_{\text{mix}}(\omega)$, используем формулу Максвелла – Гарнета:

$$\frac{\varepsilon_{\text{mix}}(\omega)-\varepsilon_d}{\varepsilon_{\text{mix}}(\omega)+2\varepsilon_d} = f\,\frac{\varepsilon_{\text{m}}(\omega)-\varepsilon_d}{\varepsilon_{\text{m}}(\omega)+2\varepsilon_d},$$

где f – относительный объем, занимаемый наночастицами, $\varepsilon_{\text{m}}(\omega)$ – диэлектрическая проницаемость металла, из которого изготовлены наночастицы, ε_d – диэлектрическая постоянная матрицы, в которую погружаются наночастицы, ω – частота излучения. Наночастицы распределены в матрице случайным образом, но однородно. Будем считать, что наночастицы имеют форму шара, с радиусом в пределах нескольких нанометров, что значительно меньше длины волны и глубины проникновения поля в материал. Диэлектрическую проницаемость металла, из которого изготовлены наночастицы, найдем, используя приближение Друде, в следующем виде:

$$\varepsilon_{\text{m}}(\omega) = \varepsilon_0 - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\gamma)},$$

где ε_0 – постоянная (ε_0 = 5 для серебра), ω_p – плазменная частота (ω_p = 9 эВ для серебра), γ – релаксационная постоянная (γ = 0,02 эВ для серебра).

Рассмотрим одномерный фотонный кристалл, состоящий из N элементарных ячеек с периодом a. Каждая ячейка состоит из слоя толщиной d_1 с диэлектрической проницаемостью $\varepsilon_{\text{mix}}(\omega)$ и слоя толщиной d_2 с диэлектрической проницаемостью, равной 1. Период ячейки a равен $a = d_1 + d_2$. Во всех случаях рассматривается нормальное падение электромагнитной волны на фотонный кристалл. Для нахождения коэффициентов пропускания, отражения и поглощения использовался метод конечных разностей.

На рис. 1 представлено изменение ФЗЗ в зависимости от размера элементарной ячейки a, при N = 16, f = 0,2, $d_1/a = 0{,}5$. Под ФЗЗ понимается такой диапазон частот, для которого коэффициент пропускания меньше 0,1. На графике размер элементарной ячейки a отмечен в единицах плазменной длины волны λ_p а частота в единицах плазменной частоты ω_p. Пустыми кругами отмечается нижний край ФЗЗ, а закрашенными – верхний. На рис. 1 можно заметить, что при a/λ_p = 1,3 единая ФЗЗ расщепляется на поляритонную и структурную ФЗЗ. Для того чтобы это доказать, необходимо исследовать поведение этих ФЗЗ при изменении фактора заполнения нанокомпозитом, т.е. при изменении отношения d_1/a. Как показано в [2], поляритонная ФЗЗ увеличивается в размерах при увеличении фактора заполнения материалом, тогда как структурная ФЗЗ достигает максимума и начинает уменьшаться в размере. Изменение ФЗЗ при варьировании фактора заполнения нанокомпозитом представлено на рис. 2, при a/λ_p =2. Можно наблюдать, что поляритонная ФЗЗ увеличивается в размере, при увеличении отношения d_1/a, тогда как структурная ФЗЗ, лежащая ниже, достигает максимума в размере, и начинает уменьшаться. Эффект расщепления ФЗЗ на поляритонную и структурную дает нам новый инструмент в проектировании фотонных кристаллов. Этот эффект позволяет нам, не меняя фактора заполнения нанокомпозитом, изменяя характерные размеры ячейки фотонного кристалла, кардинально изменять оптические свойства. В диэлектрических фотонных кристаллах, меняя размеры ячейки (при постоянном факторе заполнения), мы только сдвигаем ФЗЗ, но не меняем ее структуру.

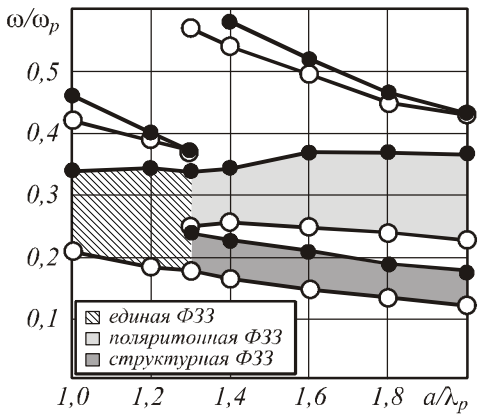


Рис. 1. Поведение ФЗЗ в зависимости от размера элементарной ячейки a при N =16, f =0,2, d_1/a = 0,5.

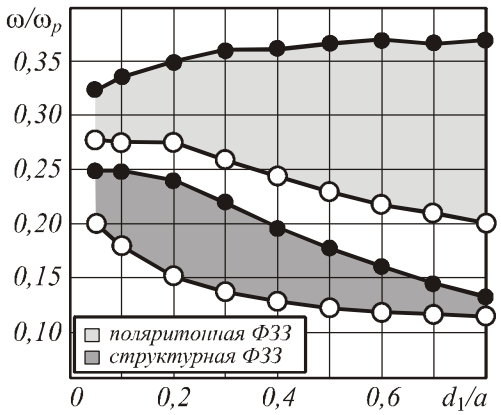


Рис. 2. Зависимость ФЗЗ от фактора заполнения нанокомпозитом d_1/a при a/λ_p =2, N =16 f =0,2

На рис. 3 показано изменение ФЗЗ в зависимости от концентрации металлических наночастиц f, при N = 8, d_1/a = 0,5, a/λ_p = 1. Структурная ФЗЗ при f = 0,15 достигает максимального размера, затем уменьшается до нуля. Следует также заметить, что центр структурной ФЗЗ перемещается в более высокие частоты, при увеличении f. Противоположное поведение структурной ФЗЗ наблюдается при a/λ_p =2, что показано на рис. 4. В этом случае, при увеличении f структурная ФЗЗ практически не изменяется в размерах, причем ее центр смещается в более низкие частоты. Данный эффект, зависимости поведения структурной ФЗЗ от ее положения относительно поляритонной ФЗЗ, может оказаться полезен при проектировании фотонных кристаллов с необходимыми свойствами.

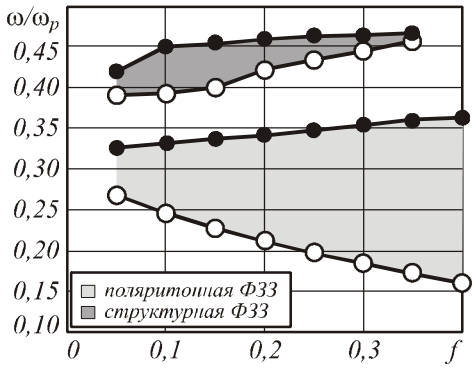


Рис. 3. Зависимость ФЗЗ от концентрации металлических наночастицпри f, при $a/\lambda_p = 1$, $N = 8$, $d_1/a = 0{,}5$.

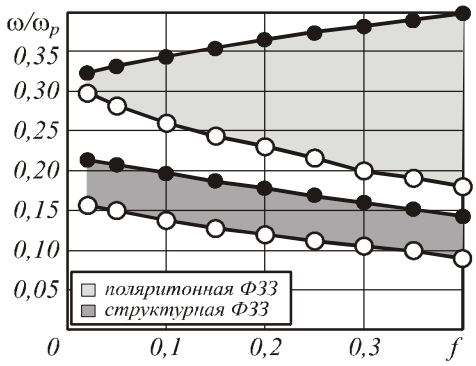


Рис. 4. Зависимость ФЗЗ от концентрации металлических наночастиц f, при $a/\lambda_p = 2$, $N = 8$, $d_1/a = 0{,}5$

Список литературы

1. Wang Z., Chan C.T., Zhang W., et al., Phys. Rev. B, 2001, V. 64, P. 113108-
2. 113113.
3. Runs A., Ribbing C.G., Phys. Rev. Lett., 2004, V. 92, P. 123901-123905.
4. Ораевский А.Н., Проценко И.Е., Письма в ЖЭТФ, 2000 Т. 72, С. 641-646.

НАДМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СТРУКТУРЫ В ПЛЕНКАХ СИЛОКСАНОВЫХ ПОЛИМЕРОВ

Соловьев В. С.[1], Волков А. В.[2], Дмитриев С. В.[2], Володкин Б. О.[2], Ерополов В. А.[2], Алексеева Е. И.[3]

[1] Институт элементоорганических соединений им. им.А.Н.Несмеянова РАН, Москва
solovjev@polly.phys.msu.ru
[2]Институт систем обработки изображений РАН, Самара
[3] ГНИХ ТЭОС

Для создания элементов компьютерной оптики, фотонных кристаллов и других оптических элементов требующих создания упорядоченной периодической структуры, очень перспективной окажется технология получения надмолекулярных структур на тонких силоксановых пленках [1]. Реакция полимеризации силаксанового олигомера представлена на рис. 1. В данной работе продолжены исследования надмолекулярных структур на тонких силоксановых пленках, которые впервые были получены по методу, описанному в работе [1]. В этой работе в направленном потоке инфракрасного излучения были получены надмолекулярные структуры на поверхности силоксановых пленок толщиной 2 мкм. Ширина образующихся надмолекулярных структур для разных силоксановых полимеров на пленках этой толщины составляла 5 мкм. В настоящей работе были проведены аналогичные эксперименты на пленках другой толщины порядка 0,1–0,15 мкм. Полученные надмолекулярные структуры на более тонких пленках имели ширину надмолекулярных структур 0,4–0,6 мкм. Таким образом, оказалось, что поперечные размеры и период надмолекулярных структур можно регулировать толщиной пленки. Надмолекулярные структуры получали на подложках из различных материалов: медь, алюминий стекло, которые характеризуются различной теплопроводностью,

разными коэффициентами температурного расширения и разной морфологией поверхности. В зависимости от морфологии получены надмолекулярные структуры различных типов: глобулярные, пластинчатые и цилиндрические. Предварительно создавая рельеф определенной конфигурации с помощью литографических методов, можно получать надмолекулярные структуры со строго заданным периодом, в строго заданном направлении.

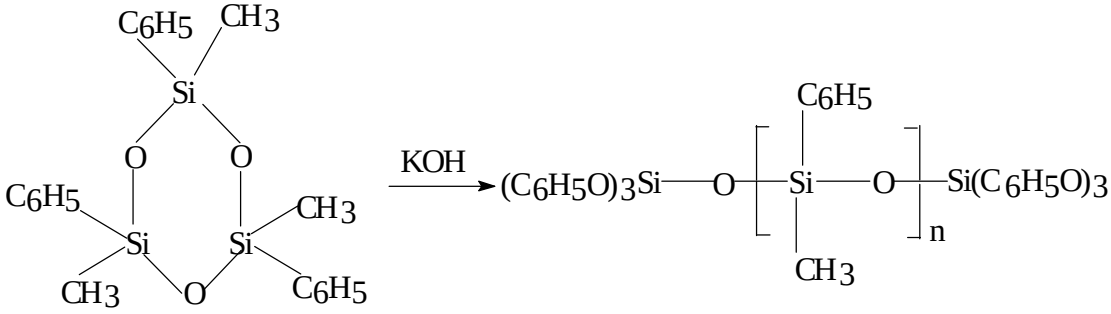


Рис. 1. Реакция полимеризации силаксанового олигомера

На рис. 2 приведен пример надмолекулярных структур на алюминиевой подложке.

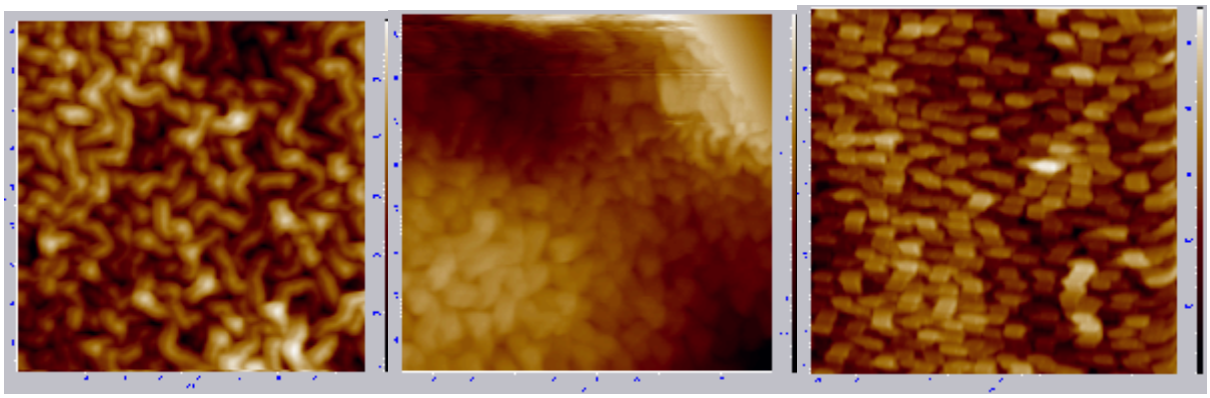


Рис.2. Цилиндрические, глобулярные и пластинчатые надмолекулярные структуры, полученные на подложке из алюминия

Список литературы

1. В.С. Соловьев Создание ориентированных надмолекулярных структур.Сб.статей «Структура и динамика молекулярных систем», Яльчик, 2002, т.2, стр.156.

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ФОТОРЕАКЦИЙ В НАНОПОРАХ С УЧЕТОМ ТЕРМОДИФФУЗИИ КИСЛОРОДА

Русинов А. П., Кислов Д. А.

Оренбургский государственный университет, Оренбург,
Sano232@mail.ru

Если в конденсированной среде присутствует легкий диффузионный компонент, то наличие градиента температуры вызывает неравновесный поток молекул легкого компонента. Таким образом, локальный разогрев некоторых областей нанопоры лазерным излучением вызывает термодиффузионный поток молекул кислорода (легкий ком-

понент в системе газ – пористая среда) из не нагретых зон ячейки [1]. Термодиффузионный эффект можно учитывать как увеличение концентрации молекул кислорода в области действия лазерного луча (макроэффект). В данном случае приток кислорода из не нагретых областей будет определяться средним тепловым полем инициирующего луча с наиболее типичными в эксперименте поперечными размерами порядка 100 мкм и максимальной амплитудой, не разрушающей образец, порядка нескольких десятков кельвин. В этом случае величина термодиффузионного эффекта, определяемого градиентом температуры, мала и ее влияние на кинетику фотопроцессов незначительно.

В другой постановке задачи можно учитывать термодиффузионный эффект в локальных актах реагирования между молекулами (микроэффект). И в качестве такой реакции может выступать, например, реакция кросс-аннигиляции триплетных состояний, записываемая в виде

$$T + {}^3\Sigma_g^-(\mathrm{O}_2) \to S_0 + {}^1\Delta_g(\mathrm{O}_2), \tag{1}$$

$$T + {}^1\Delta_g(\mathrm{O}_2) \to S_0 + h\nu + {}^3\Sigma_g^-(\mathrm{O}_2). \tag{2}$$

В этом случае под тепловым полем понимается поле одной молекулы фотохрома, с размерами порядка нескольких нанометров и амплитудой в сотни кельвин.

Однако, как показано нами ранее [2], в случае изотропного пространства, или микромасштабных систем время релаксации теплового поля мала, и термодиффузионный эффект не успевает проявить себя. Только в наноразмерных структурах термодиффузионный эффект значительно влияет на кинетику фотореакции.

Рассмотрим одну пору, содержащую молекулы фотохрома и кислорода. Будем считать, что молекулы среды, составляющие поверхность поры образуют модельный потенциал следующего вида

$$U(r) = -\frac{s_1}{r^3} + \frac{s_2}{r^9}\ . \tag{3}$$

Так как правая ветвь кривой имеет достаточно большую крутизну, будем аппроксимировать ее бесконечно высокой потенциальной стенкой. Это предположение позволяет не учитывать отток и приток молекул кислорода извне. Также из-за наличия потенциальной ямы будем считать, что молекулы кислорода блуждают только вблизи поверхности поры, что упрощает математическое рассмотрение задачи.

Общая постановка задачи, учитывающая различное число молекул фотохрома и произвольное его расположение в поре чрезвычайно сложна. Для ее упрощения мы рассмотрим случай, когда на поверхности поры после дельта-импульсного возбуждения имеется всего две возбужденные молекулы красителя, и они располагаются диаметрально противоположно на стенках поры. При обобщении задачи на случай более 2 молекул и усреднения по различным их пространственным конфигурациям величина термодиффузионного эффекта возрастает.

Однако лазерное излучение не только возбуждает молекулы красителя, оно еще производит локальный неоднородный разогрев поверхности поры. Динамика теплового поля, с учетом осевой симметрии задачи, описывается уравнением теплопроводности в сферических координатах,

$$\frac{\partial T}{\partial t} = a^2(r) \cdot \frac{1}{r^2 \cdot \sin q} \cdot \left(\sin q \cdot \frac{\partial}{\partial r}\left(r^2 \cdot \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial q}\left(\sin q \cdot \frac{\partial T}{\partial q} \right) \right), \tag{4}$$

где $a^2(r)$ – координатнозависимый коэффициент температуропроводности, учитывающий структурированность модельной системы и r_0 – радиус поры

$$a^2(r) = \begin{cases} a^2; \forall r \geq r_0 \\ 0; \forall r < r_0 \end{cases}. \quad (5)$$

Блуждание молекулы кислорода от места рождения до места дезактивации по механизму кросс-аннигиляции с учетом термодиффузии описывается уравнением аналогичным уравнению Фоккера–Планка записанным в сферических координатах для плотности вероятности нахождения молекулы кислорода в точке пространства в данный момент времени

$$\frac{\partial r}{\partial t} = D \cdot \frac{1}{r_0^{\,2} \cdot \sin q} \cdot \left(\sin q \cdot \frac{\partial r}{\partial q} \right) + D \cdot a_T \cdot \left(\frac{1}{r_0 \cdot \sin q} \cdot \frac{\partial}{\partial q} \left(\sin q \cdot \frac{1}{r_0} \cdot \frac{\partial T_{sur}}{\partial q} \cdot \frac{1}{T_{sur}} \cdot r \right) \right), \quad (7)$$

где ρ =ρ(θ,*t*) – функция плотности вероятности нахождения молекулы кислорода в точке пространства в данный момент времени, *D* – коэффициент диффузии, α_T – постоянная термодиффузии; $T_{sur} = T_{sur}(\theta, t|r_0)$ – температура поверхности поры.

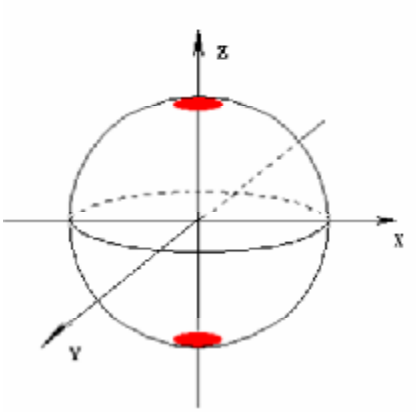


Рис 1. Пора с молекулами красителя на поверхности

Реализация данной модели производилась численно. Начальное распределение температуры каждой из молекул описывалось функцией Гаусса с шириной порядка поля 1 нм (типичные размеры молекул фотохрома), начальная плотность вероятности нахождения молекулы кислорода в основном состоянии бралась постоянной по всей поверхности поры. В процессе проведенных вычислений показано, что термодиффузия в наноячейке значительным образом изменяет концентрацию молекул кислорода в окрестности фотохромных молекул (рис. 2) ускоряет реакцию тушения (1) фотохрома.

Влияние термодиффузии на кинетику молекулярных процессов можно наблюдать по изменению сигналов фосфоресценции и сигнала замедленной флуоресценции. Теоретическое формирование названных сигналов основывается на систему уравнений формальной кинетики и теории диффузионно-контролируемых реакций [3] (см. рис. 3).

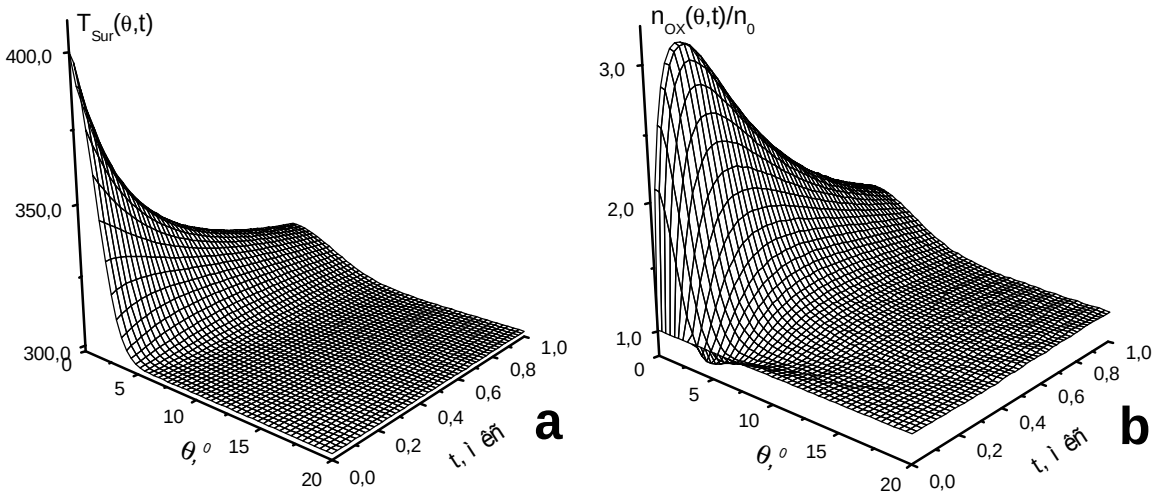


Рис.2. Динамика теплового (a) и концентрационного (b) полей на поверхности поры при α_T = –0,5, радиус поры 10 нм

Данную теорию можно обобщить на случай числа молекул красителя на поверхности поры большего двух и на случай их произвольного расположения. Однако, как показывают расчеты, результаты качественно не изменяются, только незначительно возрастает величина термодиффузионного эффекта.

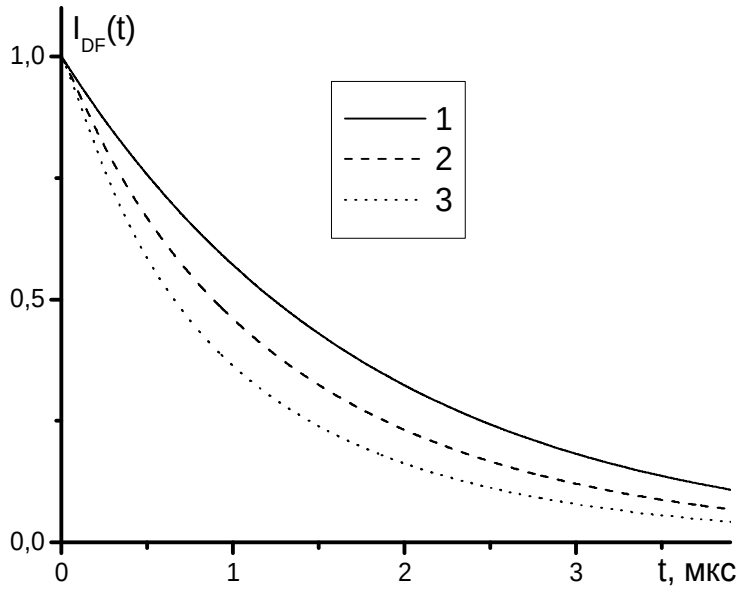


Рис 3. Сигнал замедленной флуоресценции в зависимости от постоянной термодиффузии
1 – $\alpha_T = 0$;
2 – $\alpha_T = -0{,}2$;
3 – $\alpha_T = -0{,}5$

Для экспериментального обнаружения термодиффузионного эффекта предлагается несколько методик. Так как термодиффузионный эффект (7) зависит от отношения $\nabla T/T$, тогда изменяя начальную температуру матрицы (например, термостатируя образец жидким азотом) можно увеличивать величину термодиффузионного слагаемого и его вклад в сигнал люминесцентного отклика. В интенсивных световых полях молекула фотохрома может поглощать несколько квантов возбуждающего (полоса поглощения $S_1 \to S_n$), что приводит к значительному увеличению амплитуды тепловых полей и к увеличению влияния термодиффузии на сигнал отклика. В дальнейшем нами предполагается проведение серии подобных экспериментов при различных интенсивностях накачки и различных температурах образца.

Таким образом, в работе рассмотрена задача учета влияния термодиффузии молекул кислорода, являющегося активным тушителем метастабильных состояний фотохрома, на кинетику молекулярных фотореакций в нанопорах. Показано, что это влияние наиболее существенно именно в порах нанометрового размера. Предложены методики экспериментального обнаружения данного эффекта.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ ФОИН_а № 06-08-00168 и гранта Рособразования № 1.3.06 ЕЗН.

Список литературы

1. Кучеренко М.Г., Русинов А.П., Игнатьев А.А., Кислов Д.А.// Труды международной научно практической конференции «Вызовы XXI века и образование». – Оренбург, ОГУ. 2007. С.87-93.
2. Кислов Д.А. // Сборник трудов ВНКСФ-13, Ростов, 2007. С.617-619.
3. Кучеренко М.Г. Кинетика нелинейных фотопроцессов в конденсированных молекулярных системах. – Оренбург: ОГУ, 1997. – 365 с.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ КОМПЬЮТЕРНОЙ МОДЕЛИ ДВУМЕРНОГО КЛЕТОЧНОГО АВТОМАТА У. ООНО–М. КОХОМОТО ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ НАНОМАТЕРИАЛОВ

Лиманова Н. И., Дручин И. С., Строгов М. В.

ТГУ, Тольятти,
N.Limanova@tltsu.ru

Одной из основных задач, возникающих в процессе создания новых материалов, является разработка методов направленного изменения внутренней структуры материала с целью повышения его прочностных характеристик. Решение данной задачи требует значительных материальных вложений и временных затрат, так как прочностные свойства материалов определяются в значительной степени их внутренним строением на уровне наноструктур, а также особенностями развития процессов деформации и разрушения. В связи с этим актуальным направлением является разработка методов компьютерного моделирования поведения наноструктур в условиях внешних воздействий с целью прогнозирования прочностных характеристик конструируемых материалов.

Интенсивные внешние воздействия приводят к возникновению в материалах процессов проникания, перемешивания, нарушения сплошности, залечивания пустот и т.д. Применение для моделирования подобных процессов методов механики сплошной среды встречает ряд трудностей, которые связаны в первую очередь с описанием эффектов разрывов и перемешивания, хотя подобные эффекты могут определять эксплуатационную надежность материала. Таким образом, совершенствование методов, позволяющих моделировать реальные процессы, происходящие в наноматериалах, включая эффекты локализации деформации, генерации и накопления повреждений, а также развития трещин является актуальной задачей. Одним из путей решения данной задачи является представление моделируемой среды как совокупности дискретных элементов.

В работе представлено описание поведения материалов на начальных этапах нагружения, а также эволюция данного процесса на основе модели двумерного клеточного автомата У. Ооно–М. Кохомото [1]. Под клеточными автоматами понимаются сети элементов, меняющих свое состояние в последовательные дискретные моменты времени по определенному закону в зависимости от того, каким было состояние самого элемента и его соседа в предыдущий дискретный момент времени [2]. Под соседями для элемента *j*, в свою очередь, понимаются фиксировано заданные элементы некого множества. Класс моделей клеточных автоматов является сравнительно легко моделируемым на компьютере объектом [3]. Поэтому данный подход при существенно меньших затратах, по сравнению с традиционными методами исследования, позволяет выявить закономерности, связанные с формированием устойчивых наноструктур, для различных режимов деформирования материала.

В рамках данной модели механическое состояние моделируемой системы характеризуется следующими величинами: радиус-векторами центров *i*-х клеток $\{\vec{S}^i\}$, поступательными скоростями клеток $\{\vec{V}^i\}$ и углами их поворота $\{\vec{\theta}^i\}$. Каждая клетка автомата характеризуется также массой m^i и тензором момента инерции $\hat{J}^i$. Механическое взаимодействие между двумя произвольными клетками *i* и *j* определяется их свойствами и описывается силой $\vec{F}^{ij}$, действующей со стороны *i*-ой клетки на *j*-ю и силой $\vec{F}^{ji}$, с которой *j*-я клетка воздействует на *i*-ю.

Эволюция моделируемой совокупности клеток определяется решением следующей системы уравнений:

$$\begin{cases} m^i \dfrac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2} = \mathbf{F}_O^{\,i} + \sum\limits_{j=1}^{n} \mathbf{F}^{ij}, \\ J^i \dfrac{d^2 \boldsymbol{\theta}^i}{dt^2} = \sum\limits_{j=1}^{n} \mathbf{N}^{ij}, \end{cases}$$

где $\mathbf{N}^{ij} = l^{ij}(\mathbf{n}^{ij} \times \mathbf{f}^{ij})$, l^{ij} – расстояние от центра *i*-й клетки до точки её касания с *j*-й клеткой, $\mathbf{f}^{ij}$ является тангенциальной составляющей силы взаимодействия двух клеток. Единичный вектор $\mathbf{n}^{ij}$ определяется как $\mathbf{n}^{ij} = (\mathbf{S}^j - \mathbf{S}^i)s^{ij}$, где s^{ij} — расстояние между центрами клеток. $\mathbf{F}_O^{\,i}$ – объемно-зависящая сила, действующая на *i*-ю клетку, которая обусловлена воздействием со стороны окружающих клеток и определяется выражением:

$$\mathbf{F}_O^{\,i} = \sum_{k=1}^{n} P^k A^{ik} \mathbf{n}^{ik},$$

где P^k – давление *k*-й соседней клетки; A^{ik} – площадь контакта *i*-ой клетки с *k*-й.

Моделирование упругого поведения материалов при одноосном нагружении позволило выявить наличие подвижных доменных наноструктур в поле упругих смещений. Результаты исследований показали, что при различных скоростях нагружения обнаруженный эффект сохраняется и является устойчивым. Далее на поверхности образца моделировались дефекты. При взаимодействии с поверхностным дефектом структура домена изменялась.

Проводилось моделирование нагруженного состояния материала со сдвиговой составляющей: сжатие + сдвиг и растяжение + сдвиг. Расчеты показали, что наличие сдвиговой составляющей приводит к возникновению устойчивой спиральной волны упругих деформаций, которая движется в направлении распространения фронта возмущения. Выявлено, что свойства наноматериала оказывают влияние на форму спиральной волны, особенности ее формирования и распространения. Например, в случае упрочненной поверхности материала, при увеличении модулей упругости в 2–4 раза волна является более локализованной и формируется на большем расстоянии от поверхности нагружения. При определенном распределении дефектов на поверхности образца одна спиральная волна инициирует образование другой спиральной волны. Расстояние между волнами определяется размерами образца и его упругими характеристиками. Если позволяют размеры образца, новая волна по тому же механизму порождает следующую волну.

Таким образом, класс моделей клеточных автоматов дает возможность продемонстрировать эволюцию дальнейшего поведения различных материалов уже в начальной стадии их нагружения, позволяет получить качественную картину процессов, протекающих в них, знание которых дает возможность определенным образом изменять внутреннюю структуру конструируемых материалов с целью улучшения их характеристик.

Список литературы

1. Oono Y., Kohmoto M. Discrete model of chemical turbulence // Phys.Rev.Lett. — 1985. — V. 55. — N 27. P. 2927–2931.
2. Тоффоли Т., Марголус Н. Машины клеточных автоматов. — М.: Мир, 1991. — 280 с.
3. Джоунз Г. Программирование на языке ОККАМ. — М.: Мир, 1989. — 284 с.

СТРУКТУРА И ТРИБОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПЛАВОВ Al–Sn, Al–Sn–Pb И Sn–Sb, ПОДВЕРГНУТЫХ ИНТЕНСИВНОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ

Носкова Н. И., Коршунов Л. Г., Корзников А. В.*

Институт физики металлов УрО РАН, Екатеринбург,
noskova@imp.uran.ru
[2] *Институт проблем сверхпластичности материалов РАН, Уфа*

Сплав Al–30вес.%Sn характеризуется ограниченной растворимостью олова в алюминии даже в жидком состоянии. Этот сплав используют в технике в качестве антифрикционного материала. При частичной замене олова свинцом с целью снижения коэффициента трения и увеличения износостойкости материала происходит снижение прочности (σ_B) и пластичности (δ) сплава. Так, σ_B упадет на 15% при введении 25% Pb и на 25% при – 35%Pb. Поэтому в таком случае, естественно, встает вопрос о способе восстановления прочности и пластичности этих сплавов. Как известно, одним из перспективных методов повышения прочности и пластичности является создание в материале субмикрокристаллической и нанокристаллической структуры, например, интенсивной пластической деформацией (равноканальным угловым прессованием или деформацией сдвигом под давлением).

В данной работе была использована деформация сдвигом под высоким давлением 5 ГПа на разные степени логарифмической деформации (ε = 3,9; 5,3 и 6,4, что соответствует 2, 4 и 6 оборотам наковальни Бриджмена) для создания субмикро- и нанокристаллической структуры в сплавах Al + 30Sn, Al + 25Sn + 15Pb и Al + 5Sn + 35Pb. Также были исследованы другие виды деформации: деформация прокаткой на 90% с последующей деформацией сдвигом под давлением 5 ГПа и предварительная деформация равноканальным угловым прессованием (РКУП), как более интенсивной пластической деформацией по сравнению с прокаткой.

Были проведены испытания на трение скольжением по стали 45 (с твердостью 50 HRC) под нагрузкой 294 Н (30 кгс), со скоростью скольжения –0,07 м.с$^{-1}$. Испытания осуществлялись по схеме «палец–пластина» при возвратно-поступательном движении образца (пальца) в отсутствии смазки. Определяли коэффициент трения (средний) f и интенсивность изнашивания I_h. При этом интенсивность изнашивания оценивалась, как $I_h = \Delta m/\rho l s$, где Δm – потери массы образца, ρ – плотность материала образца, l – путь трения, s – геометрическая площадь контакта. Для данных испытаний использованы: путь трения l, равный 80 м, площадь рабочей поверхности образца, s – $4{,}9\cdot10^{-5}$ м^2. Число двойных ходов составляло 1000 циклов.

Для исследованных сплавов РКУП не оказывает существенного влияния на сопротивление адгезионному изнашиванию и величину коэффициента трения при выбранных условиях испытания.

Для сплавов Al + 30%Sn, Al + 25%Sn + 15%Pb и Al + 5%Sn + 35%Pb переход в субмикро- и нанокристаллическое состояние с размером кристаллического зерна 400–50 нм сопровождается повышением твердости.

Для исследованных сплавов переход в нанокристаллическое состояние со средним размером кристаллического нанозерна матрицы и фазы менее 30 нм не приводит к дальнейшему повышению твердости, а в сплавах Al + 25%Sn + 15%Pb и Al + 5%Sn + 35%Pb может возникнуть эффект рассыпания на порошок с наноразмерными частицами.

ИССЛЕДОВАНИЕ ДИСПЕРСНЫХ СТРУКТУР В МЕТАЛЛАХ И СПЛАВАХ, ПОДВЕРГНУТЫХ ДЕЙСТВИЮ МОЩНЫХ УДАРНЫХ ВОЛН

Зельдович В. И., Хомская И. В., Фролова Н. Ю., Хейфец А. Э., Уваров А. И., Терещенко Н. А.

Институт физики металлов УрО РАН, Екатеринбург,
zeldovich@imp.uran.ru

Высокоэнергетические воздействия на металлические материалы обычно вызывают диспергизацию структуры, способствуя повышению механических и служебных свойств. Ударно-волновое нагружение является одним из наиболее эффективных высокоэнергетических методов, воздействующих на весь объем материала [1]. Для создания мощных ударных волн с большой амплитудой давления используют явления кумуляции в экспериментах со сходящимися волнами [2]. Взаимодействие ударных волн, распространяющихся навстречу или под определенными углами друг к другу, приводит к значительному возрастанию давления, достигающего мегабарного диапазона. В докладе рассматривается квазисферическое нагружение шаровых образцов, нагружение цилиндрических образцов плоскими и осесимметричными сходящимися волнами, нагружение толстых пластин плоскими и косыми ударными волнами, а также динамическая деформация, вызванная ударом [3–12]. Нагружение сходящимися ударными волнами было выполнено в РФЯЦ-ВНИИ технической физики (Снежинск), плоскими и косыми волнами – в ИГ и СКБ гидроимпульсной техники СО АН (Новосибирск).

Действию ударных волн подвергали стали и железо-никелевые сплавы. Исследовали конструкционную сталь 40Х с феррито-перлитной структурой и аустенитные стали (хромомарганцевые, в том числе, азотсодержащие) [3–10]. Динамическую деформацию проводили на двух металлах (меди и титане), имеющих разную кристаллическую структуру (гранецентрированную кубическую и гексагональную) и разные характеристики прочности и пластичности [11, 12]. Основными факторами, изменяющими структуру материалов при данных методах воздействия, являются высокоскоростная деформация и фазовые превращения. Высокоскоростная деформация складывается из равномерной и локализованной. Локализованная деформация (полосы адиабатического сдвига, турбулентное течение) является нежелательным результатом воздействия, приводит к структурной неоднородности и может создавать очаги разрушения. Равномерная деформация вводит в нагружаемый материал различные дефекты кристаллического строения (дислокации, вакансии, междоузельные атомы, дислокационные петли, дефекты упаковки, двойники), что приводит к его упрочнению. Ротационные моды деформации вызывают развороты одних участков материала по отношению к другим, в результате возникают новые большеугловые границы и формируются дисперсные структуры, вплоть до нанокристаллических. Заметим, что равномерная ударно-волновая деформация тоже может быть неоднородной в микрообъемах [5]. Однако такая неоднородность не должна ухудшить механические свойства. Высокоскоростная деформация сопровождается повышением температуры, при больших давлениях оно может быть значительным, вплоть до плавления [3]. Если температура повышается настолько, что происходит рекристаллизация, то внесенные дефекты устраняются, и упрочнение может отсутствовать. Однако если в результате рекристаллизации возникает микрокристаллическая структура, то она может обеспечить достаточно высокий уровень механических свойств.

Фазовые превращения под действием ударных волн сопровождаются образованием фаз высокого давления. В стали и железо-никелевых сплавах это гексагональная ε-фаза или гранецентрированная кубическая γ-фаза, в титане – гексагональная ω-фаза. В

аустенитных сталях иногда наблюдается образование в волнах разгрузки объемноцентрированной кубической α-фазы (мартенсита) с большим удельным объемом [13]. Повышение температуры, несмотря на кратковременность ее действия, может привести к начальным стадиям дисперсионного твердения. Фазовые превращения в ударных волнах происходят, как правило, из большого числа центров. Участки новых фаз не могут вырасти до больших размеров из-за кратковременности воздействия, измеряемого микросекундами. Большое число центров зарождения и малое время роста создают условия для получения дисперсных структур.

В докладе приводятся различные примеры дисперсных структур, формирование которых обусловлено либо непосредственно действием ударных волн, либо сочетанием ударно-волнового нагружения с деформацией или с последующей термической обработкой. Нагружение ударными волнами с давлением 50–70 ГПа стали 40Х с ферритоперлитной структурой приводит к раздроблению тонких (20 нм) пластин цементита в перлите [4, 5]. Феррит при этом пластически деформируется. Получившиеся осколки цементита имеют различную длину: от 30 нм до 1 мкм. Закономерное смещение осколков относительно исходного положения цементитной пластины позволяет определить локальные (в объеме размером 2–3 мкм) деформации сдвига, растяжения и кручения. Деформация сдвига изменяется в пределах 0,2–1,2, деформация растяжения 0,2–0,5, кручения – 25 градусов на 1 мкм [5]. Полученная структура представляет собой мягкую и пластичную фазу (феррит) с распределенными в ней дисперсными частицами твердой и хрупкой фазы (цементита).

Нагружение плоскими ударными волнами с давлением 30–40 ГПа и квазисферическое нагружение с таким же давлением железо-никелевых сплавов (Fe–28,1%Ni и Fe–1,%Ni) с мартенсито-аустенитной структурой приводит к превращению мартенсита в аустенит [6,7]. Образующиеся кристаллы аустенита чрезвычайно дисперсны: в первом сплаве их минимальные размеры были около 10 нм, во втором немного больше, около 20 нм. Несмотря на преобладание мягкой фазы (аустенита), твердость полученных структур достаточно высокая (310 HV) вследствие дисперсности структурных составляющих.

Нагружение аустенитных хромомарганцевых сталей плоскими и косыми ударными волнами с давлением 10–30 ГПа, а также нагружение с последующей термической обработкой (старением) повышает прочностные характеристики (предел текучести возрастает в 1,5–2 раза) при некотором снижении пластичности [8, 9]. Воздействие ударных волн создает в этих сталях высокую плотность дефектов упаковки и деформационных двойников толщиной 30–70 нм. В сталях с низкой стабильностью аустенита (по отношению к мартенситным превращениям при деформации) ударные волны вызывают появление тончайших прослоек ε-фазы, которые вместе с микродвойниками образуют однонаправленные пакеты [8]. В аустенитных хромомарганцевых сталях с ванадием ударные волны вызывают ранние стадии старения с выделением карбидов ванадия. Процесс старения продолжается при последующей термической обработке. В азотсодержащих хромомарганцевых сталях нагружение ударными волнами и последующее старение приводят к распаду пересыщенного твердого раствора по непрерывному и/или прерывистому механизмам [10]. Фазой старения в этом случае является нитрид хрома в виде частиц или тонких, толщиной в несколько десятков нанометров, пластинок (при прерывистом распаде). Было обнаружено, что процесс прерывистого распада ускоряется на порядок после предварительного ударно-волнового нагружения [10]. Эффект ускорения был объяснен увеличением коэффициента граничной диффузии хрома (которая контролирует процесс распада) за счет повышения концентрации вакансий, внесенных нагружением.

Динамическая деформация металлических материалов, разрабатываемая в РФЯЦ-ВНИИ технической физики, приводит к значительной диспергизации структуры: размер структурных составляющих (зерен) уменьшается на 3–4 порядка. Этот способ воз-

действия представляет собой высокоскоростной вариант равноканального углового прессования. В настоящее время удалось получить дисперсные структуры в меди, имеющие поперечный размер зерен/субзерен около 100 нм, и в титане со средним размером около 500 нм [11, 12].

Таким образом, нагружение ударными волнами (само по себе или в сочетании с другими методами воздействия) приводит к получению в металлах и сплавах дисперсных структур, в том числе нанокристаллических, за счет высокоскоростных деформационных процессов и фазовых превращений, проходящих с большим числом центров зарождения.

Работа выполнена по Программе Президиума РАН "Исследование вещества в экстремальных условиях" и при поддержке гранта НШ-5965.2006.3.

Список литературы

1. Эпштейн Г.Н. Строение металлов, деформированных взрывом. М. Металлургия. 1988. 280 с.
2. Забабахин Е.И., Забабахин И.Е. Явления неограниченной кумуляции. М. Наука. 1988. 172 с.
3. Зельдович В.И., Литвинов Б.В., Пурыгин Н.П. и др. Доклады Академии наук (ДАН).1995. Т.343. №5. С.621-624.
4. Фролова Н.Ю., Зельдович В.И., Хейфец А.Э. и др. Физика металлов и металловедение (ФММ). 2004. Т.98. №2. С.89-99.
5. Зельдович В.И., Хейфец А.Э., Фролова Н.Ю., Литвинов Б.В. ДАН. 2006. Т.410. №4. С.470-473.
6. Зельдович В.И., Хомская И.В., Дерибас А.А., Киселев А.Н. ФММ. 1985. Т.60. №1. С.101-108.
7. Зельдович В.И., Хомская И.В., Фролова Н.Ю. и др. ФММ. 2006. Т.101. №2. С.184-192.
8. Гаврильев И.Н., Дерибас А.А., Зельдович В.И. и др. ФММ. 1988. Т.65. №4. С.801-808.
9. Уваров А.И., Зельдович В.И., Ринкевич О.С., Гаврильев И.Н. ФММ. 1997. Т.78. №2. С.138-148.
10. Зельдович В.И., Уваров А.И., Терещенко Н.А. и др. ДАН. 2000. Т.370. №2. С.178-180.
11. Хомская И.В., Зельдович В.И, Шорохов Е.В. и др. ФММ. в печати. 12.Зельдович В.И., Шорохов Е.В., Фролова Н.Ю. и др. ФММ. в печати.
12. Киселев А.Н. Физика горения и взрыва. 1978. №4. С.107-115.

ИССЛЕДОВАНИЕ МИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ ТИТАНА ПОСЛЕ ДИНАМИЧЕСКОГО КАНАЛЬНО-УГЛОВОГО ПРЕССОВАНИЯ

Фролова Н. Ю., Зельдович В. И., Шорохов Е. В.*, Жгилев И. Н. *, Хейфец А. Э., Хомская И. В., Гундырев В. М.

Институт физики металлов УрО РАН, Екатеринбург,
**РФЯЦ-ВНИИ технической физики им. акад. Е.И. Забабахина, Снежинск,*
frolova@imp.uran.ru

Равноканальное угловое прессование было предложено как метод, позволяющий деформировать металлы простым сдвигом, без изменения их размеров и формы [1]. В РФЯЦ-ВНИИТФ (г. Снежинск) разрабатывается динамический вариант этого метода, в котором для продавливания материалов через каналы используются импульсные источники энергии: энергия сжатых газов, продуктов горения пороха и др. [2]. Преимущества динамического метода состоят в том, что не требуется дорогостоящего прессо-

вого оборудования, процесс углового прессования происходит значительно быстрее, чем в статических условиях. Цель настоящей работы заключалась в проведении динамического канально-углового прессования титана, исследовании полученной структуры титанового образца и анализе геометрии равноканального углового прессования.

Цилиндрический образец титана марки ВТ1-00 диаметром 14 мм, длиной 60 мм был подвергнут динамическому канально-угловому прессованию. Образец был разогнан со скоростью 92 м/с с помощью пушки и направлен в специальную матрицу. Матрица состояла из двух каналов, пересекающихся под углом 90 градусов. Внешний угол был около 35 градусов. Материал деформировался со скоростью 10^4–10^5 c^{-1}. Исследование структуры деформированного образца было выполнено на продольных и поперечных шлифах и фольгах.

На рис. 1 и рис. 2 представлена макроструктура образца в продольном и поперечном сечениях. Образец состоит из шести связанных фрагментов, разделенных поперечными трещинами (указаны стрелками 1 на рис.1). Трещины имеют в пространстве форму изогнутых желобов. Такая форма является результатом разной (в поперечном сечении) скорости движения материала при деформации.

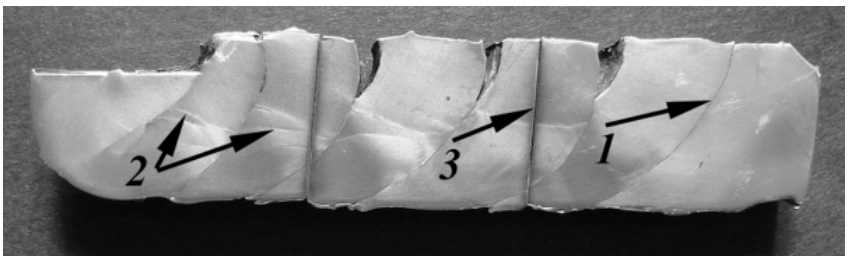


Рис. 1. Макроструктура продольного сечения титанового образца после динамического канально-углового прессования (ДКУП)

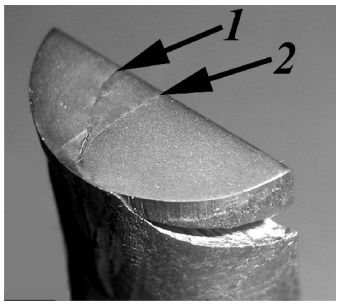


Рис. 2. Макроструктура поперечного сечения образца после ДКУП

На продольном сечении образца видны также продольные светлые полосы (указаны стрелками 2), которые являются следами локализации высокоскоростной деформации.

Микроструктурное исследование показало, что образец в результате воздействия претерпел равномерную и локализованную деформацию. Основная микроструктура, сформированная при равномерной деформации, представляет собой дисперсные удлиненные зерна (рис. 3). Их длина составляет 15–20 мкм, ширина – около 2 мкм. Зерна вытянуты в одном направлении. Это направление образует с продольным направлением образца угол α, который колеблется, в среднем, около 30 градусов. Угол α является важным параметром микроструктуры, по которому можно определить деформацию сдвига. Относительный сдвиг, найденный по соотношению $\gamma = \mathrm{ctg}\ \alpha$, составляет около 1,7. Электронно-микроскопическое исследование показало, что удлиненные зерна состоят из субзерен. Субзерна также имеют удлиненную форму. Субзеренная структура весьма неоднородна, как по размерам субзерен, так и по их разориентации. Поперечный размер субзерен изменяется в широких пределах от 0,3 до ~1 мкм. Разориентировка может быть меньше одного градуса, но может составлять и несколько градусов. В субзернах наблюдается чередующийся контраст, свидетельствующий о накоплении разориентации внутри субзерен. Наблюдаются также деформационные двойники.

Тонкие светлые полосы на макроструктуре представляют собой протяженные участки рекристаллизованных зерен на фоне деформированной структуры. Рекристаллизация указывает на повышение температуры в полосах до 770–870К. Поэтому они являются полосами адиабатического сдвига (ПАС). Ширина полос изменяется в пределах от

50 до 100 мкм. Иногда ПАС имеют трехслойное строение (рис. 4). По краям полосы, по соседству с деформированной структурой, располагаются более крупные рекристаллизованные зерна. В середине полосы на фоне деформированной структуры, которая сохраняет свою направленность, видны очень мелкие рекристаллизованные зерна. Угол между направлением общей волокнистости образца и волокнистости середины полосы составляет ~120 градусов, что указывает на сдвиговую природу полос. Относительный сдвиг составляет около 3,5.

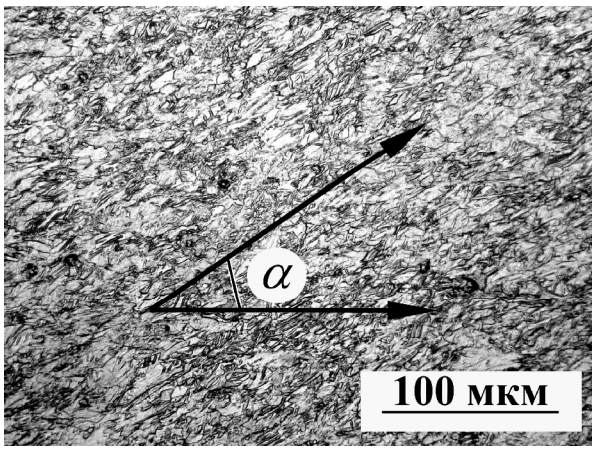


Рис. 3. Структура, полученная при равномерной деформации титанового образца при ДКУП

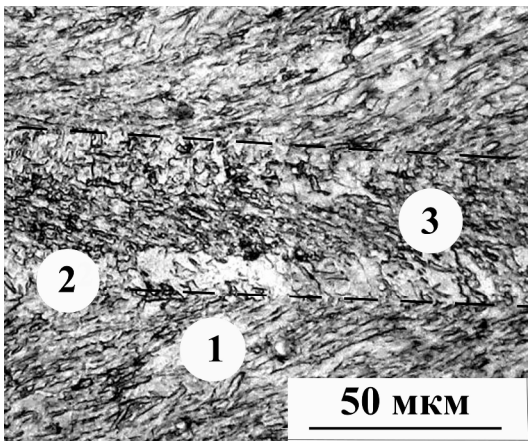


Рис. 4. Структура трехслойной полосы сдвига

Микроструктурное исследование показало, что вдоль больших трещин, показанных на макроструктуре, также располагаются участки рекристаллизованных зерен. В крупных зернах можно наблюдать пластинки, которые являются либо двойниками, либо кристаллами мартенсита, образовавшегося при $\beta \rightarrow \alpha$ превращении. Иногда в отдельных участках полосы сдвига рекристаллизация отсутствует, но сама полоса четко выявляется по изгибу структурных составляющих. Электронно-микроскопическое исследование структуры ПАС показало, что размер рекристаллизованных зерен изменяется в широких пределах от ~ 1 до 20 мкм. Зерна содержат дислокационные структуры, что характерно для динамической рекристаллизации.

Действие высокого давления при динамическом прессовании могло привести к образованию фазы высокого давления (ω-фазы). Известно, что при гидростатическом давлении 6 ГПа, как в статических экспериментах [3], так и в условиях ударно-волнового нагружения [4], происходит $\alpha \rightarrow \omega$ превращение. Сдвиговые напряжения, приложенные одновременно с давлением, уменьшают гистерезис превращения, и ω-фаза возникает уже при 2 ГПа [3]. Образовавшаяся ω-фаза сохраняется (во всяком случае, частично) после разгрузки.

С целью обнаружения ω-фазы после динамического прессования нами было выполнено рентгеновское исследование нагруженного образца. Прецизионная съемка в нескольких участках образца, выполненная методом микропучка, показала наличие линий только α-фазы. Съемка с большой площади образца, выполненная на дифрактометре, также показала отсутствие линий ω-фазы. На дифрактограмме присутствуют линии только α-фазы. Отсюда можно сделать вывод, что давление при динамическом прессовании титанового образца не превышало 2 ГПа.

Выводы

1. Выполнено динамическое канально-угловое прессование титанового образца. Рассмотрена неоднородность деформации, структурные изменения при равномерной и локализованной высокоскоростной деформации, а также особенности возникновения и распространения трещин.
2. Равномерная высокоскоростная деформация приводит к сильному уменьшению элементов структуры. Поперечный размер зерен составляет около 2 мкм, продольный – 15–20 мкм. Минимальный поперечный размер субзерен – 0,3 мкм.
3. Локализованная высокоскоростная деформация привела к возникновению полос адиабатического сдвига (ПАС). В образце сформировались две системы полос: продольные и поперечные, расположенные под углом к продольным. Рекристаллизация внутри ПАС свидетельствует о нагреве материала до 770–870К. Особенностями структуры ПАС при данном методе воздействия является их большая ширина (до 100 мкм) и многослойное строение. Образование поперечных ПАС сопутствует распространению трещин.
4. Фаза высокого давления (ω-фаза) рентгеновским методом не обнаружена. Сравнение с литературными данными об условиях образования ω-фазы позволяет сделать вывод о том, что давление при динамическом прессовании титана не превышало 2 ГПа.

Работа выполнена по Программе Президиума РАН "Исследование вещества в экстремальных условиях" и при поддержке грантов НШ-5965.2006.3 и МНТЦ №3208.

Список литературы

1. Сегал В.М., Резников В.И., Дробышевский А.Е., Копылов В.И. Пластическая обработка металлов простым сдвигом // Изв. АН СССР, Металлы.1981. №1. С.115-123.
2. Шорохов Е.В., Жгилев И.Н., Валиев Р.З. Способ динамической обработки материалов: Патент № 2283717. РФ // Бюллетень изобретений. 2006. №26.
3. Зильберштейн В.А., Носова Г.И., Эстрин Э.И. Альфа-омега превращение в титане и цирконии // ФММ. 1973. Т.35. Вып.3. С.584-589.
4. Киселев А.Н., Фальков А.А. Фазовое превращение в титане в ударных волнах.// Физика горения и взрыва. 1982. №1. С.115-119.

РОЛЬ РАСПЛАВА В ОБРАЗОВАНИИ ПЕРЕСЫЩЕННЫХ НАНОСТРУКТУРНЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ В АЛЮМИНИИ

Бродова И. Г.

Институт физики металлов УрО РАН, Екатеринбург,
brodova@imp.uran.ru

В последние годы резко возрос интерес к получению металлических материалов в нано- (НК) и ультрамикрокристаллическом (УМК) состояниях. Среди наиболее перспективных технологий, обеспечивающих создание таких структур, можно выделить различные методы интенсивной пластической деформации, в частности, с целью полу-

чения максимальных степеней деформации используют метод кручения под высоким квазигидростатическим давлением (ИПДК) [1].

С развитием технологий литья, основанных на быстрой закалке расплава, появился новый класс жаропрочных Al сплавов с высоким содержанием переходных металлов ПМ (Cr, Zr, Fe, Mn). Наиболее важным структурным фактором, ответственным за получение высоких свойств в таких материалах, является формирование пересыщенных твердых растворов ПМ в Al [2].

Из-за низкой равновесной растворимости ПМ в Al формирование аномально-пересыщенных твердых растворов возможно только при значительных переохлаждениях расплава, достигаемых при сверхбыстрой закалке, что сопряжено с определенными техническими трудностями. Подробно исследуя закономерности кристаллизации подобных материалов и используя современные представления о микронеоднородном строении металлических расплавов, были установлены закономерности взаимосвязи жидкого и твердого состояний и разработаны эффективные режимы температурно-временной обработки (ТВО) расплавов, которые позволили получить аномальные структурные состояния в более массивных отливках [3].

Целью данных исследований является изучение фазовых и структурных превращений при различных внешних воздействиях на жидкие и твердые Al сплавы с ПМ (ТВО, быстрой закалке расплава и ИПДК).

Быстрозакристаллизованные в форме диска образцы (Ø 80, толщиной 0,6 мм) из Al сплавов с ПМ были получены на установке центробежного литья. ТВО расплава включала его нагрев до 1150–1300 ^{o}C, выдержку 0,5 часа и охлаждение со скоростью 10^4 град/с. Интенсивная пластическая деформация литых образцов диаметром 10 мм осуществлялась путем использования метода вращаемых наковален Бриджмена, т. е. путем кручения со скоростью 1 об/мин при высоком квазигидростатическом давлении P = 5 ГПа и комнатной температуре. Число оборотов наковальни варьировалось от 0,5 до 10.

Несмотря на разные диаграммы состояния Al с ПМ (эвтектика Al–Fe, перитектики Al–Cr, Al–Zr, Al–Cr–Zr) их расплавы имеют близкую физическую природу и характеризуются сильным межчастичным взаимодействием.

На рис. 1 представлена типичная политерма вязкости бинарного Al сплава с ПМ заэвтектического или заперитектического составов, снятая в режимах нагрева и охлаждения.

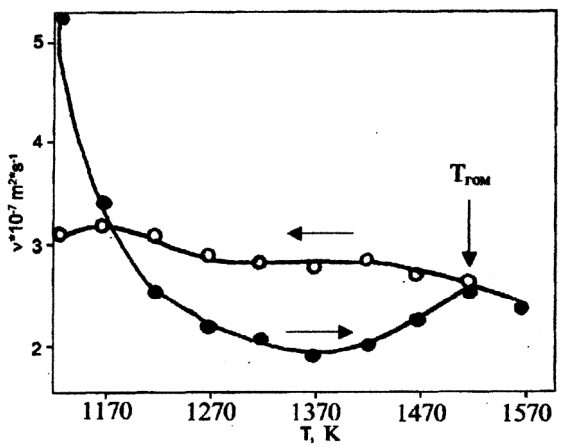


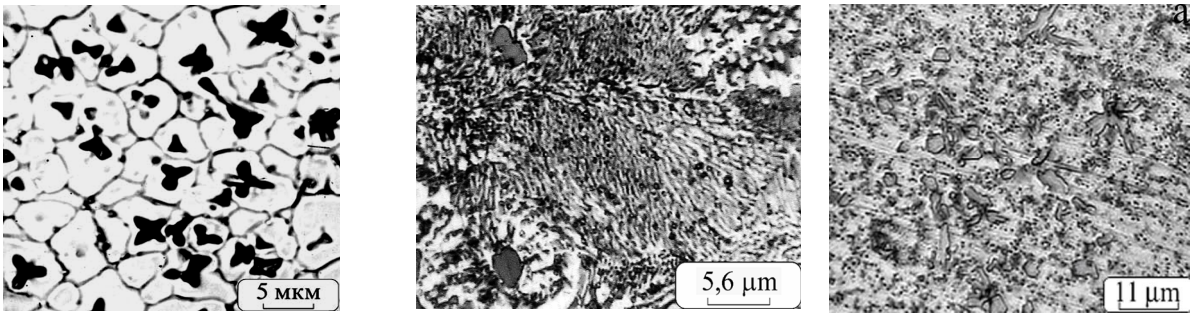
Рис. 1. Типичная политерма вязкости Al сплавов с ПМ.

Данные расплавы имеют высокие значения вязкости и плотности и сохраняют свое микронеоднородное состояние в широком интервале перегревов над температурой ликвидуса (ΔT = 400–500 К). Политермы их структурно-чувствительных свойств характеризуются наличием гистерезиса и аномальным повышением значений вязкости при нагреве в области температуры перехода расплава в гомогенное состояние ($T \leq T_{гом.}$). Эти особенности жидких сплавов были использованы с целью направленного регулирования структуры быстрозакаленных сплавов путем применения разной температурно-временной обработки расплава.

Например, для формирования дисперсных (2–5 мкм) метастабильных алюминидов Al_3Zr дендритного строения с кубической решеткой типа $L1_2$, быстрая закалка в спла-

вах Al–1,5…3% Zr осуществлялась после перегрева, соответствующего температурному интервалу аномального роста вязкости расплава ($T \leq T_{гом.}$) (рис. 2*а*).

В Al–2…5% Fe сплавах стояла задача подавить рост первичных алюминидов и получить метастабильную квазиэвтектику (Al+Al_6Fe), что стало возможным только после перегрева расплава выше $T_{гом.}$ и его последующей закалки со скоростью охлаждения 10^4 К/с (рис. 2*б*).



а) *б*) *в*)

Рис. 2. Структура быстрозакалённых Al–Zr (*а*), Al–Fe (*б*) и Al–Cr–Zr (*в*) сплавов

Сочетание ТВО ($T \leq T_{гом.}$) и быстрой закалки расплава ($V = 10^4$ К/с) в бинарном Al–3%Cr и тройных Al–Cr–Zr (Cr + Zr = 3,6%) сплавах приводит к формированию огранённых алюминидов Al_7Cr с моноклинной решёткой, размером 5–10 мкм, дендритов метастабильной фазы Al_3Zr (2–5мкм) и зёрен пересыщенного Al-твёрдого раствора (рис. 2*в*).

Полученные быстрой закалкой метастабильные сплавы были подвержены ИПДК. В результате такого воздействия в материале протекают три процесса: формирование УМК структуры, деформационное растворение алюминидов ПМ и образование пересыщенных ПМ твердых растворов на основе Al.

Формирование наноструктуры с размером кристаллитов 70 нм (для тройных сплавов) и 150–200 нм (для бинарных композиций) происходит через стадию смешанной структуры и наступает в зависимости от состава материала при степенях деформации $e \geq 4{,}5–6$. Такое структурное состояние обеспечивает высокие значения твёрдости 1,8–2,5 ГПа.

Кинетика и механизм растворения алюминидов ПМ зависят от их размеров, морфологии и кристаллического строения. В частности, легче всего в Al матрице растворяются метастабильные алюминиды Al_3Zr с кубической решеткой $L1_2$ ($e \geq 4{,}5$), затем в реакцию вступают метастабильные алюминиды Al_6Fe с орторомбической решеткой ($e \geq 5{,}1$) и труднее всего поддаются растворению алюминиды Al_7Cr, имеющие моноклинную решётку ($e \geq 5{,}8$).

В результате деформационного растворения интерметаллидов происходит дополнительное легирование матрицы ПМ. Обнаружено, что комплексная обработка сплавов в жидком и твердом состояниях позволяет повысить степень пересыщения Al твердого раствора ПМ относительно равновесного состояния в 3 и 7 раз для Al–Zr и Al–Cr сплавов и на порядок для Al–Fe композиций. Образование пересыщенных твердых растворов при ИПДК создает дополнительное упрочнение материала, за счет твердорастворной компоненты; повышает термическую устойчивость и сохраняет высокие значения твердости УМК структуры.

Установлено, что при нагреве УМК материалов идущий параллельно с возвратом процесс старения компенсирует потерю упрочнения за счёт эффекта дисперсионного твердения (выделения при старении матрицы дисперсных вторичных фаз) а также из-за сохранения части нерастворившихся после ИПД дисперсных алюминидов кристаллизационного происхождения. Такие структурные особенности сдвигают процесс интен-

сивного роста зерен в область температур $T \sim 0{,}5T_{пл.}$, что на $0{,}2–0{,}3T_{пл.}$ выше, чем в других УМК Al сплавах после аналогичной деформации.

По результатам работы предложены практические рекомендации по оптимизации режимов быстрой закалки расплава и последующей ИПД с целью получения высоких эксплуатационных свойств данных наноматериалов.

Список литературы

1. Валиев Р.З., Александров И.В. Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией. М.: Логос. 2000. 272 с.
2. Добаткин В.И., Елагин В.И., Федоров В.М. Структура и свойства гранулируемых алюминиевых сплавов, легированных переходными металлами // Известия АН СССР. Металлы. 1983. №3. С. 93-98.
3. Бродова И.Г., Попель П.С., Барбин Н.М., Ватолин Н.А. Расплавы как основа формирования структуры и свойств алюминиевых сплавов. Екатеринбург. УрО РАН. 2005. 369 с.
4. Brodova I.G., Yablonskikh T.I, Bashlikov D.V. Formation of supersaturated solid solutions in Al-Zr(Fe) alloys upon shear under pressure and their behavior upon annealing // Phys. Met. Metallogr. 2002. V. 94. №1. P. 882-890.
5. Бродова И.Г., Башлыков Д.В., Никитин М.С., Ширинкина И.Г., Яблонских Т.И. Повышение уровня легированности алюминиевого твердого раствора хромом // ФММ. 2004. V. 98. №1. P. 83-92.

ПОЛУЧЕНИЕ ПРОМЫШЛЕННОГО Al СПЛАВА В СУБМИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКОМ СОСТОЯНИИ ПРИ ДИНАМИЧЕСКОМ ПРЕССОВАНИИ

Ширинкина И. Г., Бродова И. Г, Яблонских Т. И., Астафьев В. В., Елохина Л. В.

Институт физики металлов УрО РАН, г. Екатеринбург,
shirinkina@imp.uran.ru

В качестве объекта исследования был выбран сплав АМц, т.к. он является широко распространенным материалом, используемым для изделий с высокой коррозионной стойкостью. Относясь к термически неупрочняемым материалам, сплав имеет невысокие значения прочности.

Используя метод РКУ, можно повысить прочностные характеристики подобных сплавов на 50%, сохранив при этом после дополнительного отжига достаточно высокую пластичность (более 10%).

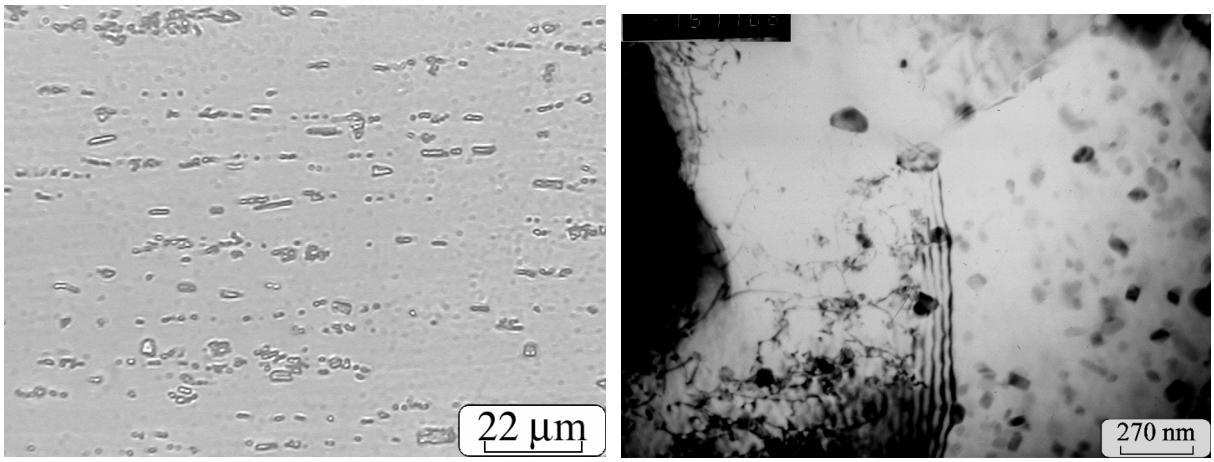
Целью настоящей работы являлось изучение целесообразности применения нового метода динамического прессования [1] для создания Al–Mn сплава с субмикрокристаллической структурой и выяснение механизма измельчения зерен в процессе деформирования этим методом.

Исследовалось влияние скорости прохождения образцов через каналы V на структуру и механические свойства алюминиевого сплава. В экспериментах также варьировалось число проходов образца через вертикальный и горизонтальный каналы N. В частности, при V = 300 м/с число проходов составляло 1 и 4, а при V = 150 м/с N = 1.

Металлографические исследования образцов до и после деформации были проведены на продольных вертикальных сечениях с помощью оптических микроскопов МБС-9 и Neophot-32. Определение параметра решётки и фазовый анализ образцов до и после нагружения проводились на дифрактометре «Дрон-3» в Co Kα излучении. Рентгеноструктурный анализ проводился на сканирующем микроанализаторе JCXA - 733

Superprobe фирмы JEOL. Были получены изображения поверхности образцов в режимах вторичных (SEI) и обратно-отраженных электронов (COMPO), а также в характеристических излучениях Fe, Mn и Sc. Электронно-микроскопические исследования проводились на электронном просвечивающем микроскопе «JEM-200CX». Размеры фрагментов матрицы в деформированных материалах рассчитывались по темнопольным электронномикроскопическим снимкам с помощью компьютерной программы «Siams-700». На сканирующем микроскопе QUANTA-200 были рассчитаны размеры интерметаллидов. Микротвердость H_v измеряли на продольных вертикальных шлифах вдоль центральной линии по всей длине образца, начиная от его начальной точки, на приборе ПМТ-3 при нагрузке 20 г с погрешностью, не превышающей 10%. Твердость оценивалась по Бринеллю при нагрузке 250 кг, диаметр шарика 10 мм.

Микроструктура исходного материала состоит из α-твердого раствора и интерметаллических включений эвтектического происхождения: марганцовистых и железомарганцовистых фаз Al_6Mn, $Al_6(MnFe)$ и Т фазы ($Al_{10}Mn_3Si$). Эти интерметаллиды образуют строчечную структуру и располагаются преимущественно вдоль линий течения материала по границам зерен (рис. 1*а*). В процессе горячей деформации формируется типичная полосовая структура с внутренней субструктурой. Для выявления особенностей последней были проведены электронно-микроскопические исследования.



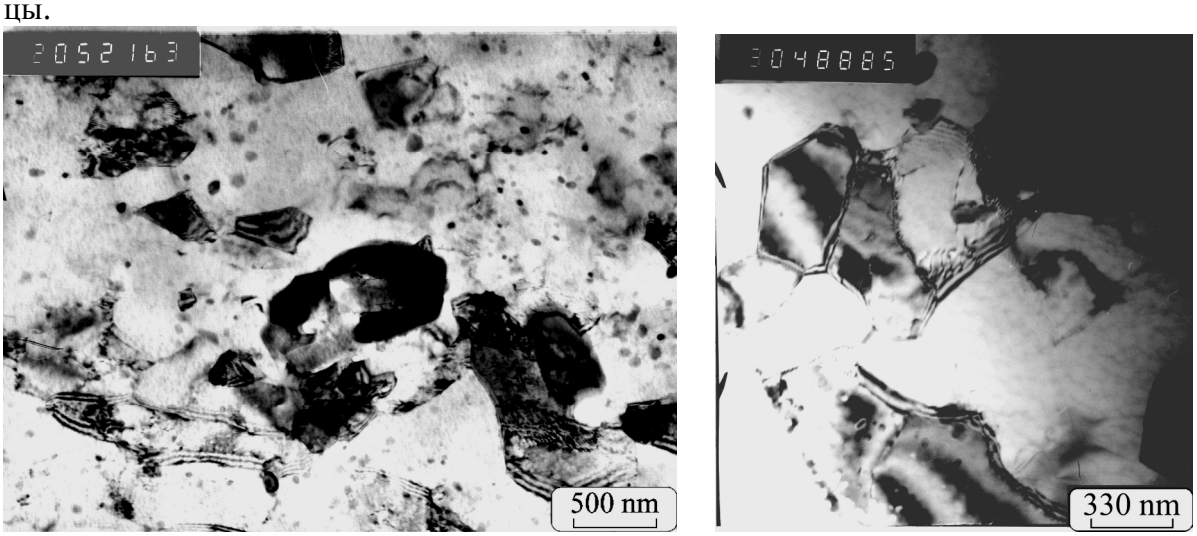
а) *б*)

Рис. 1. Микроструктура исходного образца (а – оптика; б – ЭМ).

Электронно-микроскопический анализ показал, что внутри полосы расположены субзерна, разделенные малоугловыми границами размером ~ 2 мкм (рис. 1*б*). Внутри субзерен наблюдается высокая плотность равномерно распределенных выделений со средним размером 50-70 нм и небольшое количество дислокаций. Границы зерен, в основном, чистые, встречаются единичные крупные (до 300 нм) алюминиды, расположенные в тройных стыках.

После ДКУП наблюдается сохранение полосовой структуры на всех этапах движения материала по оснастке. После 4 проходов ширина полос уменьшается примерно в 1,5–2 раза до 15–20 мкм. Уже при $N = 1$ наблюдается дробление волокон поперек направления движения образца по каналу, а увеличение числа проходов способствует дальнейшей фрагментации структуры и появлению областей с более равноосными кристаллитами. Методом сканирующей электронной микроскопии получено, что в процессе ДКУП при $N = 4$ происходит дробление кристаллов, а их средние размеры уменьшаются в 2 раза, достигая 2 мкм.

Увеличение скорости до 300 м/с при одном проходе образца способствует дальнейшему «совершенствованию» субмикрокристаллической структуры (рис. 2*а*), формируется смешанная структура, в которой сосуществуют большеугловые и малоугловые границы.



а) *б*)

Рис. 2. Электронномикроскопические изображения тонкой структуры образцов после различных режимов деформации: *а* – светлопольное изображение (V = 300 м/с, N = 1); *б* – светлопольное изображение (V = 300 м/с, N = 4).

После динамического прессования в 4 прохода сократилось количество дислокаций внутри фрагментов структуры; возросло количество кристаллитов с высокоугловыми границами; причем оценка характера разориентировки соседних зерен дает основание утверждать, что в процессе деформации дробление исходной структуры происходит не только за счет изгиба кристаллической решетки, но и при активном участии ротационных мод деформации. Уменьшилось количество выделений вторичных фаз внутри кристаллитов, что может быть следствием их деформационного растворения в Al- матрице (рис. 2*б*).

Для оценки степени измельчения микроструктуры в процессе деформации, по темнопольным снимкам были рассчитаны средние значения размеров фрагментов структуры деформированных в 1 и 4 прохода образцов с V = 300 м/с. Согласно расчетам, средний размер фрагментов меняется незначительно и составляет 600 и 650 нм, соответственно. Однако с ростом числа проходов изменяется распределение размеров фрагментов: возрастает количество образований с размером менее 300 нм и одновременно растет число крупных кристаллитов.

Максимальное значение H_v, достигнутое в эксперименте, составляет 950 МПа, что в 2 раза выше, чем в исходном состоянии. Твердость, определенная по Бринеллю, менее чувствительна к изменению скорости и составляет в серединной части обоих образцов 67–68 НВ, что в 1,5 раза выше твердости исходного образца. После 4-х проходов H_v равна 720–750 МПа, и она близка к микротвёрдости после N = 1. Несмотря на это, дополнительное повышение твердости с ростом N было зафиксировано при измерении твердости по Бринеллю. Эта характеристика возрастает с 67 до 78 НВ, что составляет прирост на 14% и на 100% относительно исходного состояния.

Определение параметра решетки α-твердого раствора свидетельствует о том, что в процессе деформации происходит дополнительное легирование матрицы. Учитывая фазовый состав сплавов, можно предположить, что причиной этому служит растворение интерметаллидов, которое инициируется высокоскоростной деформацией и повышением температуры в процессе обработки.

ВЫВОДЫ

1. На примере сплава АМц показана возможность трансформации крупнозернистой структуры в субмикрокристаллическую путем нового развиваемого метода интенсивной пластической деформации материалов в динамическом варианте.
2. Рассмотрены особенности фазовых и структурных превращений в зависимости от условий эксперимента (скорости движения образца и числа проходов по оснастке). Показано, что уже после 1 прохода при V=150 м/с активно протекают процессы фрагментации и деформационного упрочнения. Повышение скорости до 300 м/с и увеличение числа проходов до 4-х интенсифицируют процесс образования субмикрокристаллической структуры, вызывая при этом растворение алюминидов и повышение твердости.
3. Установлено, что после высокоскоростного деформирования в оптимальном режиме твердость материала возрастает в 2 раза и достигает 780 МПа.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке программы Президиума РАН «Исследования вещества в экстремальных условиях», РФФИ-урал №04-03-96139, научной школы НШ-5965. 2006.3.

Список литературы

1. Шорохов Е.В., Жгилев И.Н., Валиев Р.З. Способ динамической обработки материалов: Патент №2283717. РФ // Бюллетень изобретений 2006. №26.

ВЛИЯНИЕ ДИНАМИЧЕСКОЙ РЕКРИСТАЛЛИЗАЦИИ НА ФОРМИРОВАНИЕ НАНОСТРУКТУРНОГО СОСТОЯНИЯ ПРИ ДЕФОРМАЦИИ В НАКОВАЛЬНЯХ БРИДЖМЕНА

Воронова Л. М., Чащухина Т. И., Дегтярев М. В.

Институт физики металлов УрО РАН, Екатеринбург,
highpress@imp.uran.ru

В меди большая пластическая деформация при комнатной температуре приводит к развитию динамической рекристаллизации (ДР) как под атмосферным [1], так и под высоким квазигидростатическим давлением [2, 3]. При деформации меди сдвигом под давлением 6 ГПа при комнатной температуре в интервале скоростей истинных деформаций 10^{-1}–10^{-4} $с^{-1}$ области структурных состояний определяются температурно-скоростными условиями деформации [3]. Связь между температурой и скоростью деформации описывается с помощью параметра Холломона–Зинера (Х–З), Z, который также называют температурно-скомпенсированной скоростью деформации [4]. На практике используют ln$Z$:

$$\ln Z = \ln \dot{e} + \left(\frac{\Delta H}{RT} \right), \qquad (1)$$

где $\dot{e}$ – скорость деформации, $с^{-1}$; ΔH – энергия активации объемной самодиффузии, Дж; R – газовая постоянная, Дж*$К^{-1}$; T – температура деформации, К.

Степень развития ДР увеличивается по мере снижения ln$Z$. В меди, деформированной под давлением 6 ГПа, область значений ln$Z$ < 38 соответствует развитой ДР. В интервале 38 < ln$Z$ < 42 объемная доля рекристаллизованной структуры уменьшается с ростом ln$Z$. При ln$Z$ > 42 ДР не развивается, в материале вплоть до разрушения существует структура горячего наклепа [3]. Отсутствие ДР при больших значениях ln$Z$ связано с тем, что за время деформирования не успевает образоваться способный к росту зародыш. При ln$Z$ < 34 ДР не происходит, поскольку движущая сила рекристаллизации снижена динамическим возвратом [4]. При деформации меди в наковальнях Бриджмена интервал изменения ln$Z$ составляет от 43 до 36 [3]. Возможность получения в этих условиях зерна размером 100 –200 нм зависит от соотношения скорости образования центров и движущей силы рекристаллизации. Уменьшение давления должно привести к увеличению подвижности дислокаций и облегчению динамического возврата (ДВ), развитие которого ускорит образование зародышей, но снизит движущую силу ДР. Повышение давления, напротив, снижает подвижность дислокаций и способствует накоплению дефектов.

Образцы меди чистотой 99.99 %, диаметром 5 мм, толщиной 0.3 мм деформировали сдвигом под давлением 2, 6 и 9 ГПа. Твердость деформированной при 6 и 9 ГПа меди не превышала 1.8 ГПа, поэтому давление 2 ГПа позволило избежать проскальзывания образца по поверхности наковален при деформации. Угол поворота наковальни изменяли от 15^0 до 15 оборотов. Предполагали, что в каждом деформированном образце сначала проходили структурные изменения, как в образцах, деформированных с меньшими углами поворота наковальни, а различия возникали при приращении деформации в ходе дальнейшего поворота. Степень деформации рассчитывали по формуле:

$$e = \ln\left(1+\left[\frac{\varphi * r_i}{h_{ir}}\right]^2\right)^{1/2} + \ln\frac{h_0}{h_{ir}} \qquad (2)$$

где φ – угол поворота наковальни, h_o, h_{ir} – толщина образца на расстоянии r от центра до и после деформирования.

Скорость деформации составляла:

$$\dot{e} = \Delta e / \Delta t \qquad (3),$$

где Δe –деформация, при которой произошло изменение структуры по сравнению с образцом, деформированным с меньшим углом поворота наковальни, $\Delta\tau$, с – время, за которое достигнуто соответствующее приращение степени деформации.

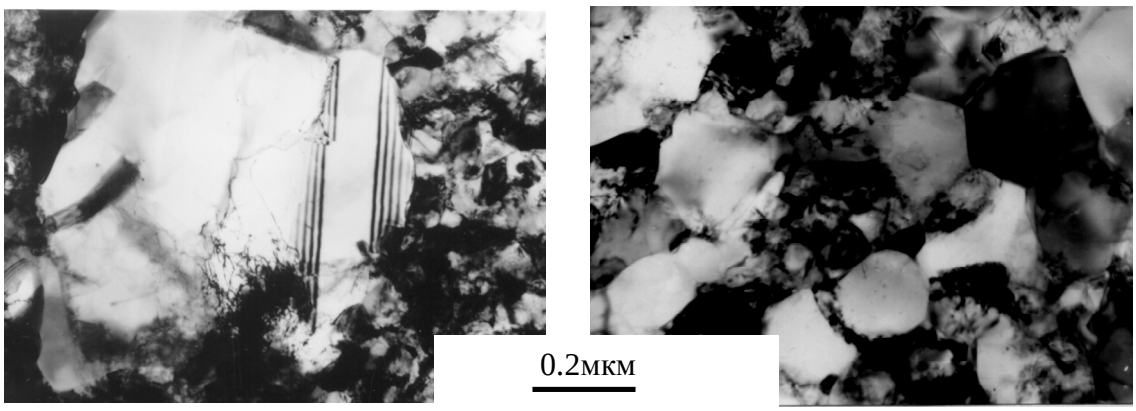
Значения ln$Z$ рассчитали, приняв ΔH = 107 кДж/моль К [5] и T = 300 К [6].

Исследования структуры проводили на расстоянии 1–1,5 мм от центра образца. Размер элементов структуры определяли по электронно-микроскопическим изображениям с погрешностью менее 10%. Твердость измеряли на приборе ПМТ-3 при нагрузке 0,25 Н. При построении зависимости твердости от степени деформации для всех деформированных образцов значения твердости усредняли по интервалу Δe = 0,8.

Для образования зародышей ДР необходима деформация со степенью e≥2 в температурно-скоростных условиях lnZ<42 [3]. Необходимая степень деформации достигается после поворота наковальни на 15^0, но под давлением 2 и 6 ГПа lnZ≥42, поэтому образуется структура ячеистого типа, в которой нет зародышей ДР. Под давлением 9 ГПа необходимые условия реализуются, соответственно в структуре наблюдаются зародыши ДР.

В интервале 38 < lnZ < 42 после деформации при 6 ГПа в структуре наблюдали крупные рекристаллизованные зерна, содержащие небольшие участки с повышенной плотностью дислокаций и двойники отжига. Отсутствие четкой границы между наклепанной и чистой областями зерна и присутствие двойников отжига свидетельствует о

росте этого зерна в ходе постдинамической рекристаллизации (ПДР) [4] (рис.1). Как повышение, так и понижение давления не предотвратило развитие ПДР, однако аномальный рост отдельных зерен не произошел (рис. 2).



а) *б*)

Рис.1. Микроструктура меди, p = 6 ГПа. *а* – lnZ = 40.5, *б* – lnZ = 37

После деформации в условиях lnZ<38 при всех исследованных давлениях структура полностью состоит из однородных по размеру зерен. Часть зерен имеет уравновешенные тройные стыки, внутренний объем некоторых зерен почти не содержит дефектов. Также присутствуют зерна с неравновесными границами и высокой плотностью дислокаций (рис.1). Следовательно, ПДР имела место.

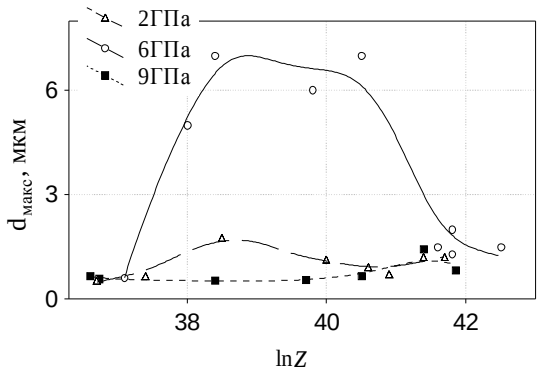


Рис. 2. Изменение максимального размера зерна.

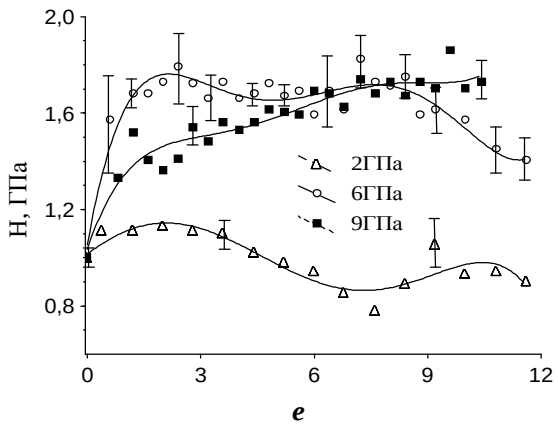


Рис.3. Изменение твердости при деформации.

В областях наклепа и развитой ДР давление не влияет на максимальный размер зерна (рис.2). В области частичной ДР при 6 ГПа ПДР приводит к появлению наиболее крупных зерен до 7 мкм. Этому способствует высокая запасенная энергия деформации и низкая плотность динамически рекристаллизованных зерен, способных к росту после прекращения деформации. В ходе деформации при 2 ГПа ДВ снижает движущую силу ПДР. При 9 ГПа велика плотность способных к росту зерен, и вылежка при комнатной температуре приводит к их взаимному столкновению. В результате при среднем размере зерна 0.18 мкм максимальный размер не превышает 0.7 мкм. Таким образом, ПДР после деформации при 2 и 9 ГПа не приводит к образованию крупного зерна, хотя и по разным причинам.

На рис.3 приведена зависимость твердости меди от степени деформации при различных давлениях. Изменение давления от 9 до 6 ГПа мало влияет на твердость меди. Под давлением 2 ГПа упрочнение при деформации отсутствует. Исследование

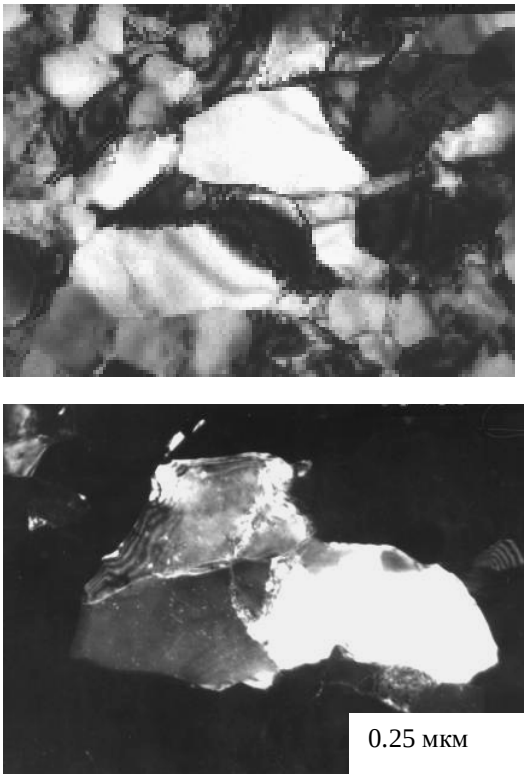


Рис. 4. Микроструктура меди. p = 2 ГПа, lnZ=37.5

структуры показало, что при таком давлении на всех трех выделенных стадиях структурного состояния значительную долю объема деформированного материала занимает структура субзеренного типа, явившаяся следствием ДВ (рис. 4). В результате плотность ДР зерен снижается.

Структура меди формируется в результате трех процессов: динамического возврата, динамической и постдинамической рекристаллизации. ДВ и ПДР способствуют увеличению разнозернистости. Их влияние можно уменьшить, повысив давление при деформации, тем самым, увеличив плотность зерен, способных к росту по окончании деформации.

Электронно-микроскопическое исследование выполнено в ЦКПЭМ ИФМ УрО РАН.

Список литературы

1. Быков В.М., Лихачев В.А., Никонов Ю.А и др. Фрагментирование и динамическая рекристаллизация меди при больших и очень больших пластических деформациях // ФММ. 1978. Т.45. №1. С.163-169.
2. Смирнова Н.А., Левит В.И., Пилюгин В.П. и др. Эволюция структуры ГЦК монокристаллов при больших пластических деформациях // ФММ. 1986. Т.61. Вып.6. С.1170-1177.
3. Дегтярев М.В., Чащухина Т.И., Романова М.Ю., Воронова Л.М. О связи структуры меди с температурно-скоростными параметрами деформации сдвигом под давлением // ДАН. 2004. Т.397. №2. С.193-197.
4. Левит В.И., Смирнов М.А. Высокотемпературная термомеханическая обработка аустенитных сталей и сплавов. Челябинск: ЧГТУ, 1995, 276с.
5. Амирханов Н.М., Исламгалиев Р.К., Валиев Р.З. Релаксационные процессы и рост зерен при изотермическом отжиге ультрамелкозернистой меди, полученной интенсивной пластической деформацией // ФММ. 1998. Т.86. Вып.3. С.99-105.
6. Теплов В.А., Пилюгин В.П., Талуц Г.Г. Образование диссипативной структуры и фазовые переходы в сплавах железа при сдвиге под давлением // Известия РАН. Металлы. 1992. №2. С. 109-115.

РАСТВОРЕНИЕ И ВЫПАДЕНИЕ ДИСПЕРСИОННО-УПРОЧНЯЮЩИХ ЧАСТИЦ В НИЗКОЛЕГИРОВАННЫХ МЕДНЫХ СПЛАВАХ СИСТЕМЫ Cu–Cr–Zr ПРИ ИНТЕНСИВНОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ

Фаизова С. Н., Валиев Р. З.*, Латыш В. В., Александров И. В.***, Саркеева Е. А.***, Кандаров И. В.****

Институт Механики УНЦ РАН, Уфа,
** ИФПМ при УГАТУ, Уфа,*
*** НКТБ «Искра», Уфа,*
**** УГАТУ,Уфа*

Электропроводность – главное свойство меди, благодаря которому медь широко используется в промышленности. Однако низкая термостабильность прочности меди в значительной мере ограничивает область ее применения. Создание специальных микро (менее 1 %) и низколегированных (до 3–5%) медных сплавов позволило в значительной мере повысить прочность при сохранении 80–85% электропроводности меди. Хромовые бронзы – одна из важнейших групп проводниковых сплавов на основе меди.

Традиционная промышленная схема обработки медных сплавов системы Cu–Cr–Zr включает три этапа (рис.1): 1 этап – предварительная термообработка с целью получения пересыщенного твердого раствора (ТР) легирующих элементов (ЛЭ) в медной матрице (закалка с 900-1050°С). 2 этап – холодная деформация (ХД) для повышения прочности за счет наклепа. 3 этап – дополнительная пост-деформационная термообработка (ТО), в ходе которой происходит распад ТР и выпадение дисперсионно-упрочняющих (ДУ) частиц вторичных фаз.

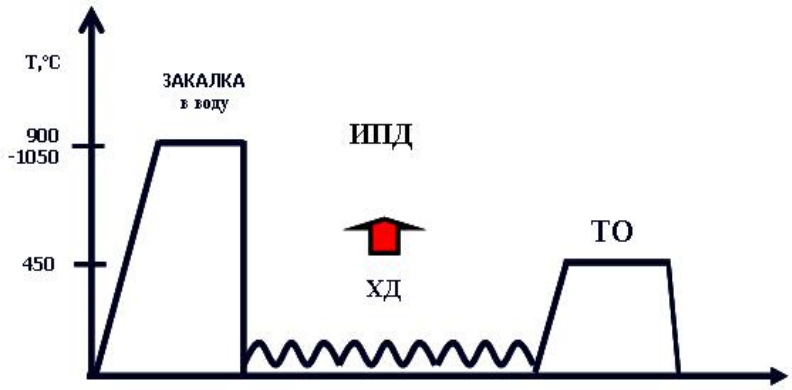


Рис. 1. Схема обработки дисперсионно-упрочняемых медных сплавов системы Cu–Cr–Zr. Холодную деформацию (ХД) заменили методами интенсивной пластической деформации (ИПД).

В результате, в низколегированных медных сплавах системы Cu–Cr–Zr методами промышленной обработки достигают значения прочности порядка 450–500 МПа.

Вместе с тем, известно, что использование методов интенсивной пластической деформации (ИПД) металлов и сплавов приводит к измельчению структуры до нанокристаллических размеров, обеспечивающих существенное повышение прочности.

В данной работе за основу обработки медного сплава Cu–1Cr–0,7Al–0,2Zr (вес.%) была использована традиционная схема обработки, но холодную деформацию заменили на комплексную обработку методами ИПД в сочетании с традиционными методами обработки металлов и сплавов (рис.1). Последняя включала: равноканальное угловое прессование (РКУП), кузнечную протяжку (КП) с последующим волочением (В).

Методика эксперимента

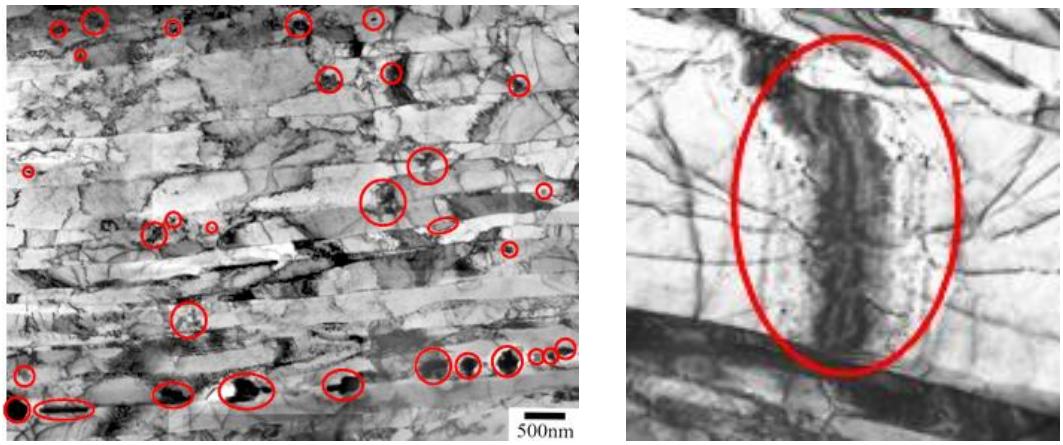
Схема обработки: *1 этап*. Предварительная термообработка – выдержка на воздухе при 1050° в течение 1 часа с последующей закалкой в воду. *2 этап*. Комплексная деформационная обработка методами ИПД (РКУП +КП+В). Условия РКУП: угол пересекающихся каналов 90°, температура комнатная, количество проходов – 4 и 8, размеры образцов: ∅ 40 мм, длина 150 мм. кузнечная протяжка – $e = 56\%$, волочение – $e = 25\%$. *3 этап.* Пост-деформационная ТО: 450 °С 1 час.

Методы исследования структуры: оптическая металлография (ОМ), растровая электронная микроскопия и EBSD (РЭМ) и просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) – фольги и экстракционные реплики. Оценка механических свойств: механические испытания на растяжение на универсальном динамометре «Instron» при комнатной температуре, скорость деформации $5{,}5\times10^{-4}c^{-1}$ и измерения микротвердости по Виккерсу (при нагрузке 100 г) на микротвердомере Micromet 5101.

Результаты и их обсуждение

Размер зерен или структурных составляющих. Установлено, что после закалки с 1050°С сплав остается крупнозернистым и средний размер зерна сплава практически не изменился *D*ср = 33 ± 4μm.

После обработки комплексными методами ИПД (РКУП+КП+В) сформировалась вытянутая вдоль прутка полосовая структура (рис.2).



а) *б*)

Рис. 2. Полосовая структура сплава Cu–1Cr–0,7Al–0,2Zr после ИПД (*а*). Поперечный размер зерен составляет *D*ср = 200–240 нм. Мелкие ДУ частицы хорошо видны только вблизи полос экстинции.

Поперечный размер структурных составляющих порядка 200–240 нм. ПЭМ фольг показали, что вдоль границ вытянутых зерен наблюдаются цепочки ДУ частиц размером 200–300 нм. Мелкие частицы видны в местах скопления дислокаций как по границам зерен, так и в теле зерен (рис.3). Вероятно, частицы являются препятствием для движения дислокаций, с одной стороны, а, с другой, место скопления дислокаций может служить местом локализации и скопления атомов легирующих элементов. При определенной концентрации этих атомов возможно формирование частиц вторичных фаз. После пост-деформационной ТО поперечный размер структурных составляющих не изменился. Заметно увеличилось число ДУ частиц вторичных фаз как по границам, так и в теле зерен.

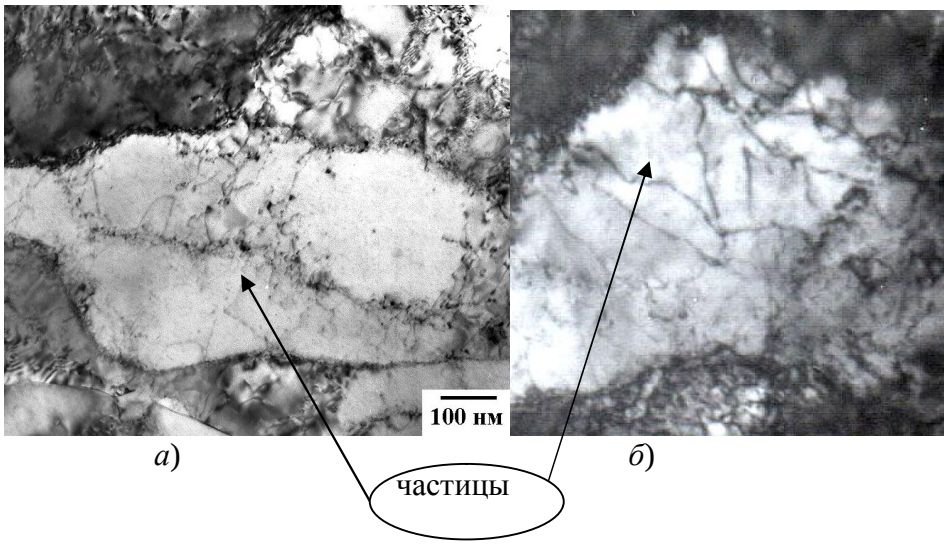
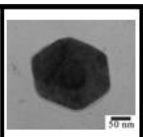
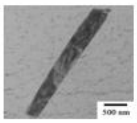
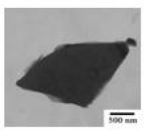
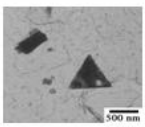
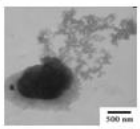
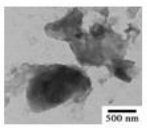


Рис. 3. ДУ частицы взаимодействуют с дислокациями (*а* и *б*).
Хорошо видно, что частица тормозит движение дислокаций (б).

Методом микроструктурного фазового анализа с использованием экстракционных реплик на каждом этапе обработки сплава проведена идентификация частиц легирующих элементов сплавов по морфологическим признакам и по химическому составу.

В табл. 1 показано как изменялся размер различных частиц на разных этапах обработки. Видно, что после закалки в воду с температуры 1050°С медно-алюминиевые частицы практически полностью растворяются.

Таблица 1. **Влияние видов обработки сплава Cu–1Cr–0,7Al–0,2Zr на размер частиц вторичных фаз. Стрелками показано направление и масштаб процесса**

							$d_{av.}$, nm ср. размер частиц
состав частиц	Cu_3Al; Cu_4Al $CuAl$; Al_2Zr	$ZrAl_3$ Zr_2Al_3	$ZrAl_3$ $ZrAl_2$	AlCrZr	Al_3Zr_5	AlCrZr	
ПО	120	100	90	85	55	100	80
закалка	-	40 ↓	70 ↓	55 ↓	35 ↓	55 ↓	40 ↓
ИПД	160	60 ↑	70	40 ↓	55	40 ↓	50
ИПД + ТО	30 ↓	40 ↓	30 ↓	20 ↓	17 ↓	10 ↓	20 ↓

Вероятно, растворяются и другие частицы, поскольку размер их становится заметно меньше (стрелки указывают на направление процесса изменения размера частиц). Но в ходе ИПД происходит распад твердого раствора легирующих элементов в виде алюминиевых частиц того же состава, причем процесс протекает чрезвычайно ак-

тивно, поскольку существенно возрастает размер этих частиц. То же относится и к циркониево-алюминиевым частицам – их размер возрастает. Но размер частиц AlCrZr уменьшается. Все эти изменения свидетельствуют о том, что в условиях ИПД происходит сложная взаимосвязь между механизмами деформации и процессами, приводящими к распаду ТР в виде ДУ частиц, либо к растворению частиц вторичных фаз. Такие данные находятся в хорошем согласии с работами, посвященным проблемам ускоренных процессов диффузии при ИПД.

В таблице хорошо видно, что пост-деформационная ТО приводит к распаду ТР, в результате которого появляется большое количество мелких частиц, которые и определяют окончательно достигнутую высокую прочности в данном сплаве .

Таким образом, в данной работе показано, что в условиях ИПД происходит существенное взаимовлияние механизмов деформации и процессов растворения и выпадения ДУ частиц вторичных фаз.

Работа выполнена при поддержке РФФИ проектов №06-08-00971 и №07-08-00567.

ПОЛУЧЕНИЕ УЛЬТРАМЕЛКОЗЕРНИСТОЙ СТРУКТУРЫ В МЕДИ МЕТОДОМ ДИНАМИЧЕСКОГО КАНАЛЬНО-УГЛОВОГО ПРЕССОВАНИЯ

Хомская И. В., Зельдович В. И., Шорохов Е. В [*], Фролова Н. Ю. , Хейфец А. Э., Жгилев И. Н. [*]

Институт физики металлов УрО РАН, Екатеринбург,
khomskaya@imp.uran.ru
**РФЯЦ - ВНИИ технической физики им. акад. Е.И.Забабахина, Снежинск*

Нанокристаллические материалы с высокими физико-механическими свойствами являются перспективными конструкционными и функциональными материалами нового поколения металлов и сплавов. Одним из методов получения нанокристаллических структур является интенсивная пластическая деформация. Для проведения такой деформации в массивных металлических материалах применяют метод равноканального углового (РКУ) прессования [1–4], разработанный В.М. Сегалом с сотрудниками [1]. В РФЯЦ-ВНИИТФ в 2004–2005 гг. был разработан новый метод динамического прессования, при котором для деформации образцов вместо дорогого прессового оборудования использовали энергию пороховых газов [5]. Одним из преимуществ этого метода является кратковременность его проведения. Цель настоящей работы состояла в исследовании влияния параметров динамического канально-углового прессования на структуру, формирующуюся в меди.

Методами металлографии и дифракционной электронной микроскопии исследованы структурные изменения в образцах меди марки М1, подвергнутых интенсивной пластической деформации с использованием техники ударного нагружения. Массивные образцы диаметром 14 и 16 мм и длиной 65 и 160 мм с помощью пушки разгонялись до скоростей 77–400 м/с, затем направлялись в матрицу, содержащую два канала диаметром 16 и 14 мм, пересекающихся под углом 90^0 (рис.1). Для всех экспериментов данной серии использовали матрицы, в которых внутренний радиус зоны пересечения каналов (R) был равен 7 мм, внешний радиус составлял ~0,5 D первого канала (рис.1) Исходные размеры образцов и параметры динамического прессования для каждого опыта приведены в таблице. Скорость деформации материала была 10^3–10^5 $с^{-1}$.

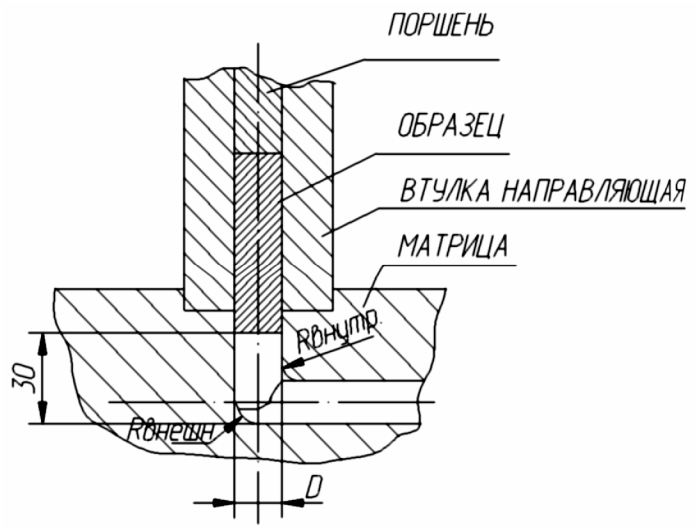


Рис. 1 Схема динамического канально-углового прессования

Давление (P) в образцах в области угла поворота не превышало 8 ГПа (см. таблицу). Проводились два типа экспериментов. В экспериментах первого типа 1-3-йобразцы (см. таблицу) проходили 30 мм по первому каналу без сопротивления, одновременно разгоняясь до скоростей 77–215 м/с. Далее образцы продавливались под действием инерции и/или усилия, воздействующего на свободный торец поршня через второй канал. Во втором эксперименте 4-й образец разгоняли до скорости 400 м/с, соответствующей выходу заднего торца образца на дульный срез пушки, и вращали при этом с частотой $5x10^3$ рад/с. После выхода из пушки образец проходил участок свободного полета и попадал в направляющую втулку.

Таблица. **Параметры динамического прессования : скорость разгона образца (V), частота вращения (ω), давление (P); размеры образцов и характеристики матрицы**

№	Исходные размеры образцов		Кол-во каналов в матрице	Кол-во проходов	R, мм	V, м/с	ω, рад/с	P, ГПа
	d, мм	l, мм						
1	16	65	2	1	7	77	-	1.5
2	16	65	2	2	7	77	-	1.5
3	16	65	2	4	7	215	-	1.5
4	14	160	2	1	7	400	$5x10^3$	8.0

В исходном состоянии все образцы имели полиэдрическую структуру со средним размером зерен ~100 мкм (рис.2). В процессе динамического прессования микроструктура меди изменялась под действием высокоскоростной деформации, а в некоторых участках - и одновременного повышения температуры. Высокоскоростная деформация складывалась из двух составляющих. Во-первых, это собственно ударно-волновая деформация. Во-вторых, деформация, обусловленная уменьшением диаметра исходной заготовки и изменением направления течения при переходе из одного канала в другой. Первый образец подвергали динамическому прессованию

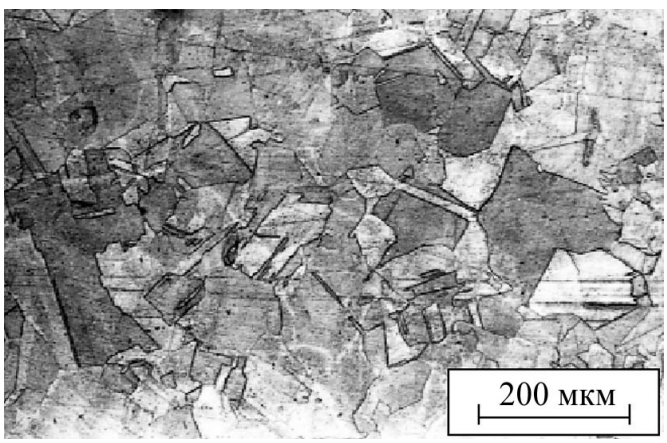
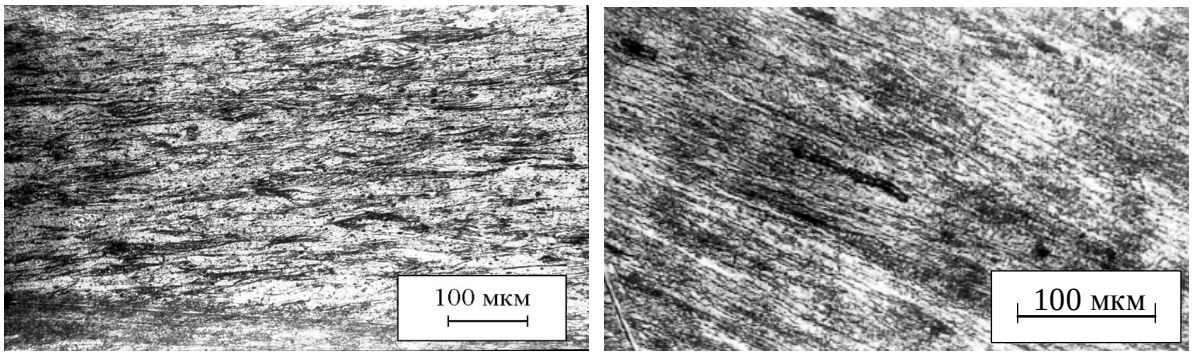


Рис. 2. Исходная структура меди

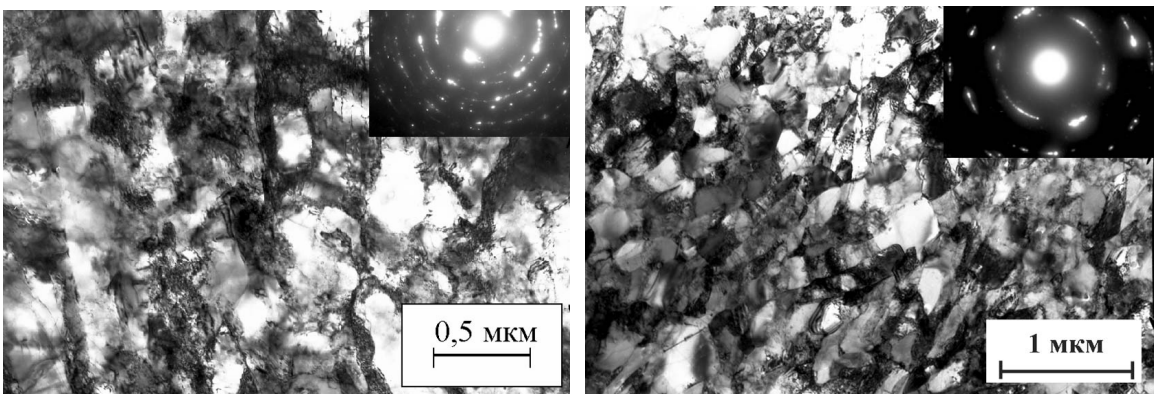
в один проход (см. таблицу). Основная часть первого образца, составляющая ~3/4 его длины, имеет волокнистую структуру, толщина волокон составляет ~5–20 мкм (рис. 3*а*). Степень деформации, которую можно оценить по удлинению волокон (зерен) в этой части образца достигает ~60–80%. Второй образец подвергали динамическому прессованию в два прохода. После второго прохода толщина волокон второго образца уменьшается, по сравнению с первым образцом, до ~0.5–3.0 мкм, а исходные зерна настолько вытягиваются, что границы зерен не выявляются на фоне общей волокнистости структуры (сравните рис. 3*а* и рис. 3*б*). Микротвердость такой структуры составляет 1980 МПа, что в 2 раза выше микротвердости исходной отожженной меди (960МПа). Третий образец подвергали динамическому прессованию в четыре прохода (см. таблицу).



а) *б*)

Рис. 3. Волокнистая структура основной части первого (а) и второго (б) образцов, после прессования в один и два прохода, соответственно.

Структура третьего образца такая же тонковолокнистая, как во втором образце (рис.3*б*), однако необходимо отметить, что степень дисперсности волокна при четвертом проходе несколько возрастает. Электронно-микроскопическое исследование показало, что внутренняя структура волокон очень дисперсная и состоит из субзерен, разделенных на субмикрокристаллические фрагменты, и новых зерен (кристаллитов) иногда вытянутой формы. На рис. 4 *а,б* приведены светлопольные изображения такой дисперсной структуры во втором и третьем образцах, соответственно, и электронограммы, полученные с участков диаметром ~0.5 мкм.



а) *б*)

Рис. 4. Дисперсные зерна внутри волокон меди после прессования второго (а) и третьего (б) образцов

На электронограммах присутствует большое количество рефлексов, расположенных на концентрических окружностях, что свидетельствует о большеугловых разориентировках соседних кристаллитов (зерен). На рис.4 видно, что внутренняя область некоторых зерен практически полностью свободна от дислокаций. То есть, дифракционный и темнопольный анализ, проведенный на продольных фольгах, показал, что тонкая структура волокон состоит из субмикродисперсных зерен размерами 50-100 нм, имеющих различные ориентировки. Кроме того, было определено, что увеличение скорости разгона четвертого образца в пять раз, по сравнению с первым образцом, и добавочное его вращение (см. таблицу) не оказывает заметного влияния на характер формирования и степень дисперсности структуры меди при динамическом канально-угловом прессовании.

Таким образом, существенное измельчение структуры меди на три порядка, вплоть до получения нанокристаллического состояния, при динамическом прессовании может быть достигнуто уже при двух-четырехкратном продавливании образцов.

Работа выполнена по плану РАН (тема № г.р.01.2..006.13392) при частичной поддержке программы Президиума РАН "Исследование вещества в экстремальных условиях", и Роснауки (грант № НШ-5965.2006.3)

Список литературы

1. Сегал В.М., Резников В.И., Дробышевский А.Е., Копылов В.И // Изв. АН СССР,
2. Металлы.1981. №1. С.115.
3. Сегал В.М., Резников В.И., Копылов В.И. и др. Процессы пластического структурообразования металлов. Минск: Наука и техника, 1994. 232с.
4. Ахмадеев Н.А., Валиев Р.З., Копылов В.И., Мулюков Р.Р. // Металлы.1992. №5. С.96.
5. Валиев Р.З., Александров И.В. Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией. Москва – Логос, 2000. 272 с..
6. Патент № 2283717 РФ. Способ динамической обработки материалов /Шорохов Е.В.,
7. Жгилев И.Н., Валиев Р.З. // Бюллетень изобретений. 2006. №26. С. 64.

ВЫДЕЛЕНИЕ ДИСПЕРСНЫХ ЧАСТИЦ МЕДИ В СПЛАВАХ ЖЕЛЕЗО–МЕДЬ

Мирзаев Д. А., Яковлева И. Л.*, Урцев В. Н. **

Южно-Уральский государственный университет, Челябинск,
** Институт физики металлов УрО РАН, Екатеринбург,*
phym@imp.uran.ru
*** ИТЦ «Аусферр», Магнитогорск*

Медь является важным легирующим элементом стали, добавки которого упрочняют сталь и усиливают сопротивление атмосферной коррозии. В последнее время показано, что малые добавки меди в низкоуглеродистых сталях приводят к повышению уровня прочности.

Диаграммы фазового равновесия феррита и аустенита в системах Fe–Cu и Fe–C однотипны, в обеих системах проявляется эвтектоидный распад аустенита. Для тройной системы Fe–Cu–C возникает типичная пространственная диаграмма, включающая поверхности $\gamma \rightleftarrows \alpha$, $\gamma \rightleftarrows Fe_3C$, $\varepsilon \rightleftarrows \alpha$ и $\alpha \rightleftarrows Fe_3C$ равновесия, две линии трехфазного равно-

весия, отражающие зависимость температур эвтектоидного превращения от состава. Однако в тройной системе трехфазное равновесие наблюдается не при одной строго постоянной температуре, как в бинарных сплавах, а в некотором интервале температур., горизонтальная эвтектоидная линия превращается в случае тройных сплавов в эвтектоидную область. Добавление меди слабо влияет на эвтектоидную концентрацию и температуру эвтектоида $\alpha+Fe_3C$ Однако рост содержания углерода в сплавах Fe–Cu приводит к значительному снижению и температуры и эвтектоидной концентрации.

Введение меди в состав стали приводит к смещению кинетической диаграммы распада вправо, т.е. к замедлению превращения, но видимого повышения точек A_1 и A_3 не проявляется. Так как скорости роста частиц феррита и перлитных колоний ниже 723^0C довольно велики и увеличиваются по мере охлаждения до 600–650^0C, то перераспределение меди между γ- и α-фазами в таких условиях маловероятно. Медь переходит в α-фазу в условиях парараввновесия, т.е. при одинаковой концентрации в обеих фазах. С завершением перлитного превращения заканчивается распад аустенита. Но при дальнейшем понижении температуры фигуративная точка состава стали должна пересечь линию P_1Q_1 предельной растворимости меди в α-фазе. Поскольку диффузия меди в α-фазе проходит достаточно быстро, то выделение меди из низкоуглеродистого феррита становится весьма вероятным. Однако в практических целях очень важно определить скорость охлаждения, при которой эти выделения смогут обеспечить максимальное упрочнение стали с данным содержанием меди. В настоящей работе проведено исследование процесса выделения меди и роста твердости для изотермических условий с последующим пересчетом на вариант непрерывного охлаждения.

Исследование проводили на малоуглеродистых двойных сплавах Fe–Cu с концентрацией меди от 0,6 до 5,5%. Содержание углерода в сплавах составляло около 0,02%. Серия образцов одного сплава была аустенитизирована при 1000^0C 5 минут и закалена в соленой воде. Затем образцы были нагреты на 500^0C, выдержаны разное время и охлаждены в воде. На всех образцах измерили микротвердость с помощью прибора ПМТ-5. Электронная микроскопия тонких фольг проводилась на микроскопе JEM-200CX.

Показано, что температура начала и длительность образования частиц меди зависит от концентрации. У низколегированных медью сталей выделение частиц ε-фазы происходит после завершения диффузионного распада аустенита, т.е. ниже 680–650^0C в условиях нормализации. Минимальное время при 625^0C составляет 277с. Понижение или повышение температуры распада приводит к возрастанию времени выделения.

На основе анализа данных о растворимости меди в α- и γ- железе и влиянии добавок меди на превращения аустенита в сталях высказано предположение, что в условиях непрерывного охлаждения конструкционных сталей (отжиг, нормализация) частицы меди выделяются из феррита, образовавшегося при распаде γ-фазы. Получены экспериментальные и расчетные данные, том, что частицы Cи, обеспечивающие максимальную прочность при старении, имеют радиус порядка 10 Å. Для сталей с различной концентрацией меди рассчитаны скорости охлаждения, при которых будут выделяться частицы меди, создающие наибольшее упрочнение за счет дисперсионного твердения.

Работа выполнена по плану РАН (тема № 01.2.006 13392), при частичной поддержке РФФИ (грант НШ-5969-2006.3) и гранта Фонда науки и образования «Интелс» (Г-50-07-02).

МОДЕЛИ ТЕОРИИ УПРУГОСТИ АНИЗОТРОПНОГО ТЕЛА ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ НАНОСТРУКТУР

Галилеев С. М., Губин Н. Н.*

Санкт-Петербургский государственный инженерно-экономический университет
** ЗАО «СИГМА-СТ», Москва*
galiley@engec.ru

Слоистое строение наноструктур позволяет предположить возможность применения моделей теории упругости анизотропного тела для исследования напряженного и деформированного состояния (НДС) таких объектов. При этом подразумевается, что информация об упругих характеристиках материала, его геометрии и воздействиях имеется.

Предлагается использовать аппарат метода начальных функций (МНФ) [1], который основывается на представлении перемещений и напряжений в твердом деформируемом теле через начальные функции, являющимися перемещениями и напряжениями, определенными на одной из координатных поверхностей (начальной поверхности).

Методы компьютерной алгебры позволяют получить основные соотношения МНФ в виде

$$\mathbf{U} = \mathbf{L}\mathbf{U}^{\mathbf{0}},$$

где $\mathbf{L} = \left[L_{ij} \right]$, $i = 1,\ 2, \mathbf{K}, 9$, $j = 1, 2, \mathbf{K}, 6$ – матрица дифференциальных операторов-функций метода, $\mathbf{U^0} = \left\{ u_\alpha^0 u_\beta^0 u_\gamma^0 \tau_{\gamma\beta}^0 \tau_{\gamma\alpha}^0 \sigma_\gamma^0 \right\}$ – начальные функции,

$\mathbf{U} = \left\{ u_\alpha u_\beta u_\gamma \tau_{\gamma\alpha} \tau_{\gamma\beta} \sigma_\gamma \sigma_\alpha \sigma_\beta \tau_{\alpha\beta} \right\}$ – искомые напряжения и перемещения.

Для круговых цилиндрических оболочек (труб): $\mathbf{U} = \left\{ u, v, w, \sigma_r, \tau_{rz}, \tau_{r\theta}, \sigma_z, \sigma_\theta, \tau_{z\theta} \right\}$, $\mathbf{U}^0 = \left\{ u^0, v^0, w^0, \sigma_r^0, \tau_{rz}^0, \tau_{r\theta}^0 \right\}$, $\mathbf{L} = \left[L_{ij} \right]$, L_{ij} – операторы-функции, являющиеся операторными рядами по степеням r; компоненты векторов $\mathbf{U}$ и $\mathbf{U^0}$ - функции переменных r, q, z, t. Аналогичные зависимости получены для плит, сферических оболочек, оболочек с открытым профилем.

Напряжения и перемещения в k-том слое многослойного тела представляются через начальные функции в следующем виде

$$\mathbf{U^k} = \mathbf{L^k}\mathbf{L_0^{k-1}} \cdots \mathbf{L_0^2}\mathbf{L_0^1}\mathbf{U^0},$$

где в матрице $\mathbf{L^k}$ операторы-функции L_{ij} вычисляются при $z \in \left[0, h_k \right]$ и физико-механических характеристиках k-го слоя: A_{ij}^k, r_k; $\mathbf{L_0^n} = \left[L_{ij}^n \right]$, $n = (k-1)\mathbf{K}1$, $i = 6\mathbf{K}1$, $j = 1\mathbf{K}6$ – матрицы операторов-функций, в которых $\gamma = h_m$, $m = (k-1)\mathbf{K}1$.

Рассматривая наноструктуру как слой очень малой («нулевой») толщины, представляется возможным оценить его влияние на НДС микро- и макротела, а также рассчитать поведение нанослоя от макровоздействий.

Список литературы

1. Галилеев С.М. Метод начальных функций в механике анизотропных плит.-СПб: ФГОУ ВПО СПГУВК, 2007.- 212 с.

ПОЛУЧЕНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК (УНТ) В РЕЖИМАХ ГОРЕНИЯ ЛЕГКИХ МЕТАЛЛОВ В УГЛЕКИСЛОМ ГАЗЕ И САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩЕГОСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА (СВС) С КАРБОНАТАМИ

Карташов Ю. И., Осипов Ю. Г., Половцев С. В., Фоменко В. В., Чарыков Ч. А.*, Алексеев Н. И.*, Петрова Т. М., Афанасьев В. Н.****

ФГУП "РНЦ «Прикладная химия»
**ЗАО ИЛИП, Санкт-Петербург,*
*** Петербургский государственный университет путей сообщения*

Известны методы получения УНТ испарением графита в дуге постоянного тока, лазерной абляцией и рядом других приемов испарения. В последние годы появились публикации о ряде химических процессов получения УНТ. Основным же наиболее эффективным и технологичным приемом является каталитический термолиз окиси углероды и углеводородов, позволяющий получить значительные количества УНТ с повышенным содержанием их в массе аморфного углерода. И, хотя, в ряде случаев опубликованный материал является дискуссионным - получены ли УНТ или углеродные нановолокна (УНВ), в большинстве работ все же действительно получены УНТ, но в виде "путанки" из нелинейных УНТ в отличие от классического дугового катодного депозита, где преобладали пучки однослойных УНТ.

Из химических методов следует отметить электрохимическое получение УНТ при электролизе эвтектик LiCl ·KCl, NaCl ·KCl с графитовыми электродами и каталитическую дегидратацию углеводородов на окислах кремния и алюминия.

Однако, большинство известных методов энерго- и трудоемки и не позволяют получать чистые УНТ. Получаемый углеродный материал содержит кроме УНТ, аморфный углерод или дисперсный графит, примеси катализаторов и сравнительно дорог – от 30 до 1000 руб/г. Такая стоимость исключает его использование в массовых народнохозяйственных технологиях, таких как бетоны, пластмассы, резины и т.п.

Нами рассмотрена возможность синтеза УНТ содержащих структур в режимах горения легких металлов в CO_2, как процессов непрерывных и относительно легко масштабируемых и использующих доступные компоненты невысокой стоимости.

Тем более, что китайские исследователи показали возможность получения довольно чистых УНТ (70%) при взаимодействии лития с CO_2 под давлением 700 атм и температуре 500^{o}C. Однако, процесс взаимодействия протекает очень медленно (не в режиме горения). Имеющаяся у РНЦ "Прикладная химия" установка по исследованию горения под давлением до 2000 атм позволяла воспламенять порошки легких металлов в атмосфере CO_2 и тем самым, сжигать их с одновременным контролем и записью температур и давлений во времени.

В свою очередь, высокие расчетные значения температуры горения и давления в камере должны были способствовать образованию углеродных наноструктур.

В эксперименте было показано, что при горении магния в CO_2 получены УНТ значительной длины в несколько микрон, бамбуковидной формы. Последнее отражает, вероятно, колебательный характер процесса давления (рис. 1).

Горение же лития в CO_2 привело к образованию регулярных переплетенных углеродных наноструктур значительных размеров (рис. 2 и 3). Вопрос о том, являются ли они УНТ или УНВ, остается открытым из-за недостаточной разрешающей способности микроскопа. Исследования полученных структур продолжаются, т.к. их регулярность весьма похожа на вязанные или тканные волокнистые структуры, используемые в по-

лимерных композитах, но на уровне микроволокон. От структуры из нановолокон можно ожидать значительного повышения прочностных эффектов.

В литературе не встречается указаний на возможность синтеза УНТ в СВС процессе. Мы рассмотрели такую возможность при осуществлении СВС по реакциям:

1. $(C_2F_4)_n + Li \rightarrow (C_2)_n + LiF$
2. $Na_2CO_3 + Li \rightarrow C + Na_2O + Li_2O$
3. $CaCO_3 + Li \rightarrow Li_2O + CaO + C$
4. $CaCO_3 + Na \rightarrow 2MgO + CaO + C$
5. $MgCO_3 + Mg \rightarrow 3MgO + C$
6. $Li_2CO_3 + Al \rightarrow Li_2O + Al_2O_3 + C$

Все рассмотренные реакции протекают в твердофазном СВС, однако, практически наиболее интересными для исследований нам представляются реакция 3–5. В результате этих реакций получаются продукты, содержащие не только нанодисперсный углерод, но и нанодисперсные оксиды металлов. Также сочетание продуктов СВС без разделения может оказаться эффективным для модификации композитов, т.к. не только УНТ, но и оксиды должны способствовать упрочнению матрицы (бетонной или органополимерной).

Полученные структуры приведены на рис. 4, 5, 6.

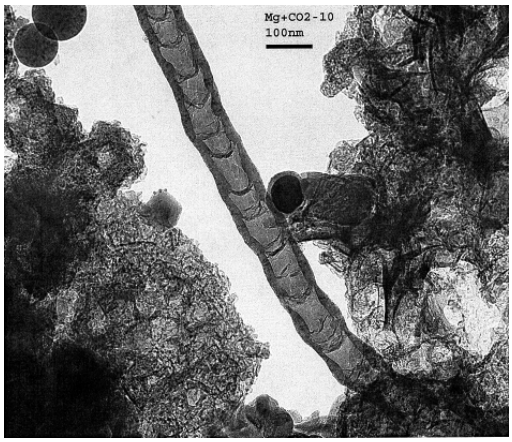


Рис. 1. УНТ из продуктов горения $Mg+CO_2$

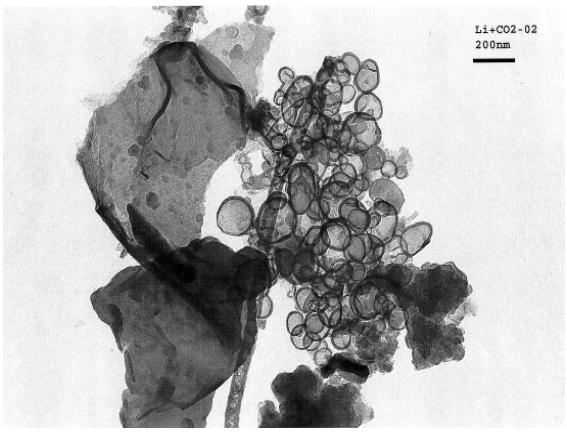


Рис. 2. УНТ из продуктов горения $Li+CO_2$

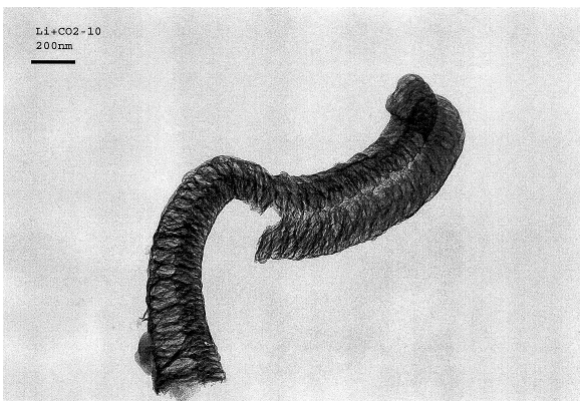


Рис. 3. Наноструктуры из процессов горения $Li+CO_2$

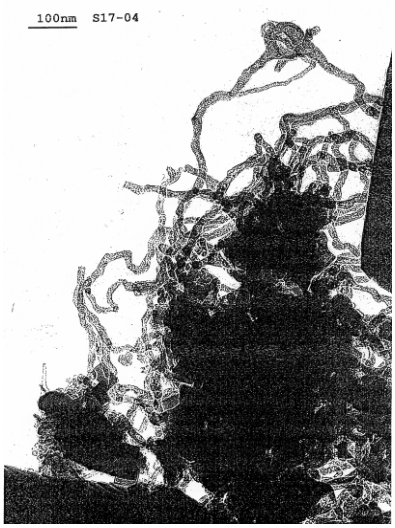
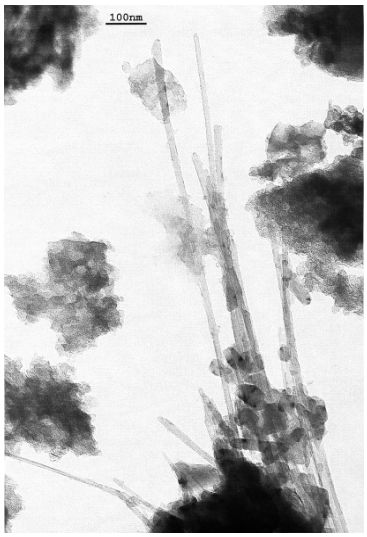


Рис.4. Нелинейные наноструктуры из СВС процесса



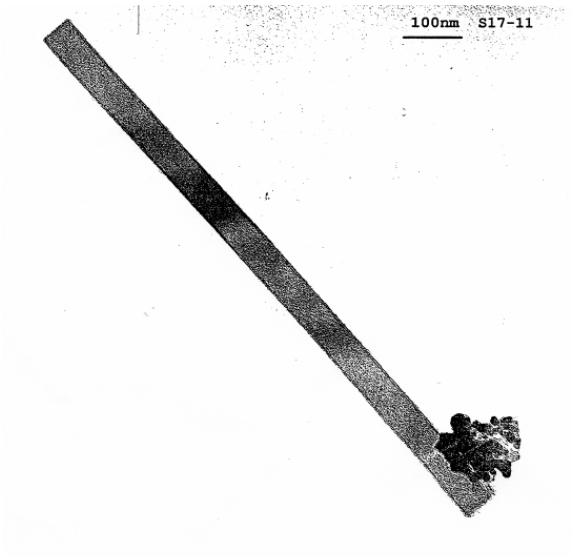


Рис.5. Пучки однослойных УНТ

Рис.6. Шпинель $CaO \cdot Fe_2O_3$ из СВС процесса

При отсутствии катализатора (рис.4) получены углеродные нановолокна в виде “путанки”, в присутствии же катализаторов (Fe_2O_3 и NiO) - однослойные УНТ, прямые в пучках (рис.5).

В продуктах реакции найдены плоские структуры значительных размеров при исследовании оказавшиеся наночастицами шпинелей (рис.6).

Таким образом, впервые показано, что в режиме горения легких металлов лития в CO_2 получены углеродные наноструктуры, а в режиме СВС - УНТ.

Как горение в CO_2 , так и восстановление карбонатов в СВС могут стать основой развития новых технологий получения наноматериалов для массовых народнохозяйственных композитов.

Результаты настоящей работы ставят вопрос об осуществлении процессов горения и СВС на ряде уникальных продуктов РНЦ “Прикладная химия”: перхлор- и перфторуглеродов, тетрацианэтилена и дицианацетилена, карбида лития; нитрида лития, силицида лития. Такие исследования могут позволить синтезировать принципиально новые наноструктуры углерода.

УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТРУБКИ В ОТХОДАХ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Карташев Ю. И[1]., Осипов Ю. Г.[1], Половцев С. В.[1], Белозеров И. М.[2], Галилеев С. М.[3], Алексеев Н. И.[4], Чарыков Н. А.[4], Петрова Т. М.[5], Афанасьев В. Н.[5]

1. *ФГУ РНЦ «Прикладная химия», Санкт-Петербург,*
2. *Новосибирский ВНИПИЭТ, Новосибирск,*
3. *СПб государственный инженерно-экономический университет, Санкт-Петербург,*
4. *ЗАО «ИЛИП», Санкт-Петербург,*
5. *Петербургский университет путей сообщения, Санкт-Петербург,*

galiley@engec.ru

Из многочисленных работ по получению углеродных материалов, содержащих углеродные нанотрубки (УНТ) [1,2], наибольшее число работ посвящено методам ис-

парения графита в дуге постоянного тока или лазерной абляцией. В последние годы отмечается массовое развитие химических методов. Это в первую очередь термолиз углеводородов, CO и ряда других химических соединений.

Большинство этих приемов позволяет получать УНТ в смеси с аморфным углеродом и дисперсным графитом и стоимость таких продуктов доходит до 1000 руб/г. Методы очистки сложны, трудоемки и приводят к потере УНТ с чем связана значительная стоимость чистых УНТ на уровне 10000…30000 руб/г.

Поскольку ряд промышленных электролитических производств используют значительные количества графитовых электродов и при их разрушении образуются неутилизируемые углеродные шламы, мы в первую очередь обратили внимание на углеродные отходы производства металлических лития и натрия. Эти процессы из-за особенностей взаимодействия в системах «литий-углерод», «натрий-углерод» могли приводить к образованию разнообразных структур.

Такой подход диктовался также тем, что к началу наших исследований лабораторный электрохимический метод получения углеродных наноструктур был разработан, исследован и даже забракован как бесперспективный из-за технической сложности реализации. [3, 4] Тем более, что в это время успешно шла разработка химических методов синтеза нанотрубок, в том числе с разложением в присутствии катализаторов [5…8].

В работе [4] была подробно исследована структура наноматериалов в зависимости от используемой при электролизе соли, в работе [6] процесс был детально исследован для наиболее доступной из солей, эффективных при синтезе УНТ, - хлориде натрия. В частности, было установлено, что при определенных условиях углеродная составляющая продукта, накапливающегося в электролитической ванне, может содержать до 50% наноуглеродного материала. При этом качество УНТ может соответствовать качеству нанотрубок, получаемых в дуге. Это количество значительной больше, чем содержание многостенных нанотрубок, образующихся в дуге без катализатора [3], и соизмеримо с содержанием УНТ в «паутине», получаемой в дуге с использованием катализаторов. Однако, в отличие от последнего варианта, синтез как многостенных нанотрубок (МУНТ), так и одностенных нанотрубок ОНТ при электролизе успешно протекает и без катализатора.

Закоксовывание ванны продуктами разрушения графитного электрода быстро приводит к необходимости чистки ванны от продуктов реакции. Проведение электролиза в лабораторных условиях показало, что время работы электрохимической ячейки не превышает 10…15 мин.

Мы полагали, что в промышленных процессах электролитического получения щелочных металлов лития и натрия электролизом эвтектик LiCl, KCl; NaCl, KCl острота проблемы закоксовывания ванны в сравнении с лабораторным процессом [3, 4] изменяется на порядки. В промышленном процессе минимум на три порядка изменяется объем электролитической ванны и соответственно соотношение объема электролита и поверхности электродов, а один из электродов катод солевой (гарнисажный) и только анод остается графитовым.

В действительности продолжительность непрерывной работы электролизера (пробег) без «закоксовывания» ванны не менее года (а не 10…15 мин как в лабораторном варианте) количество же накапливающейся в солевой ванне углеродной составляющей не приводит к закоксовыванию, но составляет в конце пробега сотни *кг*.

В работе в первую очередь исследовался состав солевой ванны производства металлического лития. Растворимые хлориды и другие компоненты обработанной науглероженной ванной отмывались от углеродной составляющей водой, а затем соляной кислотой. Остаточная чистоуглеродная составляющая отработанной ванны (неутилизируемый углеродный шлам) составляет 12…20% исходной массы. Полученные образцы анализировали с помощью просвечивающего электронного микроскопа JEM-100S

(JEOL) при увеличении 10000…100000, после ультразвукового диспергирования в толуоле.

Типичная ТЕМ-фотография образца показана на рис. 1. Отчетливо видны МУНТ диаметром 50…70 нм. На рис.2 МУНТ несколько меньшего диаметра, но длиной до 1…2 мкм. Эти нанотрубки имеют открытые концы, что при простом приеме обработки (водой и кислотой) в известных работах не наблюдалось. Это позволяет полагать, что УНТ в электролизе образуются и растут открытыми. Количество УНТ в исследованном углеродном шламе ≈ 5%мас.

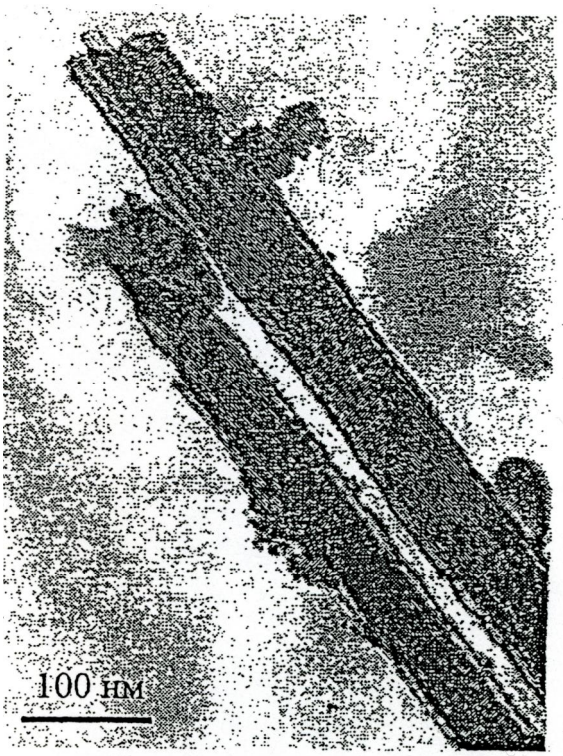


Рис. 1.

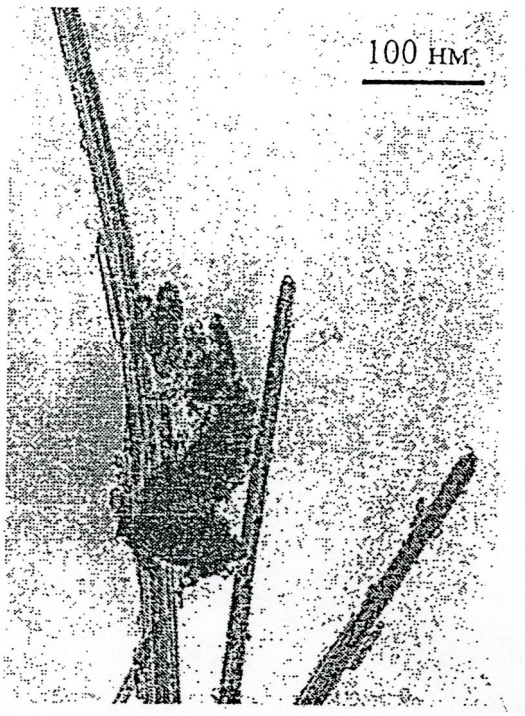


Рис. 2.

То обстоятельство, что углеродная компонента шламов является полным неутилизируемым отходом производства и при этом содержит до 5% УНТ, делает её коммерчески привлекательной. Ёе стоимость в сравнении с известными методами может быть на 2…3 порядка ниже, а превращение в товарную форму требует только сбора, упаковки, аналитической паспортизации. Такие шламы могут быть эффективно использованы как модификаторы в обычных широко используемых народнохозяйственных композитах - бетонах, пластмассах, резинах, смазках.

Возможно их использование и в химическом катализе и в электродах литиевых УНТ.

При исследовании активного диоксида кремния (АДК), продукта термолиза сельскохозяйственного отхода - шелухи риса найдено, что он представляет нанодисперсную структуру кремнезема с величиной частиц ~ 4 нм, в которой содержится около 2 % углерода. Исследование этой углеродной фазы после удаления SiO, плавиковой кислотой показало наличие в ней углеродных нановолокон диаметром ~ 2нм, длиной 160–200 нм. Этот феномен согласуется с исследованиями ряда авторов, указывавших на образование нановолокон при каталитической дегидратации углеводов, в том числе и на оксидах кремния и алюминия.

Есть основания полагать, что дешевые УНТ и УНВ содержащие продукты должны давать эффекты повышения физико-механических характеристик при модификации ими композитов.

Такие эффекты описаны в многочисленных исследованиях, обобщенных в обзорах Э.Г. Ракова [1, 2]. Эффект повышения физико-механических и эксплуатационных свойств обусловлен уникальной прочностью УНТ (60 ГПа) не имеющим аналогов модулем упругости (1,25 ТПа).

Модифицированные УНТ бетоны и полимеры имели прочностные характеристики в 1,5…2 раза выше обычных, особенно повышалась ударная прочность. В исследованиях ООО «Астрин-Холдинг» и ГНЦ ВИАМ отмечалось, что такие эффекты достигаются при модификации УНТ содержащими материалами на уровне 10^{-1} …10^{-4} % масс [9, 10].

Таким образом, найденные УНТ и УНВ содержащие материалы в промышленных крупнотоннажных неутилизированных отходах могут быть использованы в производстве композитов.

Простота утилизации таких отходов, их значительный масштаб и, соответственно, доступность, и низкая стоимость должны способствовать значительному материало- и энергосбережению в областях потребления (бетоны, полимерные композиты и т.п.)

Список литературы

1. Э.Г.Раков Успехи Химии т.69 № 1 2000 г. стр. 41-59.
2. Э.Г.Раков Успехи Химии т.10 № 10 2001 г. стр. 934-973…
3. Hsu W.K., Terrones M., Hare J.P. et al // Chem. Phys. Letters. 1996. V. 262 P. 161-166.
4. Chen G.Z., Fan X., Luget A. et al // J. Electroanal. Chem. 1998. V. 446. P. 1-6.
5. Ebbesen T.W. Carbon nanotubes: preparation and properties. Ed. By T.W. Ebbesen. CRS Press. Boca Raton. 1997. 139 P.
6. Li W.Z., Xie S.S., Qain L.X. et al //Science. 1996. V. 274. P. 1701-1703.
7. Fan S., Chapline M.G., Franklin N.R. // Science. 1996. V. 283. P. 512-534.
8. А.Н. Пономарев Вопросы материаловедения т. 26 № 2 2001 г. стр. 18-98.
9. Б.Н. Каблов Вопросы материаловедения т 26 № 2 2001 г. стр. 93-98.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ФРИКЦИОННОЙ ОБРАБОТКИ СТАЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТИ СФЕРИЧЕСКИМ ИНДЕНТОРОМ

Вичужанин Д. И., Макаров А. В.

Институт машиноведения УрО РАН, Екатеринбург,
makarov@imach.uran.ru

Фрикционная обработка (ФО) в условиях, исключающих заметный нагрев зоны трения, является способом интенсивного пластического деформирования, обеспечивающим существенное повышение прочностных и трибологических характеристик стальных поверхностей [1, 2]. ФО является одним из немногих методов нанокристаллизации поверхности труднодеформируемых термоупрочненных материалов, таких как закаленные конструкционные и инструментальные стали. Улучшение служебных характеристик закаленных сталей при ФО достигается за счет создания в их поверхностном слое структуры деформационно состаренного нанокристаллического мартенсита [1, 2]. ФО может осуществляться при сканировании обрабатываемой поверхности ин-

денторами различной формы (полусферической – рис. 1, цилиндрической и др.) из твердых материалов (твердый сплав, инструментальные стали, корунд, алмаз и др.). Исследование процесса ФО методами математического моделирования позволит обоснованно выбирать форму индентора, параметры силового воздействия, оценивать степень деформации, реализуемую при ФО в поверхностном слое определенной глубины. В сочетании с экспериментальными металлофизическими исследованиями рассмотрение процесса ФО с позиций механики создаст основу для оптимизации режимов ФО, которые обеспечат формирование на стальных поверхностях устойчивых, обладающих достаточной толщиной нанокристаллических и ультрадисперсных слоев с максимально высоким комплексом служебных свойств.

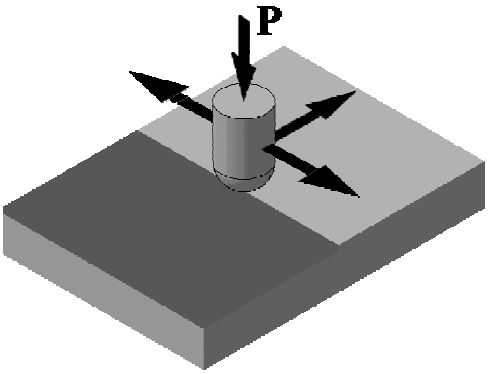


Рис. 1. Схема ФО полусферическим индентором

Задача разработки математической модели процесса ФО стальных поверхностей полусферическим индентором решалась на основе принципов конечно-элементного моделирования. Использовался пакет конечно-элементного моделирования LS-DYNA. Материал индентора принимался как жесткое тело, а для материала сканируемого объекта принималась изотропная упруго-пластическая модель деформационного упрочнения. Осуществлена верификация модели и ее тестирование на модельном материале. Целью моделирования являлось определение характеристик напряженно-деформированного состояния в упрочненном поверхностном слое материала, подвергнутом ФО

В качестве исследуемого материала использовали сталь 35 (0,38 мас. % С) после закалки от 850°С в воде. ФО поверхности стали осуществляли при сканировании полусферическим (диметр 5 мм) индентором со смещением индентора на 0,1 мм за один двойной ход (при возвратно-поступательном движении) при нагрузке 980 Н и средней скорости скольжения индентора 0,026 м/с. Для постановки задачи в пакете LS-DYNA определяли механические свойства стали по результатам экспериментов на растяжение и сжатие образцов (ГОСТ 25.503-97 и ГОСТ 1497-84) на испытательной установке Instron 8801 (рис. 2).

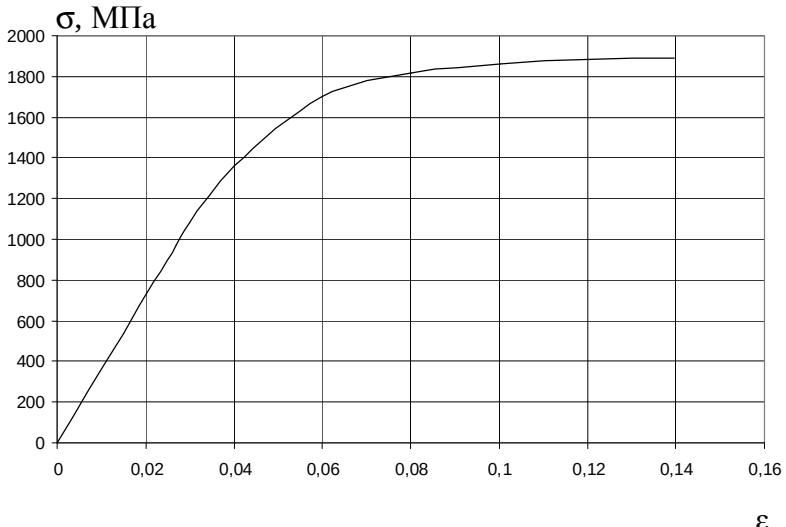


Рис. 2. Кривая упрочнения стали 35

На рис. 3 приведена конечно-элементная модель процесса ФО при сканировании индентором, а на рис. 4 – полученные в результате моделирования на крупной сетке характеристики напряженно-деформированного состояния материала в процессе одно-

кратного сканирования при условном коэффициенте трения f=0,1 (рис. 4). Из рис. 4 следует, что для принятых условий фрикционного нагружения в поверхностном слое закаленной конструкционной стали возникают различные по величине пластические деформации (с максимальной степенью деформации порядка 1,36 непосредственно на поверхности стали). Это соответствует схеме напряженного состояния материала, деформированного в условиях трения скольжения, согласно которой максимальные напряжения и степени деформации создаются на поверхности и убывают по мере удаления вглубь материала [3, 4].

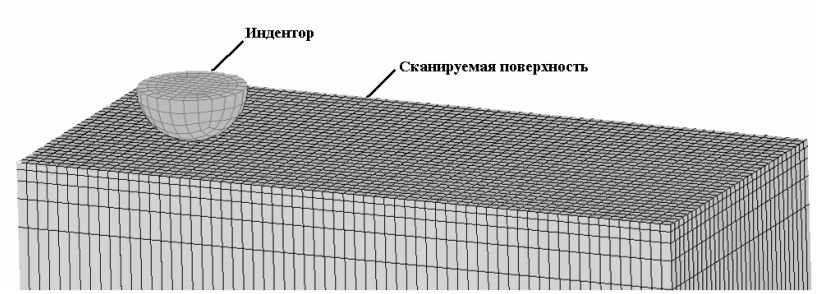


Рис. 3. Конечно-элементная модель процесса ФО

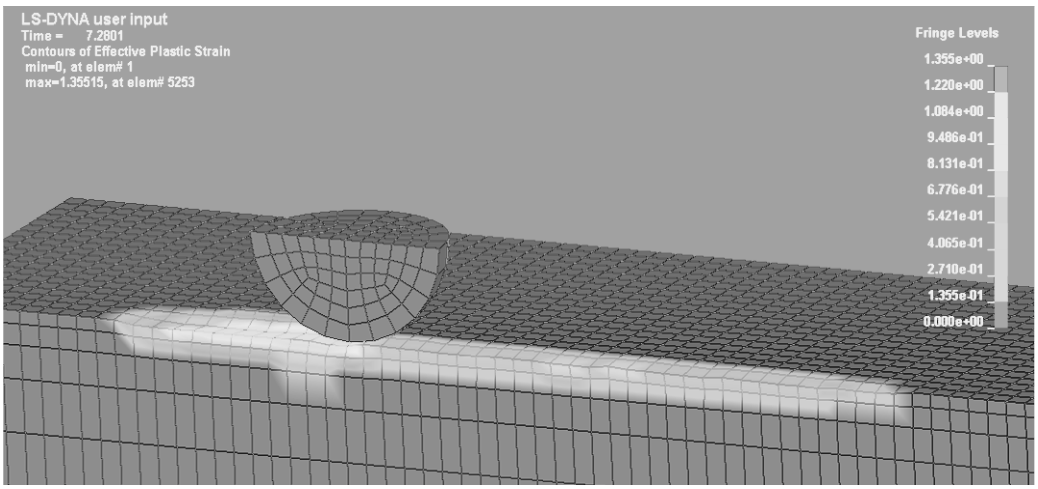


Рис. 4. Распределение деформаций в поверхностных слоях стали 35 при сканировании

В работе приводятся также результаты моделирования процесса ФО для многократного нагружения поверхности закаленной стали 35 твердосплавным индентором с учетом реального (для данной пары трения) коэффициента трения.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 07-08-00279-а и гранта НШ-5965.2006.3.

Список литературы

1. Макаров А.В., Коршунов Л.Г. Повышение твердости и износостойкости закаленных лазером стальных поверхностей с помощью фрикционной обработки. Трение и износ. 2003, том 24, № 3, 301-306.
2. Макаров А.В., Коршунов Л.Г., Малыгина И.Ю., Солодова И.Л. Повышение теплостойкости и износостойкости закаленных углеродистых сталей фрикционной упрочняющей обработкой. Металловедение и термическая обработка металлов. 2007, № 3, 57-62.
3. Dautzenberg J.H., Zaat J.H. Quantitative determination of deformation by sliding wear. Wear. 1973, v. 23, N 1, 9-19.
4. Heilmann P., Clark W.A., Rigney D.A. Orientation determination of subsurface cells generated by sliding. Acta Metallurgica. 1983, v. 31, N 8, 1293-1305.

НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ И УЛЬТРАДИСПЕРСНЫЕ СТРУКТУРЫ, ФОРМИРУЮЩИЕСЯ В АЗОТСОДЕРЖАЩИХ ХРОМОМАРГАНЦЕВЫХ АУСТЕНИТНЫХ СТАЛЯХ ПРИ ТРЕНИИ И СТАТИЧЕСКОМ РАСТЯЖЕНИИ

Коршунов Л. Г., Черненко Н. Л., Гойхенберг Ю. Н.*

Институт физики металлов УрО РАН, Екатеринбург,
korshunov@imp.uran.ru
** Челябинский государственный университет, Челябинск,*
goykh@yandex.ru

Показано, что азотсодержащие нержавеющие аустенитные стали на хромомарганцевой основе обладают благоприятным комплексом трибологических и механических свойств [1]. Это во многом обусловлено спецификой структурных превращений, происходящих в данных материалах при механическом нагружении. В процессе трения скольжения в тонком (≤10 мкм) поверхностном слое азотсодержащих аустенитных сталей формируются нанокристаллические структуры γ-фазы, которые определяют основные трибологические свойства (коэффициент трения и сопротивление изнашиванию рассматриваемых материалов [2]. Формирование нанокристаллических структур трения (НКСТ) обусловлено спецификой напряженного состояния, возникающего в зоне трения скольжения твердых тел. Пластическая деформация микрообъемов тонкого (≤10^{-} мкм) приповерхностного слоя трущихся тел осуществляется в условиях одновременного действия внешних высоких сжимающих и сдвиговых напряжений. Сжимающие напряжения препятствуют образованию и развитию микротрещин, создавая тем самым условия для реализации в поверхностном слое контактирующих металлических материалов очень больших величин пластической деформации, которые возможны лишь при активном развитии в приповерхностном слое материалов ротационных механизмов пластичности. Именно ротационные механизмы пластической деформации ответственны за формирование НКСТ в металлах и сплавах [2]. НКСТ в рассматриваемых сталях, как показали электронно-микроскопические исследования, возникают при трении скольжения в весьма широком интервале температур испытаний – от -196 до 400-500°С (рис. 1). Кристаллиты (фрагменты), образующие данные структуры, характеризуются значительной взаимной разориентацией и неоднородны по величине – их размер лежит в диапазоне от нескольких до сотен нанометров (см. рис. 1). Ниже нанокристаллического слоя – на расстоянии ~5-10 мкм от поверхности трения – формируется ультрадисперсная структура аустенита, в которой, как правило, присутствует ярко выраженная текстура [3]. Микротвердость, сопротивление сдвигу, плотность дислокаций, концентрация деформационных дефектов упаковки и интенсивность адгезионного изнашивания НКСТ, возникающих на поверхности азотсодержащей (0,5 мас.% азота) хромомарганцевой аустенитной стали 10Х18Г18А0,50, приведены в таблицах 1 и 2.

Таблица 1. **Влияние температуры испытания $t_и$ на микротвердость $H_п$, сопротивление сдвигу τ, плотность дислокаций ρ, концентрацию деформационных дефектов упаковки α и интенсивность изнашивания *Ih* НКСТ, возникающих на поверхности стали 10Х18Г18А0,50 (трение одноименной пары в среде азота при скорости 0,035 м/с и нагрузке 294 Н).**

$t_и$, °С	$H_п$, МПа	τ, МПа	ρ, 10^{12}, $см^{-2}$	α	*Ih*, 10^{-7}
20	6700	5400	4,5	0,05	3,8
-50	6700	5000	4,0	0,04	1,9
-196	6900	3100	5,5	0,10	1,8

Таблица 2. **Влияние скорости скольжения *V* на температуру в поверхностном слое образца $t_п$, микротвердость $H_п$, сопротивление сдвигу τ, плотность дислокаций ρ и интенсивность изнашивания *Ih* НКСТ стали 10Х18Г18А0,50 при сухом трении скольжения на воздухе в паре со сталью Х12М (нагрузка 98 Н).**

V, м/с	$t_п$, °С	$H_п$, МПа	τ, МПа	ρ, 10^{12}, $см^{-2}$	*Ih*, 10^{-7}
0,75	100	7000	3500	-	0,6
1,5	200	7400	3100	-	1,3
4,5	400	6400	2200	1,0	1,4

Видно, что средняя плотность дислокаций в НКСТ составляет ~$5 \cdot 10^{12}$ $см^{-2}$. Она, как и микротвердость анализируемой структуры, относительно мало изменяется при варьировании температуры испытания от –196°С до комнатной. При фрикционном нагреве поверхностного слоя сталей до 400°С (см. табл. 2) плотность дислокаций в НКСТ заметно снижается, оставаясь, однако, на весьма высоком уровне ($1 \cdot 10^{12}$ $см^{-2}$). Сопротивление сдвигу поверхностного слоя стали заметно снижается в области отрицательных (-50 и 196°С), а также в результате фрикционного нагрева стали при повышенных скоростях скольжения. В нанокристаллической γ-фазе фиксируется высокая концентрация деформационных дефектов упаковки, которая возрастает примерно в 2 раза при трении исследуемых сталей в жидком азоте (-196°С). Снижение температуры испытания от 20 до -196°С приводит к заметному уменьшению интенсивности адгезионного изнашивания стали (см. табл. 1), которое можно объяснить характерным для азотсодержащих аустенитных сталей ростом прочности стали при отрицательных температурах [4]. Рост температуры в поверхностном слое стали от 100 до 200-400°С вызывает увеличение интенсивности изнашивания примерно в 2 раза, что свидетельствует о развитии на поверхности трения стали с НКСТ (см. рис. 1в) теплового адгезионного изнашивания.

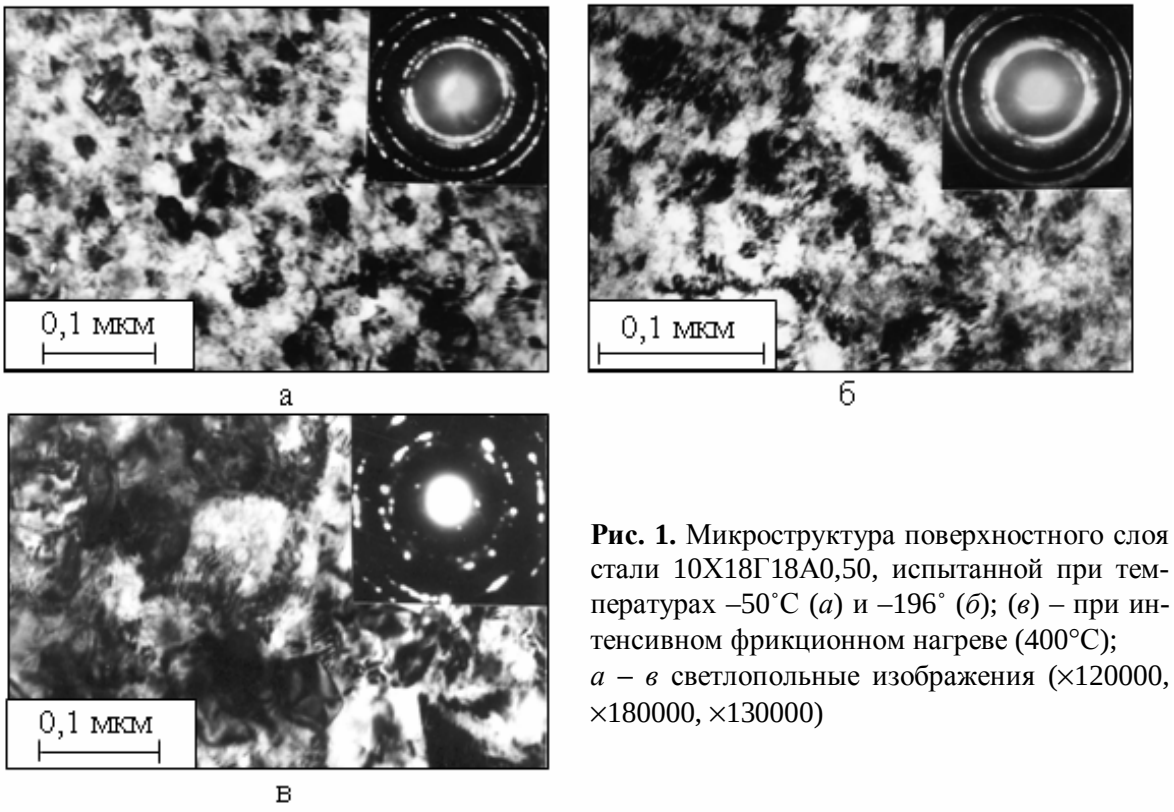
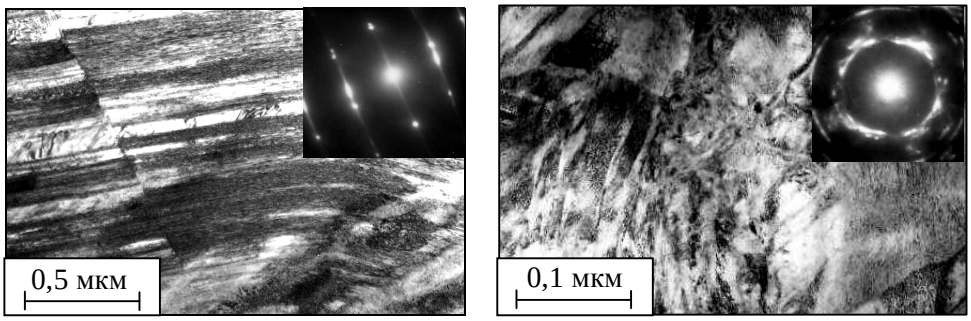


Рис. 1. Микроструктура поверхностного слоя стали 10Х18Г18А0,50, испытанной при температурах –50˚С (*а*) и –196˚ (*б*); (*в*) – при интенсивном фрикционном нагреве (400°С);
а – в светлопольные изображения (×120000, ×180000, ×130000)

В азотсодержащих сталях типа 10Х16Г17Н3С40,30 образование локальных участков с ультрадисперсной и нанокристаллической структурой наблюдали и в условиях статического растяжения образцов при комнатной температуре (рис. 2б).



а *б*

Рис. 2. Микроструктура стали 10Х16Г17Н3С4А0.30, деформированной в условиях статического растяжения при комнатной температуре: *а* – область равномерного удлинения; *б* – область шейки; *а, б* – светлопольные изображения (×30000, ×150000)

Формирование данных структур в рассматриваемых условиях объемного деформирования азотсодержащих сталей связано с вырождением множественного скольжения (рис. 2а) и активным развитием в аустените планарного скольжения дислокаций [1]. Действие в азотсодержащих нержавеющих аустенитных сталях механизма планарного скольжения дислокаций способствует снижению коэффициента трения и интенсивности адгезионного изнашивания данных материалов. Возникновение нанокристаллической и ультрадисперсной структур в исследуемых сталях при растяжении, как и в случае трения, связано с развитием в микрообъемах деформируемого материала ротационного механизма пластичности, который в данном случае обеспечивает релаксацию возникающих локальных пиковых микронапряжений и, тем самым, задерживает развитие процессов разрушения. Указанная специфика структурных превращений при пластической деформации позволяет объяснить наличие высокого комплекса механических и трибологических свойств у азотсодержащих аустенитных сталей с активным планарным скольжением.

Работа выполнена по плану РАН (тема «Структура» № г.р. 01.2.00613392) при частичной финансовой поддержке гранта РФФИ №.07-03-00339 и гранта НШ-5965.2006.3.

Список литературы

1. Коршунов Л.Г., Гойхенберг Ю.Н., Черненко Н.Л. Влияние кремния на структуру, трибологические и механические свойства азотсодержащих хромомарганцевых аустенитных сталей. //ФММ, 2003. Т. 96. № 5. С.100-110.
2. Korshunov L.G., Makarov A.V. and Chernenko N.L. Ultrafine structures formed upon friction and their effect on the tribological properties of steels // Phys. Met. and Metallography. 2000. V. 90. Suppl. 1. P. 548-558.
3. Коршунов Л.Г. Структурные превращения при трении и износостойкость аустенитных сталей // ФММ. 1992. № 8. С. 3-21.
4. Коршунов Л.Г., Гойхенберг Ю.Н., Терещенко Н.А. и др. Износостойкость и структура поверхностного слоя азотсодержащих нержавеющих аустенитных сталей при трении и абразивном воздействии //ФММ. 1997. Т. 84. Вып. 5. С. 137-149.

ВЛИЯНИЕ КОНТАКТНЫХ НАПРЯЖЕНИЙ НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ, ПРОЧНОСТНЫЕ И ТРИБОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР, ВОЗНИКАЮЩИХ В СТАЛЯХ И СПЛАВАХ ПРИ ТРЕНИИ СКОЛЬЖЕНИЯ

Коршунов Л. Г., Шабашов В. А., Черненко Н. Л., Пилюгин В. П.

Институт физики металлов УрО РАН, Екатеринбург,
korshunov@imp.uran.ru

Износостойкость, коэффициент трения и другие трибологические свойства металлических материалов часто определяются не только исходной структурой и соответствующими ей физико-механическими свойствами контактирующих металлов и сплавов, но и в значительной степени структурным состоянием, а также комплексом свойств формирующихся в поверхностном слое материалов в процессе их фрикционного взаимодействия. Показано, что при сухом трении скольжения практически любых металлических материалов в их тонком (несколько мкм) поверхностном слое формируются нанокристаллические структуры, возникновение которых связано с действием в рассматриваемом слое ротационных механизмов пластической деформации [1]. Главным первичным фактором, обусловливающим развитие процессов упруго-пластической деформации и разрушения поверхностного слоя металлов при трении скольжения, являются высокие локальные внешние напряжения, возникающие в зоне фрикционного контакта. При трении скольжения твердых тел каждая отдельная движущаяся микронеровность одного тела создает в поверхностном слое сопряженного тела две разных по знаку зоны напряжений [2]. Вследствие этого микрообъемы материала приповерхностного слоя трущихся тел подвергаются последовательному воздействию сжимающих и растягивающих контактных напряжений. В современной литературе практически отсутствуют сведения, касающиеся экспериментальной оценки величины контактных напряжений, характера их влияния на структурные превращения, эффективную прочность и трибологические свойства металлических поверхностей. В представленном докладе рассмотрено влияние возникающих при трении скольжения контактных напряжений на фазовые и структурные превращения, прочностные свойства тонких (≤10мкм) поверхностных слоев, а также на интенсивность изнашивания и коэффициент трения ряда закаленных сплавов железа – сплавов с 17–40 мас.% марганца, износостойких аустенитных сталей (110Г13, 40Х12Г8, 140Г4) и высокоуглеродистой стали У13, имеющей перлитную структуру. Трибологические испытания исследуемых материалов осуществляли при комнатной и криогенной (–196°С) температурах в условиях сухого трения скольжения металлических пар по схеме палец-пластина при возвратно-поступательном движении образца (пальца) в различных средах (воздух, аргон, газообразный и жидкий азот). Скорости скольжения образцов составляли 0,018 и 0,07 м/с, нормальные нагрузки – 294 и 588 Н. Прирост температуры в образце на расстоянии ~0,5 мм от поверхности трения за счет фрикционного нагрева в процессе испытания не превышал 30°С. Структуру поверхностных слоев материалов исследовали методами металлографии, просвечивающей электронной микроскопии и рентгеноструктурного анализа [3]. Сравнительный анализ развития γ→ε, ε→α, γ→α и α→γ мартенситных превращений в модельных железомарганцевых сплавах и сталях при трении скольжения, деформировании сдвигом под давлением (в наковальнях Бриджмена) [4, 5] и прокатке позволил получить новые данные о величине возникающих в зоне трения исследуемых материалов контактных напряжений, а также о специфике их влияния на фазовый состав, прочностные (микротвердость, сопротивление сдвигу) и трибологические свойства формирующихся нанокристаллических структур. Установлено, что реальные величины контактных

сжимающих напряжений примерно соответствуют значениям микротвердости, измеренной на поверхности трения исследуемых материалов. Так, при трении стали У13 контактные сжимающие напряжения достигают уровня 10–12 ГПа, при котором в поверхностном слое рассматриваемой стали возникает метастабильная фаза высокого давления – аустенит. Сжимающие контактные напряжения инициируют протекание в железомарганцевых сплавах мартенситного γ→ε превращения, характеризующегося отрицательным объемным эффектом, и тормозят развитие мартенситных ε→α и γ→α′ (в аустенитных метастабильных сталях 40Х12Г8 и 140Г4) превращений, происходящих с положительным объемным эффектом. В стабильной аустенитной стали 110Г13 (Гадфильда) сжимающие контактные напряжения активизируют образование дефектов упаковки и двойников деформации. Высокие сжимающие контактные напряжения препятствуют возникновению и развитию микротрещин в поверхностном слое материалов и, тем самым, создают условия для реализации в рассматриваемом слое очень больших пластических деформаций. Данные деформации осуществляются ротационными механизмами пластичности, которые и обусловливают формирование нанокристаллических структур трения (см. рисунок).

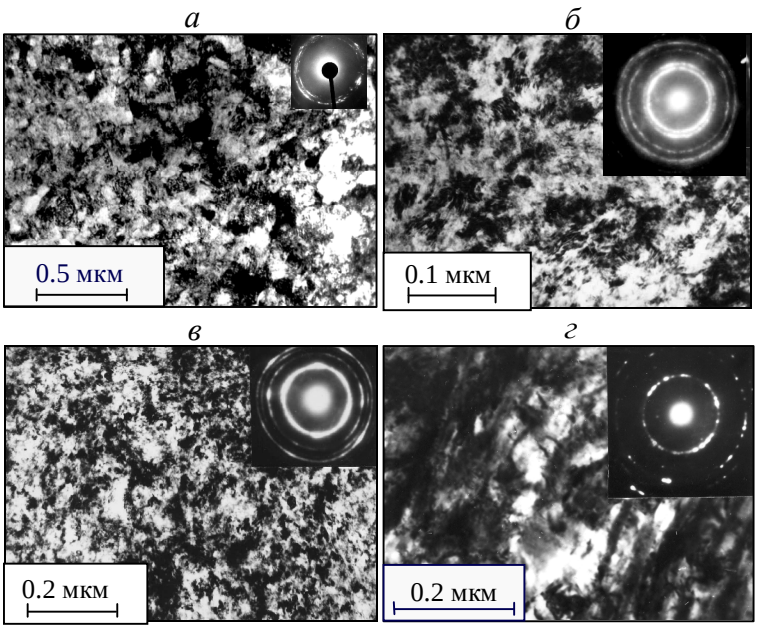


Рис. Нанокристаллические структуры трения в сплавах (электронно-микроскопические светлопольные изображения):
а – Г21 (×32000), ε-фаза;
б – 110Г13 (×130000), аустенит;
в – 40Х12Г8 (×70000), α′-фаза;
г – У13 (×90000), α+карбиды

Сформированная в условиях действия высоких (5–6 ГПа) контактных напряжений нанокристаллическая структура ε-мартенсита (см. рисунок) обеспечивает железомарганцевым сплавам (Г21, Г30 и др.) низкий (< 0,3) коэффициент трения и значительное сопротивление адгезионному изнашиванию (табл.). Развитие в поверхностном слое метастабильных аустенитных сталей мартенситного γ→α′ превращения, приводящего к образованию на поверхности трения нанокристаллических структур, состоящих преимущественно из кристаллов α′-мартенсита (с. 40Х12Г8) или имеющих двухфазный (α+γ) состав (с. 140Г4), способствует в общем случае росту прочности и износостойкости аустенитных сталей. Однако активное образование сплошного мартенситного слоя на поверхности трения сталей может отрицательно сказываться на сопротивлении данных сталей изнашиванию ввиду повышенной хрупкости данного слоя (см. табл., рис.).

Контактные растягивающие напряжения инициируют образование и развитие микротрещин в поверхностном слое материалов, а также способствуют активизации ε→α и γ→α′ мартенситных превращений на стадии разрушения рассматриваемого слоя. Об этом свидетельствуют данные рентгеновского фазового анализа поверхностного

слоя, а также продуктов изнашивания железомарганцевых сплавов и аустенитных сталей [3].

Таблица. **Фазовый состав, прочностные и трибологические свойства нанокристаллических структур, возникающих при сухом трении скольжения сплавов железа (трение на воздухе в паре со сталью 45, нагрузка 294 Н, скорость скольжения 0,07 м/с)**

Марка сплава	Фазовый состав	Микротвердость, ГПа	Сопротивление сдвигу, ГПа	Коэффициент трения f	Интенсивность изнашивания Ih, 10^{-7}
Г21	ε	5,6	1,6	0,28	3,1
Г30	ε+γ(25%)	6,2	1,7	0,27	1,6
Г40	γ	6,2	2,5	0,40	11,0
120Г13	γ	8,0	4,0	0,50	1,0
40Х12Г8	α′(>80%)	8,9	4,9	0,55	1,8
140Г4*	γ+(30% α′)	9,3	5,6	0,60	0,4

* Испытания проводили в условиях трения одноименной пары при скорости скольжения 0, 018 м/с и нагрузке 588 Н.

Мартенситное ε→α превращение способствует усилению адгезионного взаимодействия контактирующих поверхностей, что приводит к заметному снижению сопротивления поверхности железомарганцевых сплавов адгезионному изнашиванию. Электронно-микроскопическое исследование выполнено на микроскопе JEM-200CX в центре коллективного пользования ИФМ УрО РАН по электронной микроскопии.

Работа выполнена по плану РАН (тема «Структура» № г.р. 01.2.00613392) при частичной финансовой поддержке гранта РФФИ №.07-03-00339 и гранта НШ-5965.2006.3.

Список литературы

1. Korshunov L.G., Makarov A.V., Chernenko N.L. Ultrafine Structures formed upon Friction and Their Effect on the Tribological Properties of Steels // The Physics of Metals and Metallography. 2000. V. 90. Suppl. 1. P. S48–S58.
2. Бакли Д. Поверхностные явления при адгезии и фрикционном взаимодействии. Пер. с англ. М.: “Машиностроение”, 1986. 359 с.
3. Коршунов Л.Г. Структурные превращения при трении и износостойкость аустенитных сталей // ФММ. 1992. № 8. С. 3–21.
4. Теплов В.А., Коршунов Л.Г., Шабашов В.А. и др. Структурные превращения высокомарганцовистых аустенитных сталей при деформировании сдвигом под давлением. // ФММ. 1988. Т. 66. Вып. 3. С. 563–671.
5. Shabashov V.A., Korshunov L.G., Mukoseev A.G. et al. Deformation-induced phase transitions in a high-carbon steel // Materials Science and Engineering. A346. 2003. P. 196-207.

ЭЛЕКТРОННО-МИКРОСКОПИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ПОВЕДЕНИЯ ПОЛОС СДВИГА В АМОРФНО-НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СПЛАВАХ

Глезер А. М., Манаенков С. Е., Пермякова И. Е.

ФГУП «ЦНИИчермет им. И.П. Бардина», Москва,
inga_perm@mail.ru

Аморфно-нанокристаллические материалы (АНМ) представляют собой отдельный класс новых материалов, обладающих уникальным комплексом физико-механических свойств, благодаря своим особым структурным состояниям [1]. Можно выделить два их предельных случая:

1) нанокристаллический материал с нанокристаллами, разделенными тонкими аморфными межкристаллитными прослойками;
2) аморфный сплав с дисперсными наночастицами, распределенными в аморфной матрице.

Рассмотрим основные методы получения аморфно-нанокристаллических композитов. Осуществление ранних стадий нанокристаллизации возможно в условиях резкого охлаждения расплава со скоростью, близкой к критической, при эффективном теплоотводе от кристаллизующейся системы. Контролируемый отжиг аморфного состояния способствует образованию в аморфной матрице новой ярко выраженной структурной составляющей – нанокристаллической. В процессе получения лент аморфных сплавов методом спиннингования при вдувании в «лужу» расплава, образующуюся на закалочном диске, дисперсных кристаллических тугоплавких соединений также можно реализовать аморфно-кристаллическую структуру [2]. Кроме того, в последнее время наибольший интерес относительно перспективных способов получения АНМ проявляется к интенсивной (с большими степенями) пластической деформации и импульсному лазерному воздействию на аморфное состояние [3–5].

Актуальными и открытыми остаются вопросы, касающиеся механизмов пластической деформации и разрушения АНМ, а также закономерностей изменения их механических свойств [6, 7]. Наблюдается явный дефицит работ по экспериментальному исследованию взаимодействия полос сдвига со структурными неоднородностями. В связи с этим, целью настоящей работы являлось экспериментальное изучение деформационного поведения АНМ, получаемых отжигом исходно аморфных металлических сплавов (АМС).

Методика и материалы

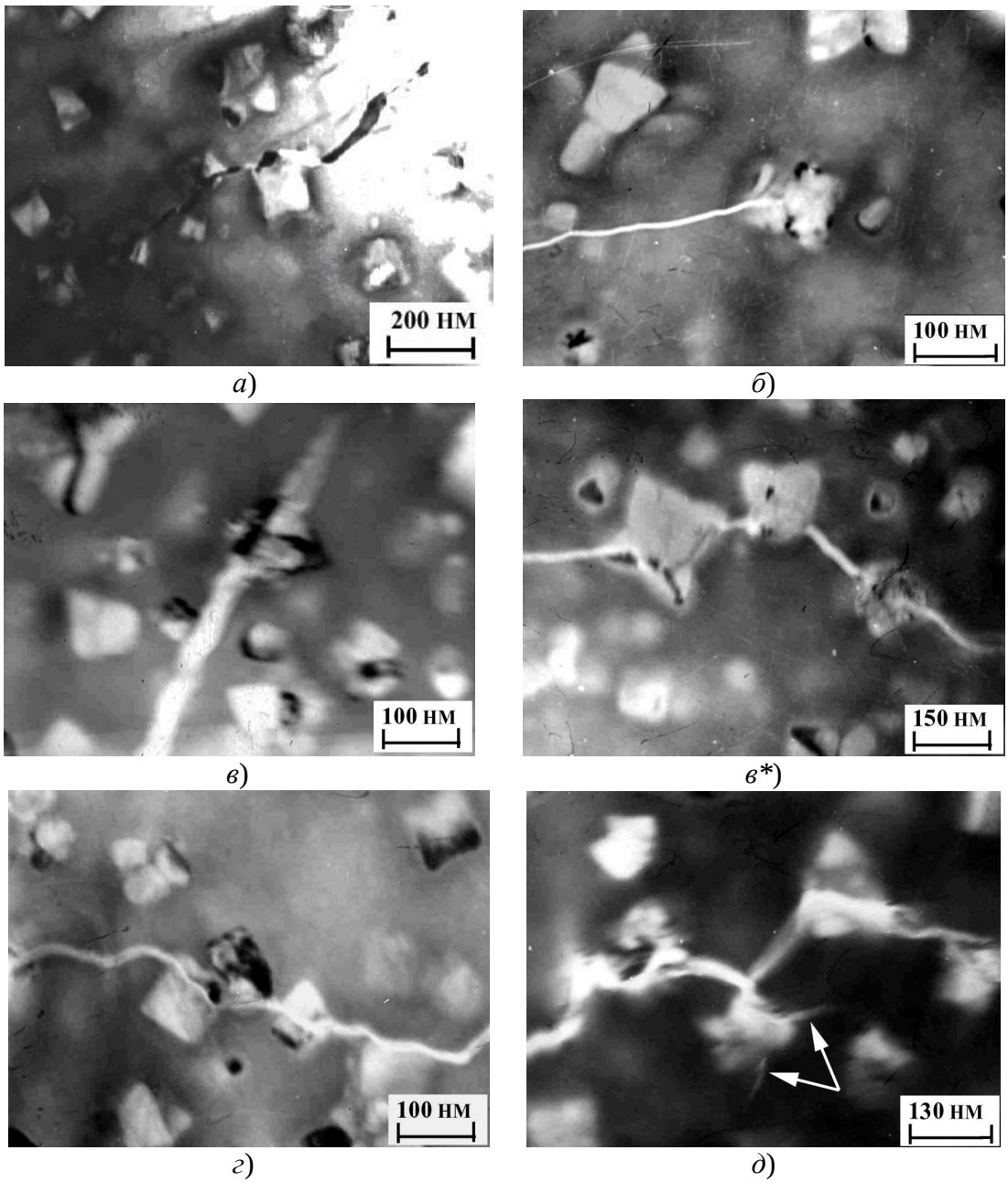
В качестве объектов исследования использовали АМС на основе железа $Fe_{58}Ni_{25}B_{17}$, полученный методом сверхбыстрой закалки из расплава в виде ленты толщиной h = 25 мкм. Изохронно отожженные образцы (T_{an} = 623–673 К в течение 1 ч в вакууме) подвергали индентированию по Виккерсу на микротвердомере ПМТ-3 для инициирования полос сдвига. Изучение структуры и фазовый состав производили с помощью просвечивающей электронной микроскопии на микроскопе «TESLA BS-540» с ускоряющим напряжением 120 кВ. Тонкие фольги изготавливали методом электролитической полировки при напряжении 24 В в растворе ортофосфорной кислотой и хромового ангидрида в пропорции 100 г CrO_3, 430 мл H_3PO_4. При изучении фазовых превращений также использовали метод дифференциальной сканирующей калориметрии – калориметр Rigaku 8230 со скоростью нагрева 20 К/мин, посредством которого для исследуемого АМС установлена температура кристаллизации T_{crys} = 723 К.

Экспериментальные результаты и обсуждение

Посредством контролируемой термической обработки (подбором оптимальных ее условий) в АМС $Fe_{58}Ni_{25}B_{17}$ нами было реализовано структурное состояние, характеризуемое как второй предельный случай АНМ – в аморфной матрице распределена нанокристаллическая фаза, объемная доля которой не превышала 15%.

Впервые экспериментально, в ходе электронно-микроскопических исследований, изучены картины пластической деформации АНМ. Дана классификация наблюдаемых вариантов поведения полос сдвига с кристаллическими включениями (рис. 2), которая хорошо согласуется и является прямым доказательством теоретически предсказанных механизмов их взаимодействия в работе [8].

На рис. 1 (*а*) и 2 (*а*) представлен вариант, когда полоса сдвига огибает встречную на своем пути развития частицу, изменяя траекторию своего движения в аморфной матрице. Рис 1 (*б*) и 2 (*б*) демонстрирует случай торможения полос сдвига на частице, при котором прекращается ее распространение.



а) *б*)

в) *в**)

г) *д*)

Рис. 1 Электронно-микроскопические изображения полос сдвига, взаимодействующих с нанокристаллами (T_{an} = 653 К).

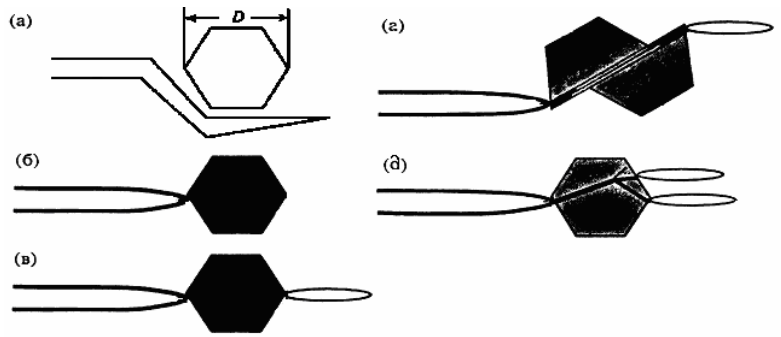


Рис. 2 Схемы возможного поведения полос сдвига с кристаллическими фазами в АНМ.

Рис. 1 (*в* и *в**) и 2 (*в*) показывает эстафетное инициирование новой полосы сдвига. Ее развитие за нанокристаллом происходит под действием концентрации напряжений, заторможенной на границе кристаллита входящей полосой сдвига. На рис. 1 (*г*) и 2 (*г*) проиллюстрирован вариант перерезания частиц полосой сдвига. Рис. 1 (*д*) и 2 (*д*) показывает достаточно редкий случай явления аккомодационной деформации: испускание в аморфную компоненту нескольких новых полос сдвига из нанокристалла (на фото указаны стрелками).

Среди факторов, влияющих на условия распространения полос сдвига и тем самым на изменение механических свойств АНМ, можно выделить:

1) мощность полос сдвига. В некоторых случаях величина пластической деформации в полосе сдвига может достигать 1000% [2]. В статье [9], по изучению поведения полос сдвига в массивных металлических стеклах на основе циркония при отжиге установлено, что с увеличением объемной доли нанокристаллов полосы сдвига становятся предельно локализованными (тоньше и плотнее).
2) скорость распространения полос сдвига ($v_{sb1} \approx 5 \cdot 10^{-5}$ м/с [10], $v_{sb2} \approx 1 \cdot 10^{-3}$ м/с [11]).
3) взаимная ориентация полосы сдвига и частицы. Если при подходе полосы сдвига к нанокристаллу действующие системы скольжения расположены несоответствующим образом (очень малый фактор Шмидта), то в нём невозможно зарождение дислокаций.
4) размер частиц.
5) форма частиц.
6) различие коэффициентов температурного расширения аморфной матрицы и наночастиц. При проведении отжига АМС возможно возникновение закалочных напряжений.
7) соотношение упругих модулей аморфной и кристаллической составляющих.
8) химический состав выделяющихся кристаллических включений.

Какой из этих вышеперечисленных факторов является однозначно определяющим осуществление того или иного варианта взаимодействия полос сдвига с наночастицами к настоящему времени пока установить не удалось. Вероятно, необходимо рассмотрение и учет ряда факторов в комплексе, для интерпретации результатов исследования. Однако приоритетным, на наш взгляд, является реализация размерного эффекта. В контексте этого фактора следует упомянуть работы [12, 13], где проведена теоретическая оценка устойчивости дислокаций в нанокристаллах. С учетом действия конфигурационных сил (сил изображения, отражающих влияние границ раздела и свободных поверхностей) и сил трения решетки был определен характерный размер свободного нанокристалла L, ниже которого вероятность существования внутри него подвижных дислокаций заметно снижается (для Fe $L \approx$ 2-5 нм, для Ni $L \approx$ 10–15 нм) [13]. Автор работы [8], проводя теоретические расчеты, предполагает, что в случае, когда размеры кристаллических фаз соизмеримы с толщиной полосы сдвига (10-40 нм), возможны процессы выгибания фронта полосы между наночастицами и, как следствие, изменение её траектории. Вариант перерезания нановключения полосой сдвига происходит при

условии, если его размер превышает некоторый критический, способствуя активизации развития полосы скольжения (трещины) в кристаллической области под действием концентрации напряжений.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 06-02-17075-а).

Список литературы

1. Glezer A.M., Posdnyakov V.A. Structural mechanism of plastic deformation of nanomaterials with amorphous intergranular layers // Nanostructural materials. 1995. V. 6. P. 767-769.
2. Глезер А.М., Пермякова И.Е., Громов В.Е., Коваленко В.В. Механическое поведение аморфных сплавов. – Новокузнецк: Издательство СибГИУ, 2006. 416 с.
3. Абросимова Г.Е., Аронин А.С., Добаткин С.В., Зверькова И.И., Матвеев Д.В., Рыбченко О.Г., Татьянин Е.В. Нанокристаллизация аморфного сплава $Fe_{80}B_{20}$ под действием интенсивной пластической деформации // ФТТ. 2007. Т. 49. Вып. 6. С. 983-989.
4. Зельдович В.И., Фролова Н.Ю., Пилюгин В.П., Гундырев В.М. Аморфные и нанокристаллические структуры в никелиде титана, полученные при интенсивной пластической деформации и последующем нагреве // ФММ. – 2004. – Т. 97. – № 1. – С. 55-63.
5. Гиржон В.В., Смоляков А.В., Ястребова Т.С. Кристаллизация аморфного сплава $Fe_{72}Ni_9Si_8B_{11}$ в условиях импульсных лазерных нагревов и изотермических отжигов // ФММ. 2003. Т. 96. № 6. С. 73-77.
6. Поздняков В.А. Особенности деформационного поведения аморфно-нанокристаллических материалов // Материаловедение. 2002. № 11. С. 39-47.
7. Глезер А.М., Пермякова И.Е., В.А. Манаенков С.Е. Отклик трещиностойкости аморфного сплава системы Fe-Ni-B при нанокристаллизации // Сборник тезисов. IV Международная конференция «Фазовые превращения и прочность кристаллов», посвященная памяти академика Г.В. Курдюмова. (4-8 сентября 2006 г., Черноголовка). 2006. С. 20.
8. Поздняков В.А. Развитие полос сдвига в аморфно-кристаллических металлических сплавах // ФММ. 2004. Т. 97. № 1. С. 9-17.
9. Bian Z., He G., Chen G.L. Investigation of shear bands under compressive testing for Zr-base bulk metallic glasses containing nanocrystals // Scripta Materialia. 2002. V. 46. P. 407-412.
10. Neuhäuser H. Rate of shear band formation in metallic glasses // Scr. Met. 1978. V. 12. N 5. P. 471-474.
11. Алехин В.П., Помпе В., Витциг К. и др. Механические свойства и структурные закономомерности деформации и разрушения аморфных сплавов на железо-никелевой основе // МиТОМ. 1982. № 5. С. 33-36.
12. Грязнов В.Г., Капрелов А.Е., Романов А.Е. О кристаллической устойчивости дислокаций в нанокристаллах // Письма в ЖТФ. 1989. Т. 15. № 2. С. 39-44.
13. Gryaznov V.G., Polonsky I.A., Romanov A.E., Trusov L.I. Size effect of dislocation stability in nanocrystals // Physical Review. 1991. V. B44. P. 42-46.

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССОВ НАНОКРИСТАЛЛИЗАЦИИ АМОРФНОГО СПЛАВА Ni–Fe–Co–Si–B В ПРОЦЕССЕ ИПД В КАМЕРЕ БРИДЖМЕНА

Глезер А. М., Шалимова А. В., Плотникова М. Р.

ФГУП «ЦНИИчермет им. И.П. Бардина», Москва,
gretxen@rambler.ru

Аморфные сплавы с момента создания привлекают внимание исследователей как необычностью структуры и структурных изменений, происходящих в них при разного рода воздействиях, так и хорошими физическими свойствами. Некоторые аморфные сплавы используются в качестве исходных образцов для создания новых нанокристаллических материалов.

В настоящее время популярным становится метод так называемых интенсивных пластических деформаций (ИПД). В ходе ИПД начинают идти процессы нанокристаллизации. Исследованию эволюции структуры и свойств, а также возможности образования наноструктурных состояний в металлах и сплавах при интенсивной пластической деформации посвящено большое число исследований. При этом отмечается широкий спектр структур, формирующихся на различных этапах деформации. Имеются явные противоречия как в характере самих структурных состояний, наблюдающихся в различных работах на одних и тех же материалах при близких условиях деформации, так и в описании возможных путей эволюции структуры по мере увеличения степеней деформации.

Данные, приведенные в литературе [1-7], свидетельствуют о том, что имеется весьма разноречивая и не совсем достоверная информация о фазовых и структурных превращениях, происходящих в процессе деформации аморфных сплавов в камере Бриджмена.

В связи с этим, целью настоящей работы являлось выявление фазовых и структурных превращений при деформации неупорядоченных твёрдых тел при интенсивном сдвиге под давлением, а также установление возможного влияния на эти процессы степени деформации, температуры, и структурного состояния материала.

Методика и материалы

В качестве объекта исследования использован аморфный сплав $Ni_{44}Fe_{29}Co_{15}B_{10}Si_{2,}$ (толщина ленты 30 мкм), полученный методом спиннингования на воздухе. Для определения температуры кристаллизации использован калориметр Кальве. Скорость нагрева образцов составила 20 °/мин. Интенсивная пластическая деформация осуществлялась в камере Бриджмена при N = 0,25, 0,5, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 8 оборотах подвижной наковальни. Эксперименты проводились при давлении 4 ГПа и двух различных температурах 77 К и 293 К. Так же деформации был подвергнут тот же сплав, предварительно отожжённый при 380 °С и выдержке 30 мин при данной температуре Измерение микротвёрдости проводилось при помощи микротвердомера ПМТ-3 с нагрузкой индентора 30 г. Для определения коэрцитивной силы и намагниченности насыщения использовался вибрационный анизометр (намагничивание в полях до 720 кА/м.). В качестве методов изучения микроструктуры использовались рентгеноструктурный анализ и просвечивающая электронная микроскопия.

Экспериментальные результаты и обсуждение

При измерении коэрцитивной силы и намагниченности насыщения были выявлены следующие особенности. При степенях деформации, соответствующих N=1 наблюдается резкий максимум на кривой зависимости намагниченности насыщения от степени деформации. Намагниченность насыщения является структурно чувствительным свойством материала, поэтому можно сделать вывод, что после деформации аморфного сплава Ni–Fe–Co–Si–B при N = 1 в аморфной матрице начинаются процессы перестройки атомов в рамках аморфного состояния или кристаллизация. Уменьшение температуры деформации с 293 К до 77 К приводит к замедлению структурно-фазовых превращений в процессе деформации, что свидетельствует о заметной роли температурного фактора.

При степенях деформации N=1 при температуре эксперимента 293 К и N = 4–8 при 77 К реализуется состояние с высоким, относительно исходного, значением намагниченности насыщения (0,8 Тл). Таким образом, прирост намагниченности насыщения после деформации составил 300 %, в то время, как прирост данной величины после отжига исходного аморфного сплава составил всего 5 %.

Полученные зависимости изменения микротвёрдости от степени деформации для всех трёх случаев носят экстремальный характер. Минимум значений микротвёрдости наблюдается на начальных стадиях деформации материала (от N = 0,5 до N = 1), что свидетельствует о том, что процессы локальной перестройки атомов начинаются уже на ранних стадиях ИПД.

Данные измерений магнитных свойств коррелируют с данными рентгеноструктурного анализа. На дифрактограмме наблюдаются небольшие пики от кристаллической фазы на фоне аморфного гало. По данным рентгеноструктурного анализа можно сделать вывод, что после деформации N = 4 наблюдается расслоение (выделяется одна или две кристаллические фазы, состав которых определить невозможно ввиду их малого количества). После N = 8 расслоение уже более заметное. Можно видеть, что образуются две различные зоны, базирующиеся на различных межплоскостных расстояниях, соответствующих: 1) гамма - фазе на основе никеля и 2) боридной фазе, предположительно, $(Fe,Ni)_3B$. Анализируя полученные рентгеновские спектры, и предполагая протекание процессов нанокристаллизации, можно сказать, что в случае деформации при комнатной температуре данные процессы идут боле интенсивно.

Проведенная оценка позволяет определить размер выделившихся частиц, который составляет при N = 4 (T = 293 К) примерно 2 нм. Данные результаты хорошо коррелируют с электронно-микроскопическими исследованиями (примерно 4 нм для N = 4 и 7 нм для N = 6 при T = 293 К).

По электронным микрофотографиям чётко прослеживается увеличение размера нанокристаллов по мере возрастания степени деформации. При этом, на микроэлектронограммах видны отдельные рефлексы. Деформации при температуре жидкого азота также приводят к аналогичным результатам, но эффект выражен в меньшей степени.

Таким образом, в работе показано, что

1) ИПД приводит к нанокристаллизации с размером нанокристаллов около 10 нм (при N = 8 и T = 293К), которая сопровождается повышением значений микротвёрдости.

2) Достигнуто аномально высокое (0,8 Тл) значение намагниченности насыщения при N = 1 (T = 293К) и N = 4–8 (T = 77К).

3) ИПД частично кристаллизованного сплава ведёт к растворению кристаллической фазы. Средний размер нанокристаллов уменьшается по мере увеличения N, а средняя плотность изменяется незначительно.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 06-02-17075-а).

Список литературы

1. Добаткин С.В., Шагалина С.В., Слепцов О.И. и др. // Металлы. – 2006. – № 5. – С. 95-104.
2. Добаткин С.В., Захаров В.В., Виноградов А.Ю. и др. // Металлы. – 2006. – № 6. – С. 53-60.
3. Трубицина И.Г. Изучение эволюции механических свойств сплавов Ni-Ti-Cu с эффектом памяти формы при воздействии интенсивных пластических деформаций: Дис...канд. техн. наук. – М., 2005. – 127 с.
4. Кузнецов Р.И., Быков В.И., Чернышев В.П., Пилюгин В.П., Ефремов Н.А., Пошеев В.В., Пластическая деформация твердых тел под давлением - Свердловск, ИМФ УНЦ РАН, 1982, Препринт 4/85
5. Валиев Р.З., Александров И.В., Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией, М., Логос, 2000, 271 с
6. Гундеров Д.В., Пушин В.Г., Валиев Р.З. и др. // Деформации и разрушение материалов. – 2006. – № 4. – С. 22-25.
7. Абросимова Г.Е., Аронин А.С., Добаткин С.В. и др. // Металлы. – 2005. – № 5. – С. 12-16.

ВЛИЯНИЕ УЛЬТРАЗВУКОВЫХ КОЛЕБАНИЙ НА СТРУКТУРУ УГЛЕРОДНОГО НАНОМАТЕРИАЛА

Рубаник В. В., Клубович В. В., *Маркова Л. В., Мозжаров С. Е., Рубаник В.В. мл.

Институт технической акустики НАН Беларуси,Витебск, Беларусь,
ita@vitebsk.by
**Государственное научно-производственное объединение порошковой металлургии, Минск, Беларусь,*
bpmc@tut.by

Суспензии, содержащие углеродные наночастицы, представляют большой научный и практический интерес и относятся к числу перспективных наноматериалов, спектр применений которых неуклонно расширяется. К таким видам суспензий относятся, в частности, смазочные и лакокрасочные материалы, модифицированные углеродными наночастицами. Смазочные материалы, содержащие добавки углеродных наночастиц, обладают повышенными триботехническими характеристиками и, тем самым, обеспечивают снижение износа поверхностей трения. Так, при введении в смазочные материалы на нефтяной основе смесей сажеподобной, графитоподобной, алмазоподобной и фуллереноподобной модификаций углерода (наночастицы размером 3–8 нм) наблюдается существенное (в 1,3–2 раза) повышение износостойкости [1]. Причины повышения триботехничеких характеристик связывают с формированием устойчивых разделительных слоев на пятнах физического контакта вследствие адсорбционного взаимодействия углеродных наночастиц и молекул смазки с образованием ионных кластеров, а также с формированием более гладкого рельефа поверхностей трения. Аналогично, введение фуллеренов и углеродных нанотрубок в качестве наполнителя в лакополимерные покрытия существенно снижает интенсивность износа, а также пылеобразование в узлах трения [2]. Модифицирование лакополимерных оксикерамических покрытий фуллеренами обеспечивает повышение нанотвердости приблизительно в 1,5 раза, снижение коэффициента сухого трения – в 1,6 раза, увеличение числа циклов без заметных изменений – в 3,3 раза [2].

Важнейшей характеристикой суспензий является их седиментационная устойчивость, которая зависит от размеров частиц твердой фазы и разности плотностей частиц и среды. Однако углеродные наночастицы образуют конгломераты, которые при приготовлении эмульсий необходимо раздробить. Эффективным методом получения наносуспензий является метод ультразвукового диспергированием [3, 4], при котором дробление конгломератов происходит или в процессе приготовления суспензии – непосредственно в жидкой составляющей, или предварительно в какой-либо другой жидкости. Эффективность диспергирования в значительной степени зависит от параметров ультразвуковой обработки и статического давления [4]. В связи с этим, целью данной работы и являлось изучение влияния ультразвуковых колебаний на структуру углеродного материала при изменении статического давления. В качестве дисперсной фазы использовали углеродные наноматериалы, которые получали при обработке метано-воздушной смеси плазмой высоковольтного разряда атмосферного давления [5]. Ультразвуковое диспергирование данного материала проводили в этиловом спирте на частоте 18 кГц в течение 30 минут при постоянной мощности и различных статических давлениях.

В исходном образце присутствуют три структурных составляющих: стержневая, волокнистая и округлая глобулярная (рис.1).

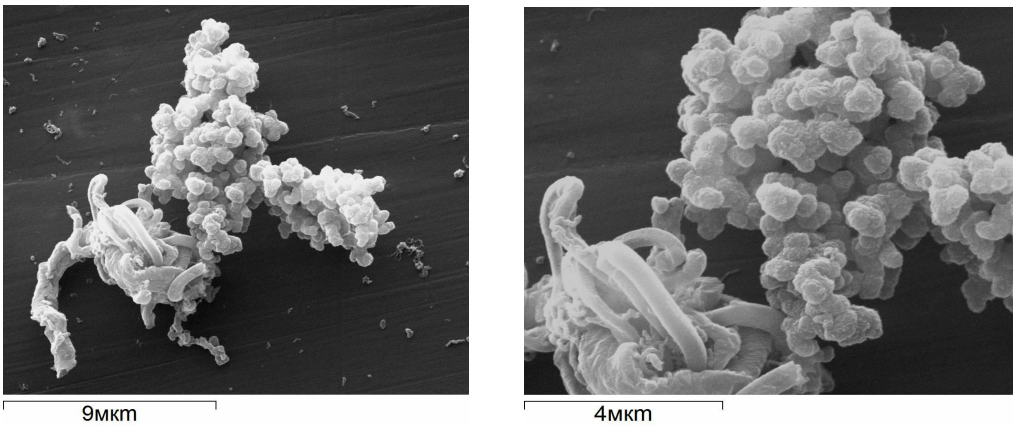


Рис 1. Структура исходного образца углеродного материала.

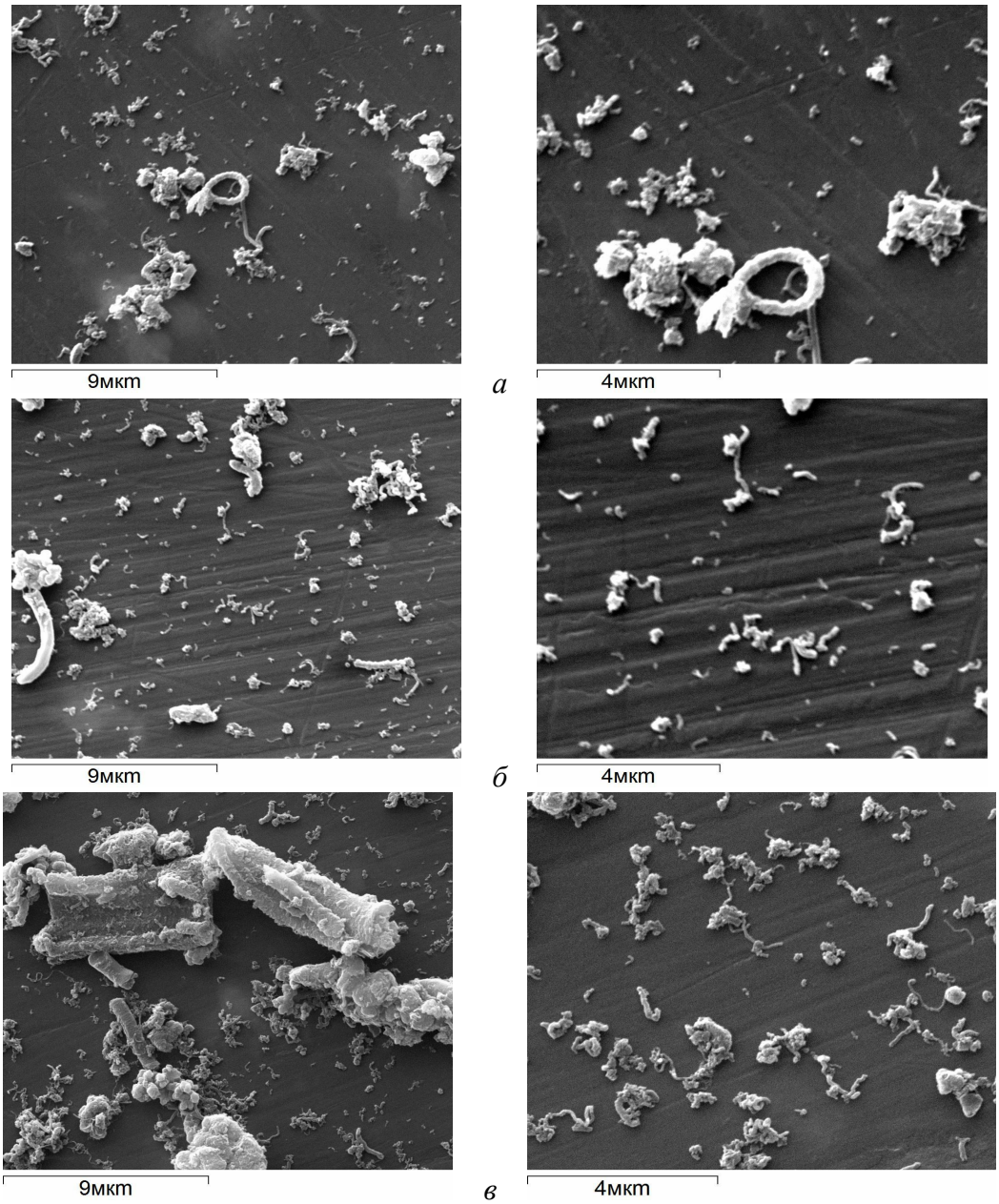


Рис. 2. Структура углеродного материала после ультразвуковой обработки, при статических давлениях: *а* – 2 атм., *б* – 4 атм., *в* – 6 атм.

Стержневые структуры имеют длину от 1 до 10 мкм и толщину от 0,5 до 1,0 мкм. Волокна и округлые глобулярные частицы имеют толщину порядка 100 нм. Частицы образуют конгломераты, достигающие размеров до 10 мкм.

Об эффективности диспергирования судили по характеру разрушения частиц, т.е. по особенностям их геометрических и структурных характеристик, которые они приобретают после ультразвуковой обработки.

Установлено, что при статическом давлении 2 атмосферы в суспензии (рис 2*а*) присутствуют частицы двух видов – волокна и округлые глобулярные. Волокна имеют длину от 0,5 до 4 микрон, толщину – порядка 100 нм. Округлые частицы имеют диаметр порядка 100 нм. Частицы стержневой формы отсутствуют. При давлении 4 атмосферы (рис 2 *б*) частицы стержневой формы также отсутствуют. Длина волокон уменьшается до 2 мкм. При давлении 6 атм. (рис. 2 *в*) не встречаются волокна закручены в спираль, однако наблюдаются конгломераты размером до 3мкм.

Седиментационный анализ исходного и обработанного ультразвуком материала, проведенный методом Фигуровского, также показал, что максимум интегральной кривой распределения частиц по размерам обработанного ультразвуком порошка смещается влево и соответствует среднему размеру частиц меньших одного микрона, что является одним из критериев седиментационной устойчивости суспензий.

Таким образом, полученные результаты показывают, что ультразвуковая обработка существенно влияет на структуру углеродного материала. Причем, увеличение внешнего статического давления при постоянной мощности приводит к увеличению амплитуды, образующейся при ультразвуковом воздействии ударной волны [4], что интенсифицирует процесс дробления конгламератов. Однако при повышении статического давления, в связи с растворением кавитационных зародышей, число кавитационных пузырьков в жидкости уменьшается, поэтому нужно выбирать оптимальное соотношении между статическим давлением и акустическим давлением (рис. 2 *в*). Кроме того, при больших статистических давлениях труднее реализовать кавитационный режим обработки.

Список литературы

1. Люты М. и др. Триботехнические характеристики смазочных материалов, модифицированных нанодисперсными наполнителями // Наноструктурные материалы - 2002: Беларусь - Россия. Тезисы докл. 2-го научно-техн. сем., 24-25 окт. 2002. М: ИМЕТ РАН, 2002. С. 44.
2. ВитязьП.А., ЖданокС.А., Шпилевский Э.М., Фуллеренсодержащие структуры для практических приложений// В кн.: Углеродные наноструктуры. Сб. научных трудов. Мн.: ИТМО, 2006. С. 3-15.
3. Толочко Н.К., Мозжаров С.Е., Воронов Г.Г., Алексеев Н.А. Получение наносуспензий методом ультразвукового диспергирования // Наноструктурные материалы-2004: Беларусь - Россия: Материалы III международного семинара. Минск: ИТМО им. В.А.Лыкова НАН Беларуси, 2004. С. 240-241.
4. Новицкий Б.Г. Применение акустических колебаний в химико-технологических процессах. М.: Химия, 1993. 192с.
5. Песецкий С.С., Жданок С.А., Буяков И.Ф., Богданович С.П., Солнцев А.П., Крауклис А.В. О структуре и свойствах полиамида 6, модифицированного в расплаве углеродными наноматериалами // ДАН Беларуси. 2004. Т. 44, № 6. С.102-107.

IN-SITU ЭЛЕКТРОННО-МИКРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РАСТВОРЕНИЯ ЗЕРНОГРАНИЧНЫХ ЖИДКИХ НАНОВКЛЮЧЕНИЙ Bi/Pb В АЛЮМИНИЕВОЙ МАТРИЦЕ

Прокофьев С. И.[1,2], **Johnson E.**[2,3], **Жилин В. М.**[1], **Dahmen U.**[4]

[1] *Институт физики твердого тела РАН, Черноголовка, Россия*
[2] *Nano Science Center, NBI, University of Copenhagen, Copenhagen, Denmark*
[3] *Materials Research Dept., RISØ National Laboratory, Roskilde, Denmark*
[4] *National Center for Electron Microscopy, LBNL, Berkeley, CA, USA*
prokof@issp.ac.ru

Введение. В данной работе представлены результаты *in-situ* электронно-микроскопического исследования растворения зернограничных (ЗГ) жидких нановключений Bi/Pb в Al матрице. Хороший электронно-микроскопический контраст Bi/Pb нановключений и высокая скорость их растворения позволяют исследовать влияние температуры и размера включений на скорость их растворения, что представляет значительный интерес, т.к. дает информацию о микроскопических механизмах, контролирующих растворение жидких металлических включений на границах зерен в металлической матрице. Прикладной интерес данного исследования связан с тем, что характеристики (распределение по размерам, концентрация, морфологическое и структурное состояние) включений другой фазы на границах зерен может контролировать свойства многофазных материалов, а кинетика эволюции этих характеристик может определять скорость формирования и изменения свойств многофазных материалов [1].

Методика эксперимента. Образцы для просвечивающей микроскопии получали из сплава Al–0,65 ат.% Bi–0,06 ат.% Pb, приготовленного путем быстрого затвердевания из жидкого состояния от температуры выше области несмешиваемости. В результате последующего стабилизирующего отжига микроструктура сплава состояла из включений Bi/Pb в алюминиевой матрице.

In-situ электронно-микроскопические наблюдения растворения включений Bi/Pb в Al матрице проводились на 200 киловольтном электронном микроскопе Phillips CM 20 с помощью нагревательного столика при температурах 343^{o}C, 370^{o}C и 389^{o}C, т.е. в области, где включения являются жидкими и однофазными [2]. Электронно-микроскопические наблюдения записывались на видео. Видеозаписи оцифровывались, и на видеокадрах определялся размер включений.

Экспериментальные результаты. При исследовавшихся температурах включения жидкого Bi/Pb в Al были однофазными. Внутри зерен включения имели округлую форму, в отличие от продолговатых ЗГ включений, большая ось которых соответствует диаметру их сечения границей зерен, рис. 1.

На рис. 2 представлены кинетические зависимости растворения ЗГ включений при 343, 370 и 389 ^{o}C. Наблюдающийся на этих зависимостях разброс экспериментальных точек, вероятно, связан с нестабильностью формы включений и с влиянием значительного шума, который присутствует на ПЭМ изображениях, записанных на видео.

Анализ результатов проведен в предположении, что растворение ЗГ включений контролируется ЗГ диффузией примеси [3,4]. Рассматривается включение, которое находится в центре границы зерен, имеющей форму круга, диаметр которого L ($L \approx 150$ нм) ассоциируется с расстоянием между поверхностями фольги вдоль границы зерен. Предполагается, что действие поверхности эквивалентно действию включения бесконечного радиуса кривизны.

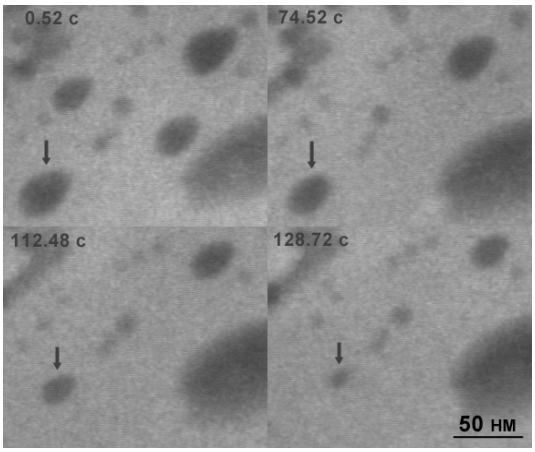


Рис. 1. Растворение жидких ЗГ включений Bi/Pb в Al при 343°C (кадры in-situ видеозаписи).

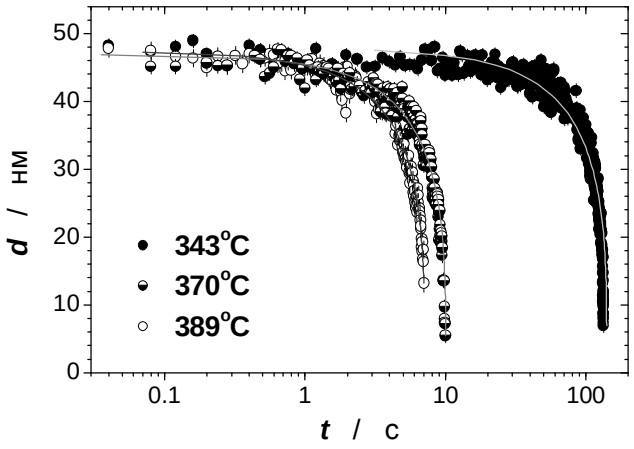


Рис. 2. Кинетика растворения ЗГ включений при 343, 370 и 389°C. Линиями показана аппроксимация этих зависимостей уравнением (1).

Считается, что ЗГ включения образовано двумя одинаковыми сферическими сегментами, соединенными на границе зерен основаниями диаметра d (размер включения). Тогда кинетика растворения изолированного ЗГ включения, контролируемая ЗГ диффузией [3,4], подчиняется уравнению

$$\left(\frac{d}{d_o}\right)^4\left[\frac{\ln\left(L/d\right)+1/4}{\ln\left(L/d_o\right)+1/4}\right]=1-\frac{t}{t_d}, \qquad (1)$$

где

$$t_d=\frac{\beta kTd_o^4\left[\ln\left(L/d_o\right)+1/4\right]}{128\Omega\gamma c_b\delta D_b}, \qquad (2)$$

t_d – время полного растворения включения исходного размера d_o, t – время растворения, d_o – исходный размер включения, g – поверхностное натяжение межфазной поверхности включение/матрица, $c_{ГЗ}$ – равновесная концентрация примеси в границе зерен (вне включения), δ – диффузионная ширина границы зерен, D_b – коэффициент ЗГ диффузии, Ω – атомный объем примеси, T – температура (K), k – постоянная Больцмана. Здесь $\beta=(2-3\cos\theta+\cos^3\theta)/\sin^4\theta$, где 2θ – контактный угол, определяемый соотношением $\cos\theta = \gamma_b/2\gamma$ (γ_b – поверхностное натяжение границы зерен).

Рис. 2 показывает, что уравнение (1) хорошо аппроксимирует кинетические зависимости, т.е., что растворение действительно контролируется ЗГ диффузией. Это также подтверждается их поведением на рис. 3, которое близко к ожидаемому, в соответствии с уравнением (1).

Таким образом, сильное взаимодействия между включениями отсутствует, в соответствии со сделанным предположением об их взаимодействии исключительно со свободной поверхностью фольги. Однако, в целом, поведение аппроксимирующих кривых несколько отличается от поведения кинетических зависимостей, особенно, при малых d. К сожалению, в области малых размеров включений относительная ошибка определения их размера значительна. Это не позволяет с достаточной уверенностью судить о реальном поведении кинетических зависимостей при малых d, где возможно значительное отличие кажущегося размера включений от истинного, которое связано с влиянием окружающего их фона и систематически возрастает при уменьшении размера включений.

На рис. 4 показана аррениусовская зависимость произведения $c_b\delta D_b$, полученного с помощью уравнения (2). Кажущаяся энтальпия активации растворения 2.0 ± 0.17 эВ на много больше энтальпии активации объемной самодиффузии в Al (~ 1.3 эВ).

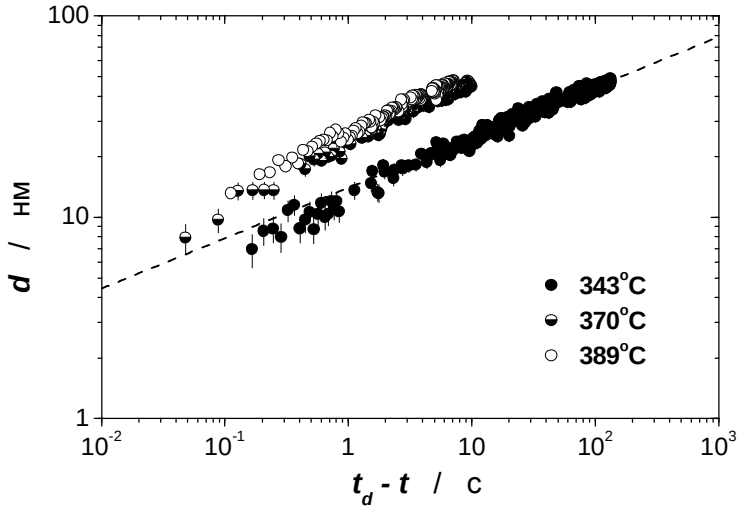


Рис. 3. Кинетические зависимости растворения ЗГ включений при 343, 370 и 389°C (см. рис. 2), в координатах $\log(d) - \log(t_d - t)$. Пунктирная линия имеет наклон 1/4.

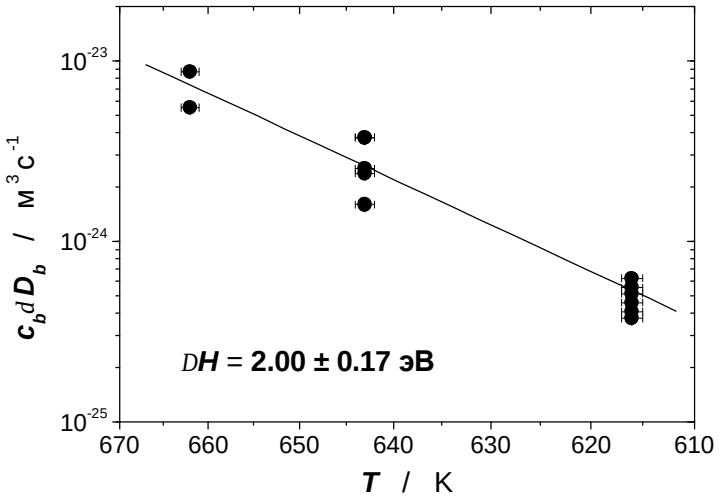


Рис. 4. Аррениусовская зависимость произведения $c_b d D_b$

Обсуждение результатов. Кажущаяся энтальпия активации растворения имеет вид

$$\Delta H = \Delta H_s - \Delta H_{sol} + \Delta H_{diff},$$

где ΔH_s – кажущаяся энтальпия ЗГ сегрегации, ΔH_{sol} – энтальпия растворения примеси в матрице, ΔH_{diff} – энтальпия активации ЗГ диффузии. Так как объемный и ЗГ растворы примеси являются насыщенными, то $\Delta H_s \equiv 0$. Чтобы оценить ΔH_{diff} мы пользуемся эмпирическим выражением для оценки ΔH_{diff} ЗГ самодиффузии в гцк металлах [5], что дает для Al $\Delta H_{diff} = 0.8$ эВ. Величины ΔH_{sol} растворения of Bi и Pb в Al получены расчетом *ab initio* и равны – 1,61 эВ для Bi и – 1,56 эВ для Pb в Al [6]. Таким образом, оценка дает $\Delta H \approx 2.4$ эВ, что находится в хорошем согласии с экспериментом. Она указывает на то, что большая величина ΔH связана с вкладом большой отрицательной энтальпии растворения Bi и Pb в Al.

Работа поддержана грантом РФФИ (проект № 05-03-33141).

Список литературы

1. Я.Е. Гегузин, М.А. Кривоглаз, Движение макроскопических включений в твердых телах. М.: Металлургия, 1971, 344 с.
2. T. B. Massalski (Ed.-in-Chief), Binary Alloy Phase Diagrams, Vol.1 (ASM, Metals Park, OH, 1986) pp. 96, 147, 524.
3. M.V. Speight, Acta metall., **16**, 133 (1968).
4. A.J. Ardell, Acta metall., **20**, 601 (1972).
5. I. Kaur, W. Gust, “Fundamentals of Grain and Interphase Boundary Diffusion” (Ziegler, Stuttgart, 1988).
6. C. Wolverton, V. Ozoliņš, Phys. Rev., **B73** (2006) 144104.

УДК 669.046.621.791.018

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ЗОНЫ ОПЛАВЛЕНИЯ ВАЛКОВОГО ЧУГУНА, ПОДВЕРГНУТОГО ПЛАЗМЕННОЙ ПОВЕРХНОСТНОЙ ОБРАБОТКЕ

Галиуллин Т. Р., Ефимов О. Ю., Иванов Ю. Ф., Чинокалов В. Я., Симаков В. П., Дубинин С. А.

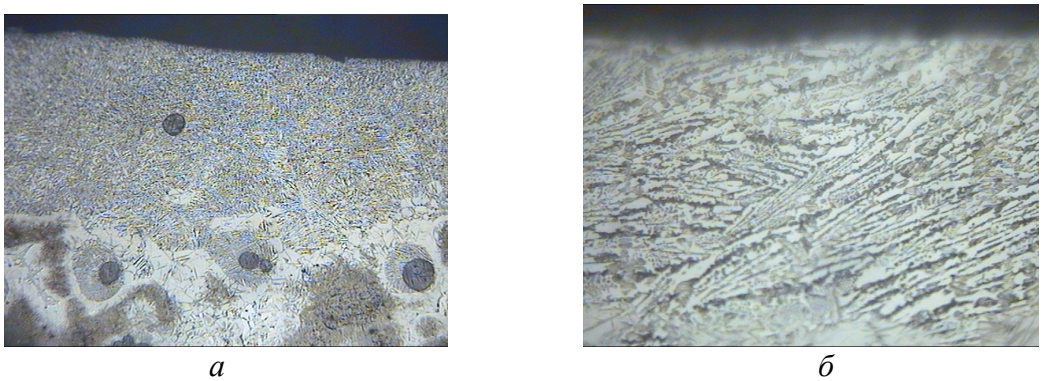
ОАО "Западно-Сибирский металлургический комбинат", Новокузнецк,
Институт сильноточной электроники СО РАН, Томск

Одним из эффективных способов повышения эксплуатационных свойств чугунных прокатных валков является плазменная поверхностная обработка. Плазменная обработка обеспечивает упрочнение поверхности калибров прокатных валков с повышением стойкости по прокатанному металлу до 60 %, в зависимости от технологических факторов прокатки [1]. Процесс упрочнения заключается в создании в поверхностном слое аустенитно-мартенситной структуры, при этом зона оплавления формируется приемлемо минимальной. Представляется перспективным использование последней, по причине высокой твердости, для упрочнения поверхности калибров сортопрокатных валков.

На ЗСМК для прокатки сортовых профилей в чистовых клетях стана 450 применяют литые валки из чугуна СШХНФ следующего химического состава (вес.%): 3,3 – 3,5% C; 1,35 – 1,7% Si; 0,5 – 0,65% Mn; 0,2 – 0,4% Cr; 1,4 – 1,6% Ni; 0,12 – 0,13 V; <0,2% P; <0,02% S. В литом состоянии структура валкового чугуна состоит из пластинчатого перлита, ледебурита, цементита и равномерно распределенного шаровидного графита.

Плазменную обработку с целью формирования модифицированной зоны проводили на установке УПН-303 с использованием плазмотрона прямого действия типа СМ с диаметром сопла 8 мм, потребляемой мощностью 45 кВА, с расходом плазмообразующего газа (Ar) 1,5 м³/ч и защитного газа (N_2) 5 м³/ч.

После плазменной обработки на поверхности формируется модифицированный слой толщиной, в зависимости от режима обработки, до 2000 мкм и состоящий из зоны оплавления (ЗО) и зоны термического влияния (ЗТВ) (Рис. 1, а).



а *б*

Рис. 1. Микроструктура поверхностного слоя чугуна СШХНФ после плазменной поверхностной обработки с оплавлением а – общий вид упрочненного слоя, ×100; б – зона оплавления, ×500

Микроструктура ЗО (Рис 1, *б*) состоит из мелкодисперсной смеси аустенита, феррита и цементита, имеющей дендритное строение. В данном случае из-за высокой скорости охлаждения кристаллизация избыточного аустенита подавляется и весь расплав

затвердевает по квазиэвтектическому механизму с образованием квазиледебурита [2]. Большое количество цементита определяет высокую твердость зоны оплавления, до 11000 МПа.

Граница между ЗО и ЗТВ крайне неровная и не имеет четкой линии (рис. 1, *а*) вследствие эффекта “контактного плавления”, связанного с понижением температуры плавления в результате насыщения углеродом металлической матрицы вблизи графитовых включений.

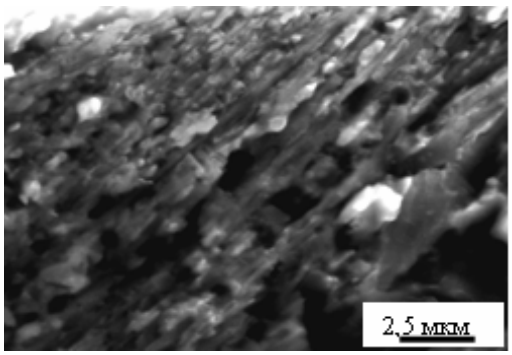


Рис. 2. Фрактография поверхности разрушения поверхностного слоя чугуна, кристаллизующегося из расплава

На рис. 2 приведена структура разрушения поверхностного слоя. Видно, что данный слой имеет ярко выраженное столбчатое строение. Толщина столбиков кристаллизации составляет ~0,25–0,3 мкм. Столбики фрагментированы, т.е. разделены на участки, средние размеры которых составляют 0,5–0,6 мкм.

Используя в качестве дендритного параметра величину поперечных размеров столбиков кристаллизации, т.е. принимая d = 0,3 мкм, оценили величину скорости кристаллизации поверхностного слоя, используя выражение

$$d = A\,V^{-n},$$

где d – величина дендритного параметра (расстояние между дендритами), мкм; V – скорость охлаждения, К/с; A и n – постоянные, зависящие от материала [3]. Полученное значение $V = 6 \cdot 10^6$ К/с согласуется с представленными в работе [3] закономерностями, из которых следует, что кристаллизация расплава протекает путем роста столбчатых кристаллов, совершенно лишенных боковых ответвлений.

Электронно-микроскопические исследования приповерхностного слоя валка, обработанного плазмой, выявили структурно свободный феррит, присутствующий ввиде двух существенно различающихся морфологических состояниях, и аустенит.

Феррит представлен, прежде всего, зернами микронных размеров, в которых наблюдается дислокационная субструктура, распределенная по объему зерна хаотически (рис. 3). Скалярная плотность дислокаций хаоса составляет $\langle\rho\rangle \sim 3{,}2 \cdot 10^{10}$ см$^{-2}$.

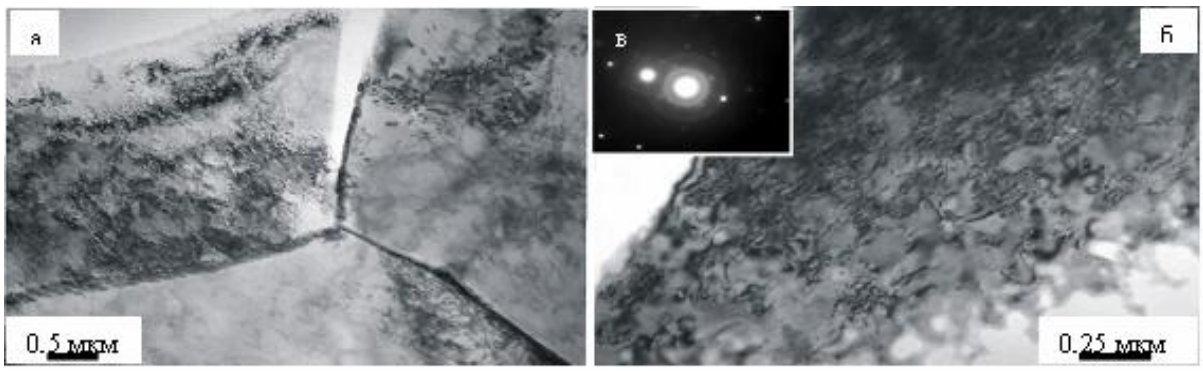


Рис. 3. Электронно-микроскопическое изображения структуры зерен структурно свободного феррита микронных размеров. *а, б* – светлые поля, *в* – микроэлектронограмма

Вторая морфологическая составляющая феррита – зерна, средние размеры которых составляют 35–40 нм, представлена на рис. 4. Характерной особенностью данного типа структуры являются кольцевые микроэлектронограммы, свидетельствующие о малом размере дифрагирующих кристаллитов (рис. 4 *в*).

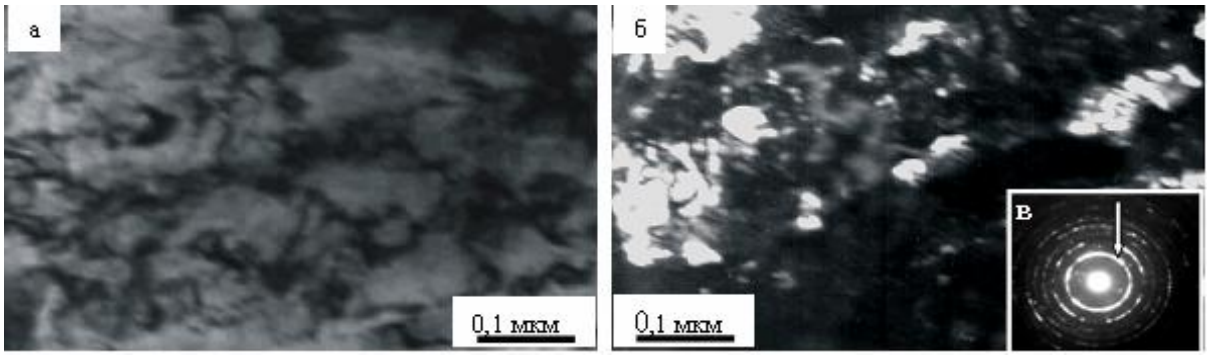


Рис. 4. Электронно-микроскопическое изображение структуры зерна феррита наноразмерного диапазона. *а* – светлое поле; *б* – темное поле, полученное в рефлексах [110]α-Fe; *в* – микроэлектронограмма (стрелкой указан рефлекс темного поля)

Характерное электронно-микроскопическое изображение зерен аустенита приведено на рис. 5. В объеме зерен аустенита наблюдается дислокационная субструктура в виде сеток и хаоса (рис.5*а*). Скалярная плотность дислокаций составляет $<\rho> \sim 3{,}6 \cdot 10^{10}$ см$^{-2}$. В зернах аустенита часто присутствуют кристаллы мартенсита (рис. 5*б*).

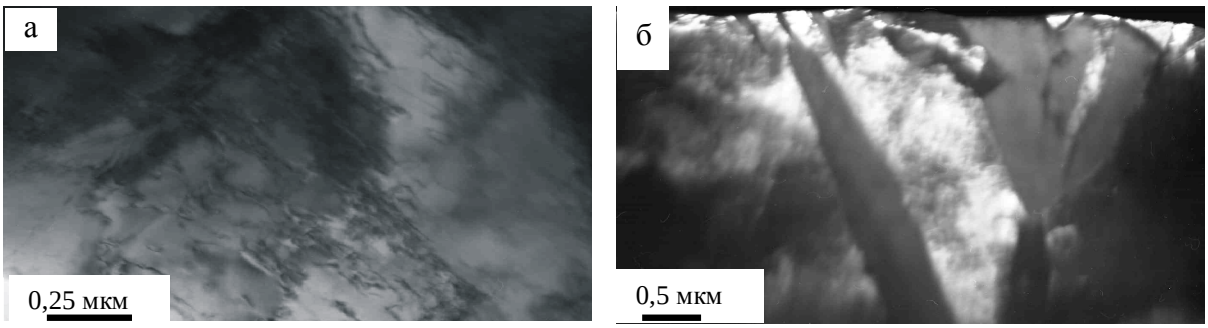


Рис. 5. Электронно-микроскопическое изображение зерен аустенита.
а – светлое поле; *б* – темное поле в рефлексе [113]γ-Fe

Результаты исследований показывают возможность формирования на поверхности изделий, в частности прокатных валков, структуры с перспективной износостойкостью.

Список литературы

1. Повышение стойкости горизонтальных чугунных валков сортопрокатного стана 450 / А.Б. Юрьев [и др.] // Сталь. – 2005. – №6. – С. 89-91.
2. Лазерная техника и технология. Основы лазерного термоупрочнения сплавов / Под ред. А. Г. Григорьянца. – М. : Высшая школа, 1988. – 159 с.
3. Закалка из жидкого состояния / И.С. Мирошниченко. – М. : Металлургия, 1982. – 168 с.

СИНТЕЗ УГЛЕРОДНЫХ НАНОВОЛОКОН НА ПОВЕРХНОСТИ НЕРЖАВЕЮЩЕЙ СТАЛИ ПРИ АТМОСФЕРНОМ ДАВЛЕНИИ

Смовж Д. В, Мальцев В. А., Новопашин С. А., Нерушев О. А.

Институт теплофизики СО РАН, Новосибирск

Обнаружено что поверхность аустенитной стали (12Х18Н10Т) является эффективным катализатором для синтеза углеродных нановолокон методом термического каталитического разложения ацетилена. Исследованы параметры синтезируемых волокон при различных температурах и составах смеси. Показано что существуют оптимальные условия, при которых происходит полная переработка углеводорода в нановолокна.

Экспериментальная установка (рис. 1) состоит из теплоизолирующего корпуса, в котором находится прогреваемая цилиндрическая камера из нержавеющей стали. Температурный режим задается с помощью микропроцессорного терморегулятора. В рабочей зоне реактора расположены два охлаждаемых ввода: один для охлаждения смеси на выходе, другой – для ввода холодного газа в зону синтеза. К рабочему объему подключен форвакуумный насос для предварительной откачки воздуха из системы. Состав смеси регулируется с помощью электронного расходомера.

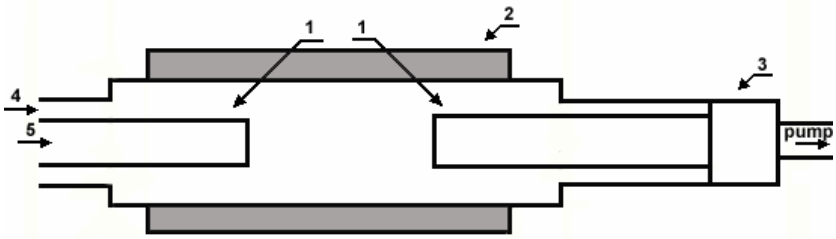


Рис. 1 . Схема экспериментальной установки. 1 – охлаждаемые водой вводы, 2 - печь, прогреваемая до 1100К, 3 – фторопластовый фильтр, 4 – ввод газов при комнатной температуре, 5 – охлаждаемый ввод газов.

После предварительной откачки форвакуумным насосом, камера заполнялась аргоном до атмосферного давления и прогревалась до необходимой температуры при постоянном протоке аргона. При достижении нужной температуры подавалась рабочая смесь ($Ar+H_2+C_2H_2$), в части экспериментов малая парциальная доля аргона пропускалась через емкость с жидким пентакарбонилом железа ($Fe(CO)_5$) при 0 ^{0}C, для транспортировки катализатора в горячую зону. Газы в рабочую область могли подаваться комнатной температуры, либо через охлаждаемый ввод. После синтеза установка охлаждалась, материал собирался со стенок реактора и фильтра на выходе камеры. Анализ синтезируемого материала проводился с помощью просвечивающего (JEM 2010) и сканирующего (JSM 6700F) электронных микроскопов.

В работе проведены серии экспериментов с различным процентным содержанием ацетилена в смеси, с различным количеством пентакарбонила и при различных температурах в рабочей зоне реактора.

Материал, собранный со стенок реактора практический не изменял свою структуру при изменении состава и расхода смеси и состоял из углеродных нановолокон и аморфного углерода. Процентное содержание аморфного углерода варьировалось в зависимости от температуры синтеза рис 2.

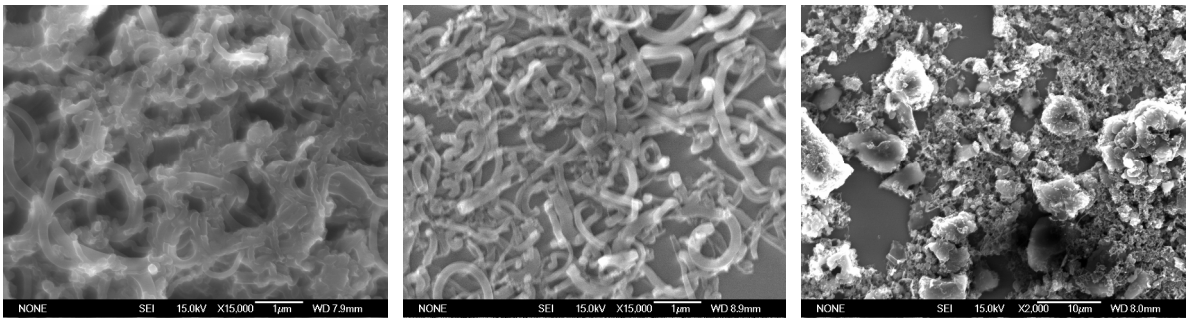


Рис.2. Материал, синтезированный при различных температурах, слева – направо 500, 700, 900 ^{o}C. Изображения получены на сканирующем электронном микроскопе.

На рис. 3 представлено изображение просвечивающего электронного микроскопа углеродного нановолокна синтезируемого в наших условиях. Волокна представляют собой структуру, собранную из графеновых слоев свернутых в конус. Поверхностные слои графита практически параллельны оси волокна, что может говорить о том, что их рост происходит уже после образования самого волокна рис. 3.

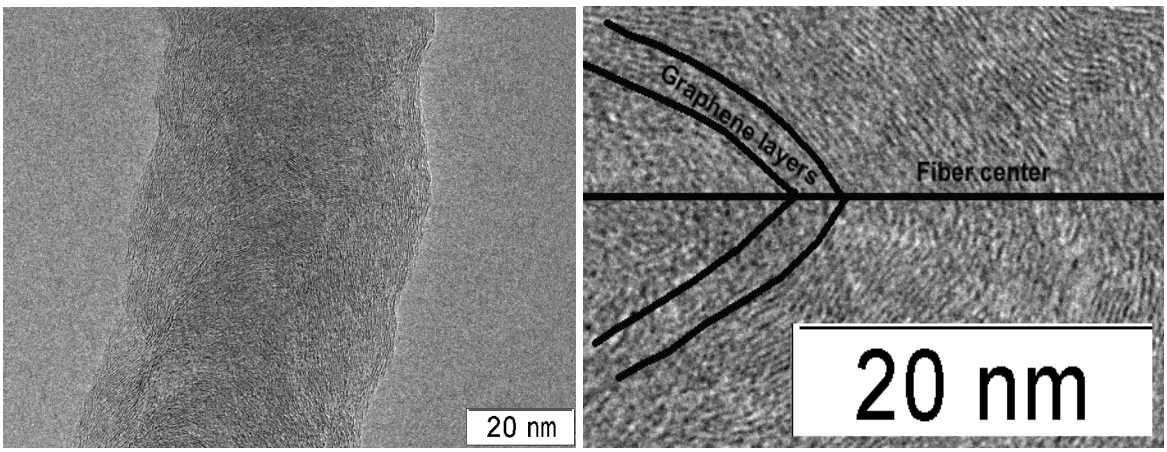


Рис. 3. Углеродное нановолокно. Просвечивающая электронная микроскопия.

Материал, осаждающийся на фильтре состоит из инкапсулированных частиц катализатора (железа), аморфного углерода и углеродных нанотрубок. Распределение частиц по размерам хорошо описывается логнормальной функцией распределения, что соответствует атомарной агломерации железа. Средний размер частиц 2,9 нм.

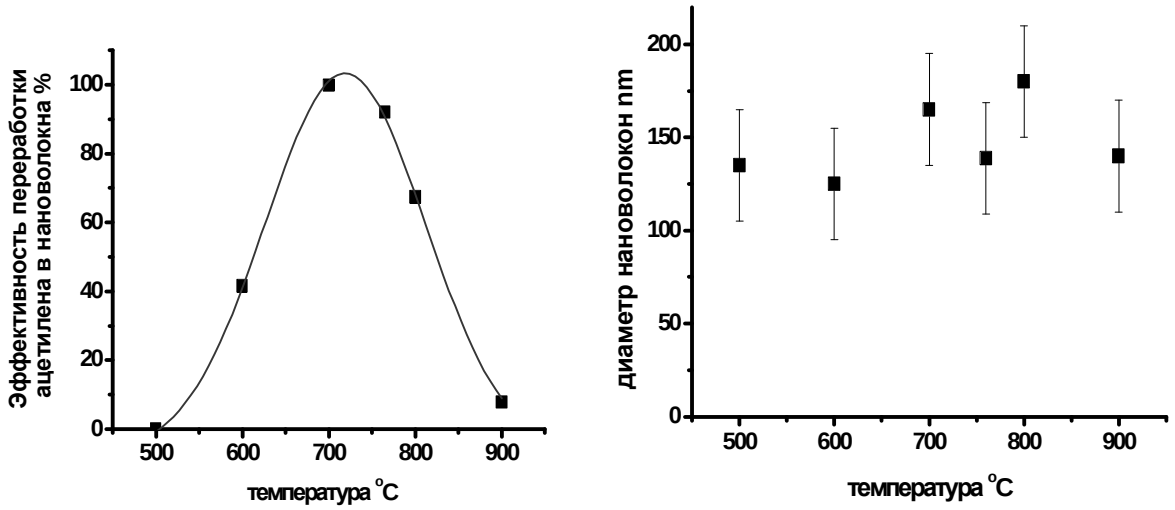
Проведено исследование качества синтезируемого материала, собранного со стенок реактора, и процент переработки углеводорода в углеродные наночастицы в зависимости от состава смеси (соотношение углеводород/буферные газы), температуры синтеза и количества вводимого катализатора рис 4а. Исследована зависимость диаметра углеродных нановолокон от температуры синтеза рис. 4б.

Обсуждение результатов

В данной установке параллельно протекают две реакции, разложение ацетилена на поверхности стенок реактора и реакция разложения ацетилена на образующихся в горячей зоне кластерах железа. В первом случае продуктами реакции являются углеродные нановолокна, катализатором роста для которых является поверхность нержавеющей стали.

Продуктами реакции в объеме являются аморфный углерод и инкапсулированные кластеры железа, с размерами 2,9 нм. Данная методика позволяет значительно сократить затраты на синтез углеродных нановолокон, однако она не эффективна для

синтеза углеродных нанотрубок, так как основная часть продуктов реакции 90–95% это материал со стенок реактора состоящий из углеродных нановолокон. Средние размеры наноструктур 135–190 нм.



а) *б*)

Рис. 4. Процент переработки ацетилена в углеродные наноструктуры при различных температурах (*а*). Зависимость стеднего диаметра синтезируемых нановолокон от температуры (*б*).

Известно, что при синтезе углеродных нановолокон и нанотрубок определяющую роль играют частицы катализатора, в большинстве случаев диаметр наноструктур соответствует диаметру каталитической частицы. В работе были проведены эксперименты при разных составах смеси и различных температурах. Во всех экспериментах было обнаружено, что средний диаметр нановолокон лежит в пределах 135 – 190 нм, в результате чего можно сделать заключение о наличии частиц катализатора близких размеров на поверхности нержавеющей стали после её отжига в присутствии углеводородов. При первичном использовании нержавеющей стали в качестве катализатора количество синтезируемого материала значительно меньше, чем в последующих экспериментах.

Из графика зависимости рис. 4*а* видно, что существуют оптимальная температура, при которой получается наилучший массовый выход. Максимум достигается при 720 С. Данная температура лежит в зоне оптимальных температур для синтеза многостеночных углеродных нанотрубок на железном катализаторе. При низких температурах (500–600 °С) выход материала низкий разложение углеводородов на поверхности металла практически не идет. Кроме того, существует диапазон температур 650 – 800, при которых достигается максимальное качество структур. Это происходит из-за того, что при низких температурах нет полного термического каталитического разложения углеводородов, а при высоких происходит некаталитический пиролиз и образование крупных частиц графита и аморфного углерода.

Остается неясным отсутствие нанотрубок в материале с фильтра на выходе реактора, параметры смеси соответствуют необходимым для синтеза многостенных углеродных нанотруб. Кроме того, размеры частиц катализатора соответствуют оптимумуму для синтеза углеродных нанотруб. Данное явление может быть связано с динамикой газовых потоков в реакторе и требует дополнительного исследования.

ПРИНЦИПЫ ПОЛУЧЕНИЯ КЕРАМИЧЕСКИХ МИКРО- И НАНОПОРИСТЫХ МЕМБРАННЫХ ФИЛЬТРОВ

Прохоров О. А., Шелехина В. М., Витязь П. А.*

Институт порошковой металлургии, Минск, Беларусь;
**Президиум НАН Беларуси, Минск, Беларусь*

В настоящее время керамические мембранные фильтры находят все большее применение при очистке жидких и газовых сред в различных областях промышленности, коммунальном хозяйстве. Это обусловлено их высокой коррозионной и радиационной стойкостью, стабильностью геометрических размеров при повышенных температурах, возможностью многократной регенерации и т.д. [1].

Целью данной работы является обобщение результатов экспериментальных исследований процессов получения керамических мембранных фильтров, проводимых авторами на протяжении последних пяти лет. Рассмотрены два типа мембранных фильтров: с градиентным размером пор и с прямолинейными цилиндрическими порами.

В общем случае керамический мембранный фильтр состоит из несущей пористой подложки, обеспечивающей механическую прочность, и тонкого мембранного слоя, определяющего тонкость фильтрации.

Микропористые несущие подложки получали с применением традиционных методов порошковой металлургии: одноосного и гидростатического прессования керамической шихты на основе оксидных материалов [2]. В качестве основного компонента керамической шихты целесообразно применять тугоплавкие, коррозионно-стойкие порошки оксидов (Al_2O_3, TiO_2, ZrO_2 и пр.). Для снижения температуры спекания и обеспечения требуемого уровня прочности подложек в состав шихты вводили активаторы спекания (бентонит, многокомпонентные стекла, $Al(OH)_3$ и др.). Спекание подложек проводили на воздухе в интервале температур 1200–1750 °С.

Размер пор микропористых подложек коррелирует с размером частиц применяемых порошков. Управление размером пор осуществляли варьированием гранулометрического состава применяемых порошков и температуры спекания. Повышение пористости достигалось введением порообразователей, разлагающихся при термообработке.

Таким образом, нами были получены плоские и трубчатые подложки с размером пор в интервале 0,4 – 100 мкм, пористостью 30 – 60 % и прочностью на сжатие 100 – 400 МПа.

Наиболее перспективным методом для изготовления микропористых мембранных слоев является литье керамических шликеров. Использование этого метода предполагает предварительную подготовку шликера (смешивание компонентов, дезагрегацию, дегазацию), его нанесение на микропористую подложку и спекание.

Суспензии для нанесения мембранных слоев готовили на основе ультрадисперсных оксидных порошков. Для обеспечения агрегативной устойчивости керамических частиц в состав суспензии вводили стабилизаторы (лаурилсульфат натрия, HCl и т.д.).

Нанесение мембранных слоев осуществляли погружением подложек в шликер на 1 – 2 минуты. Толщина получаемого слоя определяется вязкостью суспензии и временем погружения подложек. Для управления вязкостью в состав суспензии вводили поливиниловый спирт (ПВС). При высыхании слоя ПВС также выполнял функцию технологической связки.

При спекании многослойных мембранных фильтров важную роль играет соотношение коэффициентов термического расширения (КТР) материалов мембраны и подложки. Если они существенно отличаются друг от друга, происходит разрушение мем-

бранного слоя в процессе термообработки. Кроме этого температура спекания мембранного слоя должна быть ниже температуры спекания подложки.

Наилучшие результаты были получены при использовании подложек на основе Al_2O_3 и мембранных слоев на основе Al_2O_3 и ZrO_2. Мембраны на основе Al_2O_3 спекали в интервале температур 1200–1350 °С, а на основе ZrO_2 –при температуре ~ 900 °С.

На рис. 1 представлены микроструктура и образцы плоских и трубчатых мембранных фильтров, полученных по вышеуказанной технологии. Толщина полученных мембран составила 30–60 мкм, размер пор – 300– 500 нм.

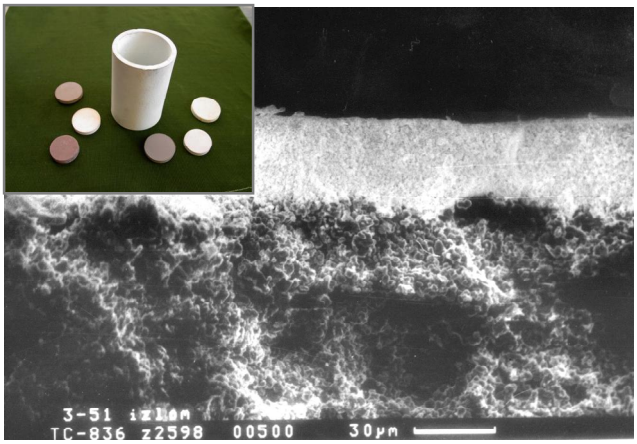


Рис. 1. Микроструктура и образцы плоских и трубчатых мембранных фильтров на основе оксидной керамики

Второй мембранный слой изготавливался золь-гель синтезом. Синтез гелей проводили непосредственно на поверхности образцов путем щелочного гидролиза нитрата алюминия. Для этого образцы пропитывали раствором аммиака. Затем рабочую поверхность образцов приводили в контакт с раствором $Al(NO_3)_3$. Время выдержки составляло 60 с.

В результате локального изменения pH вблизи поверхности образца проходил гидролиз $Al(NO_3)_3$ с последующей поликонденсацией продуктов реакции. Синтезированный таким образом гель осаждался на поверхность образца и формировал сплошную тонкую пленку геля.

После спекания при температуре 750 °С в течение 1 часа получен нанопористый мембранный слой толщиной ~ 1,5 мкм.

Таким образом, нами были получены многослойные керамические мембранные фильтры с градиентным размером пор в системе Al_2O_3 (подложка) – Al_2O_3 или ZrO_2 (микропористый) – Al_2O_3 (нанопористый) и со средним размером пор мембранного слоя 30 – 50 нм. Полученные мембранные фильтры могут работать в процессах микро и ультрафильтрации жидких и газовых сред.

Повышение эффективности работы фильтроэлемента может быть достигнуто путем снижение извилистости поровых каналов мембраны. Такие керамические мембраны с прямолинейными поровыми каналами получают путем анодного окисления алюминия в растворе кислот с последующим селективным травлением металлического алюминия через фотошаблон [3, 4].

Принципиальная схема мембранного фильтра указанного типа представлена на рис. 2. В данном случае в качестве несущей подложки выступает пластина из металлического алюминия, а движение жидкости осуществляется через протравленные в ней рабочие окна. Тонкость фильтрации определяет размер пор мембранного слоя.

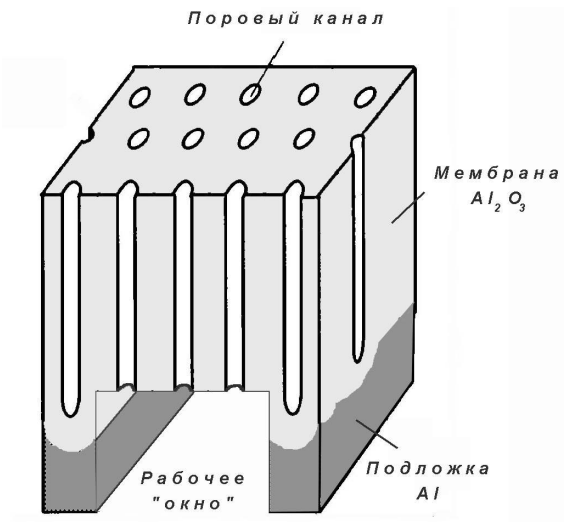


Рис. 2. Схематическое представление структуры мембранного фильтра на основе пористого анодного оксида алюминия

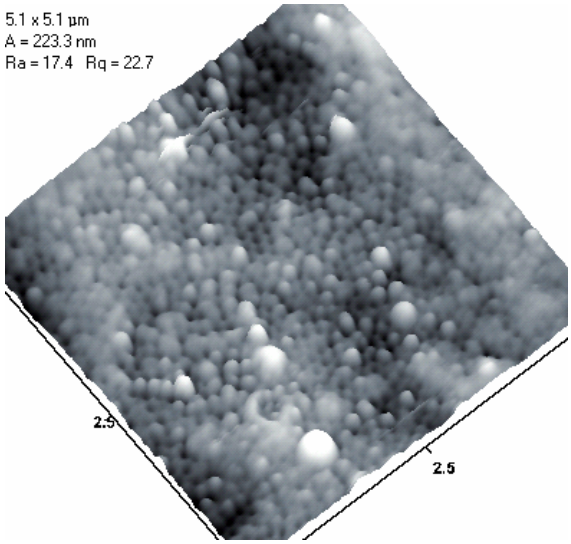


Рис. 3. Топология поверхности и образцы плоских и трубчатых мембран на основе пористого анодного оксида алюминия

Размер пор и толщина мембраны в данном случае определяется типом используемого электролита (обычно растворы щавелевой, фосфорной и серной кислот), рабочим напряжением и температурой.

Образцы мембранных элементов готовили анодным окислением алюминия в растворе 0,3М щавелевой кислоты при температуре 1–5 °С в течение 6 часов при постоянном напряжении 60 В. После формирования на поверхности алюминия пористой мембраны проводили селективное протравливание металлической подложки и стравливание оксидного барьерного слоя в полученных «окнах».

Таким образом, были получены плоские и трубчатые мембранные элементы с толщиной мембранного слоя ~200 мкм и средним размером пор 70 – 90 нм (рис.3).

Разработанные мембранные фильтры на основе пористого анодного оксида алюминия могут применяться при умеренных перепадах давления в процессах ультратонкой очистки жидкостей и газов.

Работа выполнена в рамках проектов ГПОФИ «Наноматериалы и нанотехнологии», задание 5.01 (2003-2005 гг.) и ГКПНИ «Нанотех» задание 5.10 (2006–2010 гг.).

Список литературы

1. Комоликов Ю.И., Благинина Л.Л. Технология керамических микро- и ультрафильтрационных мембран (обзор) // Огнеупоры.– 2002.– №5.– С. 20.
2. Vityaz P.A., Shelekhina V.M., Prokhorov O.A., Pilinevich L.P., Petrakov A.V. Development of the Porous Substrates of Ceramic Membrane Filters / // J. of Eng. Phys. and Thermophys.– 2004.– Vol.77, No.4.– P. 797-801.
3. Despic A., Parkhutik V.P. Electrochemistry of aluminum in aqueous solutions and physics of its anodic oxide // Mod. Aspects of Electrochemistry.– 1989.– No.20.–P.401-503.
4. Jessensky O., Müller F., Gösele U. Self-organized formation of hexagonal pore arrays in anodic alumina // Appl. Phys. Lett.– 1998.– Vol.72, No. 10.– P. 1173-1175.

ИССЛЕДОВАНИЕ УПРУГО-ПЛАСТИЧЕСКИХ И ПРОЧНОСТНЫХ СВОЙСТВ МЕДИ М1 ПРИ ИМПУЛЬСНОМ ВОЗДЕЙСТВИИ

Гаркушин Г. В., Разоренов С. В., Канель Г. И.*, Игнатова О. Н., Иванчихина Г. Е.**

Институт Проблем Химической Физики РАН, Черноголовка,
**Объединенный Институт Высоких Температур РАН, Москва,*
*** Российский Федеральный Ядерный Центр ВНИИЭФ, Саров,*
garkushin@ficp.ac.ru

Целью данной работы является исследование влияния внутренней структуры технически чистой меди М1 на сопротивление деформированию и разрушению при субмикросекудных длительностях нагрузки. Проведены измерения пределов упругости, текучести, откольной прочности поликристаллических образцов меди М1, имеющих средние размеры зерен от ~0.1 мкм до ~100 мкм, ударно-волновом нагружении.

Экспериментальные исследования с использованием техники ударных волн позволяют изучать свойства материалов при скоростях деформирования в диапазоне 10^4–10^7 $с^{-1}$ при длительности воздействия 10^{-8}–10^{-6} с [1]. Данные условия испытания характеризуются условиями одномерной деформации при напряженном состоянии, близком к всестороннему сжатию или растяжению.

В рамках данной работы проведены ударно-волновые испытания образцов меди М1 с различной начальной внутренней структурой, что позволяло оценить влияние структурных факторов на сопротивление высокоскоростному деформированию и разрушению материала. Были исследованы образцы исходной крупнокристаллической меди, сохраненные образцы меди после предварительного ударного воздействия с интенсивностью импульса сжатия ~35 ГПа с размером зерна до 110 мкм в обоих случаях, а также образцы меди с субмикрокристаллическим размером зерна до 0.5 мкм после интенсивной пластической деформации (ИПД) методом всесторонней ковки [2]. Измеренная микротвердость исходных образцов составляла ~50 $Кг/см^2$, интенсивная пластическая деформация и ударное воздействие приводили к ее увеличению до ~100 $Кг/см^2$.

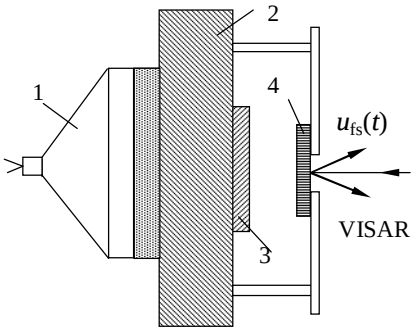


Рис. 1. Схема генерации ударных волн и регистрации волновых профилей при выходе импульса сжатия на свободную поверхность образца. 1 – взрывная линза, 2 – ослабитель, 3 – ударник, 4 – образец

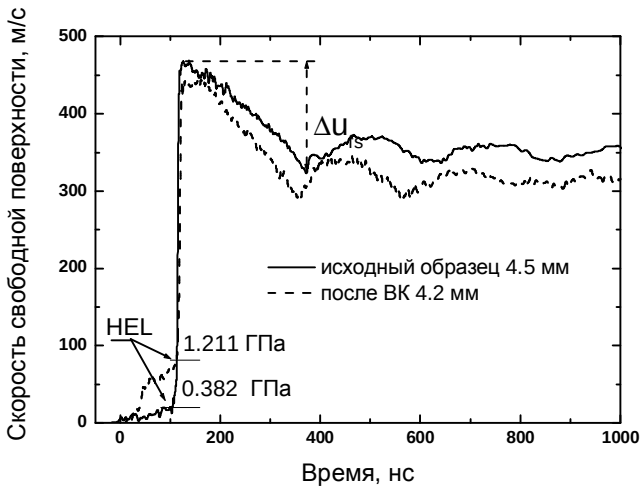


Рис. 2. Профили скорости свободной поверхности образцов меди в исходном состоянии и после всесторонней ковки. HEL – упругий предвестник волны сжатия.

Импульсы ударной нагрузки в образцах создавались при соударении с плоскими алюминиевыми ударниками, разогнанными с помощью специальных взрывных устройств [3] до скорости 630±30 м/с. Схема метания показана на рис.1. Толщина ударника варьировалась в проведенных экспериментах от 0,12 мм до 2 мм. Соотношение толщин и диаметров ударника и образца выбиралось таким образом, чтобы обеспечить одномерность ударно-волнового процесса в течение всего времени измерений. Максимальная амплитуда волны сжатии при таких условиях соударения составляла около 10 ГПа. Характер деформирования и разрушения образцов, а также количественные характеристики процесса – давление ударного сжатия, динамический предел упругости и текучести, откольную прочность, скорость деформирования перед разрушением, толщину откольной пластины определяли из анализа профилей скорости свободной поверхности образцов, полученных в процессе нагружения. Для этого в экспериментах осуществлялась непрерывная регистрация движения скорости свободной тыльной поверхности образца $u_{fs}(t)$ с помощью лазерного Допплеровского измерителя скорости VISAR [3,4], имеющего временное разрешение около 1 нс и пространственное разрешение – ~0,1 мм^2. Точность измерения скорости свободной поверхности $u_{fs}(t)$ ударно-сжатых образцов составляла ±5 м/с независимо от максимальной скорости. На рис. 2 и 3 приведено сравнение результатов измерений профилей скорости свободной поверхности образцов меди М1 в исходном состоянии и субмикрокристалическом состоянии, а также в исходном состоянии и после предварительного ударного воздействия.

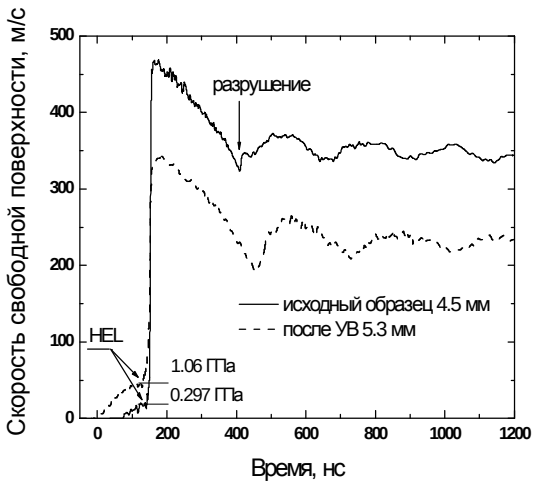


Рис. 3. Профили скорости свободной поверхности образцов меди в исходном состоянии и после ударно-волнового нагружения

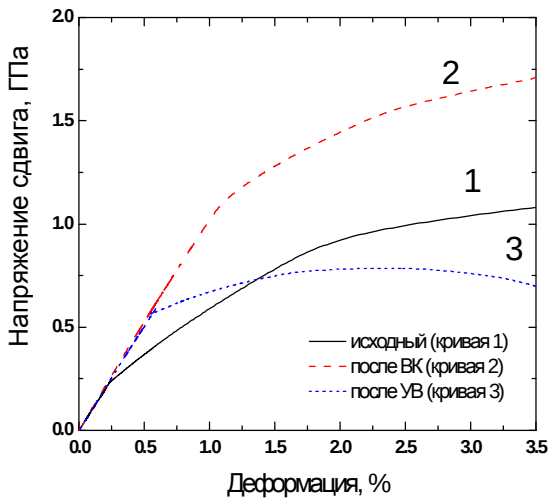


Рис. 4. Диаграммы деформирования образцов меди рассчитанные в приближении простой волны по измеренным профилям скорости свободой поверхности.

На волновых профилях регистрируется выход на поверхность упругопластической волны сжатия и части следующей за ней волны разрежения. При выбранном соотношении толщин ударника и образца условия нагружения вблизи свободной тыльной поверхности образца соответствуют началу затухания ударной волны под действием нагоняющей ее волны разрежения. После отражения импульса сжатия от свободной поверхности внутри образца генерируются растягивающие напряжения, в результате чего инициируется его разрушение – откол. При этом происходит быстрая релаксация растягивающих напряжений до нуля, и формируется волна сжатия, т.н. «откольный импульс» [3], выход которого на поверхность образца вызывает второй подъем ее скорости. Последующие колебания скорости вызваны многократным отражением волн между поверхностью образца и плоскостью откола. Напряжение сжатия за фронтом

упругого предвестника $\sigma_{HEL} = \rho_0 c_l u_{fs}^{HEL}/2$ соответствует динамическому пределу упругости материала в условиях одноосного сжатия, где ρ_0 – плотность меди, c_l – продольная скорость звука, u_{fs}^{HEL} – значение максимальной скорости на фронте упругой волны сжатия. По декременту скорости свободной поверхности Δu_{fs} определяются значения критических разрушающих напряжений как: $\sigma_{sp} = 1/2\rho_0 c_b(\Delta u_{fs} + \delta)$, где c_b – объемная скорость звука, d – поправка на искажение профиля скорости вследствие различия скоростей фронта откольного импульса и скорости пластической части падающей волны разгрузки перед ним [5]. Соответствующие значения пределов текучести для условий одноосно напряженного состояния σ_T связаны с величиной σ_{HEL} соотношением $\sigma_T = (3/2)\sigma_{HEL}(1 - c_b^2/c_l^2)$. Из рис. 2, 3 видно, что динамический предел упругости субмикрокристаллических образцов и образцов после предварительного ударного нагружения в несколько раз превышает его значение для исходных образцов, а откольная прочность изменяется незначительно. Увеличение предела упругости вероятно связано с увеличением объемной плотности дефектов внутренней структуры меди в результате уменьшения размера зерна в объеме материала после интенсивной пластической деформации. Повышение предела упругости меди после предварительного ударного сжатия связано также с ростом объемной плотности дефектов внутренней структуры (дислокаций, двойников и т.д.). Незначительные изменения динамической прочности различных образцов меди показали, что испытуемые образцы имели во внутреннем объеме достаточное количество крупных дефектов, которые играли роль концентраторов напряжений и на которых происходило зарождение откольных трещин, и которые, в конечном итоге, определяли величины критических разрушающих напряжений.

На рис.4 показаны диаграммы ударно-волнового деформирования меди М1 для всех образцов, рассчитанные по результатам экспериментов при средней скорости сжатия $10^4 c^{-1}$. Видно, что интенсивная пластическая деформация и предварительная высокоскоростная деформация приводят к изменению начального участка диаграммы деформирования.

Таким образом, проведенные измерения выявили влияние изменения внутренней структуры на сопротивление высокоскоростному деформированию и разрушению образцов меди М1 в данных условиях. Предварительная механическая обработка исходных образцов путем интенсивной пластической деформации ВК или предварительным ударным сжатием высокой интенсивности приводит к увеличению динамического предела упругости материала, тогда как его динамическая прочность изменяется незначительно.

Работа выполнена в рамках комплексной Программы научных исследований Президиума РАН «Исследование вещества в экстремальных условиях», при поддержке гранта РФФИ № 06-02-17057-а, при поддержке «Фонда содействия отечественной науке». Авторы выражают благодарность Л.Г. Ермолову за помощь в подготовке и проведении экспериментов.

Список литературы

1. Зельдович Я.Б., Райзер Ю.П. Физика ударных волн и высокотемпературных гидродинамических явлений. М.:Наука, 1966, с. 407

2. Валиев Р.З., Александров И.В. Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией. М:“Логос”, с. 2000.-272

3. Г.И. Канель, С.В. Разоренов, А.В. Уткин, В.Е. Фортов. Ударно–волновые явления в конденсированных средах М.: «Янус–К» 1996 г., с. 408

4. Barker L.M. and R.E.Hollenbach. Laser interferometer for measuring high velocities of any reflecting surface. *J. Appl. Phys.*, 1972, vol. 43(11), p. 4669-4675.

5. Г.И. Канель. Искажение волновых профилей при откола в упругопластическом теле. ПМТФ, 2001, 42, № 2, 194-198.

ФИЛЬТРЫ НА ОСНОВЕ НАНООБЪЕКТОВ В ВИДЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПЕНТАГОНАЛЬНЫХ ЧАСТИЦ С РАЗВИТОЙ ВНУТРЕННЕЙ И ВНЕШНЕЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ

Денисова Д. А., Ясников И. С., Викарчук А. А.

Vladimir_D@avtograd.ru

Малые частицы и микрокристаллы с пентагональной симметрией, запрещенной законами классической кристаллографии, интенсивно изучаются на протяжении последних десятилетий [1, 2]. Проведённые ранее эксперименты по электроосаждению меди показали [3, 4], что, варьируя условия электролиза и тип подложки, можно получить пентагональные микрокристаллы меди с поперечными размерами от нанометров до 300 мкм и имеющие одну или шесть осей симметрии пятого порядка.

Одними из наиболее интересных в плане практического применения являются металлические фуллереноподобные частицы с полостью внутри. Формирование полостей в пентагональных кристаллах имеющих одну (нитевидные микрокристаллы), или шесть (икосаэдроны) осей симметрии 5-го порядка, было теоретически предсказано, исходя из теоретических представлений еще в 80-х годах [5, 6]. Экспериментальное подтверждение существования полости в пентагональных нитевидных микрокристаллах не вызывает затруднений, так как «полость» в них выходит на поверхность и может непосредственно наблюдаться с помощью средств электронной микроскопии, но обнаружить полость в икосаэдрических пентагональных микрокристаллах достаточно сложно и требует применения новой экспериментальной методики, разрушающих методов контроля. Теоретические основы методики проведения эксперимента базируются на теории дисклинаций [6]. Из этой теории была получена теоретическая зависимость внутреннего давления в ИМЧ, связанная с наличием в них дисклинации, от безразмерного параметра ξ (кривая P_{ISP}) (рис. 1). Безразмерный параметр полости равен отношению внешнего к внутреннему радиусу частицы. Величина максимального давления при котором еще не происходит разрушения оболочки представлена кривой P_{MAX} (рис. 1).

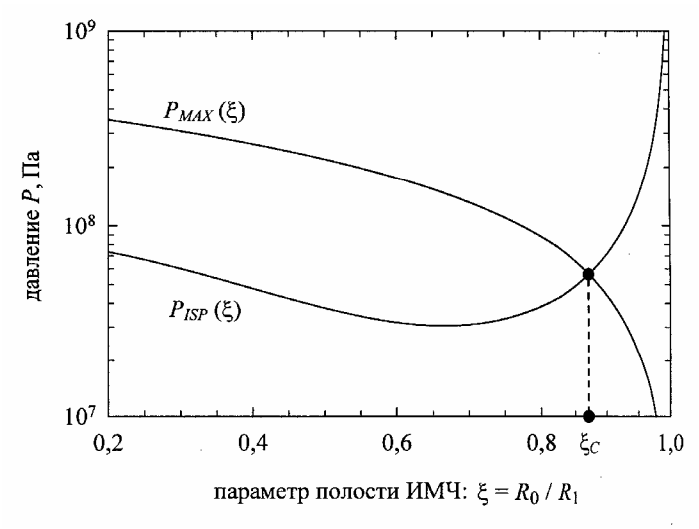
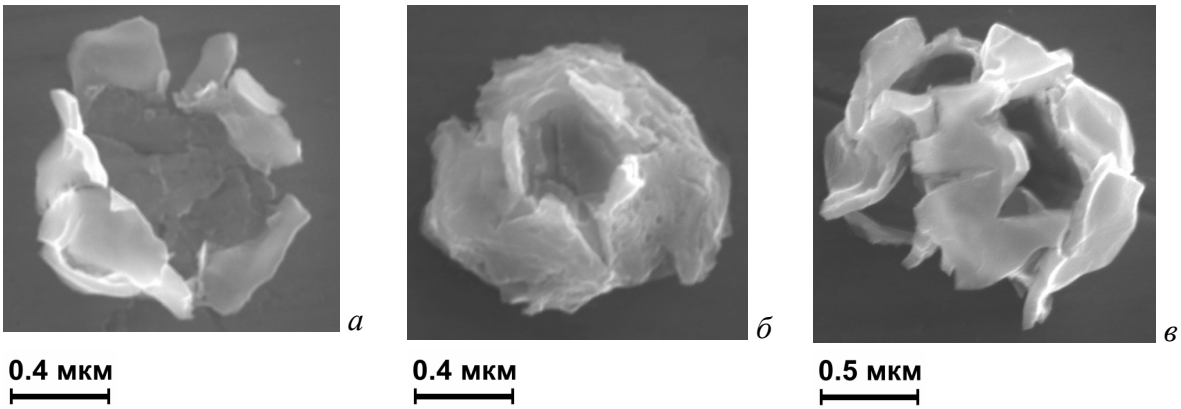


Рис. 1. Графики зависимости давления внутри полости (P_{ISP}) и давления разрушения полости (P_{MAX}).

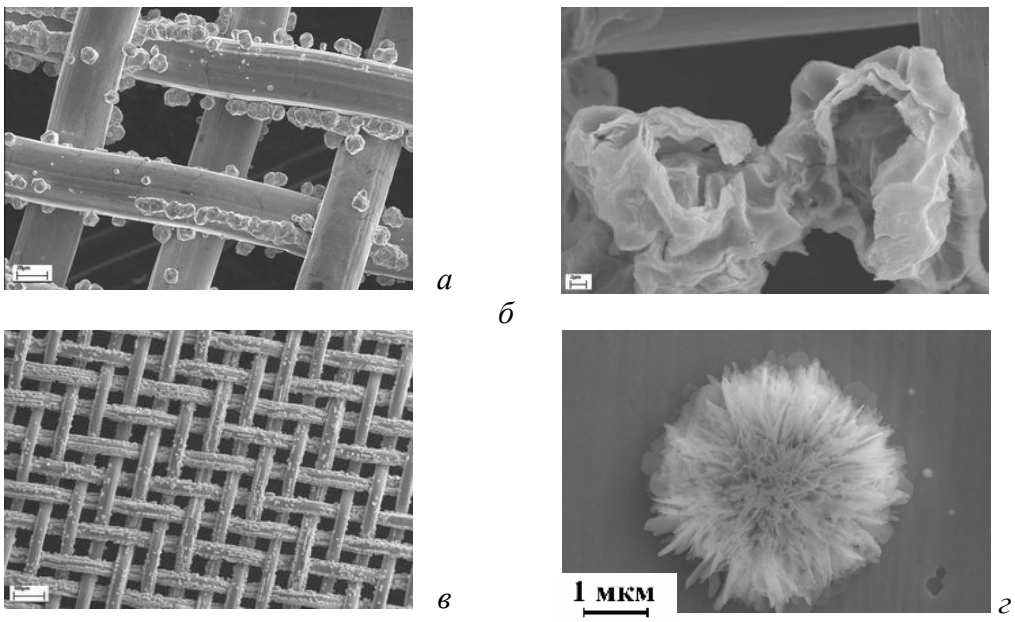
Видно, что при увеличении ξ (т. е. при утонении оболочки) в точке ξ_C происходит ее разрушение. Для экспериментального подтверждения существования полости в ИМЧ осадки подвергались химическому стравливанию внешней оболочки в растворе. В ре-

зультате, при исследовании морфологии электролитического осадка после химического травления были выявлены «взрывообразные» вскрытия оболочек частиц (рис. 2). Причем вид разрушенной поверхности подтверждает наличие в частицах 1 или 6 осей симметрии пятого порядка [7]. Известно, что 100 нм ограничивает верхний размер нанообъектов. Специфичность свойств нанообъектов определяется тем, что число атомов на поверхности соизмеримо с числом атомов в объеме. Наши расчеты показывают, даже при размерах 1 мкм, на поверхности располагается более 1 % атомов [8]. Следовательно, введение полости обеспечивает частице с микроразмерами наносвойства. Только в пентагональной микрочастице удается создать полость (за счет существования в ней дефекта дисклинационного типа). Такие частицы можно использовать для создания адсорбционных фильтров. Способы их получения нами патентуются.



а *б* *в*

Рис. 2. Взрывообразные вскрытия оболочек частиц, *а, б* – с одной осью симметрии, *в* – с шестью осями симметрии.



а *б* *в* *г*

Рис. 3. Элементы фильтра*: а, б* – с покрытием из пентагональных микрочастиц со вскрытой внутренней полостью; *в, г* – с покрытием в виде «ежей».

Мы предполагаем, что фильтр, с адсорбирующим слоем в виде пентагональных полых частиц будет объединять в себе свойства механической очистки и физической адсорбции примесей. Благодаря наличию в пентагональных частицах дисклинации, нам удалось при особых режимах электроосаждения получить частицы с полостью. При утонении оболочек этих частиц, за счет больших внутренних напряжений происходит

вскрытие их внутренней полости. При этом, за счет многолепесткового характера вскрытия адсорбционная способность резко возрастает. В результате, мы получили элементы фильтра в виде сеток, покрытых микрочастицами со вскрытой внутренней полостью (рис.3 *а, б, в*)

Методом электроосаждения нам удалось получить также микрочастицы в виде «ежей» (рис. 3 *г*), которые так же предполагается использовать в качестве адсорбирующего слоя для очистки воды и крови от примесей и микробиологических загрязнений.

Список литературы

1. H. Hofmeister Forty Years Stady of Fivefold Twinned Structures in Small Particlies and Thin Films// Crystal Research and Technology.- 1998.-V. 33,- No. 1.- P. 3-25.
2. А. А. Викарчук, И. С. Ясников Структурообразование в наночастицах и микрокристаллах с пентагональной симметрией, формирующихся при электрокристаллизации ГЦК-металлов // Издательство Тольяттинского государственного университета. – Тольятти, 2006. – 208 с. – ISBN 5-8259-0305-4.
3. А. А. Викарчук, А. П. Воленко Пентагональные кристаллы меди, многообразие форм их роста и особенности внутреннего строения // Физика твёрдого тела. – 2005. – Том 47, вып. 2. – С. 339 – 344.
4. 4 Д. А. Денисова, И. И. Цыбускина, А. А. Викарчук Влияние природы подложки на строение пентагональных частиц меди, формирующихся при гальваностатическом осаждении // Тезисы докладов XVI Международной конференции «Физика прочности и пластичности материалов». – Самара, 2006. – С. 231.
5. A. E. Romanov, I. A. Polonsky, V. G. Gryaznov, S. A. Nepijko, T. Junghanns, N. J. Vitrykhovski Voids and channels in pentagonal crystals // Journal of Crystal Growth. – 1993. – Vol. 129, Iss. 3-4. – P. 691 – 698
6. В. И. Владимиров, А. Е.Романов Дисклинации в кристаллах// Ленинград: Наука, 1986. – 224 с.
7. И.С. Ясников, А.А. Викарчук К вопросу о существовании полостей в икосаэдрических малых металличесих частицах электролитического происхождения // Письма в ЖЭТФ. – 2006. - Том 83, вып. 1.- С. 46 – 49.
8. Д. А. Денисова Физические основы создания нанофильтра, состоящего из пентагональных частиц и трубок // IV Международная школа-конференция «Микромеханизмы пластичности. Разрушения и сопутствующих явлений»: Сб. науч. Тр. Молодых ученых. – 24 – 30 июня 2007 года. – Тамбов – С. 131 - 139

ИССЛЕДОВАНИЕ АДГЕЗИОННОЙ ПРОЧНОСТИ ТОЛСТЫХ ПОРИСТЫХ КАЛЬЦИЙ-ФОСФАТНЫХ ПОКРЫТИЙ

Ковалева М. Г., Иванов О. Н., Колобов Ю. Р., Сирота В. В.

Центр наноструктурных материалов и нанотехнологий,
Белгородский государственный университет, Белгород,
kovaleva@bsu.edu.ru

Проведено исследование адгезионной прочности толстых пористых кальций-фосфатных покрытий, полученных методом микродугового оксидирования, на титане марки ВТ1-0. Проведено исследование структуры и химического состава полученных биопокрытий. Приведены результаты измерения адгезионной прочности биопокрытия методом сдвига. Исследован характер разрушения адгезионной связи между биопокрытием и титановой основой.

Известно [1], что к материалам, используемым для создания медицинских имплантатов предъявляют особые требования, в частности, такие материалы должны обладать высокой механической прочностью (так как имплантат является опорным и направляющим элементом, способствующим росту костной ткани) и биоактивностью (так как имплантат должен служить источником минеральных и органических веществ для костных клеток и стимулировать процесс образования костной ткани). Добиться необходимого уровня механических и биологических свойств можно с помощью создания биокомпозитов, состоящих из металлической основы, определяющей механическую прочность всего биокомпозита, и нанесенного на основу кальций-фосфатного покрытия (Ca–P) со структурой, составом и свойствами близкими к костной ткани.

Эксперименты, проведенные в работе [2], показали, что разломы на границе раздела «кость/имплантат» происходят преимущественно внутри самого Ca–P покрытия (около 70% площади поверхности), и на остальной части поверхности по границе раздела «металл/покрытие». Следовательно, данный класс материалов хрупок, у него низкая ударная прочность и низкая прочность на растяжение. Проблема сцепления, таким образом, перемещается с границы раздела «покрытие/кость» на границу раздела «покрытие/металлический имплантируемый материал» и существует необходимость в создании Ca–P покрытий с заранее заданной адгезией к металлической основе [3].

На сегодняшний день наиболее часто для нанесения кальций-фосфатных покрытий применяются: золь-гель метод, шликерный метод, электроплазменное напыление, магнетронное распыление, ионно-стимулированное осаждение и др. Однако, покрытия, полученные перечисленными способами, обладают достаточно низкими механическими и адгезионными свойствами [4].

Целью настоящей работы явилось исследование адгезионной прочности толстых пористых кальций-фосфатных покрытий, полученных методом микродугового оксидирования, к металлической основе.

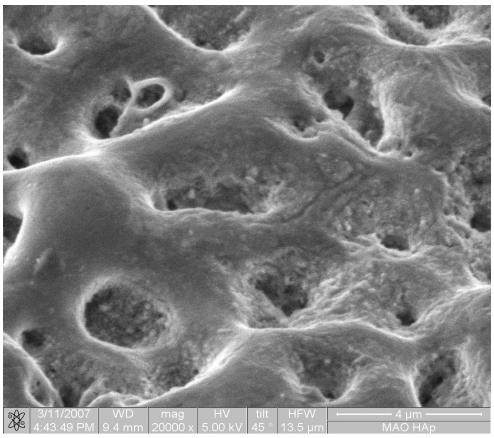
В качестве металлической основы биокомпозита был выбран технически чистый титан марки ВТ1-0 (содержание титана 99,80%), который в настоящее время является самым используемым материалом для изготовления медицинских имплантатов. Для нанесения биоактивных покрытий были подготовлены титановые образцы в форме дисков диаметром 8 мм и толщиной 1 мм.

Биоактивные Ca–P покрытия были сформированы методом микродугового оксидирования (МДО). Для получения покрытий была использована разработанная в ИПФМ СО РАН (г. Томск) установка MicroArc-2. Установка позволяет в широком интервале варьировать и регистрировать основные параметры нанесения покрытий: амплитуду и длительность анодного и катодного импульса, частоту следования импульсов, продолжительность нанесения.

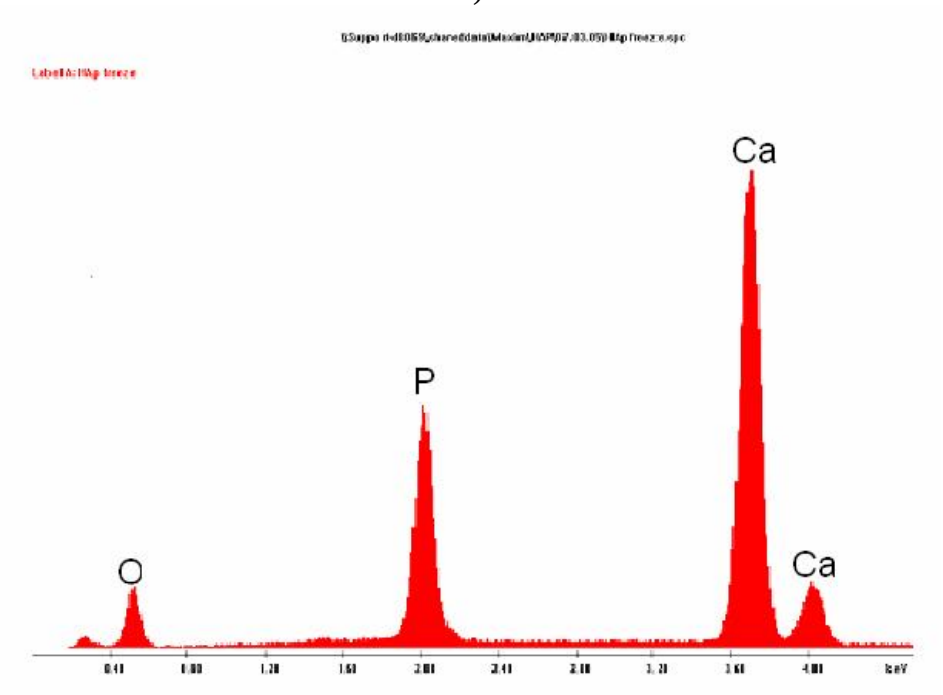
Микродуговые Ca-P покрытия наносились на поверхность образцов из титана ВТ1-0 в растворе электролита с 2%-ым масс. содержанием наногидроксиапатита. Наноразмерный гидроксиапатит был получен оригинальным способом в виде коллоидного раствора. Данный способ позволяет добиться следующих размеров частиц гидроксиапатита: по длине 100-200 нм, по ширине 30-40 нм.

Результаты исследования структуры и химического состава полученных биопокрытий, проведенного на растровом ионно-электронном микроскопе Quanta 200 3D (фирмы FEI Company), показаны на рис. 1.

Известно [5], что важнейшей характеристикой кальций-фосфатных биопокрытий является соотношение Ca/P, которое должно быть максимально близко к значению $1.67 \pm 0{,}15$, характерному для костной ткани. Оценка соотношения Ca/P в биопокрытиях, созданных в представленной работе, дало значение ~1,67, что совпадает с аналогичным соотношением в природном ГАП.



а)



б)

Рис. 1. Структура поверхности (*а*) и элементный состав (*б*) микродуговых кальций-фосфатных покрытий

Адгезионную прочность покрытий определяли методом, основанным на приложении тангенциальной силы отрыва, а именно измерением адгезионной прочности методом сдвига, как наиболее корректным в данном случае.

Испытания проводили на разрывной машине по ГОСТ 28840 при комнатной температуре. При этом определяли значение адгезионной прочности на сдвиг, которое количественно соответствует значению напряжения, при котором в данных условиях происходит разрушение образцов по поверхности раздела «титан ВТ1-0 - Ca-P покрытие», или вблизи поверхности раздела.

Испытания проводили на образцах, склеенных биопокрытиями внахлест. Образцы из титана ВТ1-0 с биопокрытием склеивали между собой строго параллельно клеем немецкой фирмы Loctite Hysol, прочность склеивания которого через 48 часов достигает не менее 50 МПа. Образцы устанавливали в зажимы разрывной машины и нагружали с постоянной скоростью до разрушения соединения.

Адгезионная прочность покрытий составила 41 МПа. Таким образом, установлено, что разрушение связи носит адгезионный характер, поскольку отрыв покрытия произошел по границе раздела «поверхность имплантата – биопокрытие».

Согласно литературным данным [6], значение адгезионной прочности кальций-фосфатных покрытий для медицинского применения (в частности, для дентальных имплантатов) свыше 30 МПа является вполне достаточным и достигается только в лучших экспериментальных образцах. Также эта величина значительно превышает значения для многих типов покрытий, известных из литературы [7,8], что служит одним из доказательств превосходства метода микродугового формирования покрытий.

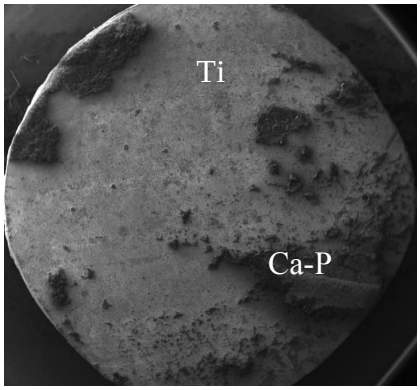


Рис. 2. Поверхность образца после испытания на сдвиг

Характер разрушения связи между биопокрытием и имплантатом был исследован с помощью растрового ионно-электронного микроскопа Quanta 200 3D. (рис. 2). При проведении исследований был определен химический состав поверхности образцов, подвергнутых испытаниям на сдвиг. При этом на 10-15% поверхности образца зафиксированы остатки биопокрытия, что подтверждает адгезионный и частично смешанный характер разрушения связи «имплантат – биопокрытие».

Работа выполнена в рамках проекта ФЦП "Разработка технологии создания биосовместимых наноструктурированных функциональных керамических и композиционных материалов для медицины" (гос. контракт № 02.513.11.3160) с использованием оборудования Центра коллективного пользования – Центра наноструктурных материалов и нанотехнологий БелГУ.

Список литературы

1. Путляев В.И. Современные биокерамические материалы // Химия - 2004. - №1. – С. 44-50.
2. Geesink R.G.T. Hydroxylapatite coated hip implants: Experimental studies // Hydroxylapatite Coatings in Orthopedics Surgery. - New York. - 1993. - P. 151-170.
3. Thull R. Naturwissenschaftliche Aspekte von Werkstoffen in der Medizin // Naturwissenschaften. - 1994. - № 81. - S. 481-488.
4. Thull R. Werkstoffkundiche Oberflächeneigenschaften knochenimplantier-barer Biomaterialien // Jahrbuch für Orale Implantologie, Quintessenz Verlag. - 1994. - S. 55-69.
5. Шашкина Г.А., Шаркеев Ю.П., Колобов Ю.Р. Формирование биокерамических покрытий с высоким содержанием кальция на титане // Перспективные материалы - 2005. - №1. - С. 41-46.
6. Breme J., Zhou Y. Metall/Keramik - Verbundwerkstoffe für die Medizin-technik, insbesondere für die Endoprothetik // Die zementierete Huftendoprothese. – 1994. – B. 15. – S. 77-85.
7. Ohtsuka Y., Matsuura M., Chida N. Formation of Hydroxylapatite coating on pure titanium substrates by ion beam dynamic mixing // Surfase and Coating Technology. - 1994. - № 65. - P. 224-230.
8. Клименов В.А., Панин С.В., Безбородов В.П. Исследование характера деформации на мезомасштабном уровне и разрушения композиции "газотермическое покрытие – основа" при растяжении // Физ. мезомех. – 1999. – Т.2. - № 1-2. – С. 141-156.

ЭВОЛЮЦИЯ ПРИ НАГРЕВЕ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ, СФОРМИРОВАННОЙ ИНТЕНСИВНОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИЕЙ НА ПОВЕРХНОСТИ ЭВТЕКТОИДНОЙ СТАЛИ

Макаров А. В., Коршунов Л. Г.*, Солодова И. Л.*, Малыгина И. Ю.

Институт машиноведения
** Институт физики металлов УрО РАН, . Екатеринбург,*
makarov@imach.uran.ru, solodova@imp.uran.ru

Проведен сравнительный анализ твердости и структурных изменений при отпуске (100–600°С) нанокристаллических структур (НКС), сформированных при деформировании твердосплавным индентором в тонком (до 5 мкм) поверхностном слое стали У8 (0,83%С) с двумя типами исходной структуры: 1) неотпущенный мартенсит (после закалки от 1000°С в водном растворе NaCl и охлаждения при –196°С); 2) низкоотпущенный мартенсит (после отпуска при 200°С, 2 ч). Методики фрикционной обработки (ФО) и анализа образцов приведены в [1].

Наблюдаемый на рис. 1, 2*а* высокий уровень деформационного упрочнения закаленной неотпущенной стали У8 в результате ФО обусловлен не только большой дисперсностью НКС, но также активизацией в кристаллах тетрагонального мартенсита процессов деформационного динамического старения [2], которое связано со взаимодействием дислокаций с атомами углерода и характеризуется уменьшением степени тетрагональности мартенсита (рис. 3, кривые 1–3).

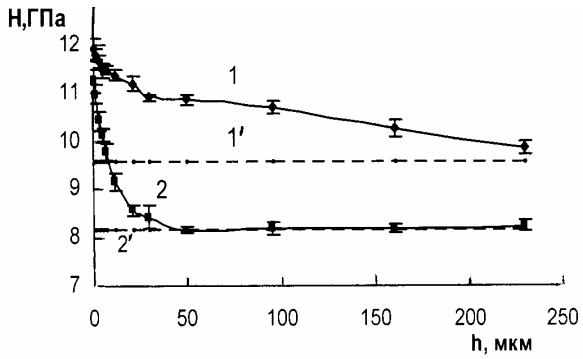


Рис. 1. Изменение микротвердости *H* по глубине *h* поверхностного слоя стали У8, подвергнутой ФО твердосплавным индентором: 1, 1′ – закалка, обработка холодом; 2, 2′ – закалка, обработка холодом, отпуск 200°С; 1, 2 – после ФО; 1′, 2′ – исходное состояние

Уровень твердости НКС поверхности трения отпущенной при 200°С стали (рис. 4а, б) лишь незначительно (на 0,5 ГПа) уступает твердости НКС неотпущенной стали, несмотря на существенно меньший уровень исходной твердости низкоотпущенного мартенсита (см. рис. 1, 2*а, б*). Это свидетельствует об интенсивном деформационном растворении ε-карбидной фазы и переходе атомов углерода в примесные сегрегации на дислокациях. В результате наблюдается значительный рост ширины рентгеновской линии (110)α низкоотпущенного мартенсита (рис. 2*г*, 3, кривые 4, 5).

Относительно плавное снижение микротвердости у деформированной трением закаленной неотпущенной стали в слое глубиной более 200 мкм (рис. 1, кривая 1) обусловлено тем, что деформационное динамическое старение в тетрагональном мартенсите достаточно эффективно развивается даже при небольших степенях пластической деформации. У более пластичной низкоотпущенной стали после ФО следовало бы ожидать большей глубины упрочненного слоя. Однако после деформирования трением у низкоотпущенной стали наблюдается резкое снижение микротвердости в слое глубиной до 50 мкм (рис. 1, кривая 2), полностью соответствующее градиенту напряжений и степеней деформаций, возникающих в материале при нагружении в условиях трения

скольжения. Активизирующий деформационное растворение карбидной ε-фазы ротационный механизм пластической деформации, обусловливающий формирование НКС в зоне трения, развивается лишь в тонком (~5 мкм) поверхностном слое.

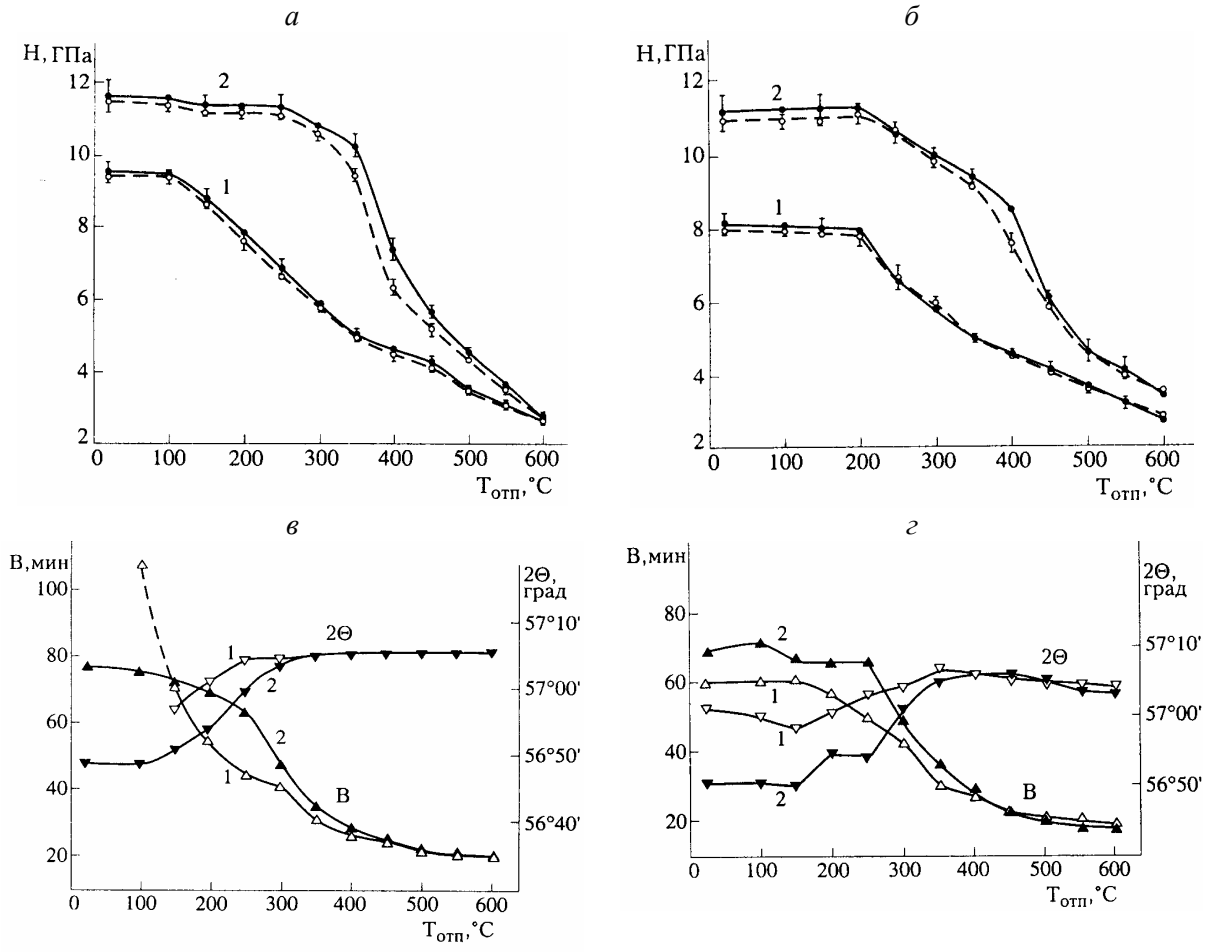


Рис. 2. Влияние температуры отпуска на микротвердость *H*, измеренную при нагрузках 0,49 Н (•) и 1,96 Н (◦) (*а*, *б*), интегральную ширину *B* и угол 2Θ положения максимума рентгеновской линии (110)α (*в*, *г*) стали У8: *а*, *в* – закалка, обработка холодом; *б*, *г* – закалка, обработка холодом, отпуск 200°С; 1 – термическая обработка; 2 – термическая обработка + ФО

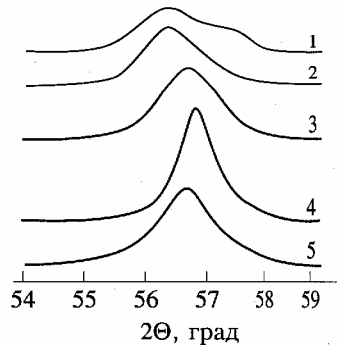


Рис. 3. Рентгеновские дифрактограммы линий [(110)-(101)(011)] мартенсита стали У8: 1 – закалка в воде, обр. холодом (–196°С); 2 – закалка, обр. холодом + ФО при –196°С; 3 – закалка, обр. холодом + ФО при 20°С; 4 – закалка, обр. холодом, отпуск 200°С (2 ч); 5 – закалка, обр. холодом, отпуск 200°С + ФО при 20°С

После часового отпуска при 350°С в поверхностном слое упрочненной ФО стали У8 сохраняется высокая дисперсность НКС α-фазы (рис. 4 *в*, *г*). Отпуск при 450°С деформированной стали приводит к развитию начальной стадии рекристаллизации, о чем свидетельствует заметное увеличение размеров кристаллитов α-фазы, которые начинают приобретать вид зерен правильной формы с низкой дефектностью (рис. 4*д*). Размер отдельных зерен может превышать 100 нм. Развитию рекристаллизационных про-

цессов в сильнодеформированной закаленной стали способствует выделение карбидной фазы Fe_3C (рис. 4*е*), более дисперсной, чем в закаленной стали после аналогичного отпуска.

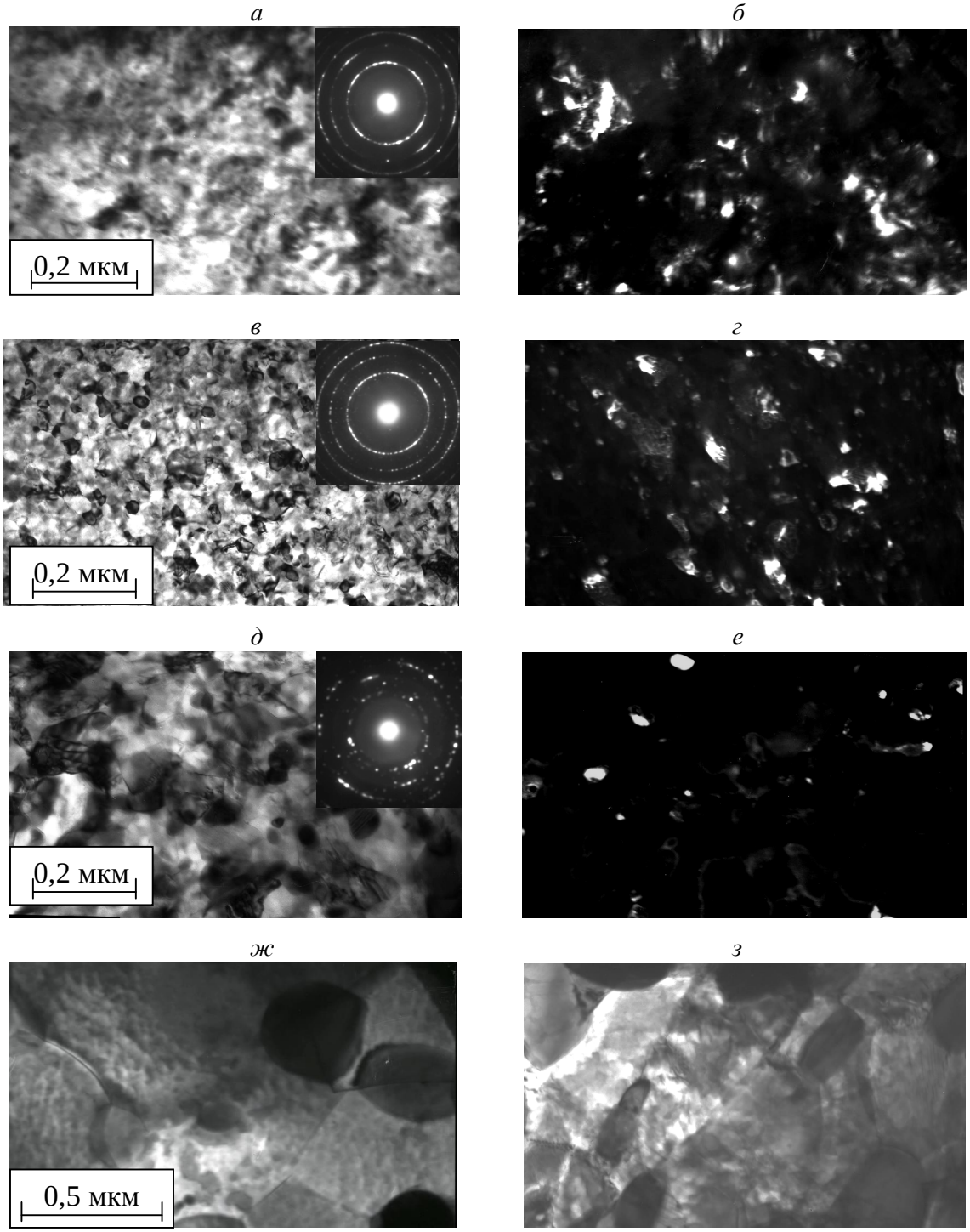


Рис. 4. Структура поверхностного слоя закаленной и отпущенной при 200°С стали У8 после ФО твердосплавным индентором (*а*, *б*), а также дополнительных отпусков при 350°С (*в*, *г*), 450°С (*д*, *е*) и 600°С (*ж*, *з*). *а*, *в*, *д*, *ж*, *з* – светлопольные изображения и дифракции; *б*, *г* – темнопольные изображения в рефлексе (110)α; *е* – темнопольное изображение в карбидном рефлексе.

После отпуска при 600°С структура деформированной трением эвтектоидной стали состоит из полностью рекристаллизованной матрицы и крупных сфероидизированных карбидов (рис. 4*ж*). Размер ферритных зерен превышает 500 нм. В отличие от деформированной стали, в закаленной стали после отпуска при 600°С отчасти сохраняет-

ся морфология, характерная для пластинчатого мартенсита высокоуглеродистой стали (рис. 4 *з*). Более быстрому развитию рекристаллизации сильнодеформированной стали способствует общий высокий уровень дефектности в теле и границах микрокристаллитов в НКС, сформированных при фрикционном воздействии (см. рис.4 *а, б*).

Сравнительный анализ результатов электронно-микроскопического, рентгеновского и микродюрометрического исследований (см. рис. 1–4) показывает, что основными причинами повышенного сопротивления термическому разупрочнению НКС, сформированных при ФО в закаленной, а также низкоотпущенной эвтектоидной стали (см. рис. 2*а, б*), являются: эффективное закрепление дислокаций углеродом в результате активизации в нанокристаллическом мартенсите процессов деформационного динамического старения и деформационного растворения ε-карбидной фазы; сохранение до температур нагрева не менее 350°С повышенной дисперсности α–фазы; торможение формирования и роста карбидных частиц, а также процессов возврата при нагреве деформированного трением поверхностного слоя.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 07-08-00279-а и гранта НШ-5965.2006.3.

Список литературы

1. Макаров А.В., Коршунов Л.Г., Малыгина И.Ю., Солодова И.Л. Повышение теплостойкости и износостойкости закаленных углеродистых сталей фрикционной упрочняющей обработкой. Металловедение и термическая обработка металлов. 2007, № 3, 57-62.
2. Макаров А.В., Коршунов Л.Г. Прочность и износостойкость нанокристаллических структур поверхностей трения сталей с мартенситной основой. Изв. ВУЗов. Физика. 2004, № 8, 65-80.

ВЛИЯНИЕ НАНОКРИСТАЛЛИЗАЦИИ ПОВЕРХНОСТИ КОНСТРУКЦИОННОЙ СТАЛИ ФРИКЦИОННОЙ ОБРАБОТКОЙ НА СОПРОТИВЛЕНИЕ РАЗРУШЕНИЮ ПРИ СТАТИЧЕСКОМ И ЦИКЛИЧЕСКОМ НАГРУЖЕНИИ

Макаров А. В., Саврай Р. А., Малыгина И. Ю., Поздеева Н. А.

Институт машиноведения УрО РАН, Екатеринбург,
makarov@imach.uran.ru

Использование поверхностного фрикционного упрочнения является перспективным направлением повышения прочности и износостойкости стальных изделий за счет создания в их поверхностных слоях функциональных нанокристаллических слоев [1]. Поэтому вопрос влияния фрикционного упрочнения на сопротивление разрушению при различных видах нагружения имеет несомненную научную и практическую значимость. В настоящей работе рассмотрено влияние фрикционного упрочнения на сопротивление разрушению при статическом и циклическом нагружении отожженной стали 3.

Исследовали сталь Ст3кп (0,17 мас.% С) промышленной плавки. Сталь подвергали отжигу при температуре 800ºС в течении 8 часов с последующим охлаждением с печью. Фрикционную обработку (ФО) поверхностей плоских образцов для статическмх и циклических испытаний осуществляли на воздухе на лабораторной трибологической установке при возвратно-поступательном скольжении твердосплавного цилиндриче-

ского индентора по обеим рабочим поверхностям образца (рис. 1) с нагрузкой P = 690 Н, средней скоростью скольжения 0,06 м/с и количестве двойных ходов 300.

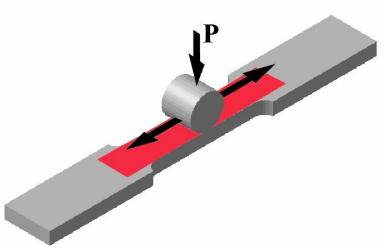


Рис. 1. Схема фрикционной поверхностной обработки (ФО) твердосплавным цилиндрическим индентором плоского образца из стали 3

Циклическое нагружение проводили с контролируемой величиной общей деформации $\varepsilon_{общ}$ = 0,0056, коэффициентом асимметрии цикла $R_\varepsilon = 0$ (знакопостоянное отнулевое растяжение), изменением амплитуды деформации цикла по пилообразному закону, частотой нагружения 0,5 Гц. Циклическое нагружение и механические испытания на одноосное растяжение проводили на сервогидравлической испытательной установке Instron 8801.

Поверхности образцов после ФО и механических испытаний изучали на растровом электронном микроскопе Vega II XMU. Шероховатость поверхности образцов в исходном отожженном состоянии и после ФО измеряли с помощью оптического профилометра Wyko NT-1100. Профилограммы поверхности образцов получали по всей рабочей длине вдоль оси нагружения на участке шириной 0,88 мм. При рентгенографическом исследовании в FeK_α-излучении определяли интегральную ширину рентгеновской линии (110)α. Микротвердость измеряли на микротвердомере Leica VMHT AUTO при нагрузке P = 0,147 Н (15 гс).

Как следует из рис. 2, ФО повышает прочностные и снижает пластические характеристики стали 3 при статическом одноосном растяжении. Существенное влияние ФО оказывает на вид кривой нагружения, заключающееся в исчезновении зуба текучести и резком уменьшении длины площадки текучести образцов с нанокристаллическим поверхностным слоем.

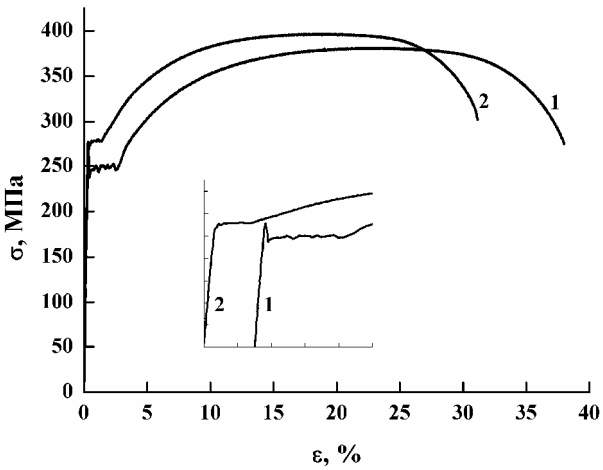
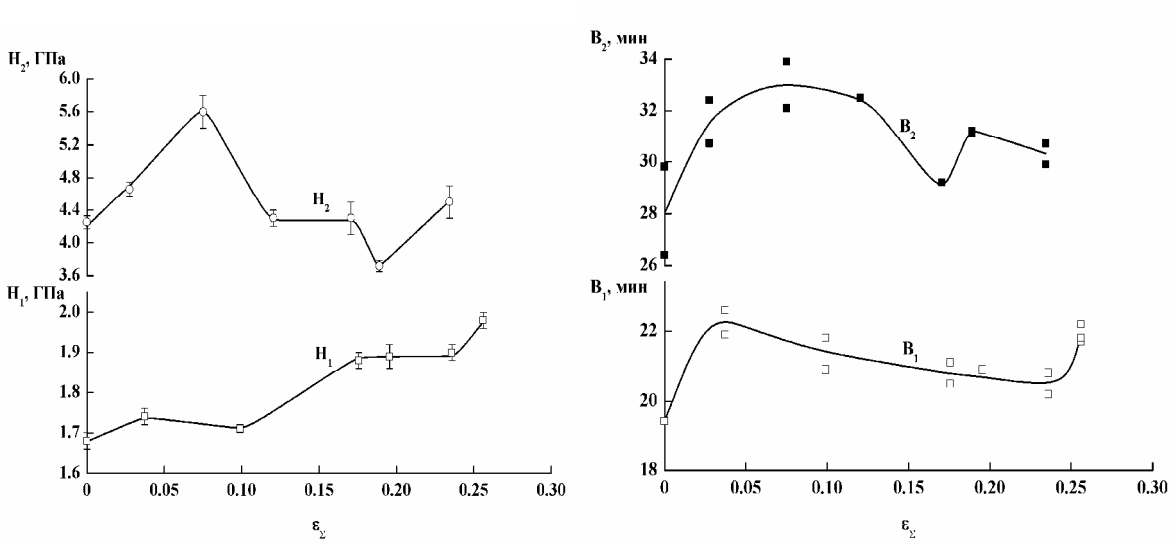


Рис. 2. Кривые нагружения стали 3 при одноосном растяжении (1 – исходное отожженное состояние, 2 – после ФО)

ФО приводит к резкому повышению микротвердости и ширины рентгеновской линии α-фазы (рис. 3), что отражает рост плотности дислокаций в деформированном слое. Глубина упрочненного слоя с микротвердостью более 3 ГПа составляет ~35 мкм. В процессе усталостного нагружения наблюдается существенное изменение микротвердости (рис. 3*а*) и ширины рентгеновской линии (рис. 3*б*). В процессе деформирования при суммарной пластической деформации до 0,03–0,04 у образцов с исходной полированной поверхностью наблюдается небольшой рост микротвердости (H_1), который сменяется некоторым снижением твердости при дальнейшем увеличении деформации до 0,1 (рис. 3 *а*). Это качественно отражает наличие у отожженной стали зуба текучести (см. рис. 2). При величине деформации более 0,1 микротвердость исходных отожженных образцов непрерывно повышается (см. рис. 3*а*). При деформировании образцов с упрочненным ФО поверхностным слоем наблюдается резкий рост микротвердости (H_2) при величине деформации до 0,07–0,08. Дальнейшая деформация приводит к существенному снижению микротвердости H_2.

В процессе циклического нагружения на начальном этапе отмечается рост интегральной ширины рентгеновских линий у образцов как с исходной полированной поверхностью, так и с упрочненным с помощью ФО поверхностным слоем (рис. 3*б*). Это

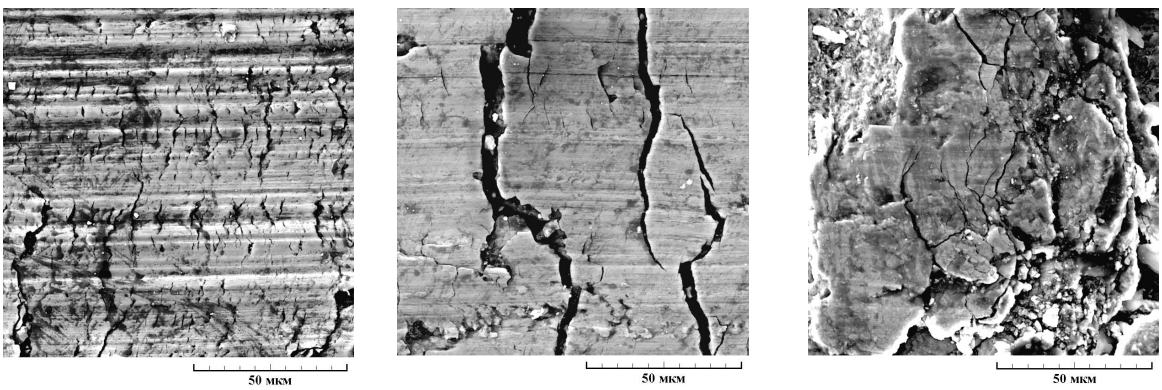
обусловлено резким повышением плотности дефектов структуры. Дальнейшая деформация сопровождается уменьшением ширины линий, что может быть связано с формированием и развитием ячеистой дислокационной структуры. При величине накопленной деформации более 0,23–0,24 ширина линии (110) α-фазы у образцов с полированной поверхностью (B_1) вновь начинает возрастать, что обусловлено появлением шейки.



а *б*

Рис. 3. Зависимости микротвердости H (*а*) и интегральной ширины B рентгеновской линии (110)α (*б*) от величины накопленной пластической деформации при циклическом нагружении стали 3 в области малоцикловой усталости (1 – исходное отожженное состояние, 2 – после ФО)

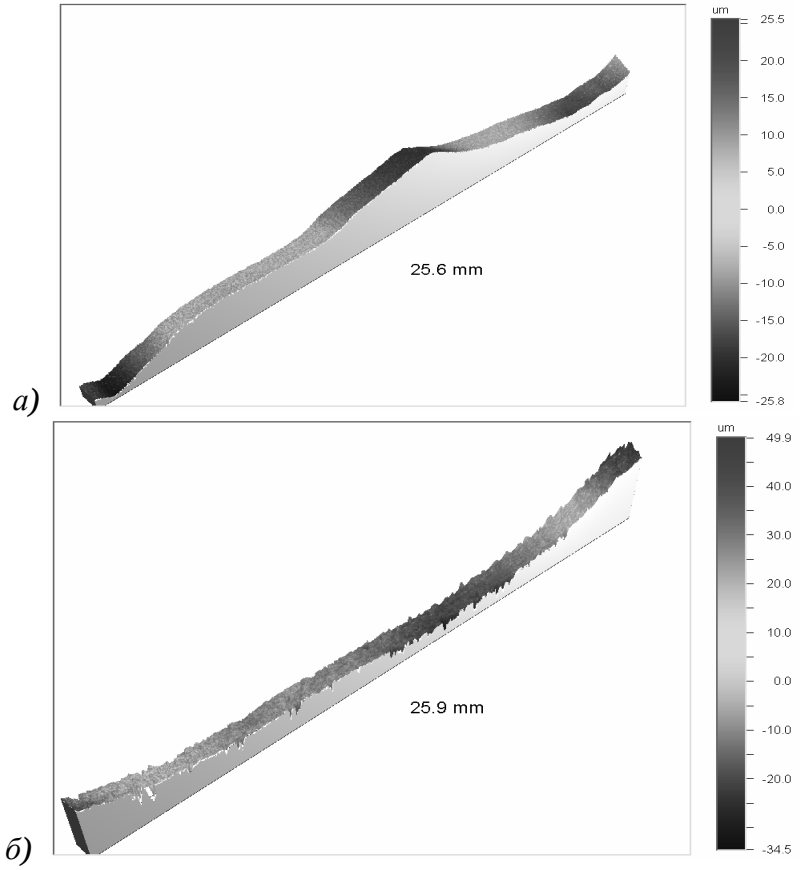
Наблюдаемое с ростом величины накопленной пластической деформации более 0,07-0,08 снижение микротвердости и ширины рентгеновской линии у образцов с упрочненным с помощью ФО поверхностным слоем может быть связано с разрушением упрочненного слоя в процессе жесткого деформирования (рис. 4). Как следует из рис. 4, в процессе циклического нагружения наблюдается растрескивание поверхностного слоя (рис. 4*а*) и появление отдельных участков, на которых упрочненный поверхностный слой вспучивается и разрушается (рис. 4*б*, *в*). Это приводит к охрупчиванию и снижению несущей способности упрочненного слоя при нагружении индентором микротвердомера. В результате сильного раскрытия трещин под рентгеновский пучок попадают внутренние участки материала с более низким уровнем дефектности (см. рис. 4*в*).



а *б* *в*

Рис. 4. Электронные фотографии поверхности образцов из стали 3 после ФО, подвергнутых циклическому нагружению в области малоцикловой усталости с числом циклов N = 10 (*а*), 50 (*б*) и 750 (*в*)

Измерение шероховатости поверхности образцов в исходном отожженном состоянии и после ФО позволило наблюдать формирование на поверхности образцов полос локализованного пластического деформирования (рис. 5). После десяти циклов нагружения на электрополированной поверхности образца отожженной стали 3 (в центральной зоне) отчетливо видна полоса локализованной пластической деформации, расположенная под углом около 45° к направлению растягивающей нагрузки (рис. 5*а*). На поверхности образца после ФО при числе циклов нагружения $N = 10$ подобные выраженные полосы отсутствуют (рис. 5).



а)

б)

Рис. 5. Профилограммы поверхности образцов из стали 3 в исходном отожженном состоянии (*а*) и после ФО (*б*), подвергнутых циклическому нагружению в области малоцикловой усталости с числом циклов $N = 10$ (трехмерное изображение)

Таким образом, сформированный с помощью ФО нанокристаллизованный поверхностный слой повышает прочностные и снижает пластические характеристики стали 3 при статическом одноосном растяжении. При этом наблюдается исчезновение зуба текучести и резкое уменьшении длины площадки текучести на кривой нагружения образцов с нанокристаллическим поверхностным слоем. Фрикционная поверхностная обработка задерживает образование полос локализации пластической деформации и тем самым способствует более равномерному течению материала в области малых деформаций при статическом и циклическом нагружении.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ 07-08-00279-а, РФФИ 06-01-00679а, РФФИ 06-08-81032-Бел_а и гранта НШ-5965.2006.3.

Список литературы

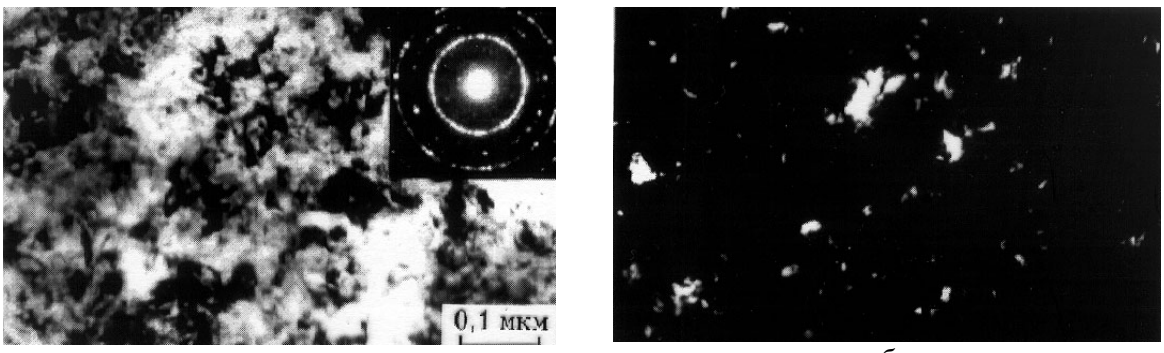
1. Макаров А.В., Коршунов Л.Г., Малыгина И.Ю., Солодова И.Л. Повышение теплостойкости и износостойкости закаленных углеродистых сталей фрикционной упрочняющей обработкой. Металловедение и термическая обработка металлов. 2007, №3, 57-62.

ФРИКЦИОННАЯ ОБРАБОТКА – ПЕРСПЕКТИВНЫЙ СПОСОБ ФОРМИРОВАНИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СЛОЕВ НА ВЫСОКОПРОЧНЫХ СТАЛЬНЫХ ПОВЕРХНОСТЯХ

Макаров А. В., Коршунов Л. Г. *

Институт машиноведения
**Институт физики металлов УрО РАН, Екатеринбург,*
makarov@imach.uran.ru,
korshunov@imp.uran.ru

Представлен обзорный доклад по применению фрикционной обработки (ФО) для формирования функциональных нанокристаллических слоев с повышенными прочностными и трибологическими свойствами на поверхности стальных изделий, подверженных в процессе эксплуатации интенсивному износу и значительному нагреву. ФО в условиях трения скольжения и абразивного воздействия, в отличие от других методов интенсивного пластического деформирования (сдвиг под давлением в наковальнях Бриджмена, равноканальное угловое прессование, различные виды прокатки), позволяет создавать нанокристаллические структуры (НКС) с размером кристаллитов 5-100 нм и уникальными физико-механическими свойствами на поверхности практически любых металлических материалов, включая такие высокопрочные и труднодеформируемые сплавы, как термоупрочненные высокоуглеродистые, цементированные (рис. 1) и быстрорежущие стали. Технология применима к металлическим изделиям практически любых размеров, подвергнутых как объемной, так и поверхностной термической (например, лазерной) или химико-термической обработкам [1, 2]. Функциональные нанокристаллические слои на стальных поверхностях могут быть сформированы с помощью ФО инденторами из твердых материалов (твердый сплав, Al_2O_3, инструментальные стали) или абразивными частицами. Разработан способ поверхностного упрочнения стальных изделий [3], включающий комбинированную обработку (объемная или лазерная закалка с дополнительным деформированием в условиях трения скольжения и возможным последующим отпуском) и основанный на создании в поверхностных слоях деформационно состаренного нанокристаллического мартенсита. В случае ФО отпущенных или нормализованных сталей эффективная примесная блокировка дислокаций достигается в результате деформационного растворения карбидных фаз.



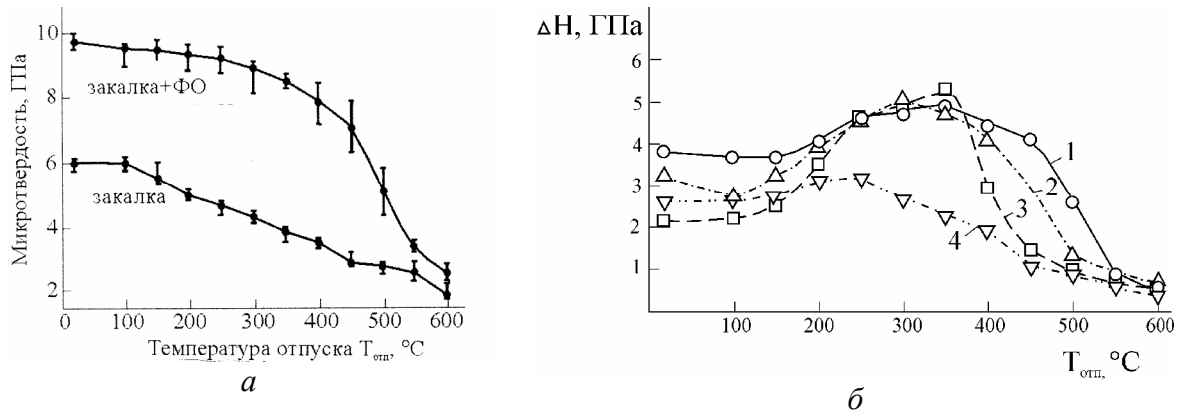
а *б*

Рис. 1. Электронные микрофотографии нанокристаллических структур трения, образующихся в поверхностном слое стали 20ХН3А (цементация, закалка от 810°С в масле, отпуск 180°С) при ФО индентором из сплава ВК-8: светлопольное (*а*) и темнопольное в рефлексе (110)α (*б*) изображения

ФО обеспечивает сплавам железа значительное повышение твердости (табл.): прочность НКС трения возрастает с увеличением концентрации углерода в сталях до 0,8–1,0 мас.%, достаточных для полного насыщения сегрегаций, образовавшихся вблизи ядер дислокаций в нанокристаллическом α-мартенсите. ФО повышает также сопротивление закаленных сталей термическому разупрочнению при нагреве (рис. 2). С ростом содержания углерода эффект повышения теплостойкости снижается (рис. 2*б*) [4, 5].

Таблица. **Исходная микротвердость H_1, микротвердость НКС на поверхности трения H_2 и деформационное упрочнение $\Delta H = H_2 - H_1$ сплавов железа, подвергнутых фрикционному нагружению инденторами из сплава ВК-8, Al_2O_3 и в одноименных парах**

Материал	Термическая обработка	Микротвердость, ГПа		$\Delta H = H_2 - H_1$, ГПа
		H_1	H_2	
Карбонильное железо	Отжиг	1,2	5,3–6,2	4,1–5,0
Армко-железо	Лазерная закалка	2,5	5,1–6,1	2,6–3,6
Сталь 20	Лазерная закалка	4,5	9,1	4,6
Сталь 40	Лазерная закалка	6,1	10,1–11,3	4,0–5,2
40Х	Лазерная закалка	6,6	11,6	5,0
У8	Лазерная закалка	9,6	12,0–12,4	2,4–2,8
У10	Закалка 1050°С, охл. -196°С	9,9	11,8–12,1	1,9–2,2
У13	Закалка 1100°С, охл. -196°С	9,7	11,8–12,3	2,1–2,6
20ХН3А цементация	Закалка 810°С в масле	8,1	11,6	3,5
	Закалка+отп.180°С	7,1	11,2	4,1
Р6М5	Закалка 1220°С в масле	9,1	11,4	2,3
	Закалка+560°С (3х1ч)	9,0	11,0	2,0
Р18	Закалка 1280°С в масле	9,9	11,6	1,7
	Закалка+560°С (3х1ч)	9,4	11,3	1,9

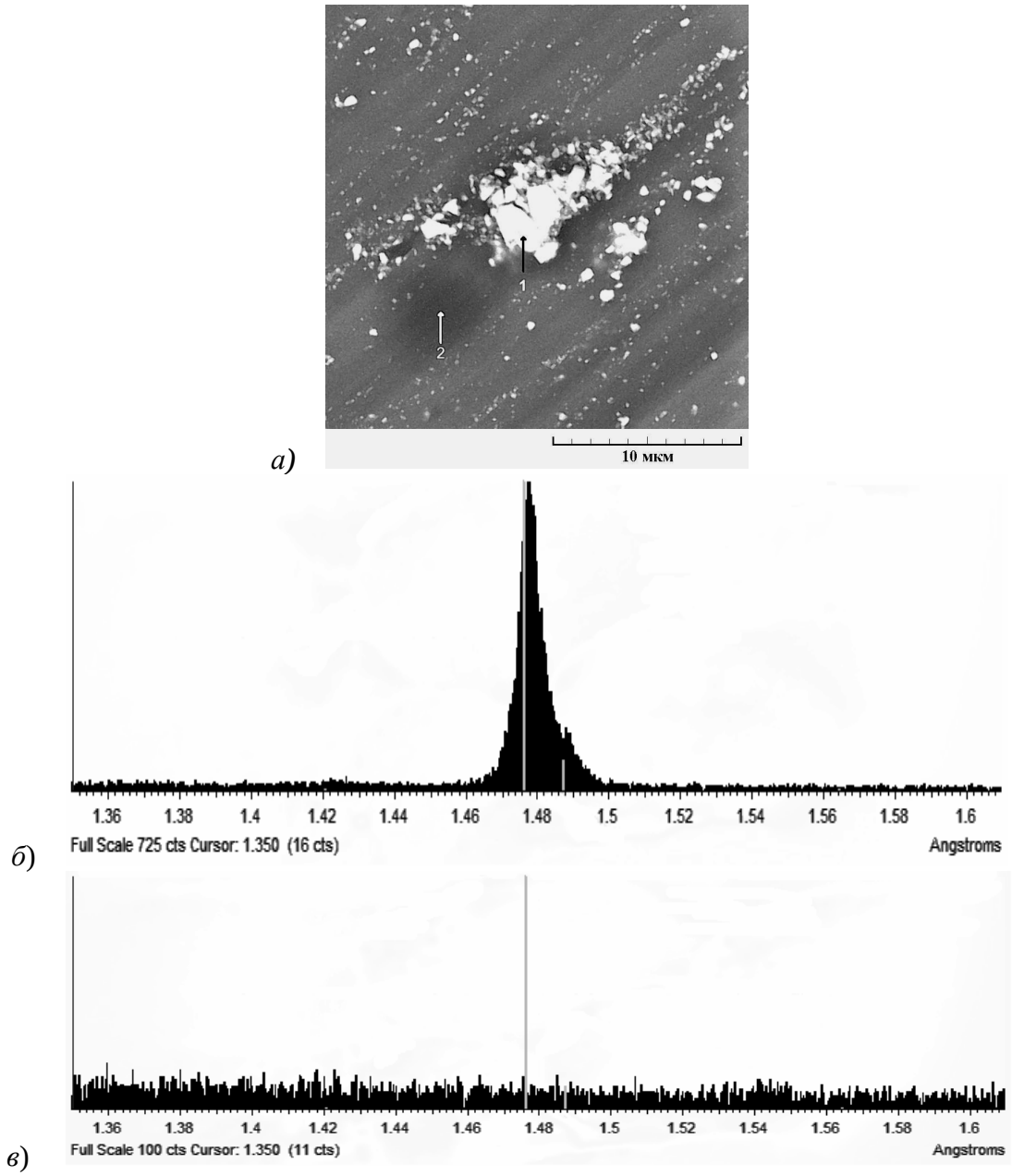


а *б*

Рис. 2. Влияние ФО и температуры отпуска на микротвердость закаленной стали 35 (*а*) и разность в микротвердости упрочненных ФО и исходных закаленных сталей 35 (1), 50 (2), У8 (3) и У13 (4) в зависимости от температуры последующего (после закалки и ФО) часового отпуска (*б*)

На поверхности сталей после ФО твердосплавным индентором обнаружены отдельные частицы размером от долей мкм до 5 мкм (рис. 3*а*, точка 1), содержащие до 40–50 мас.% W (рис. 3*б*,), 0,5–1,3 мас.% Co, 40–45 мас.%Fe, 1,5–1,9 мас.% C и, следовательно, являющиеся результатом механолегирования в зоне фрикционного контакта «сталь У10 – сплав ВК-8». Между частицами (рис. 3*а*, точка 2) локальный волновой микроанализ не выявляет присутствия на поверхности стали материала индентора (рис.

3*в*). Не обнаружено заметного влияния указанных частиц на микротвердость закаленных углеродистых сталей.



а)

б)

в)

Рис. 3. Участок поверхности закаленной стали У10 после ФО индентором из сплава ВК-8 (*а*) и спектры вольфрама в точках 1 (*б*) и 2 (*в*)

Установлено сильное влияние исходной структуры цементированной стали 20ХН3А на эффективность применения ФО для повышения износостойкости при абразивном изнашивании и трении скольжения. ФО повышает абразивную износостойкость и фрикционную теплостойкость закаленной и отпущенной при 180°С стали (рис. 4*а*), однако снижает износостойкость закаленной и обработанной холодом стали при трении в условиях значительного фрикционного нагрева (рис. 4*б*) и абразивного воздействия вследствие повышенной хрупкости нанокристаллического слоя, сформированного трением на поверхности неотпущенной стали 20ХН3А.

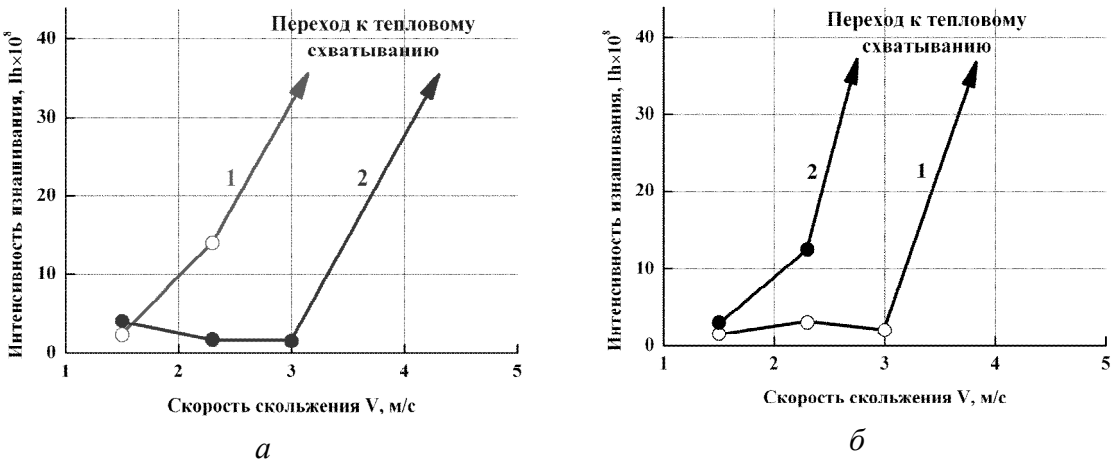


Рис. 4. Влияние скорости скольжения на интенсивность изнашивания цементированной стали 20ХН3А, подвергнутой ФО в различном исходном структурном состоянии.
а: 1 – закалка 810°С в масле, отпуск 180°С; 2 - закалка, отпуск 180°С + ФО;
б: 1 – закалка, обработка холодом (-196°С); 2 - закалка, обработка холодом (–196°С) + ФО

Оптимизация состава (химического и фазового) и уровня дефектности устойчивых нанокристаллических слоев достигается за счет рационального легирования элементами внедрения и замещения, увеличивающими энергию связи дислокаций с примесными атомами, выбором оптимальных исходных (перед ФО) структурных состояний, режимов ФО и последующей термической обработки.

Показана возможность использования электромагнитного вихретокового метода для контроля глубины упрочненного слоя, а также структурного состояния поверхности закаленных железоуглеродистых сплавов, подвергнутых ФО и последующему термическому воздействию.

Авторы благодарят сотрудников Института машиноведения УрО РАН Малыгину И.Ю., Саврая Р.А., Поздееву Н.А. и Института физики металлов УрО РАН Солодову И.Л., Черненко Н.Л. и Когана Л.Х. за участие в экспериментах.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 07-08-00279-а и гранта НШ-5965.2006.3.

Список литературы

1. Макаров А.В., Коршунов Л.Г. Повышение твердости и износостойкости закаленных лазером стальных поверхностей с помощью фрикционной обработки. Трение и износ. 2003, том 24, № 3, 301-306.
2. Макаров А.В., Коршунов Л.Г. Прочность и износостойкость нанокристаллических структур поверхностей трения сталей с мартенситной основой. Изв. ВУЗов. Физика. 2004, № 8, 65-80.
3. Патент 2194773 (Россия). Способ обработки стальных изделий / А.В. Макаров, Л.Г. Коршунов, А.Л. Осинцева. Изобретения. Полезные модели. 2002, № 35.
4. Макаров А.В., Коршунов Л.Г., Солодова И.Л., Малыгина И.Ю. Твердость, теплостойкость и трибологические свойства закаленных углеродистых сталей, упрочненных в условиях трения скольжения. Деформация и разрушение материалов. 2006, № 4, 26-33.
5. Макаров А.В., Коршунов Л.Г., Малыгина И.Ю., Солодова И.Л. Повышение теплостойкости и износостойкости закаленных углеродистых сталей фрикционной упрочняющей обработкой. Металловедение и термическая обработка металлов. 2007, № 3, 57-62.

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ СТАБИЛЬНОСТИ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО МАРТЕНСИТА ПОВЕРХНОСТИ ТРЕНИЯ ЗАКАЛЕННОЙ ВЫСОКОУГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ

Макаров А. В., Малыгина И. Ю., Саврай Р. А., Поздеева Н. А., Осинцева А. Л.

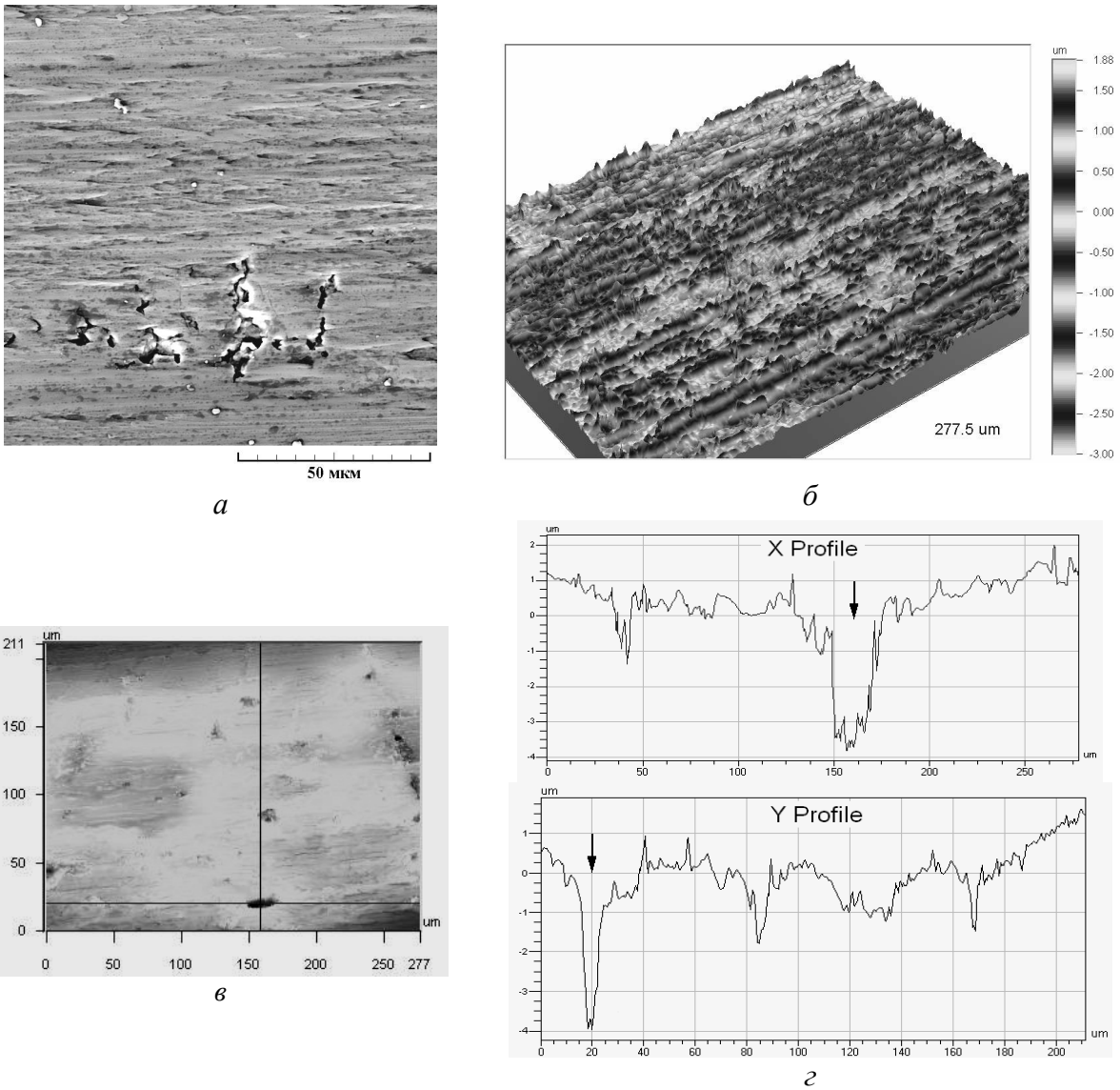
Институт машиноведения УрО РАН, Екатеринбург,
makarov@imach.uran.ru

Одним из актуальных вопросов современного наноматериаловедения является вопрос о термической устойчивости нанокристаллических структур (НКС), сформированных в металлах и сплавах интенсивной пластической деформацией. В работах [1–3] установлено повышенное сопротивление разупрочнению при нагреве (выдержка 1–2 часа) НКС, созданных в высокоуглеродистых сталях методами фрикционного воздействия и сдвига под давлением. Повышенную теплостойкость нанокристаллического мартенсита связывают с эффективным закреплением дислокаций сегрегациями из атомов углерода, сохранением до температур нагрева не менее 350°С повышенной дисперсности α-фазы, торможением формирования и роста карбидных частиц, а также процессов возврата при нагреве деформированного трением поверхностного слоя [1, 3]. В настоящей работе проводится сравнительный анализ разупрочнения в процессе выдержек продолжительностью от 10 мин до 1200 мин (20 ч) при температурах 350 и 450°С стали У8 (0,8 мас.%С) в исходном закаленном состоянии, а также после нанокристаллизации в условиях внешнего трения. Изучалось также изменение содержания углерода на деформированной трением и исходной электрополированной поверхностях закаленной стали при нагреве в вакууме.

Нанокристаллизацию поверхностного слоя образцов проводили в условиях трения скольжения в среде аргона в одноименной паре трения. Образцы и инденторы из стали У8 закаливали от 850°С в 10%-м водном растворе NaCl и охлаждали до –196°С. Рабочую поверхность размером 7×18 мм с НКС формировали при наложении дорожек, которые получали при возвратно-поступательном скольжении (1000 двойных ходов) полусферического индентора радиусом 3,5 мм при нагрузке 780 Н и средней скорости скольжения 0,015 м/с. Количественный анализ по углероду проводили с использованием сканирующего электронного микроскопа Vega II XMU (с турбомолекулярным безмасляным высоковакуумным насосом) и волнового микроанализатора Inca Wave 500.

В результате фрикционного нагружения стали формировалась поверхность трения (рис. 1*а*), типичная для полидеформационного механизма изнашивания – со следами пластического оттеснения и отдельными микротрещинами усталостного характера. Шероховатость на участках без микротрещин варьировалась в пределах 5 мкм (рис. 1*б*). Глубина усталостных ямок не превышала 4 мкм (рис. 1*в*, *г*). Развитие усталостного изнашивания при отсутствии окислительной внешней среды обеспечивало оптимальные условия для формирования НКС трения [4].

Рис. 2*а* показывает, что уже 10-минутный отпуск при 350°С вызывает резкое снижение микротвердости закаленной стали (кривая 1). Для слоя с НКС характерно более плавное снижение твердости в диапазоне выдержек 10–180 мин (рис. 2*а*, кривая 2). После часовой выдержки при 350°С в зоне трения закаленной углеродистой стали сохраняется НКС с размером кристаллитов не более 100 нм [3]. Важно отметить, что при увеличении продолжительности отпуска при 350°С вплоть до 1200 мин сталь в нанокристаллическом состоянии характеризуется более высокой (на 3,2–3,5 ГПа) твердостью, а также повышенной шириной рентгеновской линии (110)α по сравнению с недеформированной сталью (см. рис. 2*а*).

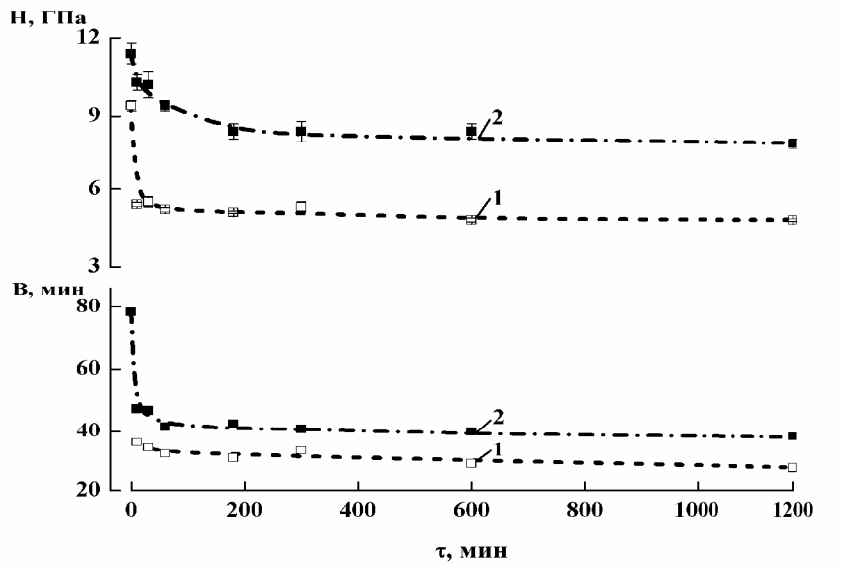


а *б* *в* *г*

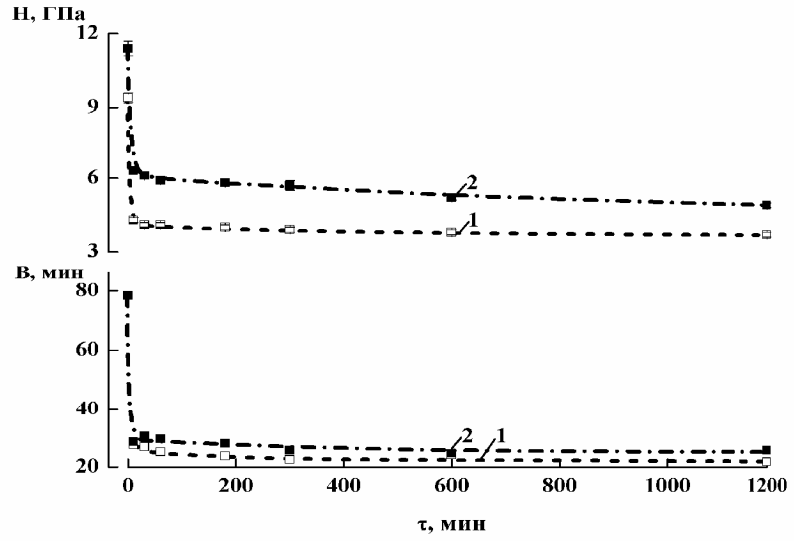
Рис. 1. Электронная фотография (*а*) и профилограммы поверхности трения (*б* – трехмерное изображение участка с усталостными ямками, *в* – двухмерное изображение, *г* – профили сечения) закаленной стали У8 (стрелками на рис. 1*г* показаны участки профиля, соответствующие ямке в месте пересечения секущих линий на рис. 1*в*)

Кратковременный (10 мин) отпуск при 450°С вызывает сильное падение твердости стали как в недеформированном, так и деформированном трением состояниях (рис. 2*б*). При дальнейшем увеличении длительности нагрева до 1200 мин наблюдается плавное снижение твердости при сохранении преимущества в твердости поверхности трения. При часовом нагреве до 450°С в НКС-слое закаленной углеродистой стали начинается рекристаллизация, которой предшествует выделение дисперсных карбидов и заметное развитие процессов возврата [3]. Дальнейшее развитие указанных процессов при увеличении длительности отпуска τ при 450°С приводит к уменьшению разницы в твердости электрополированной и деформированной поверхностей от ΔH = 2 ГПа при τ = 10–30 мин до ΔH = 1,2 ГПа при τ = 1200 мин (см. рис. 2*б*). Рис. 2*в* показывает, что в процессе трения одноименной пары не происходит перераспределение углерода в поверхностном слое. Нагрев в вакууме электрополированной поверхности до 350°С продолжительностью 60–600 мин не вызывает изменения фиксируемого количества углерода (~0,72 мас.%С), которое остается близким к содержанию углерода в стали (рис. 2*в*, кривая 1). Лишь нагрев в течение 1200 мин приводит к снижению содержания углерода в электрополированном поверхностном слое до ~0,6%. Однако на поверхности трения в

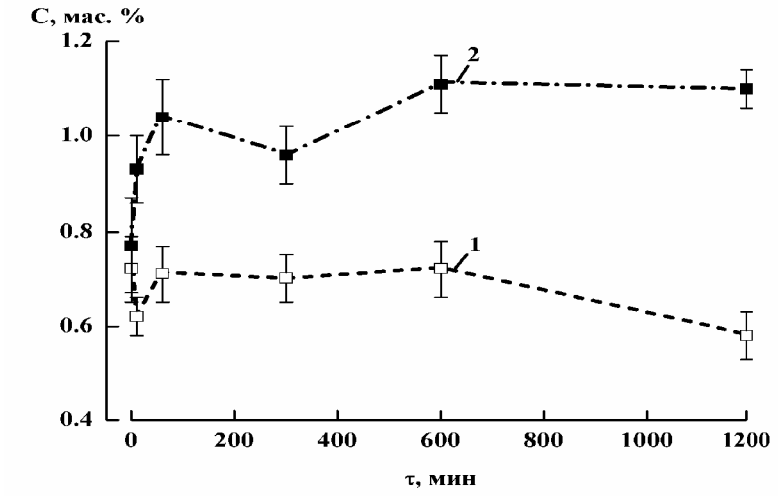
результате отпуска при 350°С в течение 10 мин и более наблюдается рост концентрации углерода до 0,93–1,12% (рис. 2*в*, кривая 2).



а)



б)



в)

Рис. 2. Зависимости микротвердости, физического уширения линий (*а*, *б*) и содержания углерода в поверхностном слое (*в*, *г*) от времени отпуска при температуре 350°С (*а*, *в*) и 450°С (*б*, *г*) образцов из стали У8 с поверхностью в элекрополированном состоянии (кривые 1) и после фрикционного воздействия (кривые 2)

Обнаруженное значительное повышение содержания углерода в НКС трения закаленной эвтектоидной стали при нагреве до 350°С может быть связано: 1) с восходящей диффузией атомов углерода, обусловленной действием локальных градиентов упругих напряжений на диффузионное перемещение атомов («эффект В.С. Горского»); эффекту «восходящей диффузии» сопутствует равновесная диффузионная сегрегация, классическим примером которой Я.Е. Гегузин называет формирование примесных облаков вокруг дислокаций [5]; 2) диффузией атомов углерода в НКС-слой из паров масла, попадающего в вакуумную систему из диффузионного паромасляного насоса. Принципиальным является способность активного нанокристаллического слоя эвтектоидной стали аккумулировать до 0,9–1,1 мас.% углерода в сегрегации, образовавшиеся вблизи ядер дислокаций в нанокристаллическом мартенсите. Это согласуется с оценкой возможной максимальной «углеродной емкости» сегрегаций при экстремальной плотности дислокаций $\rho \cong 5 \cdot 10^{12} \div 1 \cdot 10^{13}$ [6], характерной для чрезвычайно развитой системы границ в НКС. Важным результатом является высокая устойчивость обнаруженного пересыщения углеродом поверхности трения – эффект сохраняется и после выдержки при 350°С в течение 20 час (см. рис. 2*в*).

Выявленное насыщение поверхности трения углеродом при нагреве до 350°С в вакууме не оказало заметного влияния на микротвердость (измеренную при нагрузке 0,49 Н), что может быть связано с малой толщиной рассматриваемого слоя, а также незначительным влиянием изменения концентрации углерода в пределах 0,7–1,1 мас.% на твердость мартенсита.

После нагрева при 450°С не наблюдалось существенной разницы в количестве углерода на электрополированной и деформированной трением поверхностях. Это можно объяснить существенным снижением при 450°С дефектности деформированного трением слоя [3], конденсацией дислокационных атмосфер.

Выводы:

1. Нанокристаллические структуры, сформированные трением на поверхности закаленной эвтектоидной стали, обладают повышенным (по сравнению с закаленной недеформированной сталью) сопротивлением разупрочнению при длительном (до 20 час) нагреве при температурах 350 и 450°С.

2. Обнаружен эффект повышения концентрации углерода на 0,2-0,4 мас.% в нанокристаллическом слое на поверхности деформированной трением закаленной эвтектоидной стали при нагреве в вакууме при температуре 350°С (выдержка 10-1200 мин).

Работа поддержана грантом РФФИ 07-08-00279-а и грантом НШ-5965.2006.3.

Список литературы

1. Коршунов Л.Г., Макаров А.В., Черненко Н.Л., Насонов С.П. ФММ. 1996, т. 82, № 2, 38-48.
2. Ivanisenko Yu., Winderlich R.K., Valiev R.Z., Fecht H.-J. Scripta Materialia. 2003, v. 49, 947-952.
3. Макаров А.В., Коршунов Л.Г., Малыгина И.Ю., Солодова И.Л. МиТОМ. 2007, № 3, 57-62.
4. Макаров А.В., Коршунов Л.Г. Изв. ВУЗов. Физика. 2004, № 8, 65-80.
5. Гегузин Я.Е. Успехи физических наук. 1986, т. 149, вып. 1, 149-159.
6. Hirth I.P. and Rigney D.A. The application of dislocation concepts in friction and wear. Dislocations in Solids. Edited by F.R.N. Nabarro. 1983. V. 6. Chapter 25. P. 3-54.

ИССЛЕДОВАНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СВЕРХТВЕРДЫХ НАНОКОМПОЗИТНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ НИТРИДА ТИТАНА

Мошков В. Ю., Коротаев А. Д., Пинжин Ю. П.*, Овчинников С. В.*, Савостиков С. В., Борисов Д. П.****

Томский государственный университет, Томск,
** Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, Томск,*
*** ОАО "Технотрон", Томск,*
moshkov_v@mail.ru

Создание сверхтвердых, термически стабильных нанокомпозитных покрытий является одним из перспективных направлений нанотехнологии получения материалов новых поколений [1, 2]. До сих пор ввиду трудностей экспериментального исследования и ограниченности методов анализа тонкой дефектной субструктуры, упругонапряженного состояния и элементного состава тонких пленок и покрытий фундаментальные закономерности и механизмы формирования высоких прочностных свойств таких покрытий остаются невыясненными. Актуальными являются также задачи снижения требований к чистоте сверхтвердых покрытий по газовым примесям (в частности, кислорода), снижение стоимости технологии получения и т.д.

В нашем коллективе развиваются представления о возможности достижения оптимального сочетания необходимых функциональных свойств прочности, снижения чувствительности к примесям и жесткости требований к технологии синтеза наноструктурных покрытий с использованием многокомпонентных систем. Предполагается, что такие системы должны быть многофазными с формированием в них соединений типа высокостабильных окислов, карбидов, боридов, нитридов и более сложных соединений в наноструктурных и аморфнокристаллических состояниях.

Настоящая работа посвящена обоснованию указанного выше прогноза на примерах систем Ti–Si–B–O–C–N и Ti–Al–Si–O–C–N состава, указанного в таблице 1.

Таблица 1

№№ покрытий	Покрытия системы Ti–Si–B–O–C–N, (ат. %)						Покрытия системы Ti–Al–Si–O–C–N, (ат. %)					
	Ti	Si	B	O	C	N	Ti	Al	Si	O	C	N
1	46.0	0.4	0.6	7.0	3.0	43.0	-	-	-	-	-	-
2	39.2	5.0	6.7	5.6	4.7	38.8	-	-	-	-	-	-
3	-	-	-	-	-	-	36.6	4.3	3.6	4.4	3.2	48.2
4	-	-	-	-	-	-	45.2	2.2	0.6	4.5	3.5	43.0
5	-	-	-	-	-	-	47.0	0.8	0.2	5.0	3.0	43.0

Изучение характерных особенностей тонкой микроструктуры выполнено методом просвечивающей электронной микроскопии с использованием разработанного в нашем коллективе способа количественной оценки локальных внутренних напряжений и кривизны-кручения кристаллической решетки [3].

В покрытиях Ti–Si–B–O–C–N показано, что при низкой температуре нанесения, т.е. низкой диффузионной подвижности адатомов на поверхности растущего покрытия и при малом содержании легирующих элементов (№1, таблица 1) формируется двухуровневая зеренная структура, т.е. зерна размером порядка (100 ÷ 500) нм фрагментированы на наноразмерные субзерна размером (10 ÷ 20) нм с высокими локальными внутренними напряжениями кристаллической решетки и наличием текстуры (Рис.1*а*).

При увеличении содержания кремния (№2, табл. 1) в структуре покрытия наблюдается увеличение аморфной составляющей и уменьшения размера зерна до 10 ÷ 20 нм, т. е покрытие становится нанокристаллическим с низким уровнем внутренних напряжений и отсутствием текстуры (рис 1*б*). В этом случае происходит непрерывное зарождение равноосных нанокристаллов.

Полученные покрытия являются сверхтвердыми, таблица 2.

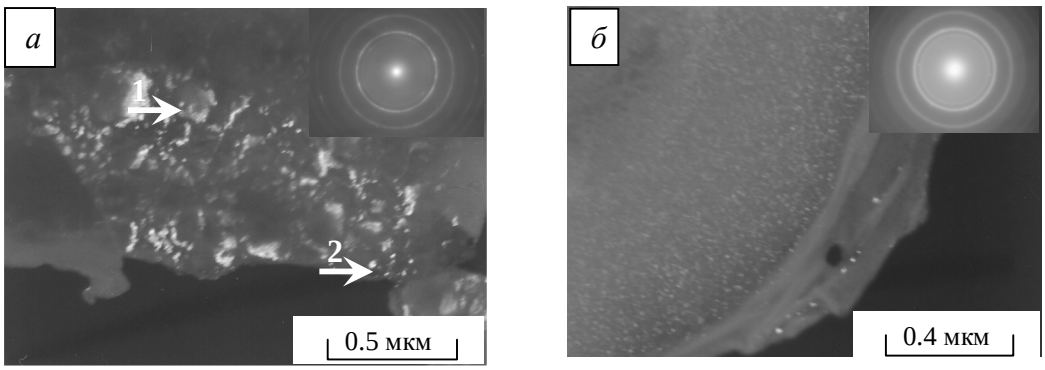


Рис.1. Покрытие Ti–Si–B–N. Темнопольные изображения и картины микродифракции. *а* – двухуровневая структура, *б* – нанокристаллическая структура.

Таблица 2**. Влияние состава и температуры нанесения покрытий на величину их микротвердости**

№№ покрытий	Температура подложки, (^{0}C)	Средние значения микротвердости (ГПа)	Средний размер зерна (нм)
1	200	43.1 ÷ 45.8	100 ÷ 300
	400	55.1 ÷ 58.2	10 ÷ 15
2	200	34.6 ÷ 35.0	10 ÷ 20
3	400 - 450	44.3 ÷ 51.0	20 ÷ 40
4	400 - 450	51.0 ÷ 58.8	50 ÷ 80
5	400 - 450	47.3 ÷ 51.4	> 200

Покрытие состава Ti–Si–Al–O–C–N было нанесено при температуре $T_{\text{осаждения}}$ = 400–450^{0}C, двухуровневая структура в данных покрытиях проявляется при малом содержании легирующих элементов (№5, табл. 1), рис.2*а*. Нанокристаллическая структура выявляется при большом содержании легирующих элементов (№ 3, табл. 1), рис.2 *б*.

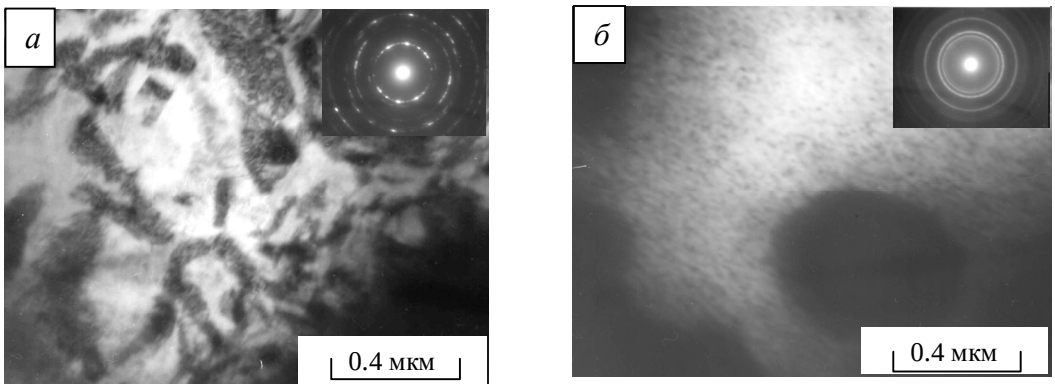


Рис.2. Покрытие Ti–Si–Al–N. Светлопольные изображения и картины микродифракции. *а* – двухуровневая структура, *б* – нанокристаллическая структура.

Таким образом, независимо от способа напыления обнаружено два типа структуры. Предполагается, что они формируются разными механизмами роста пленки.

1. Механизм столбчатого роста кристаллов с аксиальной текстурой и высокими локальными напряжениями, при котором обнаруживается двухуровневая структура с размером зерна порядка (100 ÷ 500) нм фрагментированных на наноразмерные зерна размером (10 ÷ 20) нм.

2. Механизм непрерывного зарождения равноосных нанокристаллов при котором обнаруживается структура с размером зерна порядка (10 ÷ 20) нм и отсутствием текстуры.

Таким образом, наиболее предпочтительными оказываются покрытия, в которых механизм столбчатого роста отсутствует, а непрерывное зарождение наноразмерных зерен происходит при высоких температурах синтеза ($T_{\text{осаждения}}$ = 400–500^{0}C). Следовательно, важным фактором сверхтвердости оказывается механизм роста. По результатам исследований можно предположить, что сверхтвердость определяется не только размером зерна, но и степенью дефектности и стабильности субструктуры в объеме субмикро- и нанозерен.

Важно отметить, что в отличие от покрытий *n*–TiN/*a*–Si_3N_4 [1, 2], исследованные нами системы покрытий Ti–Si–B–O–C–N и Ti–Si–Al–O–C–N, в которых содержание кислорода более 0.2 %, остаются сверхтвердыми.

Кроме того, оценка толщины межзеренной прослойки в этих покрытиях показывает, что она существенно превышает 1 нм.

При температурах синтеза отвечающих высокой подвижности точечных дефектов и атомов азота формируется стабильное безтекстурное состояние многоэлементных покрытий на основе TiN с наноразмерным зерном. Образованию таких покрытий способствует легирование кремнием, алюминием и бором.

Наличие в составе исследованных покрытий на основе TiN кислорода, углерода, кремния, алюминия и бора приводит, по-видимому, к образованию, помимо нанокристаллической фазы $Ti_{1-x}Si_xN$, аморфных или аморфно-кристаллических фаз типа борида, карбидов, окислов и более сложных соединений с высокой твердостью и прочными межатомными связями.

Снижение требования к чистоте покрытий по примесям упрощает технологию, так что наиболее перспективными сверхтвердыми покрытиями должны быть многоэлементные покрытия.

Работа выполнена при поддержке российско-американской программы "Фундаментальные исследования и высшее образование" (Министерство образования и науки РФ и CRDF) и гранта РФФИ 05-08-01277.

Список литературы

1. Veprek Stan, Veprek-Heijman Maritza G.J., Karvankova Pavla, Procharka Jan Different approaches to superhard coatings and hahocomposites. // Thin Solid Films. 2005 v. 476 – p. 1-29
2. Veprek S The search for novel, superhard materials. // Journal of Vacuum Science & Technology. v. 17, No. 5, Sep/Oct 1999 – p. 2401-2420
3. Тюменцев А. Н., Пинжин Ю. П., Коротаев А. Д., Третьяк М. В., Исламгалиев Р. К., Валиев Р. З. Электронно-микроскопические исследования границ зерен в ультрамелкозернистом никеле, полученном интенсивной пластической деформацией. ФММ, том 86, 1998,- вып. 6.

НАНОСТРУКТУРНЫЕ Me–O ПОКРЫТИЯ, ПОЛУЧЕННЫЕ МЕТОДОМ МЕХАНОАКТИВИРОВАННОГО ОКИСЛЕНИЯ

Муктепавела Ф. [1]*, Бакрадзе Г.[1], Григорьева Л.[1], Таманис Э.[2]

[1] *Институт физики твердого тела Латвийского университета, Рига, Латвия*
[2] *Даугавпилсский университет, Даугавпилс, Латвия*
* famuk@latnet.lv

Одним из простых и экономичных способов получения наноструктуры является метод больших пластических деформаций. Однако, традиционные методы получения наноструктурных материалов (размол, РКУ) для получения покрытий непригодны. В данной работе для этой цели использовано явление микроскопического переноса частиц металла при трении в варианте обработки двух поверхностей (металл-подложка) вращающейся проволочной щеткой при 293°К на воздухе. Под действием динамических сдвиговых деформаций (ДСД) происходит отрыв металлических частиц, сцепление с проволочкой и перенос к подложке. По нашим представлениям в процессе разрушения в частице формируется фрагментированная структура с размером ~100нм, содержащая сеть микротрещин. При соударении с подложкой в условиях ДСД происходит адгезионное взаимодействие металла с подложкой и еще большее измельчение структуры частицы. Процесс повторяется многократно и подобен в микроаспектах механическому легированию в аттриторах. Поскольку образование покрытия происходит на воздухе, то идет интенсивное окисление металлических внешних и внутренних поверхностей, что должно стабилизировать образующуюся наноструктуру металла. Технология получения и применения такого рода ”щеточных” покрытий разработана в [1]. Ранее нами этим способом были получены и исследованы свойства покрытий различных систем металл/металл, металл/неметалл [2]. Целью данной работы было исследование термической стабильности образующейся наноструктуры и возможности полного преобразования металла покрытия в окисел. Были выбраны покрытия Al на стекле, Al на Al, Al на Cu, Zn на стекле и Zn на SiO_2.

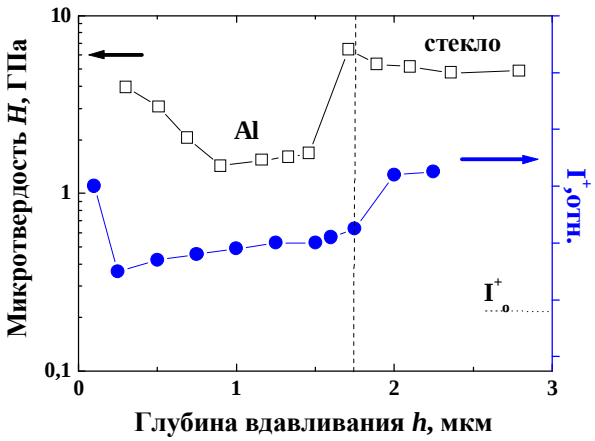


Рис.1. Зависимость микротвердости (H, ГПа) от глубины вдавливания индентора (h, мкм) для системы Al/стекло. На графике также показано распределение сигнала ВИМС ($I^+_{,отн.}$) ионов Al^+. Интенсивность неокисленного Al обозначена как I^+_0.

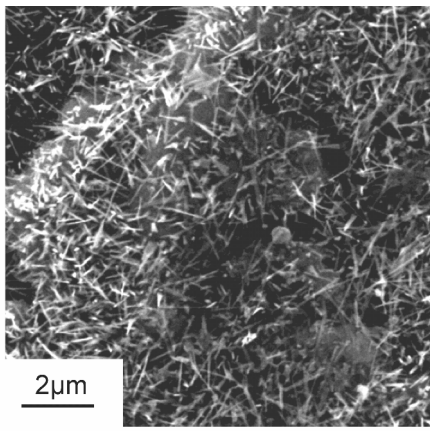


Рис.2. РЭМ изображение нитевидных кристаллов ZnO после обработки поверхности Zn- покрытия лазером.

Результаты показали высокий уровень микротвердости как Al (≈ 4 ГПа) , так и Zn (≈ 2 ГПа) покрытий сразу после их получения. Применение методов АСМ, РД, РЭМ и послойного химического (ВИМС) анализа покрытий позволило объяснить столь высокие значения микротвердости наноструктурным состоянием покрытий (d=100-250нм) и присутствием оксидных слоев (Рис.1). Все покрытия имели высокую адгезию к подложкам, что объясняется действием интенсивных сдвиговых деформаций [3]. Отжиг в вакууме (10^{-6}Па) в широком интервале высоких температур 423–823°К не привел к изменению структуры, среднего размера зерна и свойств в исследованных системах Al/стекло, Al/Al. Стабильность наноструктуры в этих системах можно объяснить присутствием тонких внутренних оксидных слоев, которые образуются уже во время получения покрытий. В то же время, в системе Al/Cu после отжига в вакууме наблюдалось появление окислов стехиометрического состава (Al_2O_3, Cu_2O, CuO) и не происходило образование химических соединений, характерных для фазовой диаграммы Al–Cu. Таким образом, в системе Al/Cu перераспределение кислорода, захваченного при получении, происходило как по внутренним границам раздела, так и в объеме медной фазы. Полного окисления алюминиевых покрытий не наблюдалось и при отжиге на воздухе, поскольку диффузия кислорода через слой окисленного алюминия, как известно, затруднена.

Для наноструктурных Zn–O покрытий факторы, затрудняющие диффузию кислорода и рост оксидной фазы, отсутствуют. Эксперименты показали, что объемная фаза стехиометрического состава ZnO присутствует сразу после получения Zn покрытий, а после отжига на воздухе (>773°К) происходила их трансформация в оптически прозрачное покрытие ZnO. Край фундаментального поглощения наблюдался при энергии 3.14эВ, что соответствует литературным данным для кристаллов ZnO. При этом микротвердость покрытия повышалась до 10–20 ГПа. На поверхности покрытий было видно зарождение нитевидных кристаллов (вискерсов, d = 50–100 nm, l = 2 мкм), которые в условиях отжига при более высокой температуре покрывали всю поверхность образца. Такой же эффект наблюдался при облучении покрытий лазером (532 нм, YAG:Nd) (Рис.2). При этом в спектрах фотолюминесценции наблюдались характерные для ZnO синие и зеленые полосы. Окисление цинка до прозрачного оксидного покрытия облегчено за счет процессов механоактивации и связано с присутствием большого количества структурных дефектов (дислокаций, сети микротрещин) и действием внутренних напряжений, ускоряющих диффузию кислорода.

Результаты показали, что использование описанного деформационного метода для получения наноструктурных покрытий весьма перспективно, поскольку в сравнительно простых условиях формируется нанокомпозитная структура материала, стабильная в широком интервале температур и обеспечивающая хороший комплекс микромеханических свойств. ZnO является функциональным полупроводниковым материалом и получение его методом механоактивированного окисления имеет научное и практическое значение.

Авторы благодарят проект ИНТАС (05-1000008-8120) за финансовую поддержку.

Список литературы

1. Л.С.Белевский, В.П.Анцупов, В.А.Досманов, Трение и износ, 1989, 10(1), 119.
2. Ф.Муктепавела, Г.Бакрадзе, Известия РАН Серия: Физическая, 2006, 70(9), 1385.
3. F.Muktepavela, I.Manika, J.Kalnacs, Latvian J. Phys. Tech.Sci., 2000, 6, 141.

ФОРМИРОВАНИЕ ГРАДИЕНТНОЙ СМК СТРУКТУРЫ В МАГНИТОТВЕРДЫХ СПЛАВАХ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ Fe–Cr–Co ПРИ ДЕФОРМАЦИИ МЕТОДОМ СЛОЖНОГО НАГРУЖЕНИЯ

Корзников А. В., Корзникова Г. Ф.

Институт проблем сверхпластичности металлов Российская академия наук, Уфа,
korznikov@imsp.da.ru

В последнее время в связи с разработкой нового поколения высокоскоростных роторов турбодвигателей, турбогенераторов, маховичных аккумуляторов и технологических центрифуг повышенной мощности, имеющих относительно большие размеры, стали предъявляться и высокие требования к механическим свойствам постоянных магнитов. При этом ряд промышленно получаемых магнитных материалов обладает необходимыми для обеспечения заданных мощностей магнитными характеристиками, но неудовлетворительны по механическим свойствам, в том числе статической и усталостной прочности в условиях эксплуатации.

Сплавы системы Fe–Cr–Co относятся к группе деформируемых магнитотвердых материалов дисперсионно-твердеющего класса. Деформация этих сплавов обычно осуществляется при температурах выше 800°C. Высококоэрцитивное состояние (ВКС) в них формируется за счет распада α-твердого раствора в процессе термомагнитной обработки и ступенчатого отпуска при температурах ниже 650°C. Формирование ВКС сопровождается охрупчиванием сплавов. Повышение прочностных характеристик в этих сплавах возможно несколькими путями, основным подходом которых является уменьшение размера зерен.

Цель настоящей работы: оценить влияние сложного нагружения на структуру и характер упрочнения в магнитотвердых сплавах Fe–30%Cr8%Co и Fe–25%Cr15%Co с одно- и двух фазной структурой соответственно в интервале температур горячей деформации.

Литые заготовки сплавов Fe–30Cr–8Co и Fe–25Cr–15Co закаливали от 1200°C в воду. Из закаленной на однофазный *a*-твердый раствор заготовки вырезали цилиндрические образцы диаметром 12 мм и высотой 10 мм. Образцы деформировали при температурах 700, 750, 800 и 850°C, что соответствует однофазной α области в Fe–30Cr–8Co сплаве и двухфазной α+γ области для Fe–25Cr–15Co. Деформацию проводили в изотермических условиях в два этапа: на первом этапе использовали схему осадки, а на втором кручения. Скорость деформации при осадке составила $4*10^{-3}c^{-1}$, при кручении $4*10^{-2}c^{-1}$.

Микроструктуру образцов изучали в растровом электронном микроскопе JXA 6400 при ускоряющем напряжении 10 кВ. Спектры разориентировок границ зерен изучали методом дифракции обратноотраженных электронов (EBSD) на растровом электронном микроскопе JSM 840 с приставкой OXFORD INCA при ускоряющем напряжении 20 кВ.

Сплав Fe–25Cr–15Co, закаленный из однофазной α области и затем подвергнутый отжигу в интервале температур 700–850°C, имеет структуру матричного типа, состоящую из равноосных зерен α матрицы размером порядка 150 мкм и пластин γ фазы. На рис.1 *а-г* в качестве примера приведены изображения микроструктуры поперечного сечения образцов, деформированного при 750°C. В целом, структура образцов Fe–25Cr–15Co, подвергнутых сложному нагружению при 700, 800, 850°C имеет такой же характер, как и после деформации при 750°C. В верхнем слое образцов (вблизи неподвижного бойка) происходит небольшое удлинение зерен α-фазы и фрагментация γ пластин. Максимальный размер зерен α фазы около 100мкм был обнаружен в верхнем слое об-

разца, после сложного нагружения при 850°С. В средней части всех образцов трансформация структуры происходит не полностью и образуется структура смешанного типа – сильно вытянутые зерна α фазы с ячеистой структурой и фрагментированные пластины γ-фазы. Вблизи подвижного бойка при всех температурах нагружения формируется однородный слой с СМК структурой, состоящей из равноосных зерен α и γ-фаз. EBSD анализ показал преимущественно высокоугловые разориентации границ зерен в активной зоне деформации.

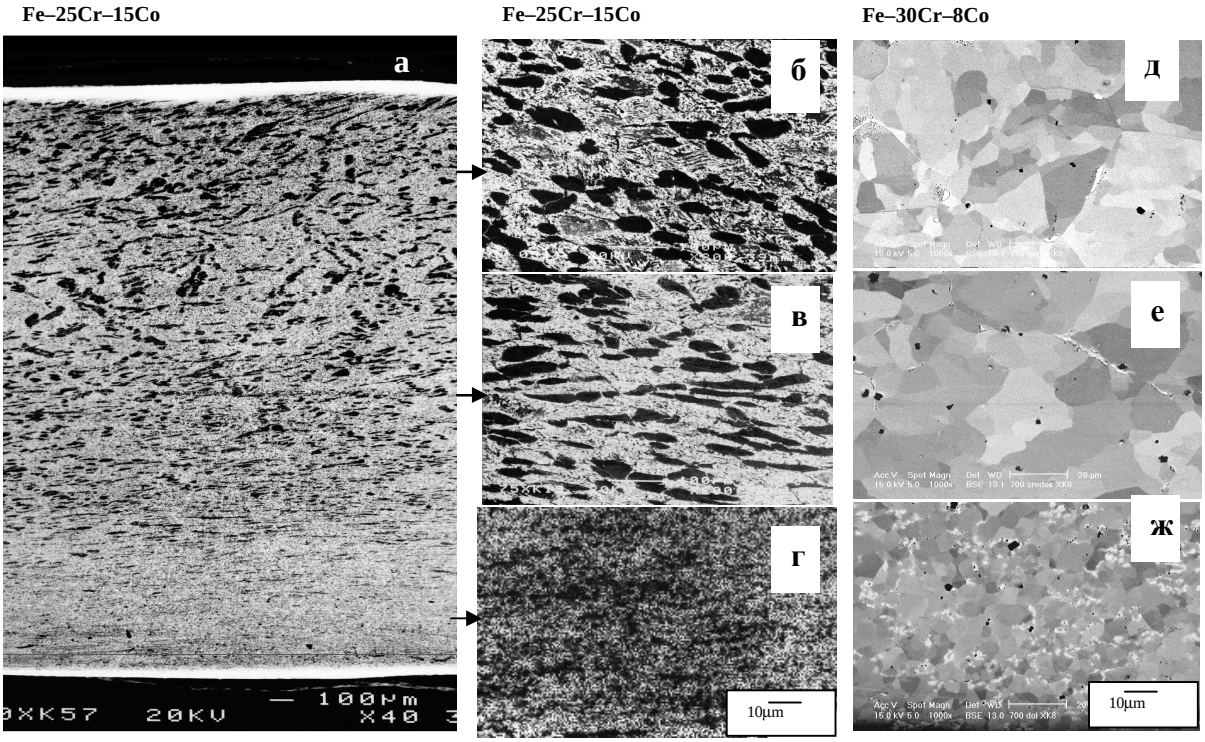
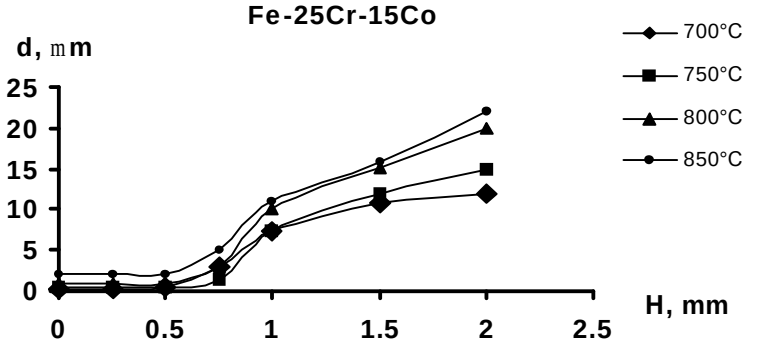


Рис. 1. Панорамное изображение сечения образца (*а*) и изображения верхней (*б, д*), средней (*в, е*) и нижней (*г, ж*) частей образцов Fe–25Cr–15Co (*а-г*) и Fe–30Cr–8Co (*д-ж*) деформированных при 750°С.

Структура деформированного образца сплава Fe–30Cr–8Co, как видно на рис. 1 *д-ж*, по сечению неоднородна, как и в случае сплава Fe–25Cr–15Co. Наибольшее измельчение структуры наблюдалось в нижней части образца вблизи подвижного бойка. В верхней части образца размер зерен α фазы составлял 60 мкм, в средней порядка 50 мкм, а в нижней не превышал 5 мкм. Рентгеноструктурный фазовый анализ показал, что при всех температурах деформации сплав остается однофазным. По данным EBSD анализа деформация привела к значительному изменению спектра разориентировок зерен образцов при всех температурах деформации. Доля высокоугловых границ зерен резко уменьшилась, а доля малоугловых разориентаций значительно выросла в активной зоне деформации и сформировалась структура смешанного типа. Причем, с увеличением температуры деформации с 700 до 850°С доля малоугловых границ уменьшается с 45% до 30%.

Распределение поперечного размера зерен α фазы по сечению образцов обоих сплавов приведено на рис. 2. Видно, что с уменьшением температуры деформации размер зерен уменьшается в обоих сплавах. Измерение микротвердости по сечению образцов показало, что мелкозернистым участкам в активной зоне деформации соответствуют наибольшие значения микротвердости для обоих сплавов при всех температурах деформации.

а



б

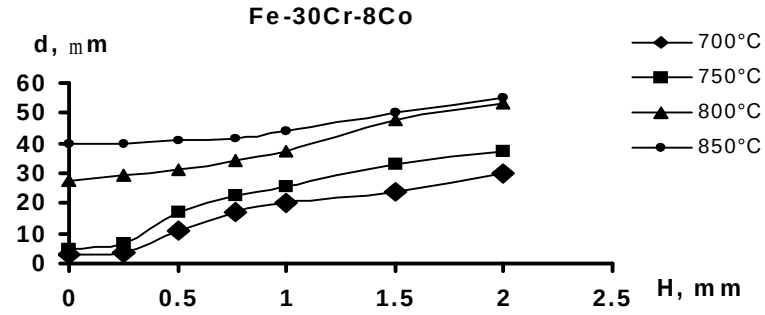


Рис. 2. Распределение размера зерен по сечению образцов сплавов Fe–25Cr–15Co (*а*) и Fe–30Cr–8Co (*б*) после сложного нагружения при 750, 800, 850 и 900°C.

Таким образом, деформация методом сложного нагружения открывает возможность поверхностной обработки магнитотвердых сплавов системы Fe–Cr–Co, что может быть использовано для повышения прочностных характеристик постоянных магнитов. В сплаве Fe–25Cr–15Co оптимальный интервал температур дефомационно-термической обработки методом сложного нагружения составляет 800–900°C, а в сплаве Fe–30Cr–8Co – 700-750°C. Сочетание высокой прочности за счет измельчения структуры в приповерхностном слое материала и высокого уровня магнитных свойств за счет сохранения структуры в объеме материала очень важно для разработки нового поколения магнитоэлектрических преобразователей энергии и сверхскоростных электрических машин с магнитными роторами. Использованный в настоящей работе метод может быть применен к немагнитным материалам – сталям ферритного и аустенитно-ферритного класса в качестве упрочняющей поверхностной обработки.

Работа выполнена при поддержке ФЦП Г.к. № .№ 02.513.11.3319

СТРУКТУРА И ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ НАМАГНИЧЕННОСТИ СОЕДИНЕНИЯ Lu_2Fe_{17} В РАЗЛИЧНЫХ СТРУКТУРНЫХ СОСТОЯНИЯХ

Корзникова Г. Ф. Чеппе Т.*

Институт проблем сверхпластичности металлов Российская академия наук, Уфа, korznikova@anrb.ru
**Институт металлургии и материаловедения Польская академия наук, Краков, Польша,* nmczeppe@imim-pan.krakow.pl

Для интерметаллических редкоземельных соединений системы R–Fe существует парадоксальная тенденция уменьшения температуры Кюри T_c по мере роста содержания в них железа. При этом наиболее богатые железом соединения типа R_2Fe_{17} имеют

наименьшие для сплавов R–Fe значения T_c порядка 260–400 К. Обычно эту тенденцию объясняют в модели локализованных электронов, в которой утверждается, что всегда два атома железа взаимодействуют ферро- или антиферромагнитно при расстояний между ними больше или меньше 0,25 нм, соответственно [1]. С увеличением содержания железа в сплавах R–Fe растет число пар атомов железа с расстояниями, близкими к этому критическому значению. В соединении Lu_2Fe_{17} ионы Lu имеют наименьший радиус среди лантаноидов [2]. В результате этого в соединении Lu_2Fe_{17} расстояния между ближайшими атомами железа оказывается достаточно короткими r Fe–Fe < 0,25нм, и отрицательные обменные взаимодействия доминируют в подрешетке 3d-переходного металла, приводя к возникновению неколлинеарных магнитных структур ниже температуры магнитного упорядочения.

Вместе с тем, эксперименты по интенсивной пластической деформации (ИПД) магнитоупорядоченных металлов и соединений показали, что такие фундаментальные характеристики, как намагниченность насыщения и точки магнитных превращений, могут быть структурно чувствительными, а ИПД приводит не только к формированию нанокристаллической структуры в них, но и вызывает увеличение параметров решетки [3].

В настоящей работе приводятся результаты экспериментального изучения некоторых магнитных свойств сплава Lu_2Fe_{17} в нанокристаллическом состоянии, полученном интенсивной деформацией. Для сравнения были исследованы субмикрокристаллическое и крупнозернистое структурные состояния образцов того же состава.

Исследования проводились на интерметаллидном соединении Lu_2Fe_{17}, которое выплавлялось методом высокочастотной индукционной плавки в среде особо чистого аргона. В качестве исходных компонент использовали железо с чистотой 99,9% и лютеций с чистотой 99,5%.

Нанокристаллическая (НК) структура была получена методом интенсивной пластической деформации гомогенизированной заготовки кручением на наковальнях Бриджмена под давлением 8 ГПа при комнатной температуре поворотом на угол 4π. Выбор метода интенсивной пластической деформации для формирования НК структуры обусловлен тем, что этот метод не вносит загрязнений в исходный материал и позволяет получить беспористые образцы. Субмикрокристаллическая (СМК) структура была получена измельчением крупнозернистого образца в агатовой ступке в защитной среде. Порошок был выделен седиментационным методом. Средний размер кристаллитов СМК образца, определенный на сканирующем электронном микроскопе JSM-840, составил 1 мкм. Микроструктуру НК образцов исследовали на просвечивающем электронном микроскопе JEM 2000EX. Размер кристаллитов НК образца, оцененный по светлопольным снимкам, составляет 20-30 нм.

Гистерезисные магнитные свойства изучались на вибрационном магнитометре в поле до 1,6 $*10^3$ кА/м. Измерения температурной зависимости намагниченности при повышенных температурах проводили на магнитных микровесах в вакууме 1,3 $*10^{-2}$ Па в поле 250 кА/м в интервале температур 78–1070 К.

Коэрцитивная сила. Соединения R_2Fe_{17} обладают большой одноосной магнитокристаллической анизотропией. Следовательно, в этих соединениях в нанокристаллическом состоянии должна наблюдаться высокая коэрцитивная сила. Исходя из этого, были проведены измерения коэрцитивной силы (H_c). В недеформированном крупнозернистом (КЗ) образце Lu_2Fe_{17} величина H_c при 298 К не превышает 2,6 кА/м, в образцах с СМК и НК структурой она составляет 5,3 и 8,0 кА/м, соответственно.

Температурная зависимость намагниченности. Кривые температурной зависимости намагниченности σ (T) в поле H = 250 кА/м для образцов в различных структурных состояниях приведены на рис.1 (*а* - *в*). Как видно, во всех структурных состояниях температурные зависимости намагниченности имеют одинаковый характер -– вблизи 305 К соответствующей точке Кюри фазы Lu_2Fe_{17}, происходит значительное падение

намагниченности. При этом, наклон кривой σ (*T*) зависит от структурного состояния - для КЗ состояния он очень крутой, в НК состоянии более пологий. Температура Кюри НК образца, оказалась на 25 ^{0}C больше, чем в КЗ и СМК образце.

Необычный ход кривой намагниченности при нагревании образца с СМК структурой (рис. 1 *б*) можно объяснить выделением α-Fe, потому при температуре Кюри основного соединения Lu_2Fe_{17} магнитный момент образца полностью не исчезает, а температура полного исчезновения намагниченности образца совпадает с точкой Кюри железа (1040 К). По-видимому, при нагревании в вакууме мелких частиц соединения Lu_2Fe_{17} происходит его распад с выделением чистого железа.

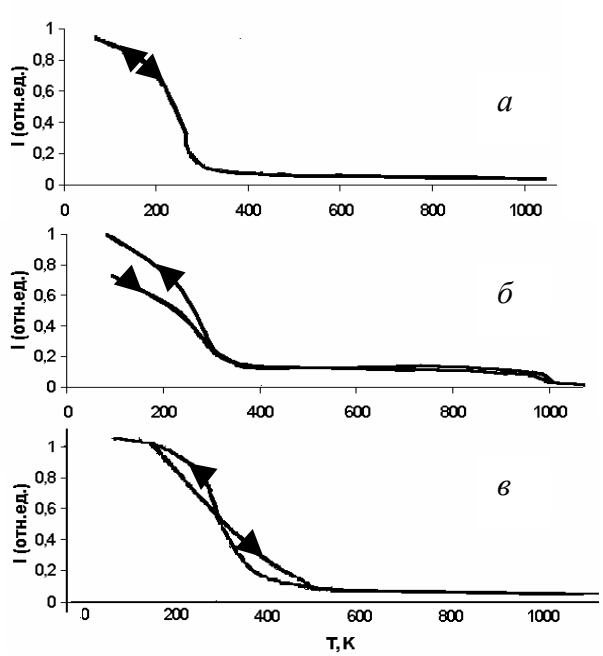


Рис. 1. Кривые температурной зависимости намагниченности σ (*T*), для образцов Lu_2Fe_{17} в крупнозернистом (*а*), в субмикрокристаллическом (*б*) и в нанокристаллическом (*в*) состояниях.

Для выяснения термостабильности различных структурных состояний исследуемого соединения кривые σ (*T*) были измерены также и при остывании образца после высокотемпературного нагрева. Кривые σ (*T*), измеренные при нагревании и остывании образцов полностью совпадает только в случае КЗ состояния (рис. 1*а*), что свидетельствует о высоко термостабильности соединения в КЗ состоянии. В СМК образце кривая σ (*T*) при остывании идет несколько выше, а σ (*T*) при остывании НК образца (рис. 1*в*) становится похожей на кривую σ (*T*) КЗ образца (рис. 1*а*), что связано с рекристаллизацией структуры в ходе нагрева до высоких температур. При этом выделения чистого железа обнаружено не было, что говорит о термостабильности соединения в НК состоянии.

Таким образом, в НК состоянии соединение Lu_2Fe_{17} имеет повышенную коэрцитивную силу, сохраняет фазовый состав и не распадается при нагреве, а также имеет более высокую точку Кюри. Последнее, по-видимому, связано с увеличением межатомных расстояний и обменным взаимодействием в парах атомов Fe–Fe. Эксперименты по гидрированию и азотированию подтверждают, что увеличение параметров решетки приводит к повышению точки Кюри [4].

В заключение авторы выражают благодарность С.А. Никитину за предоставленный образец соединения Lu_2Fe_{17}. Работа была поддержана ФЦП Г.к.№ 02.513.11.3319.

Список литературы

1. Тейлор К. Интерметаллические соединения редкоземельных металлов.-М.: Мир, 1974.-221с.
2. Физика и химия редкоземельных элементов : Справочник под ред. К. Гшнайднера, Л. Айринга.- М.: Металлургия, 1982.
3. Saturation Magnetization and Curie Temperature of Nanocrystalline Nickel. / R.Z. Valiev, G.F. Korznikova, Kh.Ya. Mulyukov , et al. // Phil. Mag. B. – 1997. - V. 75. - N6. - P. 803-811.
4. Никитин С.А, Терешина И.С. Влияние атомов внедрения на эффективные обменные поля в ферримагнитных соединениях R_2Fe_{17} и $RFe_{11}Ti$.- ФТТ. – 2003. – т.45. - вып.10 - С. 1850-1865.

ПРИМЕНЕНИЕ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СЦИНТИЛЛЯТОРОВ В ПРОТИВООПУХОЛЕВОЙ ТЕРАПИИ

Кривко О. А., Классен Н. В., Шмытько И. М., Кудренко Е. А., Шмурак С. З., Кедров В. В., Струкова Г. К., Кобелев Н. П.

Институт физики твердого тела РАН, Черноголовка,
krivko@issp.ac.ru

Для человечества уже долгое время является острым вопрос методов терапии опухолевых заболеваний. Наиболее часто применяемые методы, такие как химическая и фотодинамическая терапия, имеют относительно хорошие результаты. Однако каждый из них обладает рядом недостатков, которые могут оказаться критическими при лечении конкретных заболеваний. Фотодинамическая терапия разрушает опухолевые клетки только в приповерхностных тканях организма, так как лазерное излучение, возбуждающее фотосенсебилизатор, имеет небольшую глубину проникновения в организм. Эффективность химической терапии не зависит от положения опухолей в теле, но ее селективность очень низка, применяемые препараты могут быть губительны не только для патологических клеток, но и для всего организма в целом.

Наши разработки в нанотехнологии, изучении физических и химических свойств нанокристаллических сцинтилляторов на основе оксидов и фторидов тяжелых металлов показали, что эти материалы могут эффективно использоваться в антираковой терапии, сочетая преимущества вышеуказанных методов терапии, и в то же время – избегая их недостатков.

Наносцинтилляторы и нанолюминофоры – это твердые неметаллические образования размерами от 5 до 100 нанометров (рис. 1), которые в результате возбуждения их электронной подсистемы, происходящего при поглощении ионизирующего излучения (заряженных элементарных частиц, гамма- и рентгеновских фотонов) или световых квантов, излучают свет определенной длины волны.

Размер сцинтилляционных наночастиц может регулироваться путем вариации условий синтеза (например, температуры отжига, рис. 2), таким образом, технически возможно введение этих сцинтилляторов непосредственно в опухолевые клетки.

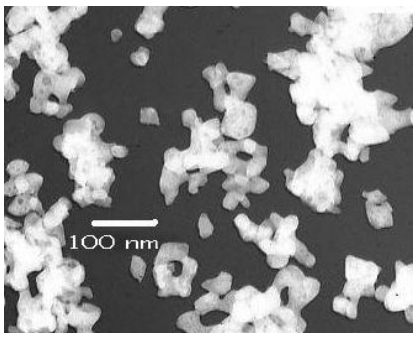


Рис. 1. Наночастицы LuF_3. ПЭМ.

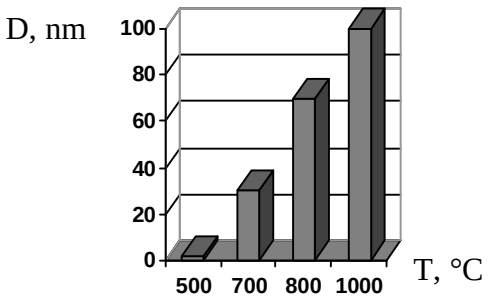


Рис. 2. Зависимость размера частиц LuF_3 от температуры отжига.

Спектральный диапазон излучения сцинтилляторов, возбужденных поглощенными рентгеновскими квантами, может варьироваться в зависимости от состава материала в диапазоне от 250 нанометров (ультрафиолетовая область) к 650 нанометров (красный свет). Например, борат лютеция, активированный скандием, испускает свет с максимумом интенсивности на длине волны 270 нанометров (рис. 3), центр спектра излучения

фторида лютеция, активированного гадолинием – 313 нанометров (рис. 4), несколько соединений редкоземельных элементов, активируемых тербием, испускают свет в спектральном диапазоне от 530 до 570 нанометров (зеленый) (рис. 5), тогда как максимум излучения соединений, активированных европием, близок к 615 нанометрам (оранжевый - красный) (рис. 6).

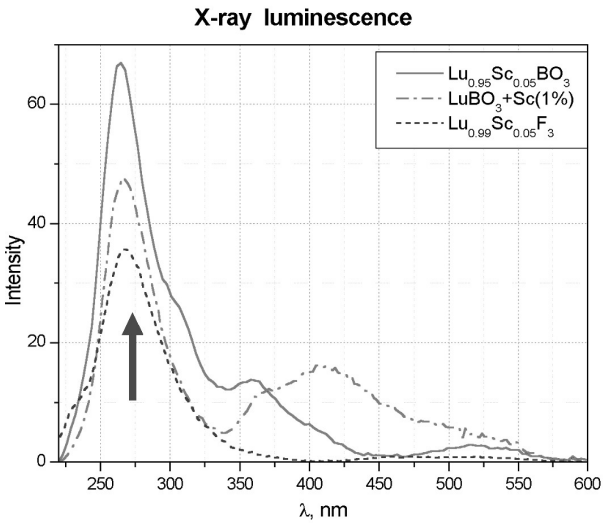


Рис. 3. Спектры рентгенолюминесценции $LuBO_3$.

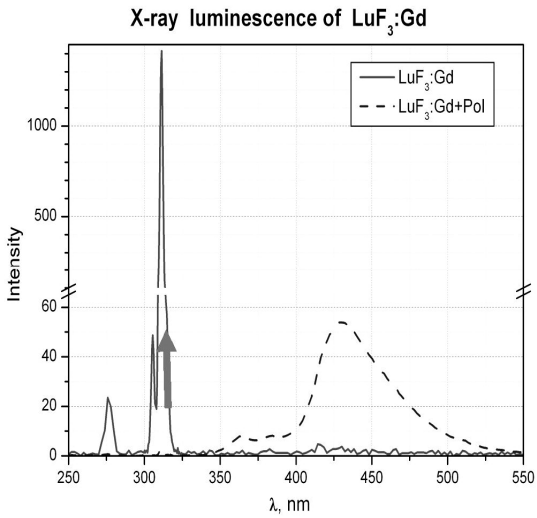


Рис. 4. Спектр рентгенолюминесценции LuF_3.

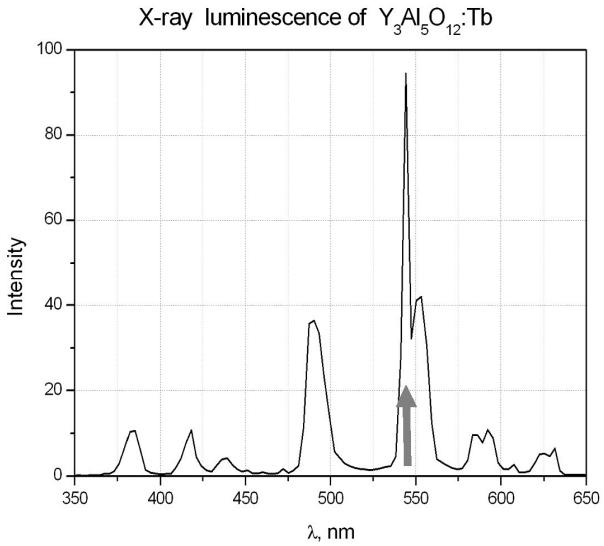


Рис. 5. Спектр рентгенолюминесценции $Y_3Al_5O_{12}$.

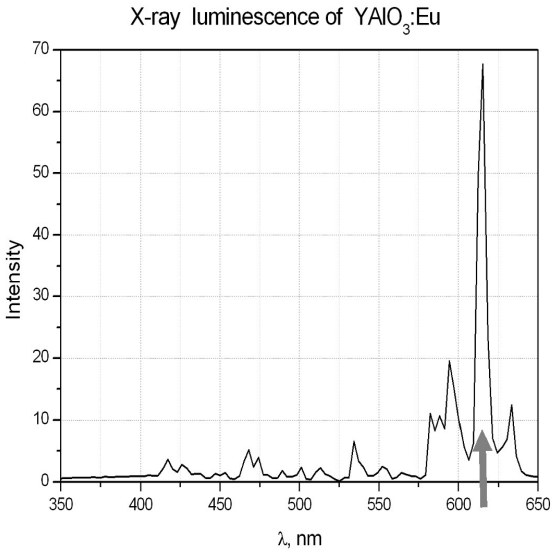


Рис. 6. Спектр рентгенолюминесценции $YAlO_3$.

Обширное многообразие наносцинтилляторов и нанолюминофоров, позволяет, с одной стороны, обеспечить введение необходимого количества наночастиц в область опухоли и, с другой стороны, подобрать такой спектральный диапазон излучаемых ими фотонов, чтобы воздействие этих фотонов на опухолевые клетки носило оптимизированный характер. Например, это может быть сравнительно жесткое ультрафиолетовое излучение (с длиной волны меньше 280 нм), которое непосредственно убивает клетки (рис. 7*а*), или фотоны видимого света, возбуждающие параллельно введенные в

опухоль фотосенсибилизаторы, которые будут уничтожать опухолевые клетки химически активным синглетным кислородом (или же корректировать деятельность тех или иных клеточных компонентов заданным образом) (рис. 7*б*).

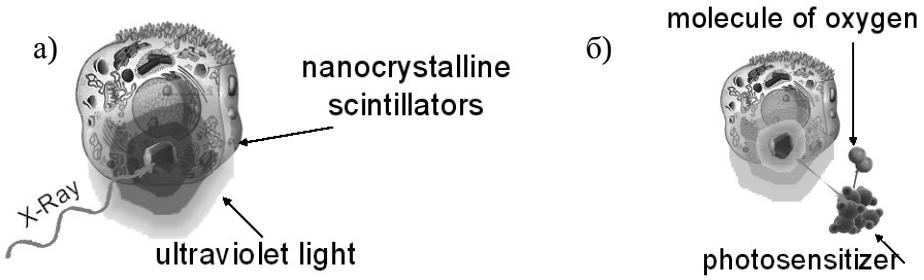


Рис. 7. Схемы противоопухолевой терапии при возбуждении рентгеновским излучением.

Два вышеописанных метода основаны на применении излучения наносцинтилляторов при их возбуждении рентгеновским излучением. Но возможен еще один способ многоступенчатого возбуждения с помощью дальнего красного или инфракрасного света (рис.8). Глубина проникновения такого излучения в ткани организма значительно больше, чем света видимого диапазона, что дает новые возможности для противоопухолевой терапии. Стоит отметить преимущество применения наносцинтилляторов в фотодинамической терапии, описанного во втором методе. В данном случае излучение наночастиц лежит в видимом диапазоне, и впоследствии возбуждает фотосенсебилизатор, не вредя при этом здоровым клеткам, тогда как ультрафиолетовое излучение может привести к дополнительным повреждениям ДНК.

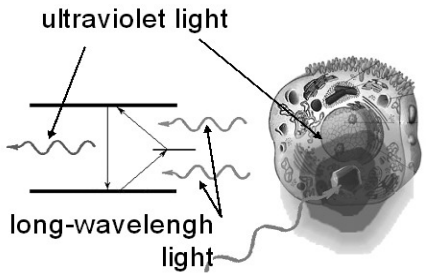


Рис. 8. Схема противоопухолевой терапии при возбуждении длинноволновым излучением.

Сцинтилляторы на основе тяжелых элементов обладают довольно высокой степенью поглощения рентгеновских лучей с энергией порядка 100 КэВ, тогда как организм человека или животного для этого излучения почти прозрачны. Поэтому сцинтилляционная терапия может быть проведена в любой части тела и с хорошей локальностью (которая будет обеспечиваться с одной стороны селективным введением наносцинтилляторов и фотосенсибилизаторов и, с другой стороны, фокусировкой рентгеновского облучения на области с опухолью).

Поиск оптимальных путей сцинтилляционной терапии нуждается в большом объеме экспериментальной работы по изучению необходимых химических составов и размеров наносцинтилляторов для различных видов опухолей, селективности доставки наносцинтилляторов к раковым клеткам и удаления этих наночастиц из организма после окончания терапии, а так же зависимости интенсивности и спектров излучения от размера и состава наночастиц, интенсивности и энергий рентгеновского облучения и т.д.

РАЗРАБОТКА НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СЦИНТИЛЛЯЦИОННЫХ ДЕТЕКТОРОВ С МНОГОКРАТНЫМ УЛУЧШЕНИЕМ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ, БЫСТРОДЕЙСТВИЯ, РАДИАЦИОННОЙ ПРОЧНОСТИ И ПРОСТРАНСТВЕННОГО РАЗРЕШЕНИЯ

Кривко О. А., Классен Н. В., Шмытько И. М., Кудренко Е. А., Шмурак С. З., Кедров В. В., Струкова Г. К., Кобелев Н. П.

Институт физики твердого тела РАН, Черноголовка,
krivko@issp.ac.ru

Уже более 50 лет во многих лабораториях мира ведутся исследования по разработке новых видов сцинтилляционных кристаллов с улучшенными параметрами (интенсивностью и кинетикой высвечивания, радиационной прочностью, энерегетическим и пространственным разрешением). Такое внимание обусловлено широтой применений сцинтилляторов в областях, где требуется регистрация ионизирующих излучений. Это, прежде всего – медицинская диагностика (рентгеноскопия, рентгеновская и позитронная томографии), рентгеновские просвечивающие установки антитеррористического контроля, радиационный мониторинг окружающей среды и т.д. Следует признать, что, несмотря на многолетние усилия большого количества специалистов, прогресс в улучшении сцинтилляционных параметров происходит очень медленно. Например, за 50 лет эффективность преобразования энергии поглощенных рентгеновских квантов в энергию излученного света была увеличена лишь в полтора раза (от 15 % для монокристаллов иодистого натрия, легированных таллием, до 22 % у монокристаллов бромистого лантана, легированных церием). В то же время эта характеристика является важнейшей, т.к. именно эта эффективность определяет и уровень доз рентгеновского облучения пациентов при медициской диагностике (а в рентгеновской томографии эти дозы могут достигать опасного уровня), и чувствительность систем радиационного мониторинга, и предельные толщины объектов, подвергающихся антитеррористическому просвечиванию.

Между тем, в полпроводниковых излучателях света, светодиодах и лазерах, был достигнут громадный прогресс в эффективности преобразования введенной энергии в световое излучение (от 50 до 80 % !). Этот прогресс во многом определяется переходом оптоэлектроники на наноскопические размеры светоизлучателей. Оказалось, что в наносистемах возникает несколько факторов, многократно усиливающих вероятность светоизлучения. Поэтому по примеру наноскопической оптоэлектроники мы попытались перейти от монокристаллических макросцинтилляторов к сцинтилляторам аналогичных химических составов, но имеющих наноразмеры.

Прежде всего, был развит ряд методик синтеза нанокристаллических оксидов и фторидов редкоземельных металлов, которые среди современных сцинтилляторов наиболее популярны. Эти методики отличаются сравнительной простотой (сочетание пиролиза растворов исходных компонентов в легкоплавких растворителях с последующими отжигами, регулирующими размеры нанокристаллитов). При исследованиях зависимостей светоизлучательных параметров от размеров наночастиц сложных оксидов (бората лютеция, иттрий – аллюминиевого граната и др.) выявились два нетривиальных явления. Во-первых, интенсивность излучаемого при рентгеновском возбуждении света оказалась немонотонно зависящей от размера: при средних диаметрах частиц от 70 до 100 нм наблюдался максимум (рис. 1).

При этом величина максимума в 3–5 раз превзошла светоизлучательную способность монокристалла аналогичного состава. Кинетика сцинтилляций в нанокристаллах также оказалась значительно лучше: в боратах лютеция и гадолиния с размерами менее

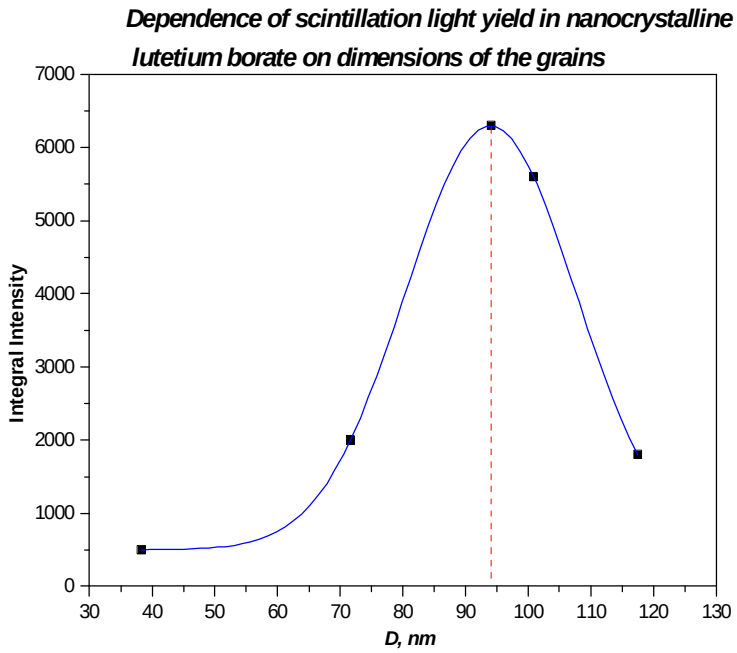


Рис. 1. Зависимость интенсивности свечения $LuBO_3$ от размера частиц.

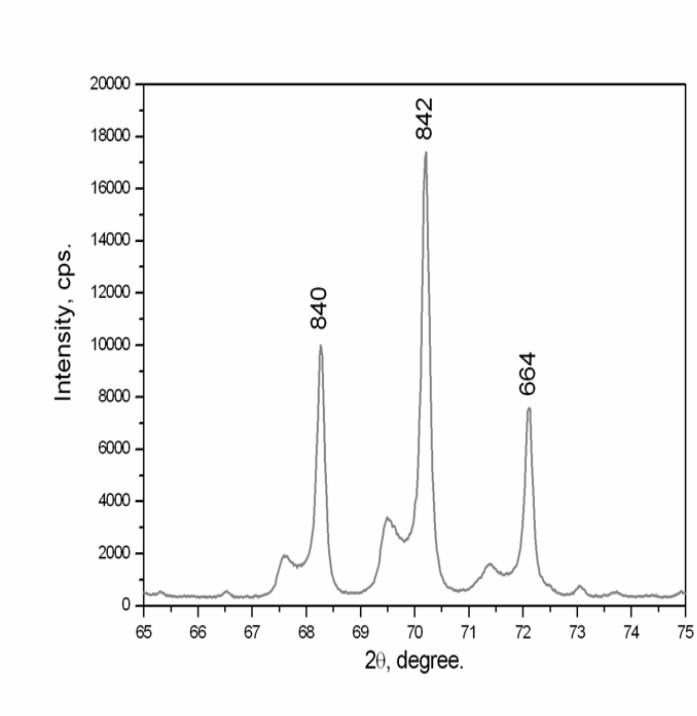


Рис. 2. Рентгеновская дифрактограмма наночастиц $LuBO_3$. Дополнительные рефлексы слева от основных указывают на наличие слоя с увеличенным параметром решетки.

100 нм времена нарастания свечения оказались короче 0,1 нс, в то время как в макрокристаллах эти величины превышают наносекунду.

Рентгеноструктурные исследования наносцинтилляторов также принесли качественно новые результаты. Оказалось, что, несмотря на весьма малые размеры (20–50 нм), оксидные наночастицы имеют слоистую структуру: в наружной области с четко определенной границей межатомное расстояние больше, чем в объеме, на величину порядка 1 % (рис. 2), а объем слоя с увеличенным параметром решетки составляет 20– 30% (но при этом симметрия решетки не отличается от объемной). Обнаруженная слоистость позволяет объяснить как значительное увеличение светоизлучательной способности, так и многократное ускорение кинетики сцинтилляций. В ионных кристаллах, к которым относятся исследуемые нами оксиды, зонная структура описывается приближением сильной связи, где разрешенные электронные зоны формируются из расщепленных уровней отдельных атомов. В этом случае увеличение межатомного расстояния приводит к уменьшению расщепления и, соответственно, расширению запрещенных зон. Поэтому вероятность нахождения электронных возбуждений в приповерхностном слое уменьшается. Кроме того, за счет перетекания части валентных электронов из внутренней области в наружную оболочку возникает на переходе между двумя областями возникает слой двойного заряда (снаружи – отрицательный, внутри – положительный). Не исключено также, что из-за повышения внутренней энергии переходной области она оказывается

зоной стекания примесных атомов (в частности – активаторов свечения). За счет описанных выше факторов в подобном переходном слое будут скапливаться как неравновесные электронно- дырочные пары, так и центры свечения, которые должны их захватывать. Повышение концентраций значительно увеличивает частоту столкновений пар с центрами и, следовательно, ускоряет время заполнения активаторов, ускоряя, тем самым, нарастание сцинтилляций. Описанная структура дает несколько факторов для объяснения возрастания светимости наночастицы. Во-первых, длина окружности наночастиц, дающих максимум свечения, близка в длине волны излучаемого света. За счет этого формируется резонатор, способный значительно усилить вероятность излучательных электронных переходов. Во-вторых, переходный слой между областями с разными параметрами решетки должен иметь толщину в несколько нанометров, что может существенно деформировать электронные и фононные состояния в этой области и значительно изменить за счет квантового конфайнмента соотношения между вероятностями излучательных и безизлучательных переходов.

Близость внешней поверхности наночастицы к любой ее точке приводит к тому, что собственные структурные дефекты стремятся выйти из объема на поверхность за сравнительно короткие времена. Одним из результатов этого процесса должно быть значительное повышение радиационной прочности наночастиц, т.к. создаваемые радиацией структурные дефекты будут быстро аннигилировать на поверхности, что приведет к сохранению свойств частицы при дозах облучения значительно выше тех, которые выдерживает объемные кристаллы. За счет этого возможно создание из наносцинтилляторов радиационных дефектов с многократно увеличенной радиационной прочностью для измерений радиации непосредственно внутри атомных реакторов и других мощных источников радиоактивности, что в данное время при острой необходимости повышения надежности атомных станций – весьма актуальная проблема.

В дополнение к утверждению о радиационной прочности наночастицы следует заметить, что существуют и такие наночастицы, которые, наоборот, способны быстро изменить свои структурные состояния под действием даже одиночных квантов рентгеновского излучения. Это – наночастицы полиморфных материалов (т.е. имеющих не одно структурное состояние). На примере оксида ванадия показано, что полиморфные наноматериалы при повышении плотности электронных возбуждений в них до 10^{20} – 10^{21} $см^{-3}$ способны изменить свою фазовое состояние за времена менее пикосекунды. Этот эффект позволяет разработать сверхбыстрые радиационные детекторы с быстродействием порядка пикосекунды. Это важно, например, для создания время-пролетной регистрации рентгеновских квантов, с использованием которой возможно получение объемных изображений внутренних объектов (например, при медицинской диагностике) путем только однократного сканирования с пространственным разрешением порядка 0,3 мм. Заметим, что активно применяемая сейчас рентгеновская томография требует порядка 100 сканирований. Если же из подобных наночастиц изготовить экран для регистрации планарного распределения интенсивности рентгеновского излучения, пространственное разрешение такого экрана реально может быть улучшено до разрешения оптического микроскопа (т.е. 2 – 3 микрона, в то время как сейчас разрешение рентгеновских экранов – порядка 100 микрон). Это улучшение достигается за счет того, что вторичные рентгеновские кванты, которые обычно и уширяют область попадания рентгеноского фотона, в данном случае не будут вызывать структурных превращений в связи с недостатком энергии.

СТРУКТУРНО-ЧУВСТВИТЕЛЬНЫЙ МЕТОД ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОГО ТЕРМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Мощенский Ю. В.

Самарский государственный технический университет, Самара,
yvmos@yandex.ru

Термические методы анализа, среди которых особое место занимает дифференциальный термический анализ (ДТА), относят к важнейшим методам физико-химического исследования веществ. Изучение тепловых эффектов, сопровождающих изменение внутренней энергии твёрдого тела, температурной зависимости теплоёмкости твёрдого тела позволяет получать фундаментальную информацию о характере преобразования энергии. "Теплоёмкость является структурно-чувствительным свойством, весьма отзывчивым к превращениям твёрдого тела, связанным с изменением его внутренней энергии" [1]. Из данных термического анализа могут быть получены сведения об энергиях образования и миграции дефектов, может быть вычислена степень собственного разупорядочения сплавов, энтропия дефектообразования, выделение запасённой энергии во время рекристаллизации.

Несмотря на огромное количество работ в области теории и методики термического анализа, наличие большой номенклатуры термоанализаторов, выпускаемых за рубежом серийно, не преодолён принципиальный недостаток, присущий всем термоанализаторам, работа которых основана на регистрации изменения температуры – термическая инерционность. Поэтому процесс получения термоаналитической информации сопровождают динамические искажения, тем бóльшие, чем меньше характерное время процесса по сравнению с постоянной времени прибора ДТА. Эти искажения затрудняют регистрацию быстропротекающих процессов в термодинамически неустойчивых системах с повышенным запасом внутренней энергии, снижая структурную чувствительность метода.

Для существенного (на порядок) улучшения температурного разрешения метода ДТА нами предложено применить метод моделирования теплового состояния образца в реальном эксперименте [2]. Метод предусматривает сопоставление параметров объекта измерения с известными параметрами образцового элемента и установление однозначного соответствия между ними. Система ДТА с моделированием исследуемого теплового процесса в отдельной ячейке имитатором (микронагревателем) термического поведения образца является замкнутой системой автоматического регулирования, задающим воздействием для которой служит исследуемый тепловой процесс.

Передаточную функцию термоанализатора практически целиком и полностью определяют свойства термоаналитической ячейки как наиболее инерционного звена, поскольку остальные преобразования температурного сигнала в электрической форме происходят практически мгновенно в сравнении с тепловыми процессами. Для точного представления о тепловых процессах широко используются электрические диаграммы – аналоги, заменяющие тепловые связи на хорошо изученные и теоретически проработанные процессы в электрических цепях. По принципу физического подобия теплота эквивалентна электрическому заряду, тепловой поток – электрическому току, температура – напряжению, термическое сопротивление – электрическому сопротивлению а теплоёмкость – электрической ёмкости. На рис. 1 приведены схема передачи теплоты по механизму теплопроводности и эквивалентная схема для одной ячейки с образцом. Для простоты анализа в первом приближении предполагается, что тепловое сопротивление между образцом и контейнером равно нулю, соответственно теплота, выделившаяся образцом, немедленно распределяется по всей ячейке, температура образца рав-

на температуре ячейки, а теплоёмкость ячейки равна сумме теплоёмкостей образца и контейнера

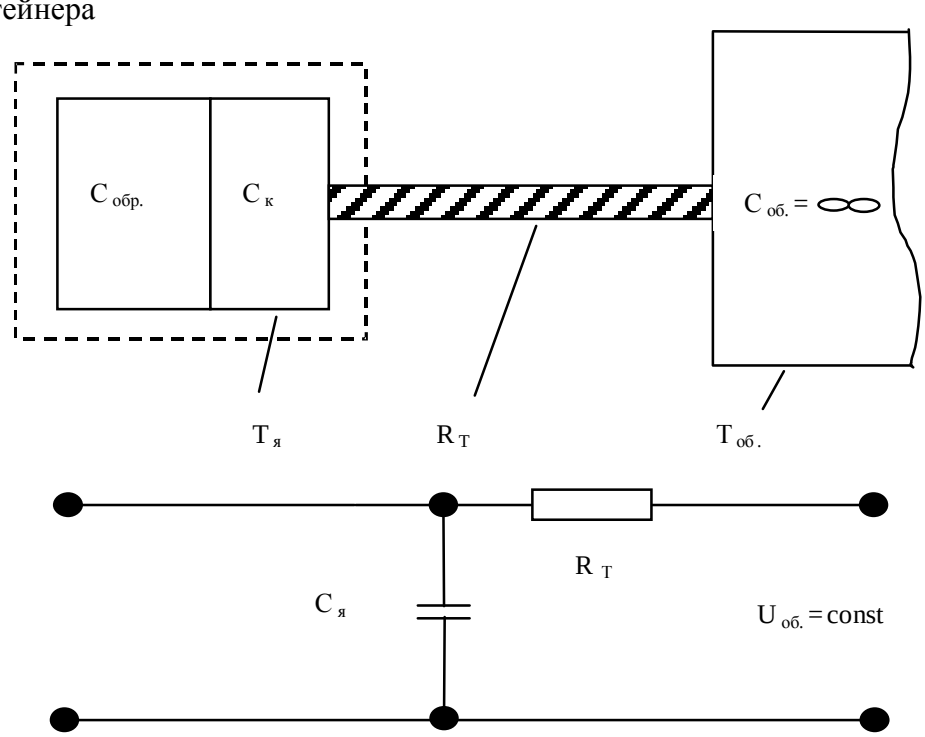


Рис. 1. Схема передачи теплоты и эквивалентная схема для одной ячейки с образцом.

Для стационарного режима тепловой поток через R_T равен $\frac{dQ}{dt}=\frac{\Delta T}{R}$, поэтому $\frac{d(C_я T_{обр)}}{dt}=\frac{dQ_{обр}}{dt}-\frac{\Delta T}{R_T}$, где Q – количество тепла, $C_я = C_{обр.}+C_к$ – суммарная теплоёмкость ячейки. В этом случае в качестве математической модели первичного измерительного преобразователя может быть применена электрическая аналоговая модель – апериодическое звено первого порядка, описываемое передаточной функцией вида $W(s)=\frac{K}{1+\tau s}$, где K – коэффициент передачи звена, τ – постоянная времени звена, s – оператор Лапласа.

Замена моделирующей ячейки с микронагревателем электрической аналоговой моделью [3] позволяет упростить конструкцию реакционной камеры термоанализатора, одновременно сохранив высокое быстродействие. Для получения высоких характеристик метода при различных температурах постоянная времени электрической аналоговой модели должна соответствовать постоянной времени ячейки с образцом во всём диапазоне рабочих температур. Теплоёмкость контейнера образца должна играть преобладающую роль в формировании суммарной теплоёмкости ячейки, т.е. $C_к >> C_{обр.}$, случай точечного источника тепловыделения. Постоянная времени модели $\tau = RC$, поэтому закон изменения τ должен повторять закон изменения постоянной времени ячейки с образцом. Следовательно, модель должна быть адаптивной, параметры модели должны быть функционально связаны с текущей температурой.

Практическая реализация подтвердила работоспособность и высокие динамические характеристики метода ДТА с электрической аналоговой моделью ячейки с образцом.

На рис. 2 представлены экспериментальные кривые кристаллизации нитрата натрия массой 6,7мг, снятые в едином временно́м масштабе. Экспериментальные кривые

хорошо иллюстрируют принципиальную разницу обычного ДТА и ДТА с моделированием исследуемого процесса в отображении кинетики теплового процесса т.н. переохлаждения, когда происходит мощное выделение тепла, приводящее к повышению температуры ячейки до температуры плавления вещества.

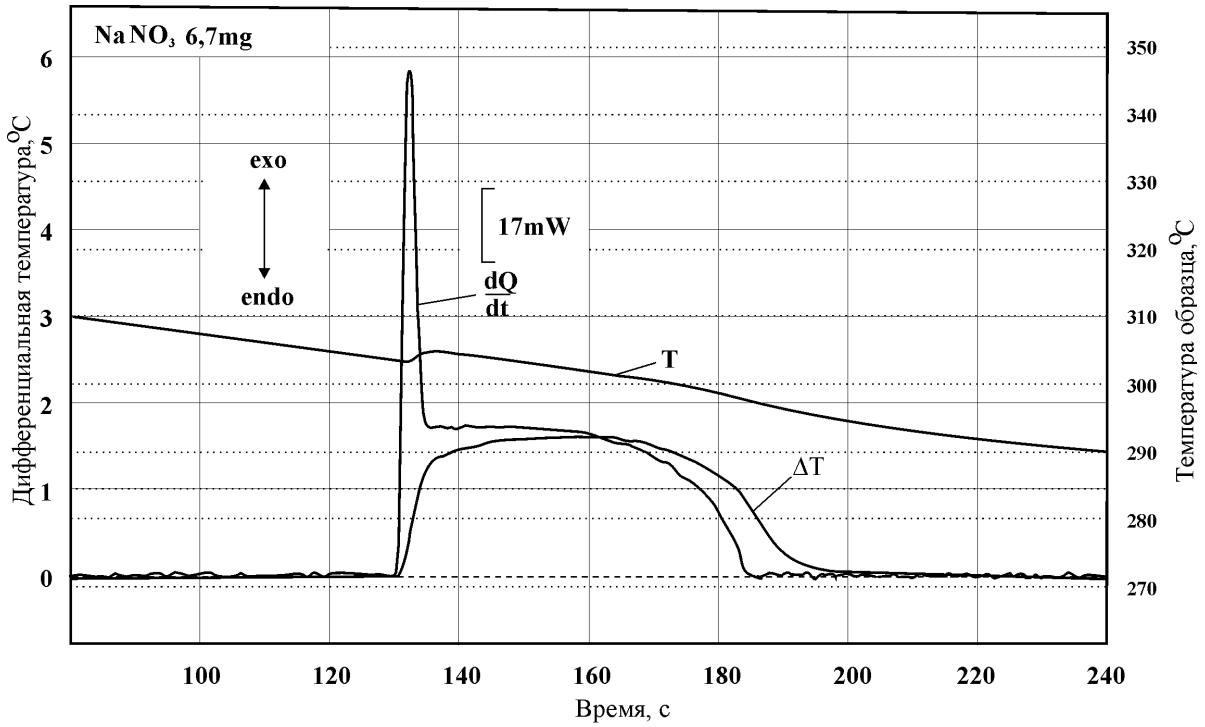


Рис. 2. Экспериментальные кривые кристаллизации нитрата натрия массой 6,7мг: T – текущая температура образца; ΔT – разность температур обычного метода ДТА; $\frac{dQ}{dt}$ – мощность тепловыделения при кристаллизации образца нитрата натрия.

Таким образом, реализован метод ДТА, позволяющий отображать динамику исследуемого процесса тепловыделения с высокой достоверностью. Метод позволяет снизить на порядок при прочих равных условиях эквивалентную постоянную времени устройства ДТА и обеспечить повышенную структурную чувствительность для быстропротекающих процессов в термодинамически неустойчивых системах с повышенным запасом внутренней энергии.

Список литературы

1. Резницкий Л.А. Калориметрия твёрдого тела (структурные, магнитные, электронные превращения). М.: Изд-во МГУ, 1981.
2. Мощенский Ю.В., Трунин А.С. Устройство для дифференциального термического анализа. А.С. СССР № 1376019, 1987.
3. Мощенский Ю.В. Коррекция динамической характеристики дифференциального сканирующего калориметра при помощи аналоговой модели первичного преобразователя. // Вестник СамГТУ. Серия "Физико-математические науки. - Самара, 2004.- Вып. 27.-С.84 – 87.

ДИСПЕРСИИ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ВЕЩЕСТВ ЭВТЕКТИЧЕСКОГО ТИПА – ПЕРСПЕКТИВНАЯ ОСНОВА ДЛЯ КОНСТРУИРОВАНИЯ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ФОРМ

Ткаченко М. Л., Жнякина Л. Е., Мощенский Ю. В.*

Самарский государственный медицинский университет, Самара,
** Самарский государственный технический университет, Самара,*

Эвтектика – особый сплав, компоненты которого ограниченно смешиваются в твёрдом и жидком состояниях и самопроизвольно образуют при соответствующих температурах термодинамически равновесную лиофильную дисперсную систему, которая характеризуется значительным межфазным взаимодействием и, вследствие этого, седиментационной устойчивостью [1].

Являясь объектом супрамолекулярной химии, эвтектика характеризуется образованием эвтектических ансамблей, что обычно сопровождается возникновением различных дефектов, нанокомпозитных структур, неаддитивностью свойств, морфологическими изменениями при росте кристаллов. Именно этим могут быть объяснены некоторые феноменологические результаты, полученные при исследовании эвтектических сплавов [2].

Приведенные определения и характеристики сформулированы в отношении металлических, оксидных и солевых неорганических систем, однако по многим параметрам это применимо также и для органических эвтектик.

Как показали наши исследования [3 – 6], модельные эвтектические смеси лекарственных органических веществ характеризуются значительными изменениями в растворимостях компонентов по сравнению с аналогичными свойствами исходных составляющих. Пропорционально абсолютной растворимости компонентов изменяются также кинетические параметры их растворения. Для малорастворимых веществ гидрофильные составляющие эвтектик значительно увеличивали их растворимость, а модельные эвтектические составы умеренно растворимых веществ в комбинации с практически нерастворимыми веществами характеризовались более высокими значениями растворимостей последних и понижением растворимости первых (от 1,5 до 4 и более раз с обеих сторон). Последнее обстоятельство открывает возможности использования лекарственных эвтектик в качестве исходных материалов для создания лекарственных форм с управляемой биодоступностью.

При этом указанные выше зависимости наблюдали как для образцов дисперсий, полученных методом плавления (при температуре плавления эвтектики с последующим быстрым охлаждением расплава), так и приёмами эффективной механической гомогенизации компонентов, взятых в эвтектическом соотношении, или путём совместной кристаллизации в процессе испарения растворителя из предварительно приготовленного раствора эвтектики. Указанное обстоятельство нам представляется интересным в практической плоскости как возможность получения эвтектических дисперсий, исключающую стадию воздействия относительно высоких температур, что важно для веществ с относительной термической лабильностью.

Данный факт имеет также самостоятельное научное значение в связи с тем, что таким образом подтверждается возможность образования термодинамически устойчивых эвтектических нанокомпозитов не только в момент формирования их в ходе совместной кристаллизации расплава эвтектики, но и в других условиях. Для молекулярных кристаллов органических веществ в силу их неплотной упаковки и в целом довольно рыхлой структуры, очевидно, это становится возможным и в результате механической

деструкции кристаллов (например, при растирании в ступке) исходных составляющих, если они находятся в эвтектическом соотношении.

Определённый интерес представляют данные, полученные при исследовании модельных эвтектических лекарственных составов в условиях «ускоренного старения» [7]. Предметом изучения были степень изменения количественного содержания, растворимости и кинетики перехода в раствор активных компонентов в модельных эвтектических системах «кофеин – мочевина», «парацетамол – мочевина», «кофеин – парацетамол», «кофеин – парацетамол – мочевина» в течение 80 дней выдерживания проб в термостате при 90^0 С.

Как показали результаты, количественная сохранность кофеина и парацетамола в условиях искусственного старения изменяется в зависимости от физико-химических свойств исходных веществ системы. В частности одно из них в процессе старения деградирует в большей степени по сравнению с соответствующей чистой субстанцией, а другое – в меньшей. Как правило, в роли своеобразного ингибитора выступает более легкоплавкий компонент. Растворимость изучаемых веществ в составе эвтектик вследствие старания несколько уменьшается, но, тем не менее, остаётся более высокой, чем таковая для исходных веществ.

При изучении кинетики высвобождения лекарственных веществ из различных составов относительно эвтектического из соответствующих таблеток нами было обращено внимание на и тот факт, что эвтектические модельные смеси отличались от смесей других соотношений той же серии улучшенными характеристиками по прессуемости. Полученные из них таблетки методом прямого прессования отличались повышенной механической прочностью по тесту на истираемость и устойчивостью в условиях испытания прочности на сжатие с одновременно улучшенной высвобождаемостью активного вещества.

Таким образом, эвтектика лекарственных составляющих в силу присущих ей уникальных природных свойств, среди которых в первую очередь – выраженная микрокристалличность дисперсии, может представлять определённый интерес для фармацевтического производства в качестве перспективной формообразующей основы при получении лекарственных форм с прогнозируемыми и управляемыми биофармацевтическими характеристиками.

Список литературы

1. В.М.Залкин. Журн. Физ. Химии, 58, 1320 (1984)
2. В.С.Первов, И.Д.Михейкин, Е.В. Махонина, В.Д.Буцкий. Успехи химии, 72 (9) 2003
3. Л.Е. Жнякина, М.Л. Ткаченко, А.С. Космынин, Ю.В. Мощенский. Хим.-фармац. Журн.– 2001. – т. 35. – № 12. – с. 32-33.
4. М.Л. Ткаченко, Л.Е. Жнякина, А.С. Космынин. Хим.-фармац. Журн. – 2003. – т.37. – № 8. – с.34-36.
5. М.Л. Ткаченко, Л.Е. Жнякина, А.С. Космынин. Фармация. – 2003. – №1. – с. 23-25.
6. М.Л. Ткаченко // вопросы медиц., биолог. и фармац. чимии. – 2003. – №4. – с. 52-55.
7. М.Л. Ткаченко. Хим.-фармац. Журн. – 36(12), 21 – 23 (2002).

ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТЬ СТРУКТУРНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ПРИ ФОРМИРОВАНИИ НАНОСТРУКТУРНЫХ СОСТОЯНИЙ В ПРОЦЕССЕ ИНТЕНСИВНОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ АУСТЕНИТНОЙ СТАЛИ

Литовченко И. Ю., Шевченко Н. В.

Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, Томск,
litovchenko@spti.tsu.ru

В работе [1] было показано, что после больших степеней деформации прокаткой (ε = 99%) в аустенитной стали 02Х17Н14М2 (Cr–16,8Ni–14,1Mn–1,0Mo–2,1N–0,01C–0,007Si–0,04) формируется наноструктурное состояние. В настоящей работе методами просвечивающей электронной микроскопии исследована эволюция микроструктуры, и механизмы формирования наноструктурных состояний в процессе больших пластических деформаций прокаткой аустенитной стали 02Х17Н14М2.

Прокатку проводили при комнатной температуре в интервале деформаций $\varepsilon \approx 10$ – 99%. Исследования дефектной структуры проводили на электронном микроскопе ЭМ-125.

После деформации $\varepsilon \leq 50\%$ наблюдается субструктура, состоящая из дислокационных ячеек и двойников деформации. С увеличением степени деформации роль двойникования возрастает. Механическое двойникование наблюдается как по одной системе, так и по нескольким. До деформации $\varepsilon \leq 50\%$ механическое двойникование и дислокационное скольжение являются определяющими механизмами деформации.

На рис. 1, на примере сравнения темнопольных изображений и соответствующих картин микродифракции представлена схема эволюции дефектной структуры и фазового состава стали в процессе прокатки. После деформации $\varepsilon \approx 50$ % механическое двойникование является основной модой деформации (рис. 1*а*). При этом практически весь объем деформируемых образцов заполнен микродвойниками толщиной не более нескольких десятков нанометров. Относительные объемы сдвойникованного и несдвойникованного материала практически одинаковы, а размеры (толщина) микродвойников сравнимы с расстояниями между ними.

После деформации $\varepsilon \approx 70\%$ в исследуемой стали появляются полосы локализации деформации (ПЛД). Механическое двойникование и формирование ПЛД являются основными модами деформации (рис. 1б). Важной особенностью ПЛД является высокоугловой характер переориентации в них кристаллической решётки с преимущественными векторами переориентации $\theta = 60^0$<110> и $\theta = 35^0$<110>. По аналогии с работой [2] предполагается, что указанные разориентировки обусловлены действием в ПЛД механизма локальных обратимых структурных ($\gamma \rightarrow \alpha \rightarrow \gamma$) превращений мартенситного типа. При этом нестабильная мартенситная α-фаза существует в процессе деформации, превращаясь в стабильную γ-фазу по альтернативной системе.

При указанной степени деформации наряду с формированием ПЛД обнаруживаются частицы α-мартенсита. Наличие этих частиц свидетельствует о реализации в процессе деформации мартенситных превращений. Мартенситная фаза залегает преимущественно в областях полос локализации деформации и начало ее формирования можно связать с формированием ПЛД.

Важным фактором фазовой нестабильности в ходе пластической деформации может служить высокий уровень локальных внутренних напряжений в зонах локализации деформации.

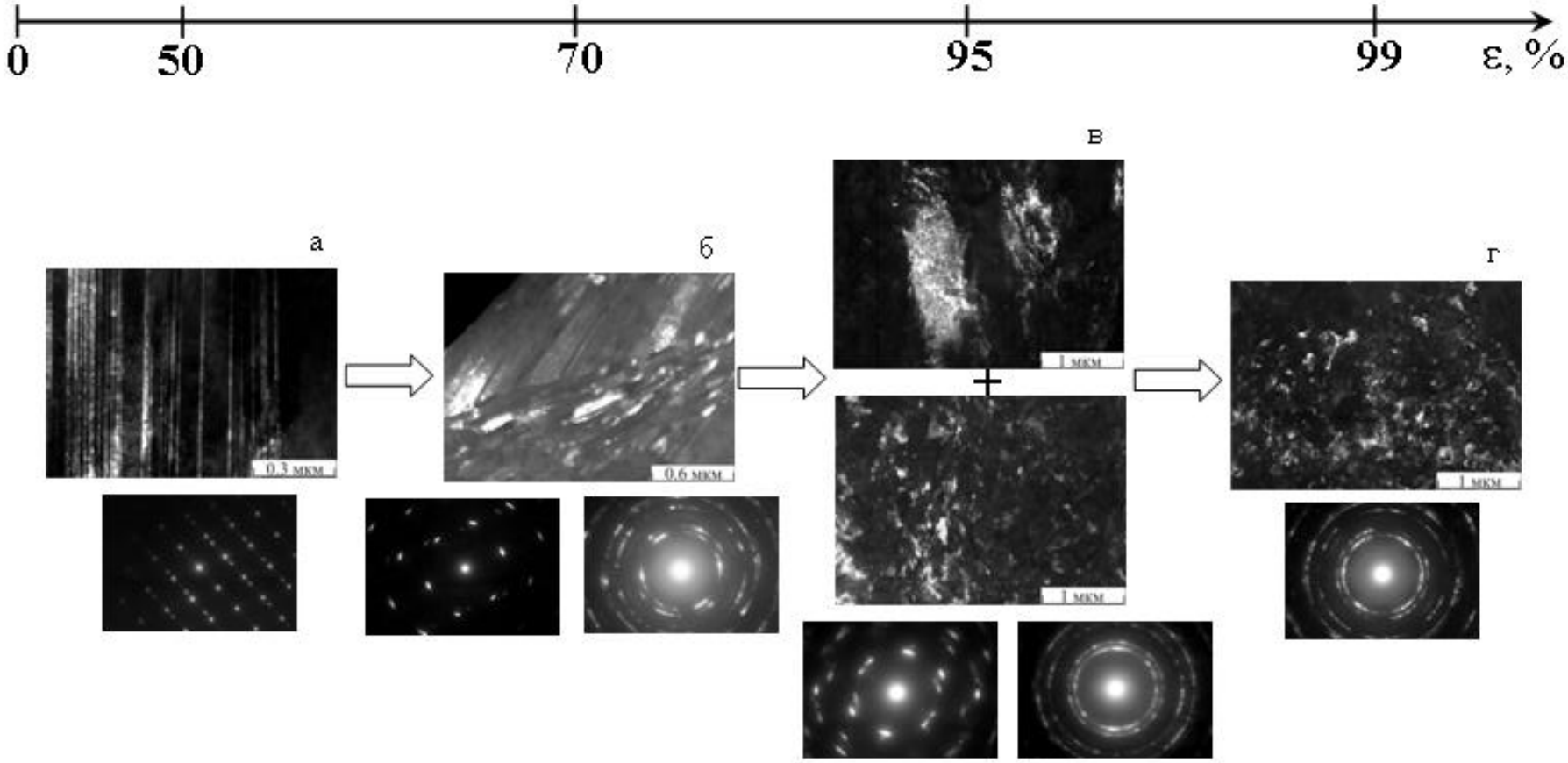


Рис.1. Эволюция дефектной субструктуры в процессе прокатки на примере темнопольных изображений и соответствующих картин микродифракции: а – двойники; б – двойники и ПЛД; в – микрополосовая двойниковая и фрагментированная структура; г – фрагментированная структура.

В областях ПЛД после деформации $\varepsilon \approx 70\%$ оценки (подробная методика в [2]) компонент тензора кривизны кристаллической решетки дают значения $\chi_{ij} \sim 15–20$ град/мкм. В соответствии с этим, оценки величин локальных внутренних напряжений будут, соответственно, $\sigma_{лок} \approx E/40 – E/30$.

При увеличении степени деформации до $\varepsilon \approx 95\%$ (рис. 1*в*) формирование ПЛД становится доминирующей модой деформации. Фрагментированная структура, формирующая внутреннюю структуру полос, занимает всё больший объем материала. Размеры фрагментов позволяют говорить о наличие субмикрокристаллического состояния. При этом еще наблюдаются остатки искаженной микрополосовой двойниковой структуры (рис. 1*в*). Оценки компонент тензора кривизны кристаллической решетки во фрагментированной структуре после деформации $\varepsilon \approx 95$ % дают значения $\chi_{Ij} \approx 20–30$ град/мкм, а соответствующие локальные внутренние напряжения – $\sigma_{лок.} \approx (E/30 – E/25)$.

После деформации $\varepsilon \approx 99\%$ фрагментированная структура с размерами фрагментов нанокристаллического масштаба наблюдается во всем объеме материала (рис. 1*г*). В этой структуре наблюдаются частицы нанокристаллического α-мартенсита. Деформация до $\varepsilon \approx 99$ % существенно не изменяет значений компонент тензора кривизны кристаллической решетки.

По нашему мнению, фрагментированная структура формируется с участием механизма локальных обратимых мартенситных превращений. Именно наличие указанных выше полей локальных напряжений способствует реализации обсуждаемого механизма. При этом фазовая неустойчивость кристаллической решетки в зонах обратимых превращений мартенситного типа в результате снижения упругих модулей и разупрочнения материала приводит к неустойчивости пластического течения традиционными (дислокационными, диффузионными) и коллективными дисклинационными механизмами деформации и переориентации кристалла. В итоге пластическую деформацию и переориентацию кристаллической решетки в этих зонах предлагается рассматривать как комбинацию $\gamma \rightarrow \alpha \rightarrow \gamma$ превращений с указанными выше механизмами.

Таким образом, увеличение степени деформации приводит к изменению механизмов формирования дефектной структуры. После больших (95 – 99%) степеней деформации формируются субмикрокристаллические и нанокристаллические структурные состояния. По нашему мнению, механизмами формирования субмикро- и нанокристаллических структурных состояний в исследуемой стали являются: механическое двойникование, действие механизма обратимых локальных структурных превращений в ПЛД, а также дислокационные и дисклинационные механизмы деформации и переориентации, которые активируются в условиях фазовой неустойчивости кристаллической решетки.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования РФ и CRDF в рамках программы BRHE (проект № 016-02), гранта президента РФ МК-7459.2006.8.

Список литературы

1. Литовченко И.Ю., Шевченко Н.В., Тюменцев А.Н., Найден Е.П., Корзников А.В. Механизмы формирования наноструктурных состояний аустенитных сталей при интенсивной пластической деформации // Сборник тезисов II Всероссийской конференции по наноматериалам, IV Международного семинара "Наноструктурные материалы – 2007 Беларусь - Россия". – 13 – 16 марта 2007 г., Новосибирск, Россия. – С. 475.
2. Литовченко И.Ю. Закономерности и механизмы локализации деформации с переориентацией кристаллической решетки в металлических сплавах. дис. к.ф.- м.н., Томск – 2003.

ДЕФОРМАЦИОННЫЕ МАРТЕНСИТНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ КАК ОДИН ИЗ МЕХАНИЗМОВ ФОРМИРОВАНИЯ НАНОСТРУКТУРНЫХ СОСТОЯНИЙ ПРИ БОЛЬШИХ ПЛАСТИЧЕСКИХ ДЕФОРМАЦИЯХ В АУСТЕНИТНОЙ СТАЛИ

Шевченко Н. В., Литовченко И. Ю.

Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, Томск,
Shevchenko_tasha@mail.ru

В работе [1] было показано, что после больших степеней деформации прокаткой (ε = 99%) в аустенитной стали 02Х17Н14М2 (Cr–16,8Ni–14,1–Mn–1,0Mo–2,1N–0,01C–0,007Si–0,04) формируется наноструктурное состояние. В настоящей работе методами просвечивающей электронной микроскопии исследовано влияние фазовых (γ→α) превращений на формирование наноструктурных состояний после больших пластических деформаций прокаткой и кручением под давлением в стали 02Х17Н14М2.

Кручению в наковальнях Бриджмена подвергали образцы в форме дисков толщиной $h \approx 0{,}3$ мм и диаметром 8 мм. Деформацию осуществляли под давлением ~ 5 ГПа при числе оборотов диска $N = 1$ и $N = 5$. Прокатку проводили при комнатной температуре в интервале деформаций ε ≈ 70 – 99%. Исследования дефектной структуры проводили на электронном микроскопе ЭМ-125. Фазовый состав стали после прокатки изучали на дифрактометре Shimadzu XRD-6000.

Как показано в работе [2] в стали подобной по составу, исследуемой в настоящей работе (316L) не обнаруживалось каких-либо фазовых (γ→ε, γ→α) переходов после пластической деформации прокаткой до степеней ε ≈ 90%. Однако в [3] показано, что мартенситная α-фаза обнаруживается в сверхтонкой проволоке стали 316L после больших пластических деформаций ($e = 6{,}3$) волочением.

В настоящей работе формирование α-мартенсита обнаружено после ε ≥ 70% прокатки. При этом основными механизмами деформации являются механическое двойникование и формирование полос локализации деформации. Проведенные исследования показали, что частицы α-мартенсита залегают как в пакетах микродвойниковых ламелей, так и внутри полос локализации деформации, имеющих внутреннюю фрагментированную структуру с малоугловыми и высокоугловыми разориентировками. Размеры частиц: длина 0,1 ÷ 1 мкм и ширина 10–100 нм.

Увеличение степени деформации до ε = 99% приводит к формированию фрагментированной структуры нанокристаллического масштаба во всем объеме образца. Подобная структура формируется с участием полос локализации деформации одной или нескольких систем и двойников деформации.

Размеры частиц α-мартенсита, наблюдаемые при указанной выше деформации уменьшаются (рис. 1) по сравнению с деформацией ε ≈ 70%. Частицы этой фазы дают слабые рефлексы на электронограммах (рис. 1*б*), имеющие значительные азимутальные размытия и которые наблюдаются только в тонких участках фольги. Из анализа темнопольных изображений следует, что характерные размеры частиц составляют 10 – 100 нм. Частицы α-мартенсита при указанной степени деформации наблюдаются среди фрагментов нанокристаллического аустенита. Рентгеновскими методами во всем интервале степеней деформации α-мартенсит не обнаруживается, что свидетельствует о том, что его объемная доля < 1%.

Электронно-микроскопические исследования структуры стали после пластической деформации кручением под давлением в камере Бриджмена показали, что при

числе оборотов диска N = 1 в дефектной структуре наблюдается существенная неоднородность. В этом состоянии наблюдается два типа структуры: полосовые и фрагментированные.

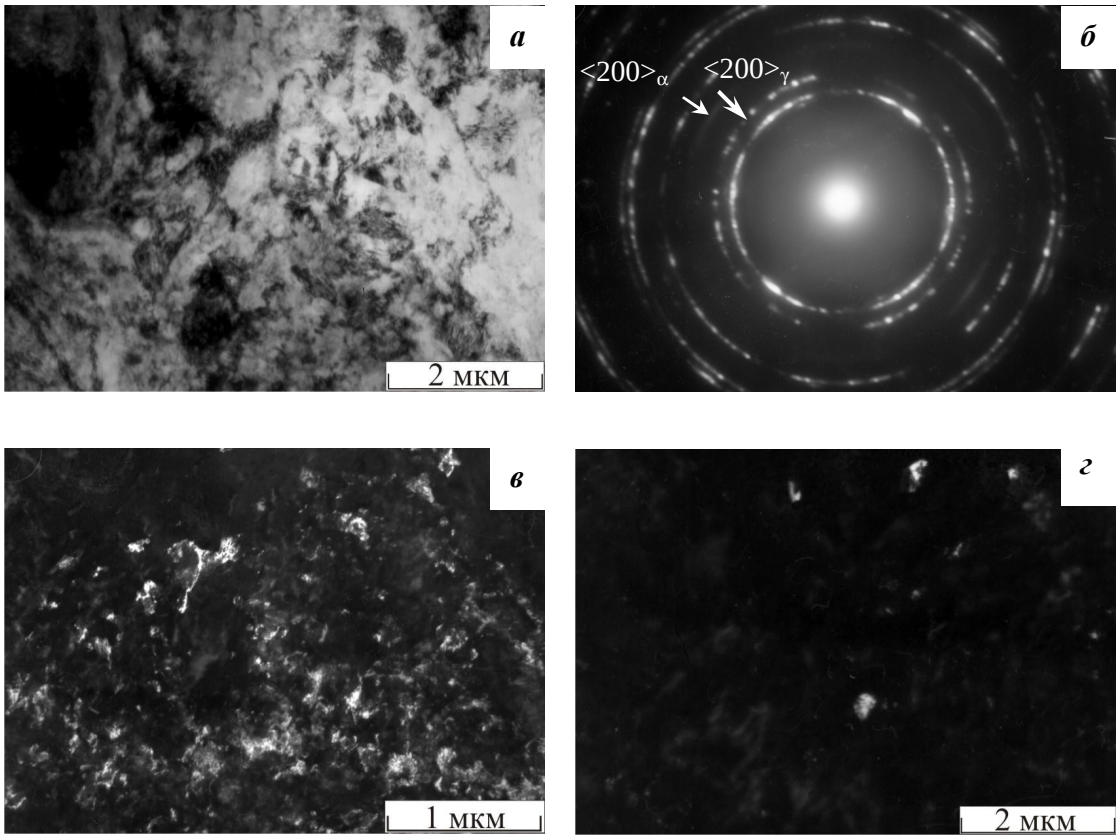


Рис. 1. Дефектная структура стали после пластической деформации прокаткой до ε ≈ 99% в сечении параллельном плоскости прокатки: *а* – светлопольное изображение; *б* – картина микродифракции к *а*; *в*, *г* – темнопольные изображения в рефлексах g = [200] γ-аустенита и α-мартенсита, соответственно.

Увеличение числа оборотов до N = 5 приводит к более однородной структуре. Фрагментированная структура наблюдается практически во всем объеме материала (рис. 2). Проведенный темнопольный анализ выявляет наличие фрагментов с малоугловыми и высокоугловыми разориентировками. По размерам фрагментов структурное состояние можно отнести к нанокристаллическому. При указанной степени деформации на картинах микродифракции наблюдаются слабые кольца мартенситной α-фазы (рис. 2 *б*). Размеры частиц, оцениваемые по темнопольным изображениям, составляют порядка десятков нанометров. Рентгеновскими методами α-фаза также не обнаруживается, что может быть связано с её высокой дисперсностью и малым (< 1%) объемным содержанием.

Таким образом, деформация прокаткой до ε = 99% и кручением под давлением в камере Бриджмена приводит к формированию в стали фрагментированной структуры нанокристаллического масштаба. В этой структуре наблюдаются редкие частицы α-мартенсита, с объемным содержанием < 1%. Наблюдаемые частицы α-мартенсита также имеют нанокристаллические размеры (10–100 нм). Так как размеры частиц мартенсита, наблюдаемые при меньших степенях деформации значительно больше, то предполагается, что часть α-мартенсита переходит обратно в γ-аустенит. То есть в ходе деформации возможны как прямые, γ→α так и обратные α→γ превращения. В работе [4]

показано, что при термоциклировании метастабильных аустенитных сплавов через точку фазового перехода возможно формирование нанокристаллического аустенита. В настоящей работе предполагается, что одним из механизмов формирования наноструктурного состояния в условиях больших пластических деформаций стали 02Х17Н14М2, могут быть мартенситные $\gamma \rightarrow \alpha$ и $\alpha \rightarrow \gamma$ превращения.

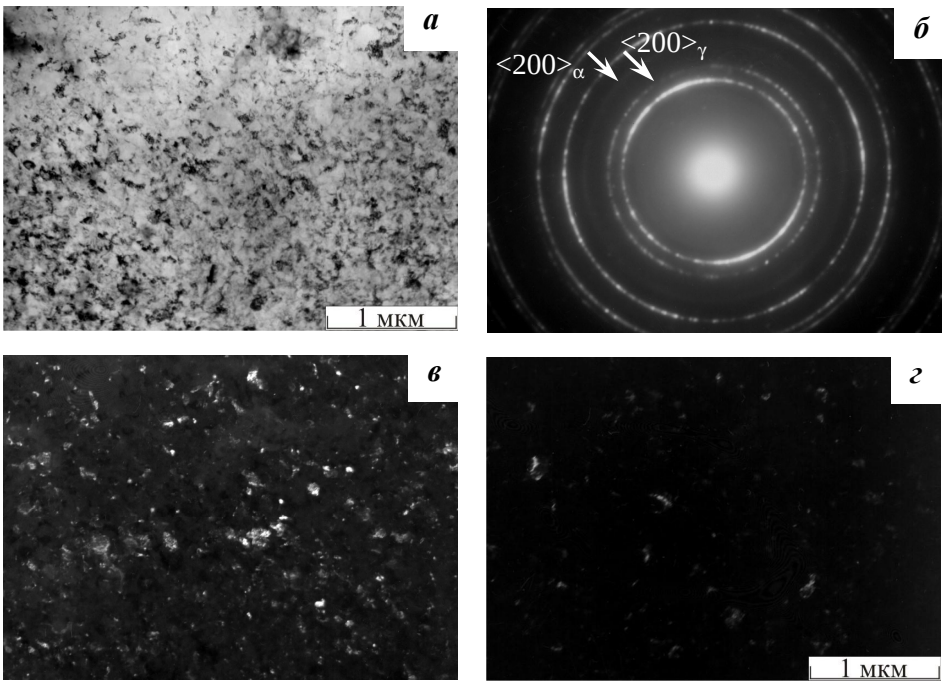


Рис. 2. Электронно-микроскопическое изображение структуры стали после деформации кручением под давлением в камере Бриджмена при числе оборотов N = 5: *а* – светлопольное изображение; *б* – картина микродифракции к *а*; *в*, *г* – темнопольные изображения в рефлексах g = [200] γ-аустенита и α-мартенсита.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования РФ и CRDF в рамках программы BRHE (проект № 016-02), гранта президента РФ МК-7459.2006.8.

Список литературы

1. Литовченко И.Ю., Шевченко Н.В., Тюменцев А.Н., Найден Е.П., Корзников А.В. Механизмы формирования наноструктурных состояний аустенитных сталей при интенсивной пластической деформации // Сборник тезисов II Всероссийской конференции по наноматериалам, IV Международного семинара "Наноструктурные материалы – 2007 Беларусь - Россия". – 13 – 16 марта 2007 г., Новосибирск, Россия. – С. 475.
2. Donadille C., Valle R., Dervin P., Penelle R. Development of texture and microstructure during cold - rolling and annealing of FCC alloys: example of an austenitic stainless steel. // Acta metall Vol. 37, № 6, pp.1547-1571, 1989.
3. Wang H.S., Wei R.C., Huang C.Y., Yang J.R. Cross-sectional transmission electron microscopy of ultra-fine wires of AISI 316L stainless steel // Philosophical Magazine, Vol. 86, No. 2, 2006, pp. 237–251.
4. Sagaradze V.V., Danilchenko V.E., L'Heritier Ph., Shabashov V.A. The structure and properties of Fe- Ni alloys with a nanocrystalline austenite formed under different conditions of γ-α-γ transformations // Materials Science and Engineering A337 (2002) pp. 146-159.

ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОСТРУКТУРНЫХ ПЛАЗМЕННЫХ ПОКРЫТИЙ, УПРОЧНЕННЫХ ЭЛЕКТРОМЕХАНИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКОЙ

Багмутов В. П., Калита В. И.*, Захаров И. Н., Комлев Д. И.*

ВолгГТУ, Волгоград, sopromat@vstu.ru
** ИМЕТ им. А.А. Байкова РАН, Москва,*
vkalita@ultra.imet.ac.ru

Современная техника связана с экстремальными условиями эксплуатации – воздействиями высоких температур, скоростей, давлений, агрессивных сред, интенсивным взаимодействием элементов и т.д. Поэтому возникает необходимость не просто в улучшении служебных характеристик существующих конструкционных материалов, ресурс которых во многом уже исчерпан, но в принципиальном изменении подходов к формированию их структуры и свойств. Реализация этого направления связана, прежде всего, с нанотехнологиями, позволяющими создавать уникальные свойства на микро- и субмикроуровне, среди которых весьма перспективными являются комбинированные методы, облегчающие внедрение наноматериалов в технологические процессы создания ответственных изделий современной техники. При этом привлекательность таких технологий заключается в том, что они уже сегодня могут быть реализованы в рамках существующих производств. Одним из примеров подобных технологических процессов являются технологии получения ультрадисперсных и наноструктурных материалов, основанные на электромеханической обработке (ЭМО) плазменных покрытий.

Специально разработанным в ИМЕТ им. А. А. Байкова РАН методом с местной защитой проведено плазменное напыление покрытий из различных порошков с размером частиц 30–70 мкм, химический состав которых приведен в табл. 1. После напыления цилиндрические образцы (Ø 40 мм) с покрытиями подвергались ЭМО по следующему режиму: плотность тока 400–600 А/мм^2, напряжение 2–4 В; скорость обработки 1,63 м/мин; подача 0,75 мм/об; удельное давление в зоне контакта детали и деформирующего электрода-инструмента 1000 МПа.

Таблица 1

Марка	**Химический состав порошков, масс. %**											
	C	Cr	Mn	Ni	Si	B	Fe	Mo	W	S	P	другое
Ni20Cr	–	20	–	основа	–	–	–	–	–	–	–	–
ПГСР-4	1,0	17,4	–	основа	4,2	4,0	3,7	–	–	0,01	0,023	–
ПГС27	4,4	25	1,3	1,7	1,7	–	основа	0,15	0,3	0,01	0,02	–
ПН-ЧН15Д7	2,4	2,7	1,6	15	2,1	–	основа	–	–	0,01	0,02	Cu – 7
ПРФБХ6	4,2	32	1,9	–	2,2	2,0	основа	–	–	0,02	0,02	–
ФМИ-2	0,8	12	3,7	–	3,4	2,6	основа	–	–	–	–	–
12496	0,8	15	–	основа	4,1	3,1	4	–	–	–	–	–
Р6М5	1,0	4,1	0,2	0,4	0,2	–	основа	5,5	7,0	0,01	0,02	V – 2,1
Тв. сплав 1				22,5				7,5				TiC – 70
Тв. сплав 2	–	–	–	6	–	–	23	1	–	–	–	TiC – 70
Тв. сплав 3	WC – 83						Co – 17					

ЭМО осуществляли при воздействии на покрытие твердосплавного ролика, к которому было приложено напряжение 2–6 В при плотности переменного тока через зону контакта инструмента и обрабатываемого образца 800–1000 А/ммм^2. Удельное механическое давление ролика на покрытие – 1500 МПа (рис. 1).

Измерение микротвердости по локальным объемам поверхностного слоя проводилась на приборе ПМТ-3М при нагрузке на индентор 0,5 Н. Расстояние между отпе-

чатками составляло 20–50 мкм. Статистическая обработка полученных данных осуществлялась на базе не менее 10 отпечатков. Металлографические исследования структуры покрытий до и после ЭМО проводились на оптическом микроскопе МЕТАМ-32ЛВ с использованием лицензионного пакета программ «ВидеоТест-Структура».

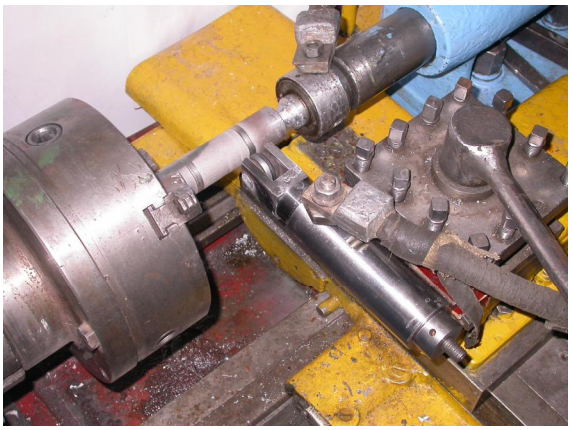


Рис.1. Электромеханическая обработка образца с плазменным покрытием

По результатам измерений микротвердости исследуемых покрытий до и после электромеханического упрочнения и статистической обработки полученных опытных данных в табл. 2 приводятся: значения средней микротвердости $H\mu_{ср}$ для ряда отпечатков по глубине и по поверхности покрытия; величина относительного изменения (прироста) средней микротвердости покрытия после ЭМО; среднее квадратическое отклонение $s_{ск}$ значений микротвердости; коэффициент вариации k, позволяющий оценить степень неоднородности значений микротвердости в отношении к среднему.

Как видим, ЭМО приводит к существенному повышению средней микротвердости для всех рассмотренных покрытий (табл. 2).

Таблица 2

№	Марка	$H\mu_{ср}$, МПа			$s_{ск}$, МПа		k	
		исх.	ЭМО	%	исх.	ЭМО	исх.	ЭМО
1.	Ni20Cr	2244	4208	87,5	228	336	0,102	0,080
2.	ПГСР-4	12133	17200	41,8	2103	3157	0,173	0,184
3.	ПГС-27	11374	13027	14,5	2595	1957	0,228	0,15
4.	ПГС-27+NiCr	12712	16412	29,1	1772	1598	0,14	0,097
5.	ПН-ЧН15Д7	4746	6762	42,5	1374	610	0,29	0,09
6.	ПРФБХ6-2	12765	19885	55,8	2236	1903	0,175	0,096
7.	ПРФБХ6-2+NiCr	14161	20385	44	2527	2047	0,178	0,1
8.	NiCr+ПРФБХ62+NiCr	14345	22075	53,9	1725	3333	0,12	0,151
9.	ФМИ-2	10658	14374	34,9	2025	1780	0,19	0,124
10.	12496	10421	12927	24,1	1471	896	0,141	0,069
11.	Р6М5	9964	13606	36,5	1255	1552	0,126	0,114
12.	Р6М5+NiCr	10155	12315	21,3	2498	1001	0,246	0,081
13.	NiCr+Р6М5+NiCr	9835	15158	54,1	795	1408	0,081	0,093
14.	Р6М5+12496	9911	14986	51,2	1712	998	0,173	0,067
15.	70TiC-NiMo	16076	20214	25,7	1746	1948	0,11	0,096
16.	70TiC-FeNiMo	12085	19692	62,9	1899	2406	0,157	0,122
17.	83WC-Co	15164	24112	59	3429	4056	0,226	0,168

В среднем микротвердость после ЭМО увеличивается на 40–50 % по сравнению с исходным состоянием после напыления, а для ряда покрытий (70TiC–FeNiMo, Ni20Cr) прирост $H\mu_{ср}$ может составлять 60–90 %. При этом абсолютные значения микротвердости покрытий, упрочненных ЭМО, приближаются к твердости частиц напыляемого порошка, а в некоторых случаях превышает ее (например, для сравнения с данными табл. 2 укажем, что исходная микротвердость частиц порошка ПРФБХ6-2 составляла 12073 МПа; ПГС-27 – 10328 МПа; ПН-ЧН15Д7 – 5811 МПа).

Кроме того, изменение микротвердости, связано и со структурными превращениями, протекающими в материале покрытия при высокотемпературном воздействии ЭМО. Высокие скорости нагрева и охлаждения материала в ходе ЭМО позволяют не только сохранить быстрозакаленную структуру покрытия, полученную в ходе плазменного напыления, но и приводят к трансформации его аморфной структуры за счет выделения наноразмерных фаз. Рентгеноструктурный и электронно-микроскопический анализ свидетельствуют, что покрытия после напыления имеют быстрозакаленную структуру и при составах, близких к эвтектическому, содержат значительный объем аморфной фазы, о чем свидетельствует наличие аморфного гало на дифрактограммах таких образцов. После ЭМО аморфная фаза практически полностью распадается с выделением ультрадисперсных и наноразмерных упрочняющих частиц (рис. 2).

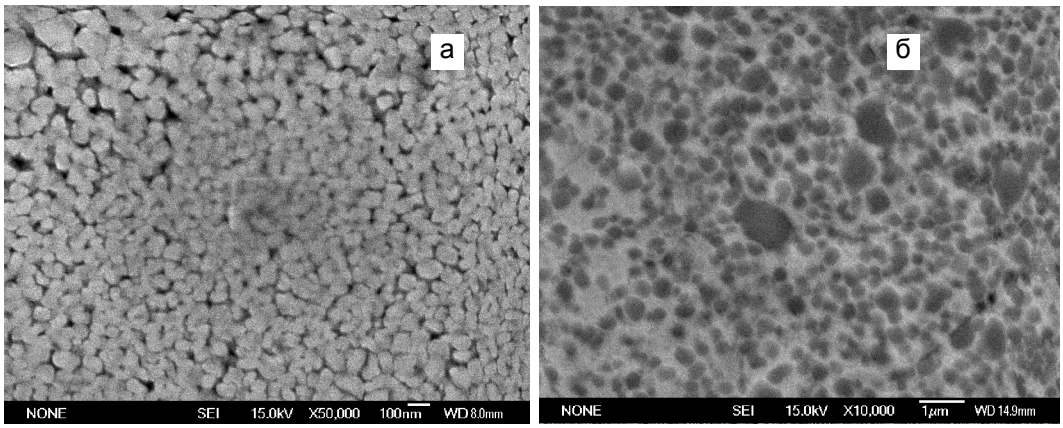


Рис. 2. Изображения упрочняющих частиц в структуре покрытий, полученные на растровом электронном микроскопе: *а* – ПРФБХ6-2 (×50000); *б*) 70TiC-NiMo (×10000).

Необходимо отметить, что микротвердость плазменных покрытий в неупрочненном состоянии определяется не только твердостью одиночных частиц напыленного материала, но и их когезией на границе друг с другом, которая, по некоторым оценкам, не превышает 60 МПа. Данным обстоятельством объясняется, например, значительное влияние величины нагрузки на микротвердость покрытий – с повышением нагрузки при вдавливании алмазного индентора развиваются сдвиговые деформации по непрочным межзеренным границам, что приводит к снижению микротвердости. В этой связи значения микротвердости неупрочненных ЭМО покрытий, приведенные в табл. 2, следует воспринимать, как некоторые интегральные механические характеристики покрытия с учетом механических свойств самих напыленных частиц, их размеров и наличия микропористости на границах раздела.

Таким образом, в ходе ЭМО отмечено уплотнение и спекание частиц покрытия, которое сопровождается залечиванием дефектов, микропористости, расслоений по границам зерен. Для всех покрытий после ЭМО наблюдается значительное (от 40 до 100 %) повышение средней микротвердости до уровня твердости частиц напыляемого порошка за счет увеличения прочности межзеренных границ и формирования упрочняющих фаз с наноразмерами.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 05-08-1479а и гранта Президента РФ № МК-6005.2006.8

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКИХ УСЛОВИЙ НАВЕДЕНИЯ И СТРУКТУРЫ НА ОБРАТИМЫЙ И ОДНОСТОРОННИЙ ЭФФЕКТЫ ПАМЯТИ ФОРМЫ В СПЛАВЕ Ti–Ni

Рыклина Е. П., Прокошкин С. Д., Чернавина А. А., Перевощикова Н. Н.

Московский институт стали и сплавов, Москва
ryklina@tmo.misis.ru

Исследовали влияние структуры, полученной в результате термомеханической обработки (ТМО), и термомеханических условий наведения эффекта памяти формы (ЭПФ) и обратимого ЭПФ (ОЭПФ) на функциональные характеристики сплава Ti–50,7ат.% Ni, который подвергали холодному волочению со степенью деформации 25–30 % (НТМО). Последеформационный отжиг (ПДО) проводили при различных температурах и временах выдержки. Обработка НТМО + ПДО при 700°С выбрана в качестве контрольной (закалка). Структуру сплава изучали методами электронной микроскопии и рентгеновской дифрактометрии.

Характеристические (пиковые) температуры мартенситных превращений определяли методом дифференциальной сканирующей калориметрии. Температуры $A_н$ и $A_к$ при восстановлении формы определяли термомеханическим методом. Эффект памяти формы (ЭПФ) и обратимый ЭПФ (ОЭПФ) наводили по схеме изгиба, используя два режима: изгиб вокруг оправки при температуре 37 °С, охлаждение в заневоленном состоянии до 0°С (режим 1), или –196°С (режим 2), выдержка при этой температуре в течение 30 с. Затем образец снимали с оправки и нагревали до температуры $A_к$, после чего термоциклировали в интервале от –196°С до $A_к$.

Результаты калориметрического исследования позволяют проследить влияние старения и изменения дислокационной субструктуры аустенита при ПДО на характеристические температуры мартенситных превращений (рис. 1).

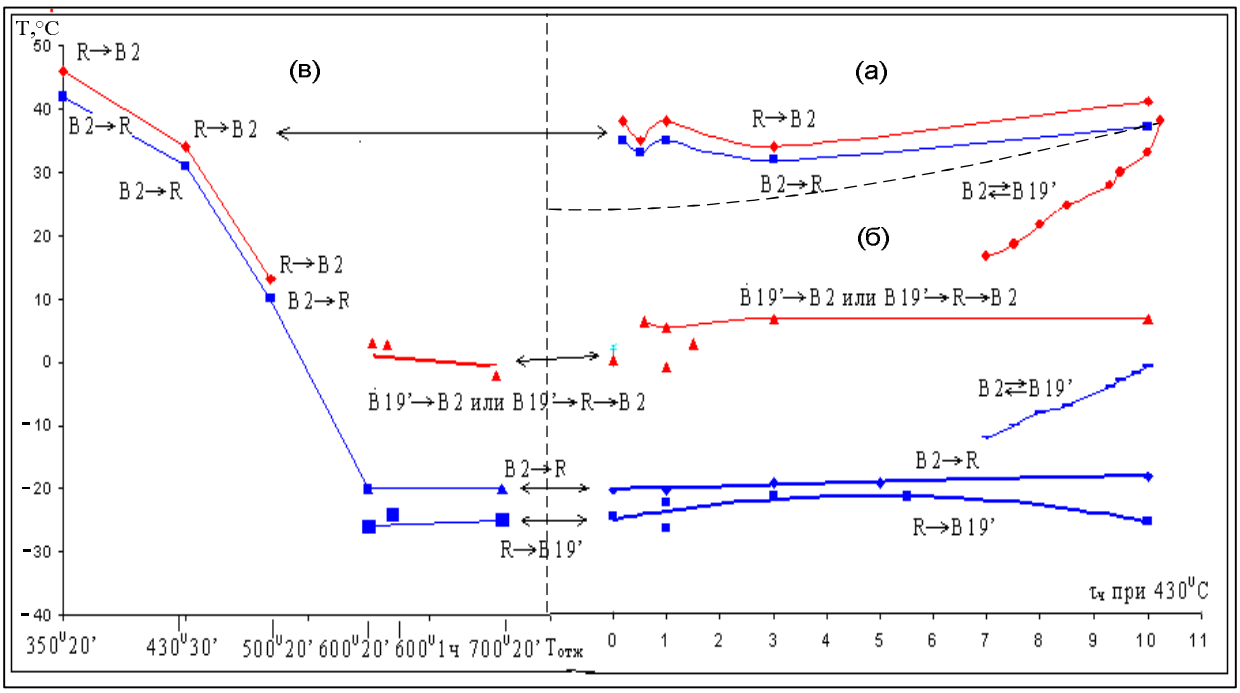
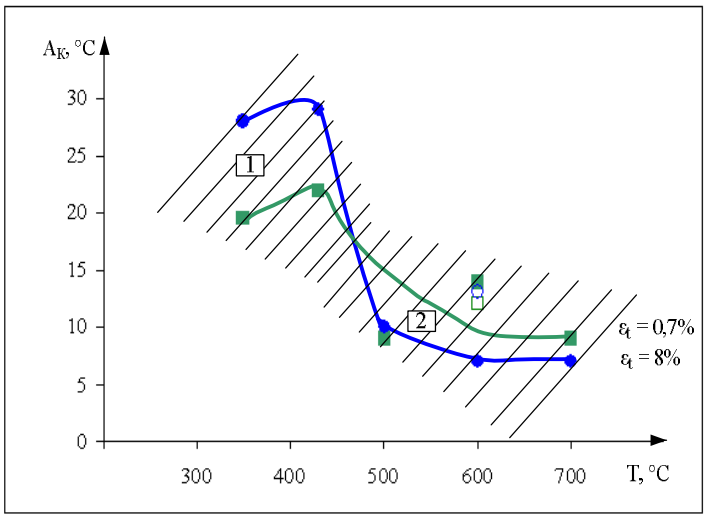
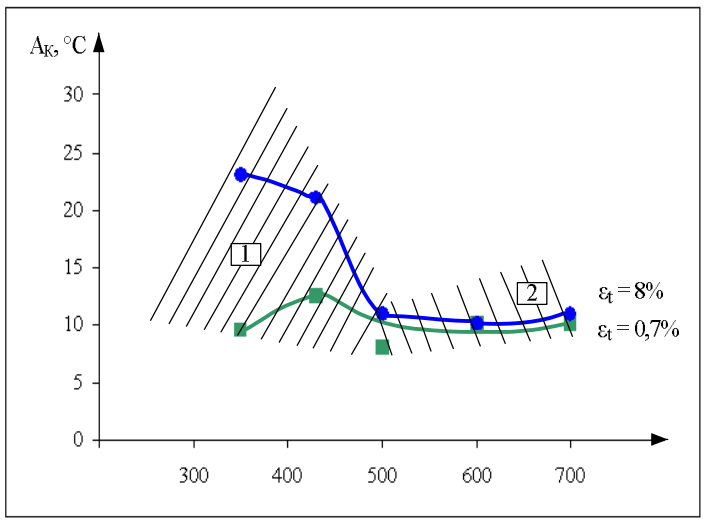


Рис. 1. Характеристические температуры мартенситных превращений в сплаве Ti–50.7%Ni: *а*, *в* – исходная НТМО; *б* – исходная контрольная закалка.

После НТМО и отжига в интервале температур, в котором существует развитая полигонизованная субструктура аустенита с субграницами, декорированными дисперсными частицами фазы Ti_3Ni_4, (ниже 600^0C), в сплаве реализуется B2↔R превращение, которое смещается при повышении температуры отжига в сторону низких температур (рис. 1*в*). В этих условиях превращение R→B19’ не реализуется – оно начинается только при охлаждении ниже – 50^0C. В рекристаллизованном аустените (отжиг 600 – 700^0C) реализуется схема превращений B2→R→B19’, а при нагреве – B19’→B2 или непрерывное B19’→R→B2 (см. рис. 1*в*).



а



б

Рис. 2. Температура окончания формовосстановления $A_к$, после НТМО и различных режимов ПДО: *а* – диаметр образца 0,3 мм; *б* – диаметр образца 0,45 мм. Наведение ЭПФ осуществляли при –10°С.

Изотермический отжиг при 430^0C после НТМО приводит к заметному смещению интервала B2↔R превращения вверх только после выдержки 10 ч (см. рис. 1*а*). Выдержка при 430^0C до 3 ч после отжига при 700^0C (рекристаллизация аустенита) не сопровождается изменением температур B2→ R→ B19’ и B19’→R→B2 превращений (см. рис. 1*б*). После выдержки 10 ч, когда вырастают крупные кристаллы фазы Ti_3Ni_4 и возникают большие области твердого раствора, обедненного никелем, в них реализуется превращение B2↔R при более высоких температурах, а в остальном твердом растворе происходит B2→R→B19’ и B19’→B2 превращение (см. рис. 1*б*).

Влияние степени полной наводимой деформации ε_t на температуру окончания формовосстановления $A_к$ в различных структурных состояниях показано на рис. 2.

В области 1 (ПДО при 350 – 430°С) повышение ε_t с 0,7до 8 % сопровождается заметным ростом температуры $A_к$. В области 2 (ПДО при 500 – 700°С) $A_к$ понижается, а влияние ε_t менее заметно (рис. 2). В области 1 деформирование с ε_t = 0,7 % вызывает переориентацию R-фазы, которая при последующем нагреве восстанавливает исходную ориентировку. Более высокая степень деформации ε_t = 8 % сопровождается образованием ориентированного мартенсита напряжений, и, вероятно, его пластической деформацией, что объясняет восстановление формы при более высоких температурах [1].

В области 2 наведение ЭПФ происходит в исходной B2-фазе. Деформирование со степенью деформации ε_t = 0,7 % вызывает образование R-фазы. Деформирование до

ε_t = 8 % B2-фазы сопровождается образованием R-фазы, а затем мартенсита напряжений; пластической деформации мартенсита, скорее всего, в этом случае не происходит. Увеличение времени выдержки при температуре 430°С приводит к росту характеристических температур восстановления формы $A_н$ и $A_к$ как после НТМО, так и после контрольной обработки (рис. 3). Интервал $A_н$ – $A_к$ после НТМО шире, чем после контрольной обработки, что обусловлено неоднородностью деформационной субструктуры и выделений избыточной фазы Ti_3Ni_4.

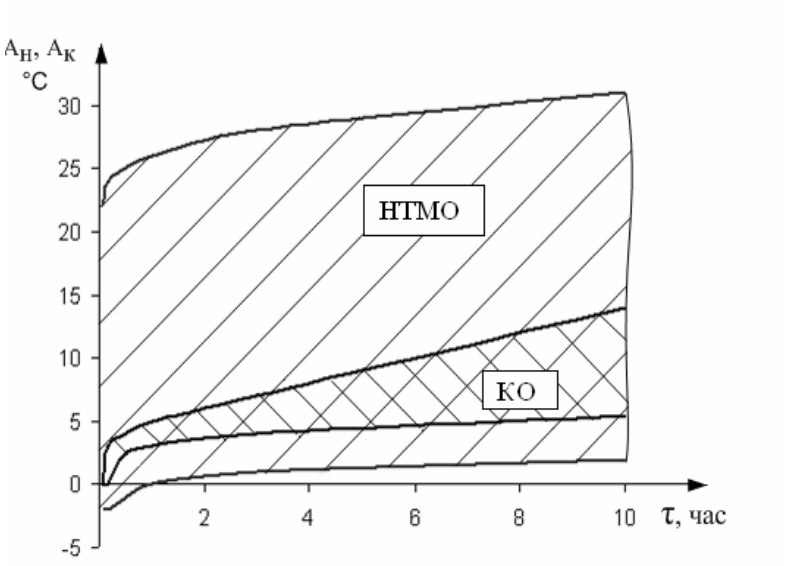


Рис. 3. Температурный интервал восстановления формы сплава Ti-50.7 % Ni после изотермического отжига при 430°С.

Заключение

Изотермический отжиг стареющего сплава Ti–50,7%Ni при 430°С после НТМО приводит к формированию в аустените полигонизованной субструктуры, в которой субграницы стабилизированы дисперсными выделениями избыточной фазы Ti_3Ni_4. Варьирование режимов отжига в интервале 350–500°С после НТМО сплава Ti–50,7%Ni позволяет постепенно изменять структурное состояние матрицы, концентрацию твёрдого раствора и структуру выделяющейся фазы и таким образом регулировать температуры восстановления формы с высокой точностью, а также управлять другими функциональными свойствами. Варьирование параметров внешних воздействий при наведении ЭПФ и ОЭПФ – температуры, степени деформации и времени выдержки под нагрузкой – позволяет расширить возможности регулирования комплекса функциональных свойств.

Работа выполнена при финансовой поддержке Федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно–технического комплекса России на 2007-2012 годы», проект № 2007-3–1.3–25–04–020.

Авторы выражают благодарность проф. В. Браиловскому (Высшая технологическая школа, г. Монреаль, Канада) за помощь в проведении калориметрических исследований.

Список литературы

1. Shape memory alloys: fundamentals, modeling and applications / Brailovski V., Prokoshkin S., Terrault P., Trochu F.,Eds.// Montreal: ETS Publ.–2003.– 851 p.

УПРУГИЕ СВОЙСТВА Ti, TiNiFe И Fe В МОНО- И ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОМ СОСТОЯНИИ

Муслов С. А., Хачин В. Н.

ГОУ ВПО МГМСУ, Москва,
ООО СМЕТ Томск,
-esma-@mail.ru

Никелид титана TiNi хорошо известен, благодаря уникальным свойствам памяти формы и сверхэластичности, находящим широкое применение в технике и медицине. В последнее время все большее внимание исследователей привлекают наноструктурные сплавы на основе никелида титана. Изучение закономерностей и механизмов формирования наноструктурного состояния в никелиде титана и сплавах на его основе, в том числе, при интенсивной пластической деформации, требует знания его физико-механических свойств в моно- и поликристаллическом состоянии. Также информативны сравнительные исследования этих свойств у металлов и сплавов, граничащих и примыкающих по составу к TiNi.

Среди механических свойств модули упругости – важнейшие характеристики материалов. Они являются мерой прочности и расчетными параметрами в теории деформации, пластичности и разрушения. Именно упругие свойства могут определять конкретные масштабы практического использования материалов. Упругие постоянные 2-го и 3-го порядка контролируют устойчивость кристаллической решетки металлов и сплавов к структурным фазовым переходам при изменении температуры или давления. В настоящей работе исследованы упругие свойства чистых металлов и сплавов на примере титана Ti, никелида титана TiNi при легировании его железом вместо никеля (вплоть до полного замещения), а также железа Fe. Сравнительный анализ выполнен на монокристаллах материалов на основании собственных [1] и литературных [2] экспериментальных данных. Модули Юнга, сдвига и объемного сжатия поликристаллических материалов были выражены через упругие постоянные с помощью соответствующих усреднений по Фойгту, Ройссу и Хиллу [3].

Упругие свойства материалов в самом общем виде описываются тензором 4-го ранга c_{ijkl}, который связывает два тензора напряжений σ_{ij} и деформаций ε_{kl} с помощью обобщенного закона Гука. Также применяют коэффициенты податливости s_{ijkl}. Ненулевые коэффициенты податливости кристаллов могут быть вычислены по соответствующим формулам [4–5]. Наряду с тензорными обозначениями упругих свойств, часто используют так называемые технические постоянные – модули Юнга E, сдвига G и объемного сжатия K. У изотропных поликристаллов упругие свойства полностью определяются любыми двумя упругими материальными константами.

В силу симметрии реальных кристаллов число упругих постоянных c_{ijkl} сокращается. Железо Fe, твердые растворы TiNi–TiFe и никелид титана TiNi имеют кубическую объемно-центрированную решетку и, следовательно, для полного описания его упругих свойств достаточно трёх упругих констант c_{11}, c_{12} и c_{44}. При этом прямой физический смысл имеют линейная комбинация первых двух упругих постоянных $C' = \frac{c_{11} - c_{12}}{2}$, контролирующая сопротивление решётки “зинеровскому” сдвигу плоскости $\{110\}$ в направлении $\left[1\bar{1}0\right]$ и постоянная c_{44}, численно равная модулю сдвига решётки в кристаллографической системе $\{100\}\langle hk0\rangle$, то есть в плоскости куба вдоль любого направления, лежащего в этой плоскости. Это, как правило, наименьший и наибольший модули

сдвига и соответственно самая “мягкая” и “жёсткая” системы сдвига, поэтому отношение $A=\frac{c_{44}}{C'}$ служит мерой анизотропии и называется коэффициентом упругой анизотропии. Для упругоизотропного кристалла $A=1,\ c_{44}=C'$ (степень упругой анизотропии логично оценивать такими параметрами, которые для изотропной среды равны единице). Для материалов гексагональной симметрии, какими являются кристаллы Ti, независимых упругих постоянных c_{ij} – пять, а параметров анизотропии A – три. Для гексагональных структур матрица упругих постоянных имеет следующие отличные от нуля элементы:

$$c_{11}=c_{22},\ c_{33},\ c_{13}=c_{23},\ c_{44}=c_{55}\ \text{и}\ c_{66}=\frac{c_{11}-c_{12}}{2}.$$

Из них выбираются пять независимых упругих констант жесткости, обычно $c_{11}, c_{33}, c_{44}, c_{12}$ и c_{13}.

Все исследованные материалы (за исключением $Ti_{50}Ni_{25}Fe_{25}$ и $Ti_{50}Fe_{50}$) испытывают те или иные структурные фазовые превращения [2,6,7]. Выбор монокристаллов TiNi–TiFe был обусловлен широкими возможностями вариации исходного состояния материалов от полностью устойчивого до испытывающего одно $B2\rightarrow R$, а затем цепочки $B2\rightarrow R\rightarrow B19'$ мартенситных превращений. В результате определены упругие постоянные второго порядка, коэффициенты податливости и параметры анизотропии, модули Юнга и сдвига в различных направлениях, построены указательные поверхности упругих свойств. Часть результатов отражена в таблицах 1–3. Упругие модули поликристаллов усреднены по Хиллу.

Все исследованные металлы и сплавы демонстрируют незначительную упругую анизотропию (лишь элементное железо по степени анизотропии в отношении упругих свойств занимает промежуточное положение между сильно и слабо анизотропными металлами).

Таблица 1

Упругие постоянные Fe, Ti и TiNi, ГПа

Металл	c_{11}	c_{12}	c_{13}	c_{33}	c_{44}
Fe	237,0	141,0	–	–	116,0
Ti	162,0	92,0	69,0	181,0	35,0
Ti–51,8 ат.% Ni (> 36,6 ^{0}C)	172,5	141,5	–	–	33,0
Ti–51,8 ат.% Ni (< 36,6 ^{0}C)	171,5	141,3	–	–	16,0

Таблица 2

Коэффициенты податливости Fe, Ti и TiNi, ГПа$^{-1}$

Металл	s_{11}	s_{12}	s_{13}	s_{33}	s_{44}
Fe	0,0076	- 0,003	–	–	0,0083
Ti	0,0096	- 0,005	- 0,002	0,007	0,021
Ti–51,8 ат.% Ni (> 36,6 ^{0}C)	0,022	- 0,01	–	–	0,03
Ti–51,8 ат.% Ni (< 36,6 ^{0}C)	0,023	- 0,01	–	–	0,063

Таблица 3

Упругие модули и параметры анизотропии Fe, Ti и TiNi

Металл	E	G	K	A_1	A_2	A_3
Fe	213,4	83,1	166,0	2,40	–	–
Ti	110,7	43,2	84,1	1,33	0,89	0,75
Ti–51,8 ат.% Ni (> 36,6 ^{0}C)	69,4	24,4	151,8	2,1	–	–
Ti–51,8 ат.% Ni (< 36,6 ^{0}C)	45,3	15,6	151,4	1,1	–	–

При этом материалы принципиально отличаются друг от друга параметрами упругих и свойств. Железо Fe (основа нержавеющих сталей) имеет характеристики “жесткой” пружины – высокие упругие модули, более пластичный титан Ti, также широко применяемый в медицине, является материалом с пониженным уровнем упругих постоянных, модулей упругости и степени анизотропии. Никелид титана TiNi с эффектом памяти формы и сверхэластичности обладает аномально низкими упругими постоянными и упругими модулями, которые дополнительно снижаются накануне мартенситных превращений, причём c_{44} испытывает большие изменения, чем C', а упругая анизотропия падает. В результате исходная B2 решётка TiNi приближается к упругоизотропной, а её сопротивление деформированию становится аномально низким во всех кристаллографических направлениях.

Проанализирована устойчивость решетки кристаллов с позиций соотношений Коши для кубических и гексагональных кристаллов и параметров анизотропии. Отмечена также аномальная для ОЦК металлов упругая анизотропия $A<1$, $c_{44}<C'$ стабильных к фазовым переходах кубических кристаллов $Ti_{50}Fe_{50}$.

Помимо влияния на стабильность кристаллических структур уровень упругих свойств и анизотропии металлов и сплавов имеет существенное значение для параметров межзеренного взаимодействия при пластической деформации поликристаллических сред [4]. Проведенные исследования актуальны и для анализа природы деформационных свойств перспективных и современных ультрамелкозернистых металлических материалов, их прочности и пластичности.

Список литературы

1. Хачин В.Н., Муслов С. А., Пушин В.Г., Чумляков Ю.И. Аномалии упругих свойств монокристаллов TiNi-TiFe // Доклады АН СССР. – 1987. – Т. 295, № 3. – С. 606-608.
2. Упругие постоянные и модули упругости металлов и неметаллов: Справочник / Под ред. Францевича И.Н. – Киев: Наукова думка, 1982. – 286 с.
3. Шермергор Т.Д. Теория упругости микронеоднородных сред. М.: Наука, 1977. – 400 с.
4. Адамеску Р.А., Гельд П.В., Митюшов Е.А. Анизотропия физических свойств металлов. – М.: Металлургия, 1985. – 136 с.
5. F. Chu et al. Elastic properties of C40 transition metal disilicides // Acta mater. – 1996. – Vol. 44, No. 8. – P. 3035-3048.
6. Корнилов И.И. Титан. М.: Наука, 1975. – 308 с.
7. Пушин В.Г., Хачин В.Н., Юрченко Л.И., Муслов С.А. Микроструктура и физические свойства сплавов системы $Ti_{50}Ni_{50-x}Fe_x$ с эффектами памяти формы. Сообщение II. Упругие свойства // Физика металлов и металловедение. – 1995. – Т. 79. – вып. 4. – С. 70–76.

ВЛИЯНИЕ ФИЗИЧЕСКОГО МОДИФИЦИРОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТИ НАНОЧАСТИЦ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ НА ПРОЦЕССЫ ИХ КОНСОЛИДАЦИИ

Дорошкевич А. С., Даниленко И. А., Ящишин И. А., Константинова Т. Е., Глазунова В. А., Волкова Г. К. Перекрестова Л. Д.

Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины, Донецк, Украина,
Tatjana@konstant.fti.ac.donetsk.ua

Нанокерамика на основе ZrO_2 в виде твердого раствора замещения иттрия характеризуется уникальными механическими свойствами и эксплуатационными характеристиками вследствие формирования принципиально иной структурной иерархии по сравнению с крупнокристаллическими аналогами. Нанометровые и субмикронные размеры структурных элементов из–за смены механизма деформации обусловливают повышенную ударную вязкость, прочность и твёрдость керамики, композитов и потенциально позволяют достичь параметров “керамической стали”.

Однако, несмотря на открывающиеся снижением размера структурных элементов перспективы, проблема прессования нанодисперсных порошков, упирающаяся в проблему преодоления сил межчастичного взаимодействия в настоящий момент не решена. Вероятно, решение это связано не столько с повышением давления прессования, сколько с изменением поверхностных свойств наночастиц и структурной организации дисперсной нанопорошковой системы [1–3]. Требуются новые перспективные подходы, учитывающие размерный фактор и соответствующие вспомогательные внешние физические воздействия.

Как известно, процесс консолидации дисперсной системы сопровождается повышением ее концентрации и формированием сплошной структурной сетки [2–3]. Структурообразовательные процессы при переходе системы из газодисперсной фазы в консолидированную определяются интенсивностью межфазного взаимодействия, которое зависит от электронно-акцепторных свойств поверхности [3]. Поверхностная электронно-спиновая подсистема чувствительна к внешним электромагнитным [5] и термовакуумным [4] воздействиям. Поэтому, можно предположить, что возбуждение посредством указанных внешних факторов электронной подсистемы наночастиц повлияет на процессы их дальнейшего уплотнения и спекания.

Целью данной работы было исследовать влияние воздействия факторов термической, барической и электромагнитной природы на процессы консолидации нанопорошков диоксида циркония.

В качестве внешних воздействий использовались в различных комбинациях конвекционный нагрев (500^oC), вакуумирование (10^{-3}мм.рт.ст.) и магнитоимпульсная обработка (H~10^5–10^6А/м).

После предварительной подготовки физическими воздействиями, нанопорошки состава ZrO_2 + 8мол% Y_2O_3 с размером частиц порядка 15нм (700^oC, 2ч) формовались одноосным (20 Бар) и прессовались высоким гидростатическим давлением (ВГД, 5КБр) в таблетки, диаметром 15 и высотой порядка 2 мм. Контрольные образцы не подвергались физическим воздействиям на порошковой стадии. Полуколичественным анализом нормированных по базовой линии ИК-спектров, полученных на спектрометре с Фурье преобразованием (FTIR) типа «Bruker tensor – 27» с ошибкой порядка 5%, определялась степень относительной гидроксилации поверхности наночастиц.

Для контроля поверхностной активности наночастиц применялся метод измерения адсорбции – десорбции молекул азота (БЭТ), который традиционно используется для измерения удельной поверхности порошковых / пористых материалов (прибор типа «SORBI - 4», погрешность порядка 5%).

Структурно-фазовый состав объектов контролировался рентгено-дифракционными методами на установке типа ДРОН-3. Морфологические особенности порошков контролировали методом просвечивающей электронной микроскопии на приборе типа JEM–200A. Термообработка проводилась в печах электросопротивления типа «СНОЛ». Усадка измерялась при помощи стандартного микрометра (точность 0,01мм) по величине изменения размеров компактов (высоты таблеток) до и после ВГД–уплотнения.

Путем сравнительного анализа экспериментальных данных, полученных различными методами установлено, что в отличие от вакуумной и магнитоимпульсной, предварительная термическая обработка нанопорошков, как индивидуально, так и в комплексе с другими видами воздействий, не оказывает существенного влияния на степень их уплотнения (величину усадки) в условиях ВГД (рис.1). Наибольший эффект удалось получить при комплексном воздействии вакуума и импульсных магнитных полей (ИМП). При этом наблюдалась четкая обратная монотонная зависимость величины усадки от частоты следования импульсов магнитного поля. Причем, в диапазоне от 0,5 до 5Гц суперпозиция этих воздействий приводила к интенсификации процессов уплотнения по отношению к исходному (рис.2), а в диапазоне 5–10Гц имел место обратный эффект. Нехарактерные для контрольного образца изменения при варьировании частоты ИМП геометрических параметров компактов из порошков, подвергавшихся одновременно вакуумной и магнитоимпульсной обработке (ОИМП), сопровождались изменением степени гидроксилации и реакционной способности поверхности наночастиц. На всех стадиях консолидации после вакуумирования или ОИМП наблюдалось увеличения до 20% максимальной интенсивности рентгеновских дифракционных пиков.

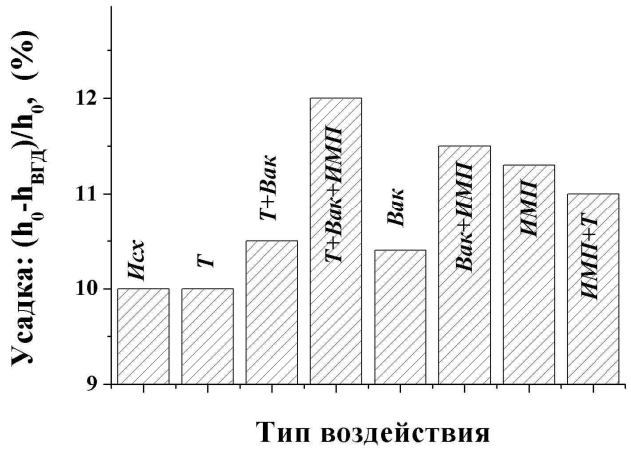


Рис.1. Зависимость величины усадки от типа физических воздействий.

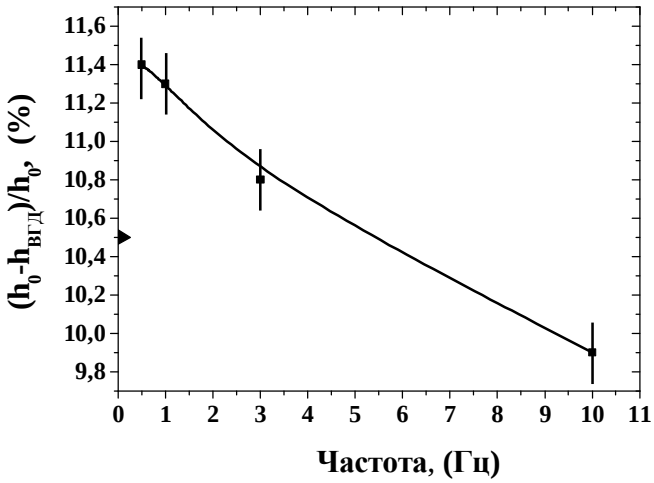


Рис.2. Зависимость величины усадки от частоты ИМП.

С учетом высокой подвижности / летучести при изменении давления кислородных атомов [6, 7] и специфики вакуумного и электромагнитного воздействий, можно предположить, что структура порошковых агрегатов определяется зарядовым состоянием поверхности наночастиц, которое может быть изменено двумя путями. Первый заключается в пассивировании катионов путем перегруппировки в условиях ВГД валентно – связанных с ними поверхностных примесно–вакансионных комплексов вследствие резонансного возбуждения ИМП соответствующих уровней в спектре структурно-энергетических состояний ионной связи между вакансией и иттрием, второй – в непосредственном удалении кислорода и ОН – групп в вакуум.

Посредством разных механизмов импульсное магнитное поле (в диапазоне 0,5–5Гц) и вакуумирование приводят к разупрочнению межфазных контактов. Этот процесс сопровождается десорбцией функциональных групп сорбированного слоя, локально нарушающих периодичность потенциала решетки и снижающих интенсивность РСА – рефлексов (в частности, хемосорбированных гидроксогрупп [8]). Вероятно, активированные смещением зарядового равновесия поверхности процессы массопереноса в областях межфазных контактов определяет деформационную устойчивость структуры.

На основании приведенных рассуждений и экспериментальных данных можно сделать следующие выводы.

1. Процессы структурообразования при переходе газодисперсной системы в консолидированную фазу во многом определяются состоянием электронной подсистемы поверхностных катионов.
2. Изменения энергетического состояния наночастиц путем возбуждения магнитоимпульсной обработкой электронной подсистемы могут иметь долговременный характер.
3. Электронное возбуждение структуры наночастиц может оказывать влияние на состояние дисперсной системы, в частности, вызывать временное механическое разупрочнение фазовых контактов и интенсификацию массообменных процессов в межчастичных областях.
4. ИМП может быть использовано в качестве эффективного метода исследования и оптимизации контактных взаимодействий в гетерогенных физико-химических технологических процессах.

Список литературы

1. Зонтаг Г., Штренге К., Коагуляция и устойчивость дисперсных систем, пер с нем., Л., 1973.
2. Фридрихсберг Д.А. Курс коллоидной химии. – СПб.: Химия, 1995.
3. Дерягин Б.В., Чураев Н.В., Муллер В.М., Поверхностные силы, М., 1985.
4. П. Кофстад Отклонение от стехиометрии, диффузия и электропроводность. Мир, М. (1975). 137с
5. Е.Н.Граменицкий, А.Р.Котельников, А.М.Батанова, Т.И.Щекина, П.Ю.Плечов Экспериментальная и техническая петрология. - М.: Научный Мир, 2000. - 416 с.
6. С.В. Карпов, В.С. Герасимов, И.Л. Исаев, А.С. Грачев Исследование общих закономерностей самоорганизации дисперсных систем в периодические структуры методом броуновской динамики // «НАНО-2007», 13-16 марта 2007г, Новосибирск, С. 462.
7. В.Н. Стрекаловский, Ю.М. Полежаев, С.Ф. Пальчуев Оксиды с примесной разупорядоченностью: состав, структура, фазовые превращения. М: Наука: 1987.
8. В.И. Алексеенко, Г.К. Волкова Адсорбционный механизм фазового превращения стабилизированного диоксида циркония // ЖТФ, 2000,Т.70, вып.9, с.57-62.

УСТАЛОСТНЫЕ СВОЙСТВА УЛЬТРАМЕЛКОЗЕРНИСТОГО ТИТАНА В КОРРОЗИОННОЙ СРЕДЕ И НА ВОЗДУХЕ

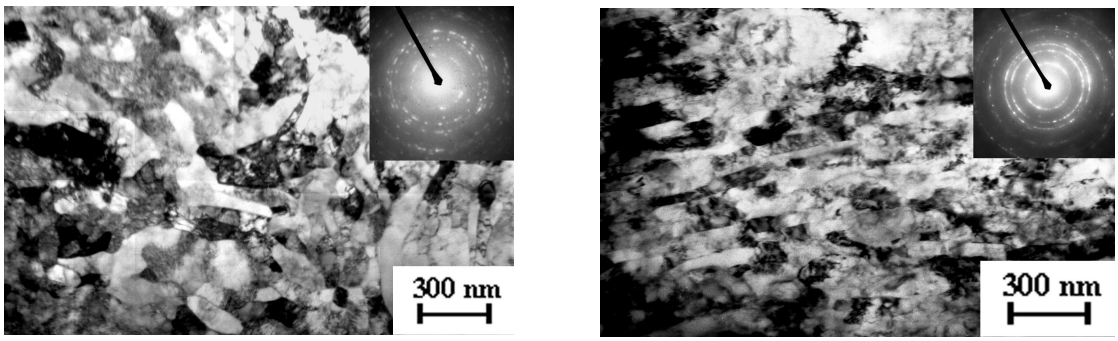
Якушина Е. Б., Салимгареева Г. Х., Семенова И. П., Рааб Г. И., Валиев Р. З.

Институт физики перспективных материалов Уфимского государственного авиационного технического университета, Уфа

Титан и его сплавы благодаря высокой коррозионной стойкости и биосовместимости широко используются для изготовления имплантов в остеосинтезе, стоматологии, травматологии [1]. Проблема обеспечения биологической совместимости наряду с сохранением высокой прочности и сопротивляемости усталостным нагрузкам является весьма актуальной в современной медицине. Одним из путей ее решения может быть повышение механических свойств в чистом титане за счет формирования в нем ультрамелкозернистой (УМЗ) структуры методами интенсивной пластической деформации (ИПД), которые получили за последние годы большое развитие [2, 3]. В комплексе принципиально важных для практического применения свойств особое место занимает усталость, чувствительная ко многим структурным особенностям материалов, таким как размер зерна, соотношение и морфология фаз, плотность и распределение дислокаций, тип кристаллической решетки, внутренние напряжения, наличие, тип и распределение примесей и т.д. [3, 4].

Целью данной работы является исследование влияния УМЗ структуры на усталостные свойства на воздухе и в коррозионной среде (раствор Рингера) прутков Ti Grade 2, полученных с использованием РКУП в комбинации с кузнечной протяжкой.

Установлено, что в результате формирования однородной УМЗ структуры в полуфабрикате из титана Grade 2 с размером зерна ~ 0,2 мкм удалось достичь предела прочности около 1030 МПа, условного предела текучести 850 МПа и относительного удлинения 15 % (рис. 1).



а) б)

Рис. 1. Микроструктура прутка из УМЗ Ti Grade 2 после РКУП и кузнечной протяжки, а – поперечное сечение, б – продольное сечение, ПЭМ

В работе были проведены коррозионные испытания различной длительности в растворе Рингера и дистиллированной воде при комнатной температуре в течение 1, 10, 100, 1000 часов и 1, 2, и 4 недель. С использованием метода оптической микроскопии установлено, что, начиная с 1 часа и до 1000 часов, полированная поверхность образцов покрывается оксидной пленкой. При этом образцы, находившиеся в растворах 1000 часов и более, имели более плотный оксидный слой. Для оценки влияния глубины коррозионной реакции были проведены измерения микротвердости в поперечном сечении УМЗ образцов. Установлено, что величина микротвердости в зависимости от времени

выдержки и различных сред, не изменилась. Максимальный разброс значений для крайних состояний (1 час и 1000 часов) составил 20 HV, что находится в пределах погрешности и свидетельствует об относительно одинаковом уровне плотности оксидного слоя (рис. 2).

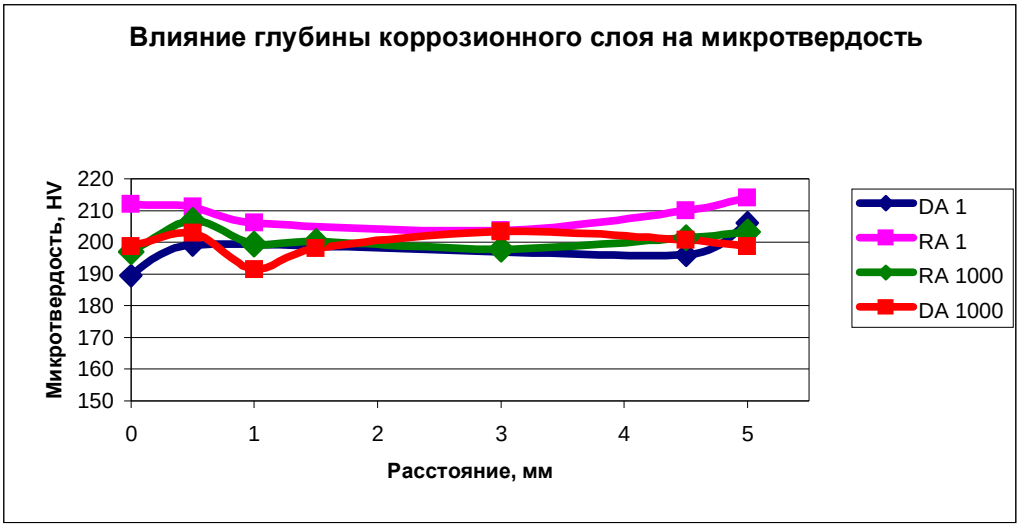


Рис. 2. Влияние глубины коррозионного слоя на микротвердость УМЗ образцов: DA 1 – образец, находившийся в дистиллиате в течение 1 часа, RA 1 – образец, находившийся в растворе Рингера в течение 1 часа, DA 1000 – образец, находившийся в дистиллиате в течение 1000 часов, RA 1000 – образец, находившийся в растворе Рингера в течение 1000 часов.

Усталостные испытания образцов проводились на воздухе и в дистиллиате при частоте колебаний 2 Гц. Показано, что среда испытаний не оказывает значительного влияния на усталостную прочность УМЗ образцов.

Результаты испытаний образцов на воздухе приведены в табл. 1.

Таблица 1

№ образца	Частота, Гц	Амплитуда напряжений, МПа	Число циклов нагружения
1	2	205	> 1 000 000
2	2	225	> 1 000 000
3	2	235	11 000
4	2	245	7 000

Список литературы

1. Применение титана в народном хозяйстве / Глазунов С.Г., Важенин С.Ф., Зюков-Батырев Г.Д., Ратнер Я.Л. – Киев: Техника, 1975. – 2009 с.
2. Валиев Р.З., Александров И.В. Объемные наноструктурные металлические материалы. М.: ИКЦ «Академкнига», 2007 – 395 с.
3. H.W. Höppel, R.Z. Valiev // Zeitschrift fuer Metallkunde. (2002) V.93. №.7. P.641-648
4. А.Ю. Виноградов, С. Хасимото // Металлы. (2004) № 1. С.51-62

РАСЧЕТ МОМЕНТА СИЛЫ НА ПОГЛОЩАЮЩУЮ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКУЮ МИКРОЧАСТИЦУ СО СТОРОНЫ СФОКУСИРОВАННОГО ЛАЗЕРНОГО ПУЧКА

Налимов А. Г., Котляр В. В.

Институт систем обработки изображений РАН
Самарский государственный аэрокосмический университет

Контролируемое вращение микро- и наночастиц разной природы с помощью лазерного излучения является бурно развивающимся направлением. Вращение возможно как при помощи передачи частице орбитального углового момента светового поля [1], так и за счет спинового момента поля, из-за круговой поляризации света [2]. Так же можно вращать микрочастицы, если их форма не сферическая [3]. Например, в работе [4] было исследовано вращение цилиндрических объектов с эллиптическим сечением в остро-сфокусированном гауссовом пучке. Однако не была исследована зависимость момента силы от точки, относительно которой рассчитывается момент, и момент рассчитывался только для не поглощающих диэлектрических частиц. Так же было указано, что момент не зависит от точки, относительно которой он рассчитывается, что неверно для случая, когда сила, действующая на объект, равна нулю.

В данной работе, в отличие от [4], рассчитывается момент силы, действующий на цилиндрический не поглощающий и поглощающий микрообъекты с эллиптическим и круглым сечениями со стороны сфокусированного непараксиального гауссова пучка. Приведен расчет момента силы в зависимости от размеров и формы области интегрирования охватывающей исследуемый микрообъект. Рассмотрен момент силы, действующий на микрообъект, расположенный в точке, где сила, действующая со стороны света равна нулю. Так же рассмотрен момент силы, действующий на микрообъект с эллиптическим сечением в стоячей волне.

На рис. 1 представлена схема рассматриваемой задачи.

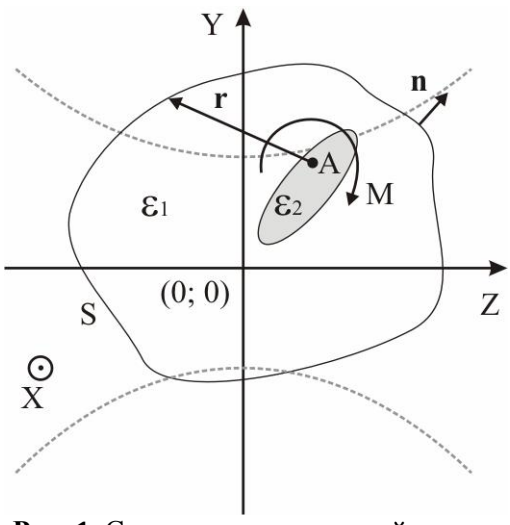


Рис. 1. Схема рассматриваемой задачи

Свет распространяется вдоль оси *Z* в среде с диэлектрической проницаемостью ε_1 и падает на объект с диэлектрической проницаемостью ε_2. Тогда момент **M** в любой точке A можно рассчитать по формуле:

$$\mathbf{M} = \oint_S \left[\mathbf{r} \times \left(\tilde{T} \cdot \mathbf{n}\right)\right] dS\,, \qquad (1)$$

где $\mathbf{n}$ – нормаль к поверхности *S*, охватывающей рассматриваемый объект, А – точка, в которой рассчитывался момент **M**, **r** – радиус-вектор из точки А до поверхности интегрирования S, $\hat{T}$ – тензор напряжений Максвелла электромагнитного поля.

На рис. 2 представлен график зависимости момента силы M_x от смещения *L* частицы круглой формы радиусом 0,25 мкм по оси *Y* через центр перетяжки. Точка А расположена в центре частицы А (0;0), и на 0,25 мкм выше центра по оси *Y*. Длина волны λ = 1 мкм, радиус перетяжки ω_0 = 0,5 мкм, диэлектрическая проницаемость среды ε_1 = 1. Диэлектрическая проницаемость частицы взята $\varepsilon_2 = 2$.

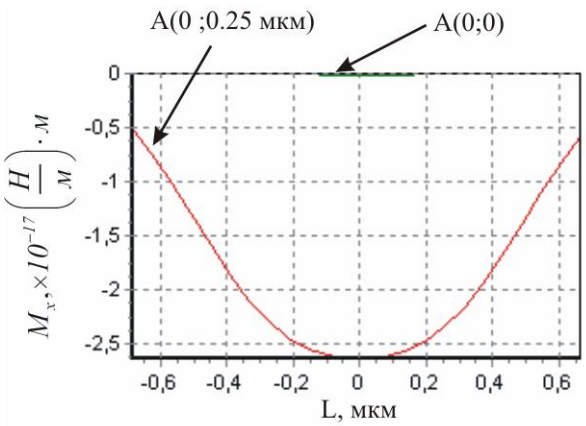


Рис. 2. Зависимость момента M_x от смещения *L* круглой частицы вдоль оси *Y* для двух положений точки А относительно центра частицы

Как видно из рис. 2, момент силы, действующий на круглую не поглощающую частицу относительно центра, равен нулю при ее смещении вдоль оси *Y*, и изменяется при смещении точки А вверх на 0,25 мкм относительно центра частицы по оси *Y*. Если же функцию, описывающую диэлектрическую проницаемость частицы добавить мнимую составляющую (поглощающая частица), то момент силы на круглую частицу относительно центра будет отличаться от нуля при аналогичном рис. 2 смещении частицы. На рис. 3 приведен график зависимости момента силы, действующего на круглую частицу с $\varepsilon_2 = 2 + 1i$ относительно центра частицы. Остальные параметры те же, что и при расчете графика на рис. 2.

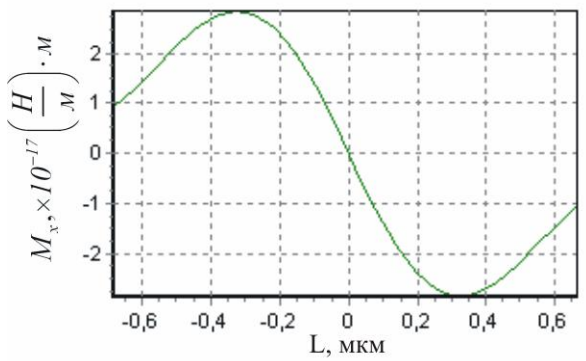
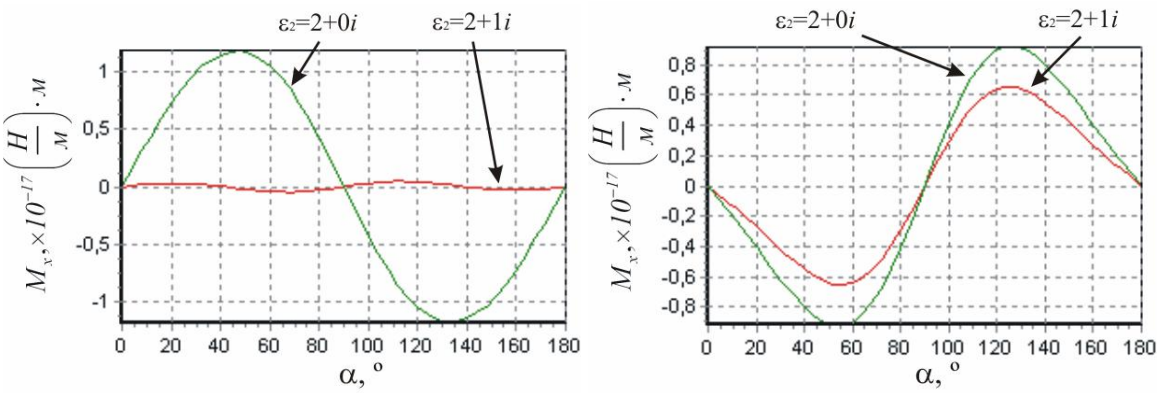


Рис. 3. Зависимость момента силы M_x от смещения *L* круглой поглощающей частицы ($\varepsilon_2 = 2 + 1i$) вдоль оси *Y* относительно точки А (0; 0)

Как видно из рис. 3, момент силы, действующий на круглую поглощающую частицу относительно центра не равен нулю при смещении частицы с оптической оси.

На рис. 4*а* приведены результаты расчета зависимости момента M_x, действующего на эллиптическую частицу, расположенную по центру гауссова пучка с длиной волны λ = 1 мкм и радиусом перетяжки ω_0 = 0,5 мкм, от угла поворота α. Диэлектрическая проницаемость среды ε_1=1, размер сечения частицы - меньший диаметр эллипса 0.25 мкм, больший 0.5 мкм. Диэлектрическая проницаемость частицы взята $e_2 = 2$ и $e_2 = 2 + i$. На рис. 4б построен такой же график, но для двух встречных гауссовых пучков, радиус перетяжки первого σ_1=0.5 мкм, второго σ_2=0.6 мкм, интенсивность обоих гауссовых пучков одинакова и равна 50 мВт/м.



а) *б*)

Рис. 4. а) Зависимость момента M_x от угла α для одного гауссова пучка; б) зависимость момента M_x от угла α для двух встречно направленных гауссовых пучков

Как видно их рис. 4, положение устойчивого равновесия при добавлении второго встречно направленного гауссова пучка будет наблюдаться при расположении большей оси эллиптической частицы вдоль оси Y, то есть эллиптическая частица стремится расположиться вдоль линии с максимумом интенсивности, а в одном гауссовом пучке частица стремится расположиться вдоль оптической оси.

Благодарности

Работа выполнена при поддержке российско-американской программы «Фундаментальные исследования и высшее образование» (грант CRDF RUX0-014-SA-06), а также гранта РФФИ 05-08-50298.

Список литературы

1. Friese M.E.J., Nieminen T.A., Heckenberg N.R., and Rubinsztein-Dunlop H. Optical torque controlled by elliptical polarization // Opt. Lett. 1998 Vol. 23, P. 1–3
2. O'Neil A.T., Padgett M.J. Three-dimensional optical confinement of micron-sized metal particles and the decoupling of the spin and orbital angular momentum with an optical spanner // Opt. Commun. 2000, Vol. 185, P. 139–143
3. Bayoudh S., Nieminen T.A., Heckenberg N.R., and Rubinsztein-Dunlop H. Orientation of biological cells using plane-polarized Gaussian beam optical tweezers // J. Mod. Opt. 2003, Vol. 50, P. 1581–1590
4. Rockstuhl C., Herzig H.P. Calculation of the torque on dielectric elliptical cylinders // Opt. Soc. Am. A., 2005, Vol. 22, No. 1, P. 109-116

ДИФРАКЦИЯ ПЛОСКОЙ ВОЛНЫ НА СПИРАЛЬНОЙ ФАЗОВОЙ ПЛАСТИНКЕ С ОГРАНИЧЕННОЙ АПЕРТУРОЙ: ПАРАКСИАЛЬНАЯ ВЕКТОРНАЯ ТЕОРИЯ

Ковалев А. А., Котляр В. В.

Институт систем обработки изображений Российской академии наук, Самара,
alanko@smr.ru

В современных научных исследованиях большое внимание уделяется вихревым лазерным пучкам. Этот интерес вызван повышением точности изготовления оптических элементов, формирующих эти пучки, и возможностью решения с их помощью прикладных задач, например манипуляции микро- и нанообъектами [1]. Вихревые пучки формируются при прохождении света через спиральные оптические элементы, простейшим из которых является спиральная фазовая пластинка (СФП) [2]. Существует множество работ, посвященных анализу дифракции света на спиральных оптических элементах в рамках скалярной теории. В данной работе проводится анализ дифракции на СФП в рамках параксиальной векторной теории.

Для анализа распространения векторного электромагнитного поля вдоль оптической оси в большинстве случаев используются два подхода. Один заключается в вычислении дифракционного интеграла Рэлея [3]. Другой заключается в разложении исходного поля по плоским волнам [4]. Из-за трудоемкости вычисления интеграла Рэлея часто используют приближения, например параксиальное, использованное и в данной работе. Рассмотрим интеграл Рэлея в цилиндрических координатах ($E_{x,y}$ – это либо E_x, либо E_y):

$$E_{x,y}(r,q,z) = -\frac{1}{2p}\iint_{R^2} E_{x,y}(r,j,0)\frac{\partial}{\partial z}\left[\frac{\exp(ikL)}{L}\right] r\mathrm{d}r\mathrm{d}j \ , \qquad (1)$$

$$E_z(r,q,z) = \frac{1}{2p}\iint_{R^2}\left\{E_x(r,j,0)\frac{\partial}{\partial x}\left[\frac{\exp(ikL)}{L}\right] + E_y(r,j,0)\frac{\partial}{\partial y}\left[\frac{\exp(ikL)}{L}\right]\right\} r\mathrm{d}r\mathrm{d}j \ , \qquad (2)$$

где $L^2 = z^2 + \rho^2 + r^2 - 2\rho r\cos(\varphi - \theta)$, E_x, E_y и E_z – декартовые проекции вектора напряженности электрического поля, (r,φ) и (ρ,θ) – полярные координаты в исходной ($z = 0$) и текущей поперечных плоскостях, z – оптическая ось, $k = 2\pi/\lambda$ – волновое число, λ – длина волны.

Пусть в плоскости $z = 0$ сформировано электромагнитное поле с гармонической зависимостью от угловой полярной координаты, т.е.

$$E_{x,y}(r,\varphi,0) = A_{x,y}(r)\exp(in\varphi), \qquad (3)$$

где n – целое число (порядок СФП).

В случае, когда в плоскости $z = 0$ расположена СФП радиуса R n-го порядка и линза с фокусным расстоянием f, получим выражения:

$$A_{x,y}(r) \equiv A_{x,y}\,\mathrm{circ}\left(\frac{r}{R}\right)\exp\left(-\frac{ikr^2}{2f}\right), \qquad (4)$$

где A_x и A_y – комплексные амплитуды плоской волны, падающей на СФП с линзой. Тогда на расстоянии z сформируется следующее электромагнитное поле:

$$E_{x,y}(\rho,\theta,z)=(-i)^{n+1}\frac{kA_{x,y}}{z}\exp\left(\frac{ik\rho^2}{2z}+in\theta+ikz\right)\int_0^R\exp\left(\frac{ikr^2}{2}\chi\right)J_n\left(\frac{k\rho r}{z}\right)r\mathrm{d}r\,, \tag{5}$$

$$\begin{aligned}E_z(\rho,\theta,z)=(-i)^n\frac{k}{2z^2}\exp\left(\frac{ik\rho^2}{2z}+in\theta+ikz\right)\Bigg\{&\left(A_x-iA_y\right)\exp(i\theta)\int_0^R\exp\left(\frac{ik\chi r^2}{2}\right)J_{n+1}\left(\frac{k\rho r}{z}\right)r^2\mathrm{d}r-\\&-\left(A_x+iA_y\right)\exp(-i\theta)\int_0^R\exp\left(\frac{ik\chi r^2}{2}\right)J_{n-1}\left(\frac{k\rho r}{z}\right)r^2\mathrm{d}r-\\&-2i\rho\left(A_x\cos\theta+A_y\sin\theta\right)\int_0^R\exp\left(\frac{ik\chi r^2}{2}\right)J_n\left(\frac{k\rho r}{z}\right)r\mathrm{d}r\Bigg\}.\end{aligned} \tag{6}$$

где $\chi=\frac{1}{z}-\frac{1}{f}$, $J_n(x)$ – функция Бесселя первого рода n–го порядка.

В геометрическом фокусе линзы (т.е. при $z-f$) выражения упрощаются:

$$\begin{aligned}E_{x,y}(\rho,\theta,z=f)&=(-i)^{n+1}\frac{kA_{x,y}}{f}\exp\left(\frac{ik\rho^2}{2f}+in\theta+ikf\right)\int_0^R J_n\left(\frac{k\rho r}{f}\right)r\mathrm{d}r=\\&=(-i)^{n+1}\frac{kA_{x,y}}{f}\exp\left(\frac{ik\rho^2}{2f}+in\theta+ikf\right)\begin{cases}n\left[1-J_0(y)-2\sum_{m=1}^{n/2-1}J_{2m}(y)\right]-yJ_{n-1}(y),\,n=2p,\\ n\left[\int_0^y J_0(t)\,\mathrm{d}t-2\sum_{m=1}^{(n-1)/2}J_{2m-1}(y)\right]-yJ_{n-1}(y),\,n=2p+1,\end{cases}\end{aligned} \tag{7}$$

где $y=kR\rho/f$.

$$\begin{aligned}E_z(\rho,\theta,z=f)=\frac{(-i)^n k}{2f^2}\exp\left(\frac{ik\rho^2}{2f}+in\theta+ikf\right)\cdot\Bigg\{&\left(A_x-iA_y\right)\exp(i\theta)\int_0^R J_{n+1}\left(\frac{k\rho r}{f}\right)r^2\mathrm{d}r-\\&-\left(A_x+iA_y\right)\exp(-i\theta)\int_0^R J_{n-1}\left(\frac{k\rho r}{f}\right)r^2\mathrm{d}r-2i\rho\left(A_x\cos\theta+A_y\sin\theta\right)\int_0^R J_n\left(\frac{k\rho r}{f}\right)r\mathrm{d}r\Bigg\}.\end{aligned} \tag{8}$$

Последний интеграл в (8) вычисляется так же как в (7). Для первых двух интегралов также можно получить аналитические выражения для четных значений порядка СФП n, так как для $p=n\pm1$

$$\int x^2J_p(cx)\,\mathrm{d}x=c^{-3}\left(1-p^2\right)\left[J_0(cx)+2\sum_{q=1}^{(p-3)/2}J_{2q}(cx)\right]-c^{-1}x^2J_{p-1}(x)-(p+1)c^{-2}xJ_{p-2}(x). \tag{9}$$

При небольших порядках СФП получаются простые формулы. При $n=2$:

$$E_{x,y}(\rho,\theta,z=f)=-\frac{2ifA_{x,y}}{k\rho^2}\exp\left(\frac{ik\rho^2}{2f}+i2\theta+ikf\right)\left[J_0\left(\frac{kR\rho}{f}\right)+\frac{kR\rho}{2f}J_1\left(\frac{kR\rho}{f}\right)-1\right], \tag{10}$$

$$\begin{aligned}E_z(\rho,\theta,z=f)=-\frac{1}{2k\rho}\exp\left(\frac{ik\rho^2}{2f}+i2\theta+ikf\right)\cdot\Bigg(&-\frac{2kR^2}{f}\left(A_x\cos\theta+A_y\sin\theta\right)J_2\left(\frac{kR\rho}{f}\right)+\\&+\left[\frac{4}{\rho}\left(A_x-iA_y\right)\exp(i\theta)-\frac{2ik\rho}{f}\left(A_x\cos\theta+A_y\sin\theta\right)\right]\left\{\frac{f}{k\rho}\left[2-2J_0\left(\frac{kR\rho}{f}\right)\right]-RJ_1\left(\frac{kR\rho}{f}\right)\right\}\Bigg).\end{aligned} \tag{11}$$

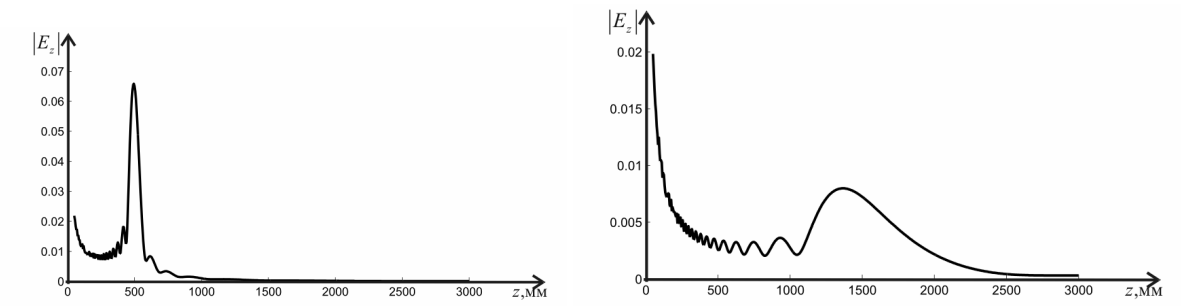
Вычисление амплитуды на оптической оси проводилось без использования параксиального приближения. На оптической оси поперечные составляющие (7) при $n>0$ равны нулю. Рассмотрим интеграл Рэлея для *z*-составляющей на оптической оси для начального поля (3) и ограниченной апертуры радиуса R:

$$E_z(0,0,z)=\frac{1}{2}\int_0^R A_x(r)(\delta_{n+1}+\delta_{n-1})\frac{\partial}{\partial L}\left[\frac{\exp(ikL)}{L}\right]\frac{r^2}{L}\mathrm{d}r-\frac{i}{2}\int_0^R A_y(r)(\delta_{n+1}-\delta_{n-1})\frac{\partial}{\partial L}\left[\frac{\exp(ikL)}{L}\right]\frac{r^2}{L}\mathrm{d}r, \quad (12)$$

где $L=\left(r^2+z^2\right)^{1/2}$, $\delta_n=\begin{cases}0, n\neq 0,\\ 1, n=0.\end{cases}$ – символ Кронекера:

При $n=\pm 1$ получается, что продольная составляющая электрического поля на оптической оси отлична от нуля.

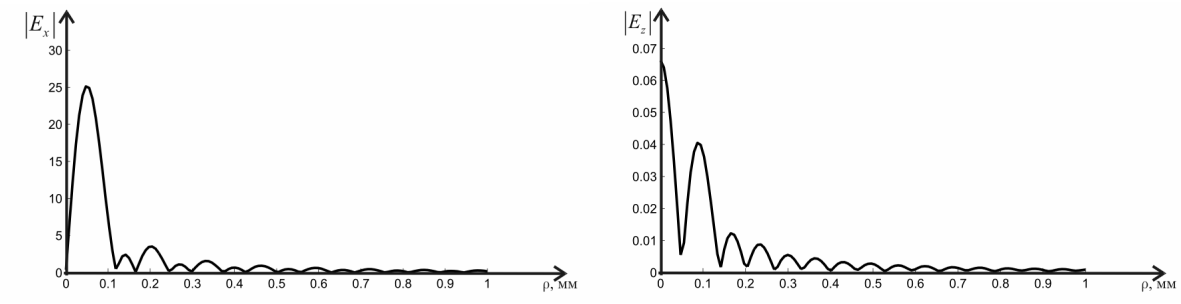
На рис. 1 показано распределение амплитуды z-составляющей электромагнитного поля вдоль оптической оси. Параметры расчета: длина волны: $\lambda=514.5$ нм, радиус апертуры: $R=2$ мм, порядок СФП: $n=1$.



а) *б*)

Рис. 1. Значение модуля z-компоненты на оптической оси, рассчитанное для $f=500$ мм (*а*) и $f=1500$ мм (*б*)

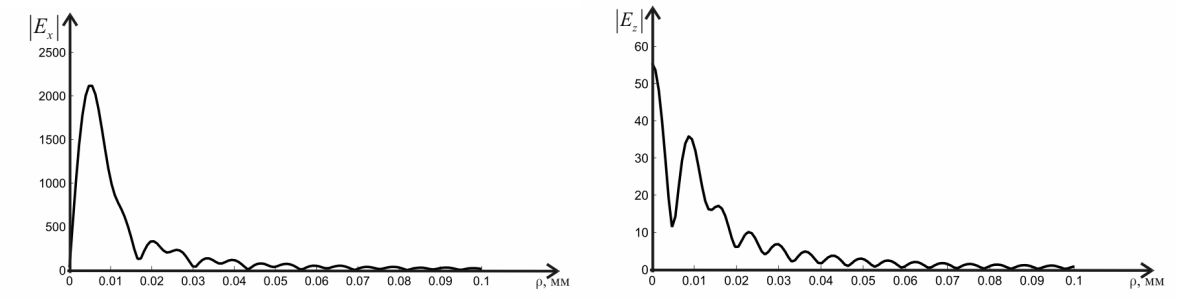
На рис. 2 и 3 показаны распределение амплитуды *x*- и *z*-составляющих электромагнитного поля вдоль радиальной координаты. Параметры расчета: длина волны: $l=514.5$ нм, фокусное расстояние линзы: $f=500$ мм, порядок СФП: $n=1$.



а) *б*)

Рис. 2. Значение модуля амплитуды в плоскости $z=500$ мм при радиусе апертуры 2 мм. *x*-составляющая (*а*) и *z* – составляющая (*б*)

Из рис. 3 видно, что z-компонента амплитуды может составлять несколько процентов, поэтому даже в параксиальном случае следует учитывать ее наличие.



а) *б*)

Рис. 3. Значение модуля амплитуды в плоскости $z = 500$ мм при радиусе апертуры 20 мм. *x*-составляющая (*а*) и *z*-составляющая (*б*)

Работа выполнена при поддержке российско-американской программы «Фундаментальные исследования и высшее образование» (грант CRDF RUX0-014-Sa-06), а также гранта РФФИ 05-08-50298.

Список литературы

5. Khonina S.N., Kotlyar V.V., Skidanov R.V., Soifer V.A., Jefimovs K., Simonen J., Turunen J. Rotation of microparticles with Bessel beams generated by diffractive elements // J. Mod. Opt., 2004. Vol.51. No.14. P.2167-2184.
6. Khonina S.N., Kotlyar V.V., Shinkarev M.V., Soifer V.A., Uspleniev G.V. The rotor phase filter // J. Mod. Opt., 1992. Vol.39. No.5. P.1147-1154.
7. Deng D. Nonparaxial propagation of radially polarized light beams // J. Opt. Soc. Am. B, 2006. Vol.23, P.1228-1234.
8. Agrawal G.P., Pattanayak D.N. Gaussian beam propagation beyond the paraxial approximation // J. Opt. Soc. Am, 1979. Vol.69, P.575-578.

ФОРМИРОВАНИЕ НАНОСТРУКТУРНЫХ СОСТОЯНИЙ КАК ЭФФЕКТИВНЫЙ СПОСОБ ПОВЫШЕНИЯ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ

Мурашкин М. Ю., Кильмаметов А. Р., Валиев Р. З.

Институт физики перспективных материалов, Уфимский государственный авиационный технический университет, Уфа,
maxmur@mail.rb.ru, ascar@mail.rb.ru, RZValiev@mail.rb.ru

Одной из важных задач, решаемых на стыке физики твердого тела и обработки давлением, является разработка новых подходов, использование которых позволило бы существенно улучшить комплекс механических и эксплуатационных характеристик легких сплавов на основе алюминия, широко применяемых в промышленности. В последние годы все больший интерес проявляется к такому подходу, как достижение высокого уровня свойств в алюминиевых сплавах за счет формирования в них ультрамелкозернистых (УМЗ), в том числе и наноструктурных (НС) состояний, обладающих особым «неравновесным» состоянием границ зерен, а также оптимальным фазовым составом [1]. На сегодняшний день установлено, что получение УМЗ структуры в сплавах на основе алюминия возможно при их обработке различными методами интенсивной пласти-

ческой деформации (ИПД), такими как равноканальное угловое прессование [2,3], многопроходная прокатка (*Accumulative Roll Bonding process*) [4], а также прокатка при криогенной температуре [5]. Данные методы обработки позволяют формировать в объемных заготовках алюминиевых сплавов УМЗ структуру с размером зерен/субзерен в диапазоне от 1 мкм до нескольких сотен нанометров. При этом характеристики прочности материалов удается повысить на 30–50%, по сравнению с крупнозернистыми аналогами после стандартных методов упрочнения [2,3]. Однако до сих пор остается открытым вопрос, какой максимальный уровень механических свойств можно достигнуть в алюминиевых сплавах за счет формирования в них НС состояний с размером зерна ≤ 100 нм.

Методом ИПД, позволяющим формировать в алюминиевых сплавах структуру с размером зерен в нанометрическом диапазоне, является интенсивная пластическая деформация кручением (ИПДК) под высоким давлением. В данной работе представлены результаты исследования влияния условий проведения обработки ИПДК и последующей термомеханической обработки на особенности формирования НС состояний и механические свойства термически неупрочняемого алюминиевого сплава 1570 (Al–5,7Mg–0,32SC–0,.4Mn (вес.%)) и термически упрочняемого сплава 6061 (Al–0,9Mg–0,7Si (вес. %)).

Исходные заготовки сплавов диаметром 20 и толщиной 1 мм подвергали ИПДК при приложенном давлении 6 ГПа до величины сдвиговой деформации ~ 600. Обработку ИПДК осуществляли на оригинальной установке, недавно разработанной и изготовленной в ИФПМ УГАТУ [6], технические характеристики которой позволили впервые получить заготовки НС алюминиевых сплавов с размерами достаточными для аттестации их механических свойств при комнатной температуре.

Перед деформацией заготовки сплава 1570 отжигали при температуре 380°С, а заготовки сплава 6061 закаливали в воду с температуры 530°С. Обработку ИПДК заготовок сплава 1570 проводили при комнатной температуре и в изотермических условиях при температуре 100 и 200°С. Обработку ИПДК заготовок сплава 6061 осуществляли при комнатной температуре. Затем их подвергали дополнительному искусственному старению в диапазоне температур 70-160°С.

Особенности НС состояний, сформированных в сплавах после ИПДК, были изучены методами просвечивающей электронной микроскопии и рентгеноструктурного анализа. Установлены закономерности изменения структурных характеристик сплавов: среднего размера зерна (D), областей когерентного рассеяния ($D_{ОКР}$), микродеформации ($<\varepsilon^2>^{1/2}$) и параметра кристаллической решетки (а), в зависимости от температурных условий проведения ИПДК и последующей термической обработки – старения. Характеристики микроструктуры исследованных сплавов приведены в таблице.

Механические свойства сплавов оценивали по результатам испытаний на растяжение. Установлено, что в НС состоянии сплав 1570 демонстрирует рекордно высокий уровень прочности (условный предел текучести и предел прочности достигают 905 и 950 МПа, соответственно) и значительную пластичность (относительное удлинение до разрушения составило 4.7 %) после ИПДК, осуществленной при комнатной температуре. Обработка ИПДК, проведенная при более высоких температурах, незначительно снижает прочностные характеристики НС материала, однако приводит к существенному падению его пластичности.

Снижение уровня прочности НС сплава 1570 при повышении температуры обработки ИПДК хорошо согласуется с установленными особенностями его микроструктуры (см. таблицу). Отсутствие же пластичности, обнаруженное в сплаве после ИПДК при 200°С, и ее снижение после деформации при 100°С, по-видимому, обусловлено образованием сегрегаций атомов Mg и/или частиц вторичной β-фазы (Al_3Mg_2) по границам формирующихся зерен, за счет протекания в материале процессов динамического старения. О том, что формирование НС состояния в сплаве 1570 при ИПДК сопровож-

дается процессами старения, свидетельствуют изменения величины параметра кристаллической решетки (Таблица 1).

Таблица

Сплав	Обработка	D, нм	$D_{ОКР}$, нм	$\langle\varepsilon^2\rangle^{1/2}$, %	a, А
1570	Отжиг при 380°С, 2 часа	≥ 50 мкм	-	$0.010^{\pm 0.001}$	$4.0765^{\pm 0.0001}$
	ИПДК при КТ[1]	130 ± 10	45 ± 6	$0.190^{\pm 0.030}$	$4.0692^{\pm 0.0003}$
	ИПДК при 100°С	130 ± 10	75 ± 7	$0.210^{\pm 0.030}$	$4.0682^{\pm 0.0002}$
	ИПДК при 200°С	210 ± 7	86 ± 4	$0.040^{\pm 0.002}$	$4.0685^{\pm 0.0001}$
6061	Серийная упрочняющая обработки Т6[2]	≥ 50 мкм	-	$0.010^{\pm 0.008}$	$4.0489^{\pm 0.0001}$
	ИПДК при КТ	170 ± 8	61 ± 3	$0.120^{\pm 0.020}$	$4.0519^{\pm 0.0002}$
	ИПДК и старения при 70°С, 48 часов	220 ± 12	67 ± 3	$0.080^{\pm 0.020}$	$4.0518^{\pm 0.0001}$
	ИПДК и старения при 160°С, 30 мин.	255 ± 10	97 ± 6	$0.050^{\pm 0.010}$	$4.0510^{\pm 0.0001}$

[1] – комнатная температура; [2] – закалка с 530°С в воду и последующее старение при температуре 160°С, 24 часа

Показано, что формирование НС состояния в сплаве 6061 ИПДК приводит к значительному повышению его прочностных характеристик. Условный предел текучести и предел прочности достигает 660 и 690 МПа, соответственно, и превышает уровень прочности материала после стандартной упрочняющей обработки Т6 в ~ 2 раза. Также было установлено, что пластичность НС сплава 6061 после ИПДК можно повысить за счет дополнительной термической обработки - искусственного старения. В результате проведенных исследований было показано, что оптимальная температура старения, при которой прирост пластичности НС сплава не сопровождается его разупрочнением, ниже температуры старения, используемой при обработке Т6, на ~ 100°С

Механическое поведение НС сплавов 1570 и 6061 обсуждается на основании анализа результатов структурных исследований.

Список литературы

1. [1] Р.З. Валиев, И.В. Александров Объемные наноструктурные металлические материалы: получение, структура и свойства. М.: Академкнига. 2007 – 398 с.
2. [2] Маркушев М.В., Мурашкин М.Ю. Механические свойства субмикрокристаллических алюминиевых сплавов после интенсивной пластической деформации угловым прессованием // ФММ. (2000) Т.90. №5. С.92-101
3. [3] Roven H.J., Nesboe H., Werenskiold J.C., Seibert T. Mechanical properties of aluminium alloys processed by SPD: Comparison of different alloy systems and possible product areas // Mater. Sci. Eng. A 410–411. (2005) P.426–429
4. [4] Saito Y., Utsunomiya H., Tsuji N. and Sakai T. Proposal of novel ultra-high straining process for bulk materials - development of the Accumulative Roll-Bonding (ARB) – process // Proc. of ICAA-6. Aluminum alloys. (1998) V.3. P.2003-2008
5. [5] Zhao Y., Liao X., Cheng S., Ma E., Zhu Y. Simultaneously increasing the ductility and strength of nanostructured alloys // Adv. Mater. (2006) 18. P.2280–2283
6. [6] Валиев Р.З., Рааб Г.И., Гундеров Д.В., Семенова И.П., Мурашкин М.Ю. Развитие методов интенсивной пластической деформации для получения объемных наноструктурных материалов с уникальными механическими свойствами // Нанотехника. (2006) №2. С.32-41

УСТАЛОСТНЫЕ СВОЙСТВА АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ В НАНОСТРУКТУРНОМ СОСТОЯНИИ

Мурашкин М. Ю., Кунавин С. А.*, Валиев Р. З.

Институт физики перспективных материалов, Уфимский государственный авиационный технический университет, Уфа
**Государственный научный центр РФ ОАО НПО «ЦНИИТМАШ», Москва*
senkus@km.ru

Современные исследования показывают, что разработка и совершенствование технологий получения алюминиевых сплавов с ультрамелкозернистой (УМЗ) структурой позволяет в широком диапазоне изменять их физико-механические и эксплуатационные свойства. Одним из эффективных способов получения УМЗ структуры является использование методов интенсивной пластической деформации (ИПД), в частности, метода кручения под высоким давлением (ИПДК).

В настоящей работе проведено исследование сопротивления разрушению алюминиевого сплава типа 6061 с УМЗ структурой (полученной методом ИПДК) при воздействии циклического нагружения.

Стандартные механические свойства сплава 6061 определялись на плоских образцах с гладкой рабочей частью (средние значения характеристик приведены в табл. 1)

Таблица 1

Материал	σ_{max}, МПа	σ_{max}, МПа	δ, %
6061-Т6	385	330	16
6061-Н	680	640	5

Циклические испытания проводились на плоских образцах с корсетной рабочей частью в условиях повторного растяжения на универсальной сервогидравлической испытательной машине фирмы «Шенк». Частота изменения циклической нагрузки f =20 Гц. База испытаний $N_б = 10^6$ циклов. Минимальная ширина в центре рабочей части образца равнялась в среднем ≈ 2,0 мм (толщина образцов t ≈ 1,0 мм). Теоретический коэффициент концентрации в минимальном сечении рабочей части образца составил α ≈ 1,2. Результаты усталостных испытаний: средние значения максимального циклического напряжения $(\sigma_н)_{max}$ и числа циклов до разрушения N_p приведены в табл. 2.

Таблица 2

	6061-Н					
$(\sigma_н)_{max}$, МПа	525	365	320	285	275	265
$N_р$, цикл.	0	$1{,}40\ 10^4$	$2{,}40\ 10^4$	$3{,}50\ 10^4$	$1{,}80\ 10^5$	$>10^6$
	6061-Т6					
$(\sigma_н)_{max}$, МПа	374	310	285	275	250	230
$N_р$, цикл.	0	$1{,}70\ 10^4$	$3{,}50\ 10^4$	$7{,}0\ 10^4$	$1{,}30\ 10^5$	$>10^6$

Образцы изготавливались из алюминиевого сплава типа 6061 в двух состояниях: *а*) исходном – обработка по режиму Т6 (6061-Т6), *б*) упрочненном (после ИПДК) с нанокристаллической структурой (средний размер зерна ≈ 120 нм) (6061-Н).

Как следует из полученных данных для алюминиевого сплава 6061 с нанокристаллической структурой (6061-Н) наблюдается интенсивное снижение значений ограниченного предела выносливости до значения $(\sigma_H)_{max} \approx 285$ МПа (что соответствует приближенно числу циклов до разрушения образцов $N_p \approx 3{,}50\ 10^4$ цик.). При дальнейшем снижении уровня циклического испытательного напряжения наблюдается существенное возрастание числа циклов до разрушения. Полученные данные позволяют предположить, что за величину ограниченного предела выносливости на базе $N_б = 10^6$ циклов может быть принято значение $(\sigma_H)_{maxN} \approx 265$ МПа. Испытание на одноосное статическое растяжение показало, что для данной формы рабочей части образца его разрушение происходит на восходящей части кривой деформирования и $(\sigma_H^*)_{max} = 525$ МПа.

Для сплава 6061, обработанного по режиму Т6 (6061-Т6), снижение ограниченного предела выносливости в подобном интервале изменения числа циклов до разрушения N_p происходит значительно менее интенсивно. Перелом на кривой выносливости наблюдается при $(\sigma_H)_{max} \approx 250$ МПа. За величину ограниченного предела выносливости на базе $N_б = 10^6$ циклов можно принять значение $(\sigma_H)_{maxN} \approx 230$ МПа. Максимальное номинальное напряжение, определенное по максимальной нагрузке на диаграмме растяжения образца равно $(\sigma_H^*)_{max} = 374$ МПа.

Для проведения приближенной сравнительной оценки сопротивления усталости сплава 6061 в двух рассмотренных состояниях воспользуемся двумя параметрами: значением предела выносливости на базе $N_б = 10^6$ циклов и относительной величиной n_σ [$n_\sigma = (\sigma_H)_{maxN} / (\sigma_H^*)_{max}$], показывающей степень снижения ограниченного предела выносливости по отношению к номинальному максимальному напряжению (являющемуся аналогом временного сопротивления) и характеризующей чувствительность материала к воздействию циклической нагрузки. Для сплава 6061-Н это отношение $n_\sigma = 0{,}504$, а для сплава 6061-Т6 – $n_\sigma = 0{,}614$.

Из сравнения полученных величин следует, что значение ограниченного предела выносливости сплава 6061-Н в ≈ 1,15 раза превышает значение $(\sigma_{max})_N$ сплава 6061-Т6. Для величин n_σ наблюдается обратное соотношение: у сплава 6061-Т6 значение n_σ в ≈ 1,22 раза больше, чем у сплава 6061-Н. Такое соотношение указанных параметров обычно характерно для материалов в отожженном и упрочненном (с пониженной пластичностью) состояниях. Можно предположить, что степень чувствительности сплава 6061-Н к воздействию циклической нагрузки усиливается за счет влияния концентрации напряжений, возникающей в зоне разрушения образца.

Проведенный фрактографический анализ показал ряд отличительных признаков в микрорельефе поверхности усталостного разрушения сплавов 6061-Н и 6061-Т6. Из полученных фрактограмм (рис. 1 и 2) видно, что у образцов сплава 6061-Н отсутствует характерный признак роста усталостной трещины (РУТ) - бороздчатый рельеф на стадиях стабильного и ускоренного РУТ. Разрушение с образованием вязких усталостных бороздок обеспечивает замедление РУТ на стадии ее стабильного роста и плавный переход к стадии ускоренного роста и зоне долома. В зоне долома образцов сплава 6061-Н отчетливо выявляются области (кластеры) хрупкого разрушения. По всей видимости наличие таких областей обусловливает снижение пластичности сплава 6061-Н.

В заключении необходимо отметить, что повышение разрушающего напря-жения сплава 6061 за счет создания нанокристаллической структуры в целом оказывает положительное влияние на работоспособность сплава: 1) повышается значение ограниченного предела выносливости, 2) значительно расширяется диапазон рабочих циклических напряжений (особенно в области малоцикловой усталости), в котором может использоваться данный алюминиевый сплав.

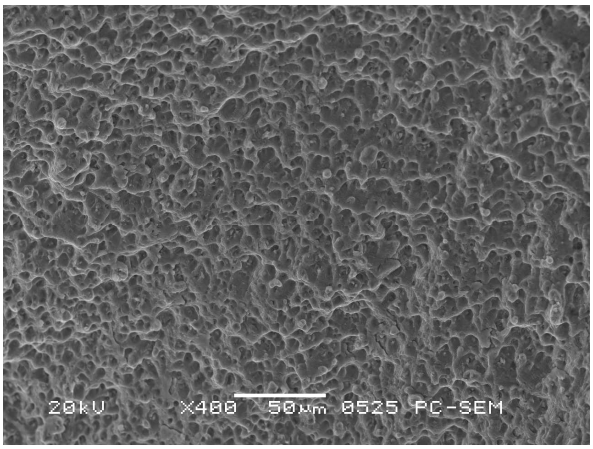


Рис. 1*а*. Ямочный рельеф в зоне стабильного РУТ образца сплава 6061-Н

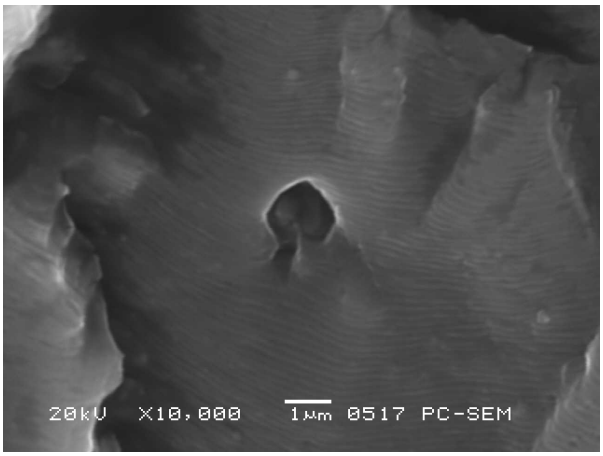


Рис.1*б*. Бороздчатый рельеф в зоне стабильного РУТ образца сплава 6061-Т6

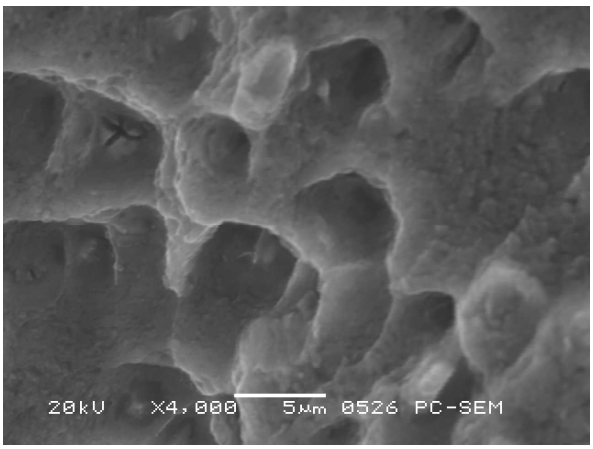


Рис. 2*а*. Ямочный рельеф в зоне ускоренного РУТ образца сплава 6061-Н

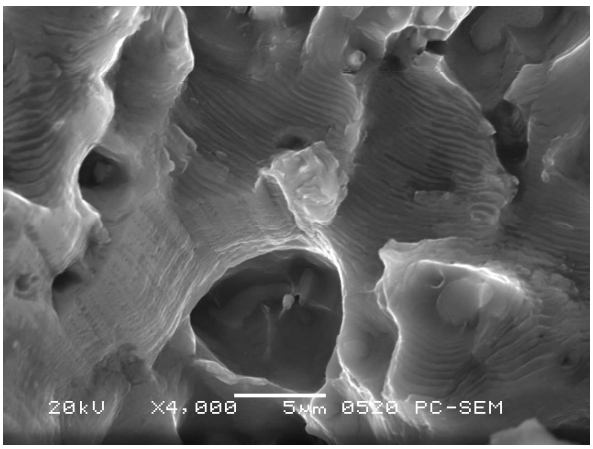


Рис. 2*б*. Ямочно-бороздчатый рельеф в зоне ускоренного РУТ образца 6061-Т6

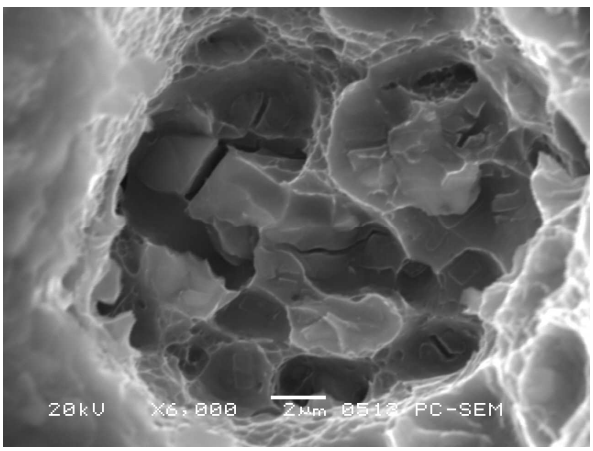


Рис. 3*а*. Области (кластеры) хрупкого разрушения в зоне долома образца сплава 6061-Н

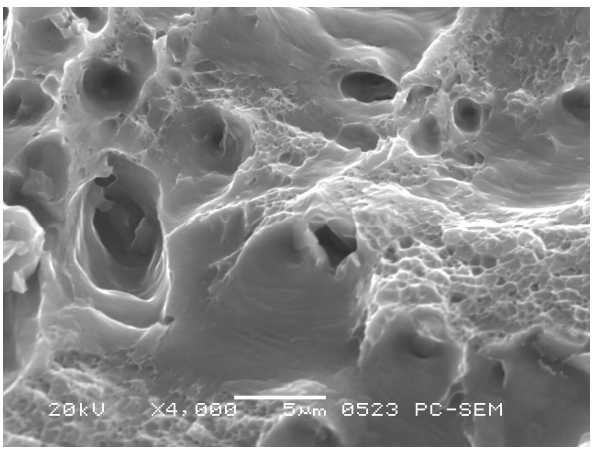


Рис.3*б*. Ямочный рельеф (область вязкого разрушения) в зоне долома образца сплава 6061-Т6

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ИЗМЕНЕНИЯ РЕЛЬЕФА И ЭВОЛЮЦИЯ ДЕФЕКТОВ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ В НИКЕЛИДЕ ТИТАНА ПОСЛЕ ИНТЕНСИВНОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ ПОВЕРХНОСТИ

Лотков А. И., Батурин А. А., Кузнецов П. В., Гришков В. Н.

Россия, Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, Томск
lotkov@ispms.tsc.ru

В данной работе изучены рельеф и морфология поверхности образцов никелида титана после деформации поверхности ультразвуковой обработкой (УЗО), а также исследована эволюция дефектов кристаллического строения методом позитронной аннигиляционной спектроскопии (ПАС).

В последние годы установлено, что при интенсивной пластической деформации поверхности можно получить наноструктурные слои, значительно повышающие физико-химические характеристики материалов и резко увеличивающие ресурс работы изделий из них. В ряде случаев в наноструктурном состоянии материалы могут проявлять новые свойства, отсутствующие в крупнозернистом состоянии. Например, в наноструктурном состоянии в никелиде титана эквиатомного состава появляется эффект сверхупругости, который отсутствовал в крупнозернистом материале. Кроме того, пластическая деформация поверхности создаёт градиентно-напряжённое состояние в поверхностном слое, приводит к формированию сложного поверхностного рельефа и градиентному распределению дефектов кристаллической структуры. Это может активизировать диффузионно-сдвиговые процессы в поверхностном слое и привести к низкотемпературной динамической рекристаллизации зёренно-субзёренной структуры.

В исходном состоянии образцы никелида титана имели крупно-зернистое строение со средним размером зерен 25–30 мкм. После УЗО (режимы указаны в [1, 2]) металлографически зеренное строение не выявляется, а наблюдается выраженный мезорельеф поверхности, обусловленный пластической деформацией поверхности ультразвуковым индентором. Параметры шероховатости поверхности в целом снижаются после УЗО, однако, как показано в [2], они не отражают в полной мере изменения рельефа, который кроме основного периода, обусловленного скоростью подачи индентора, имеет более сложную структуру, рис.1.

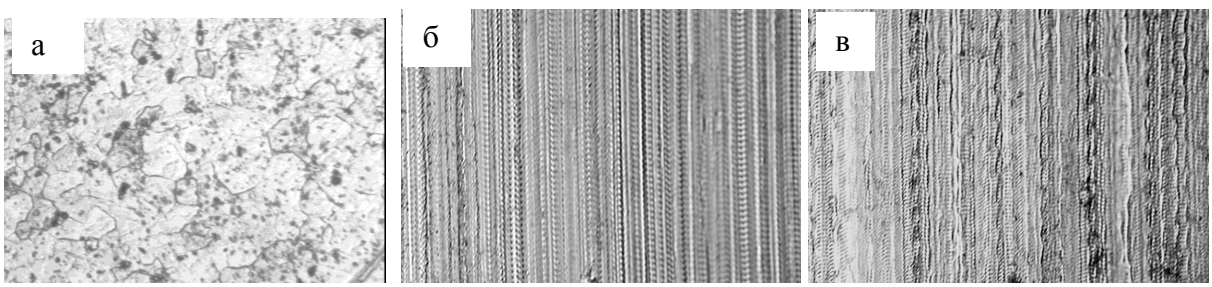


Рис.1. Оптическое изображение поверхности образцов никелида титана до (*а*) и после (*б, в*) УЗО; *б–в* начале обработанной зоны; *в* – в середине зоны. х 500.

В настоящее время разработаны методы фрактального анализа, позволяющие количественно характеризовать остаточные изменения рельефа поверхности образцов на разных масштабных уровнях. В этой работе использовали методику, предложенную в [3], которая основана на анализе оптических изображений поверхности деформированных образцов и показала высокую эффективность при количественной характеристике масштабных уровней пластической деформации материалов.

Методика основана на характеристике пространственных изменений поверхностной геометрии, т.е. вариации высоты или наклона рельефа с изменением горизонтального расстояния. Поскольку распределение точек яркости оптических изображений зависит от распределения локальных углов наклона микрофасеток по отношению к некоторому среднему уровню, в качестве модели поверхности используется фрактальная модель наклона [4]. Модель позволяет определить фрактальную размерность поверхности (D) и топотезу (η) в соответствии с выражением:

$$S(\Delta r) = C\eta^{2D-3}(\Delta r)^{4-2D}. \qquad (1)$$

Для практического подсчета структурной функции C(Δr) использовали выражение [3]:

$$C(\Delta r) = \langle | I - I' | \rangle = \frac{\sum_{i}^{N}\sum_{j}^{N} | I(r_{i,j}) - I(r_{i,j)} + \Delta r) |}{N^{2}(\Delta r)} \sim \Delta r^{H}, \qquad (2)$$

где: $i, j = 1,2,3,\ldots N$ – номер строки и номер пикселя в строке, соответственно; $I(r_{i,j})$ – яркость в точке $r_{i,J}$; $I(r_{i,j} + \Delta r)$ – яркость в точке $r_{i,J} + \Delta r$; $N(\Delta r)$ число пар точек; Δr – расстояние между парами точек; H – показатель Херста.

Показатель Херста H определяли как тангенс угла наклона линейной части зависимости (1) в дважды логарифмических координатах:

$$\lg\left\langle \left| I - I' \right| \right\rangle = f(\lg(\Delta r)). \qquad (3)$$

Фрактальную размерность изображений определяли как $D_f = 2 - H$. Проекция линейного участка зависимости (3) на ось масштабов позволяет определить верхнюю границу фрактального поведения.

Фрактальный анализ изображений позволил выделить два мезомасштабных уровня накопления изменений в поверхностных слоях образцов никелида титана после УЗО. Количественные характеристики указанных масштабных уровней D_1, D_2, L_{1m}, L_{2m}, где D_1, D_2 – фрактальные размерности, а L_{1m}, L_{2m} – соответствующие им верхние границы фрактального поведения показывают разное поведение (рис. 2). Значение L_{1m} не меняется в зависимости от радиуса обработанной зоны и соответствует величине смещения индентора за один оборот при вращении образца. L_{2m} и соответствующая ей фрактальная размерность D_2 показывает более сложное поведение, которое коррелирует с изменением размеров фрагментов структуры в поликристаллах [3] и изменением микротвёрдости, соответственно.

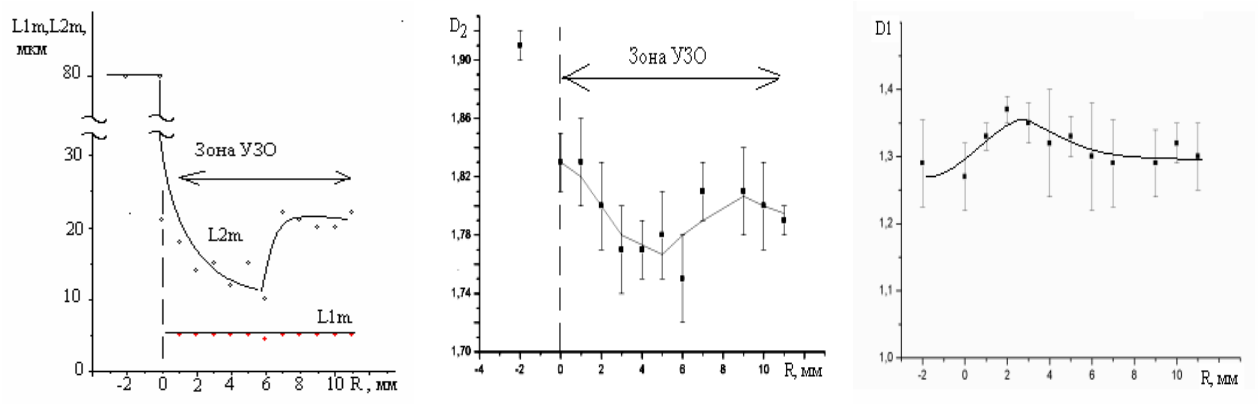


Рис.2. Верхние границы фрактального поведения L_{1m},L_{2m} и фрактальные размерности D_1,D_2 в образце никелида титана после УЗО в зависимости от радиуса обработанной зоны.

Методом сканирующей туннельной микроскопии показано [2], что резкое повышение микротвёрдости после УЗО (в 2–3 раза) в образцах никелида титана является результатом формирования субмикрокристаллической структуры, а затем, при увеличении степени деформации, наноструктурного состояния. То есть изменение рельефа, фрагментация материала и изменение механических свойств - взаимосвязанный процесс.

В работе [4] предположено, что наличие большого уровня напряжений на особенностях рельефа может приводить к атермическому рождению вакансий и дислокаций. Те, в свою очередь, при возрастании деформации могут способствовать фрагментации материала из-за диффузионно-сдвиговых процессов.

Обычно за эволюцией дефектов структур (дислокаций и их скоплений) следят с помощью просвечивающей электронной микроскопии, однако, этот метод, несмотря на несомненные достоинства, имеет и недостатки. Для анализа требуются тонкие фольги, в процессе приготовления которых можно заметно изменить дефектную структуру материала. Избежать этого можно с помощью неразрушающих ядерно-физических методов. Для целей этой работы наиболее оптимальным является метод ПАС, который позволяет одновременно следить за дислокационными и вакансионными дефектами.

Методом ПАС показано, что при увеличении степени деформации происходит заметная эволюция дефектной структуры в TiNi: при небольших и средних величинах деформации образуются и дислокационные дефекты и вакансии; этому способствуют высокая скорость деформации при УЗО (~$100с^{-1}$).

При достижении в материале концентрации дислокаций ~$10^{10}см^{-2}$ и относительной концентрации вакансий ~10^{-5} (при отсутствии деформации такая концентрация вакансий достигается в области предплавильных температур) начинает формироваться субзеренная ультрамелкозернистая структура. При дальнейшем росте концентрации дефектов в процессе динамической рекристаллизации, усиленной неравновесной концентрацией вакансий происходит образование большеугловых границ. Время жизни позитронов показывает, что эти границы в образцах никелида титана содержат высокую концентрацию свободных объёмов с размерами меньшими размеров одиночных вакансий в объёме материала.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы фундаментальных исследований СО РАН на 2007-2009 гг. (проект № 3.6.1.1), комплексных интеграционных проектов фундаментальных исследований СО РАН на 2007-2009 гг. (проекты №№ 8.9), междисциплинарного проекта СО РАН №90, проекта РФФИ №05-08-33381.

Список литературы

1. А.И. Лотков, А.А. Батурин, В.Н. Гришков, Ж.Г. Ковалевская, П.В. Кузнецов Влияние ультразвуковой пластической обработки на структурно-фазовое состояние поверхности никелида титана // Письма в ЖТФ. -2005. –Т.31. – Вып.21. – С.24-29.
2. А.И. Лотков, А.А. Батурин, В.Н. Гришков и др. Дефекты структуры и мезорельеф поверхности никелида титана после интенсивной пластической деформации ультразвуковым методом // Физ. мезомех. -2005. –Т.8. – Спец. выпуск. – С.109-112.
3. П.В. Кузнецов, В.Е. Панин, К.В. Левин и др. Стадии и характерные масштабы формирования фрактальной мезоструктуры при активном растяжении аустенитной нержавеющей стали // Физ.мезомех. – 2000. – Т.3. - №4. – С.89-95.
4. E.Jakeman. Scattering by a corrugated random surface with fractal slope. J. Phys. A: Math.Gen. 15(1982) 55-59.
5. J. Tersoff, F.K. LeGoues Competing relaxation mechanisms in stained layers // Phys.Rev.Lett. - 1994. – V.72. – N.22. – P.3570-3573.
6. А.И. Лотков, А.А. Батурин Позитронная спектроскопия B2-соединений титана: электронная структура, точечные дефекты и мартенситные превращения. – Томск: НТЛ, 2004. -232с.

МАРТЕНСИТНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ЭФФЕКТ ПАМЯТИ ФОРМЫ В УЛЬТРАМЕЛКОЗЕРНИСТОМ СПЛАВЕ $Ti_{50}Ni_{47,3}Fe_{2,7}$, ПОЛУЧЕННОМ РКУ ПРЕССОВАНИЕМ

Лотков А. И., Гришков В. Н., Копылов В. И. *, Батурин А. А., Гирсова Н. В.

Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, Томск
** Физико-технический институт НАН Беларуси*
lotkov@ispms.tsc.ru

В данной работе изучены последовательность и температурные интервалы термоупругих мартенситных превращений, кристаллическая структура, микроструктура, эффект памяти формы (ЭПФ) образцов сплава $Ti_{50}Ni_{47,3}Fe_{2,7}$ до и после равноканального углового прессования (РКУП).

Формирование ультрамелкозернистого состояния (УМЗ) в сплавах на основе никелида титана позволяет достичь значительно лучшего комплекса эффектов памяти формы, сверхупругости и прочностных свойств. В данной работе получены объёмные заготовки образцов сплава $Ti_{50}Ni_{47,3}Fe_{2,7}$ с УМЗ структурой методом РКУП при 723 К. Угол пересечения каналов составлял 90^0. Было проведено три цикла деформации с суммарной истинной деформацией 2, 6442.

РКУ прессование приводит к мезофрагментации структуры сплава образованием полос локализации деформации. Как в мезообъёмах образцов, ограниченных этими полосами, так и внутри мезополос уже после первого прохода прессования образуется субмикрокристаллическая структура со средним размером фрагментов 300 нм, рис.1. При этом примерно в два раза увеличивается ширина рентгеновских отражений B2 фазы. Дальнейшее увеличение числа проходов приводит к более слабому уширению этих отражений, и, следовательно, слабому изменению размеров областей когерентного рассеяния при последующем прессовании. В то же время после второго и третьего проходов внутри полос локализации деформации возникает более тонкая фрагментация сплава, рис. 1, и появляется наноструктурная фракция с высокоугловыми разориентациями фрагментов, размер которых составляет 50–100 нм, а их объёмная доля после третьего прохода достигает 20–30%.

Показано, что формирование субмикрокристаллического состояния (СМК) не изменяет последовательность термоупругих мартенситных превращений в данном сплаве: и в крупнозернистых и в субмикрокристаллических образцах МП в циклах охлаждение-нагрев реализуется в последовательности B2 ↔ R ↔ B19′. Увеличение числа проходов не влияет на температуру МП B2↔R, слабо понижает температуру начала МП R ↔ B19′ (на 18 градусов) и приводит к сужению интервала обратного МП B19′↔ R на 10 градусов.

Формирование СМК структуры в образце существенно уменьшает объёмную долю мартенситной фазы со структурой B19′, формирующейся при охлаждении деформированных образцов до температуры кипения жидкого азота, что может быть связано с влиянием размерного фактора – стабилизацией высокотемпературной B2 фазы и появлением наноструктурной фракции.

Проведены исследования влияния числа циклов РКУ прессования на накопление и возврат деформации кручения в изотермических циклах «нагружение-разгрузка» при 210К и в процессе последующего нагрева.

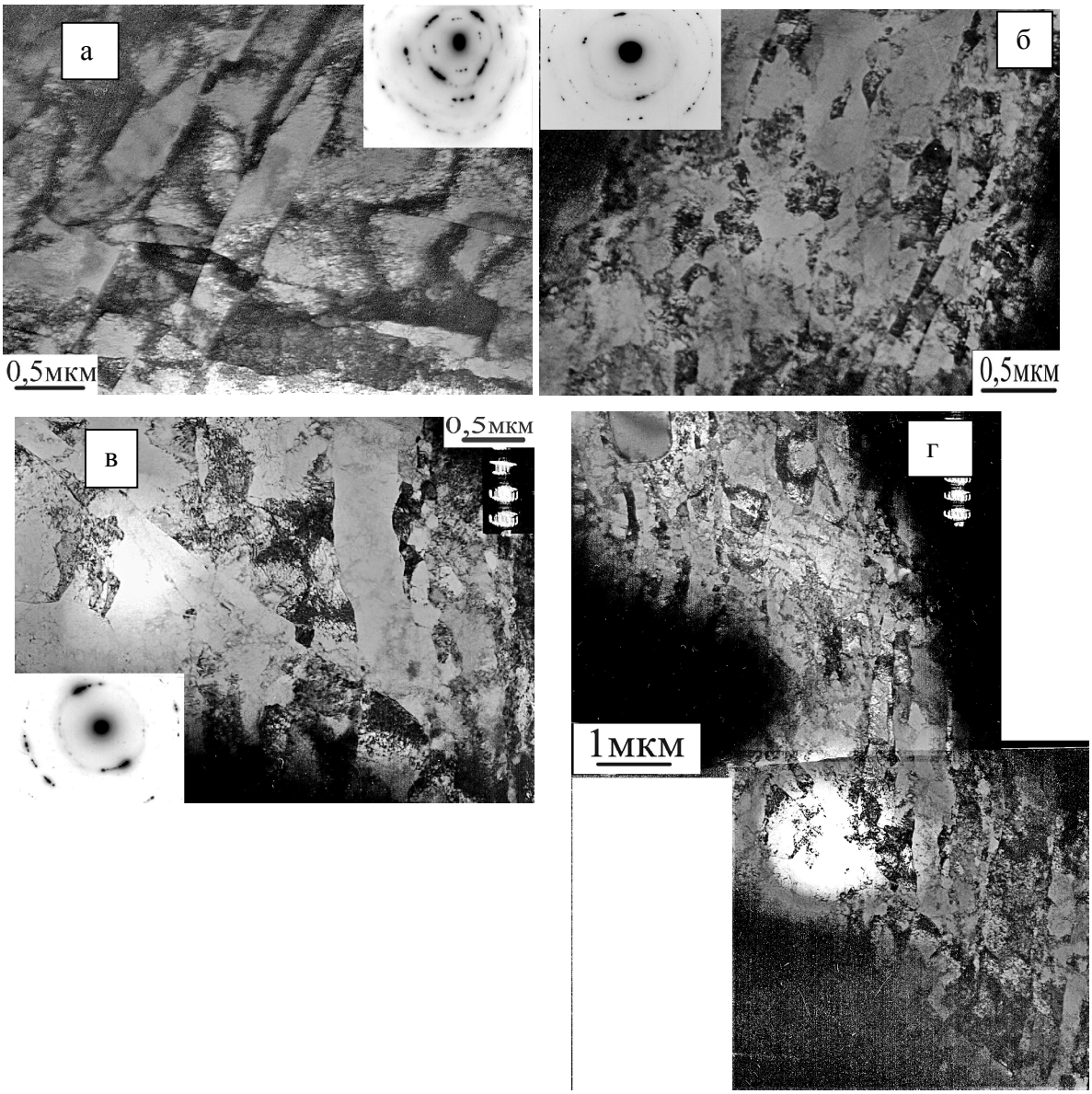


Рис.1. Типичная микроструктура сплава $Ti_{50}Ni_{47,3}Fe_{2,7}$ (ат. %) после одного (*а, б*) и трех (*в, г*) проходов РКУП при 723 К

Приложенное напряжение не превосходило 250 МПа, что обусловливает малый ($\leq 0{,}5\%$) недовозврат формы (пластическая компонента остаточной деформации) в крупнозернистом состоянии сплава и в образцах, полученных после первого прохода прессования, и его отсутствие в УМЗ состояниях, полученных вторым и третьим проходом прессования. При изотермической разгрузке наблюдается возврат упругой деформации, и в режиме проявления сверхэластичности возвращается часть неупругой деформации, $\gamma_{св}$, связанная с превращением части мартенсита B19′ , нестабильного при 210К в отсутствии внешних напряжений. При последующем нагреве деформационный мартенсит B19′, сохранившийся в разгруженном состоянии образцов, превращается в B2 фазу, что сопровождается возвратом неупругой деформации $\gamma_{эпф}$ (т.е. наблюдается однократный эффект памяти формы). Из рис. 2 видно, что $\gamma_{св}$ и $\gamma_{эпф}$ немонотонно изменяются в зависимости от числа циклов прессования. При этом изменения $\gamma_{св}$ невелики ($\leq 2\%$). Величина $\gamma_{эпф}$ в СМК состоянии, полученном в первом проходе прессования, заметно возрастает по сравнению с $\gamma_{эпф}$ в крупнозернистых образцах, а при дальнейшем увеличении числа проходов прессования обнаруживается тенденция к её уменьшению.

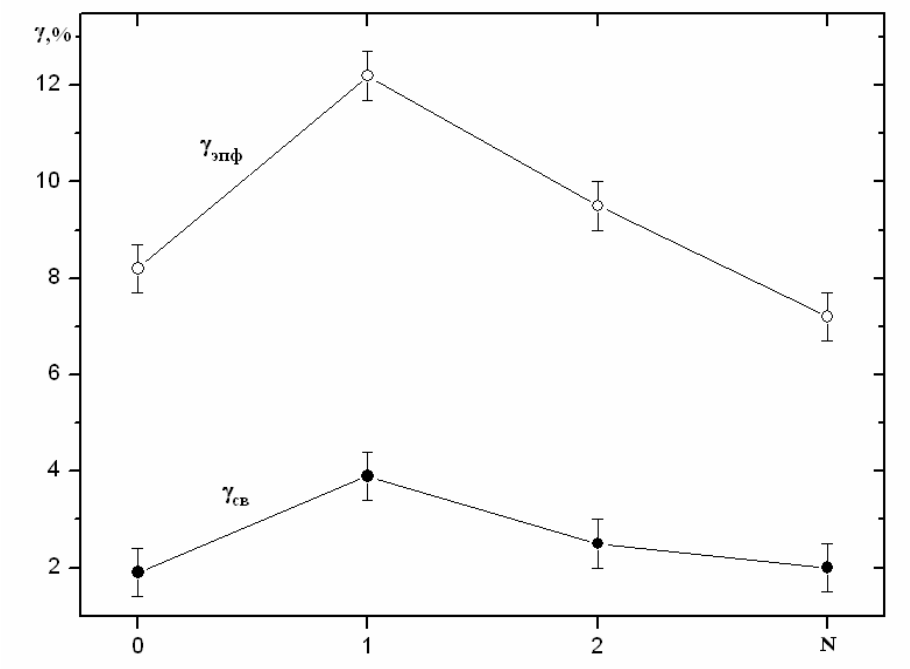


Рис. 2. Влияние числа проходов РКУ прессования на величину возвращаемой деформации в изотермическом цикле «нагружение-разгрузка» при 210К, $\gamma_{св}$, и величину возврата деформации при последующем нагреве, $\gamma_{эпф}$.

Факторы, обусловливающие немонотонную зависимость $\gamma_{эпф}(N)$, в настоящее время не установлены. Вместе с тем, понижение $\gamma_{эпф}$ при N>1 коррелирует с уменьшением объёмной доли мартенсита B19′формирующейся при охлаждении до 77К ненагруженных образцов с УМЗ структурой, что отражает тенденцию к стабилизации в них значительной доли R фазы по отношению к превращению в мартенсит B19′. При этом величина внешнего напряжения, равная 250 МПа, оказывается, по-видимому, недостаточной для инициирования этого превращения в нагруженных при 210К образцах. Уменьшение величины предварительной деформации приводит и к уменьшению $\gamma_{эпф}$.

Таким образом, полученные результаты показывают, что РКУ прессование по заданному режиму приводит к формированию УМЗ структуры на основе СМК и наноструктурной фракций в сплаве при увеличении числа проходов до трёх, но оптимальной для наиболее полного проявления его функциональных свойств (ЭПФ) является СМК структура, полученная на первом проходе прессования.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы фундаментальных исследований СО РАН на 2007-2009 гг. (проект № 3.6.2.2), комплексных интеграционных проектов фундаментальных исследований СО РАН на 2007-2009 гг. (проекты №№ 8.9, 2.3), междисциплинарного проекта СО РАН №90, Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (грант № Т07СО-006).

Список литературы

1. Валиев Р.З., Александров И.В. Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией. М.: Логос. 2000. 272с.
2. Прокофьев Е.А. Структура и свойства ультрамелкозернистых сплавов Ti-Ni, полученных интенсивной пластической деформацией. Уфа.: ИФПМ при НИЧ УГАТУ. Автореферат на соискание ученой степени канд. технических наук. 2006. 16с.

ВЛИЯНИЕ СПОСОБОВ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ НА ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ СУБМИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУРНЫХ СОСТОЯНИЙ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ Mo–47%Re

Твердохлебова А. В., Дитенберг И. А.*, Тюменцев А. Н.*

Томский государственный университет, Томск,
** Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, Томск,*
A.Tverdokhlebova@rambler.ru

В работе представлены результаты сравнительного электронно-микроскопического исследования особенностей субмикрокристаллических и нанокристаллических состояний, формирующихся в процессе обработки сплавов на основе Mo–47%Re различными методами интенсивной пластической деформации (ИПД). Изучены характеристики зеренной и дефектной структуры, определены параметры высокодефектных структурных состояний, полученных методами кручения в наковальнях Бриджмена и прокаткой до глубоких степеней деформации при комнатной температуре.

С целью выявления особенностей микроструктуры в различных сечениях образцов электронно-микроскопические исследования проводили в сечениях, параллельных и перпендикулярных плоскости наковальни и плоскости прокатки, соответственно, в случае кручения под давлением и деформации глубокой прокаткой. В работах [1, 2] показано, что проведенная таким образом всесторонняя структурная аттестация позволяет не только обнаружить, но и количественно описать, в частности такие особенности, как анизотропия зеренной и дефектной субструктуры. Для определения характерных параметров микроструктуры формирующихся нанокристаллических и субмикрокристаллических состояний (размеры зерен и субзерен, относительная доля мало- и высокоугловых границ, степень их неравноосности, кривизна кристаллической решетки, градиенты векторов разориентации) применялись специальные методы темнопольного анализа дискретных и непрерывных разориентировок [2, 3].

Проведенный в работе анализ показал, что после глубокой деформации прокаткой ($\varepsilon \geq 90$ %) формируется субмикрокристаллическое микрополосовое состояние (рис. 1*а*), которое характеризуется сильной неоднородностью, что проявляется в различной ширине микрополос, характерные размеры, которых лежат в интервале от 0,05 до 0,5 мкм. При этом, необходимо отметить специфический характер формирования этих микрополос, заключающейся в чередовании пачек из тонких - шириной от 0,05 до 0,15 мкм и одиночных полос шириной 0,3 – 0,5 мкм.

Параметры упруго-напряженного состояния, такие как значения кривизны кристаллической решётки и соответствующие им величины локальных внутренних напряжений составили при этом $\chi_{ij,max}$ = 25–30 град/мкм и $\sigma_{лок} \approx E/30 – E/25$.
Электронно-микроскопическое исследование структурных особенностей после деформации кручением под давлением позволило установить, что уже после одного оборота в материале формируется высокодефектное структурное состояние (рис. 1*б*), характеризуемое высокой анизотропией зеренной и дефектной микроструктуры. Размеры зерен – кристаллитов (ограничены высокоугловыми границами) в направлениях параллельных плоскости наковален $d_{\parallel ср}$ составляют около 50 – 200 нм, в то время как в направлении перпендикулярном плоскости наковален $d_{\perp ср}$ их размеры не превышают 50 нм. Интересной особенностью, заслуживающей на наш взгляд должного внимания, является сильная дефектность формирующихся при деформации зерен-кристаллитов, что проявляется во фрагментации и наличии высокой плотности дислокаций даже в зернах

размерами менее 50 нм. В результате количественного определения параметров кривизны кристаллической решетки было установлено, что значения последних достигают $\chi_{13\ max} \approx 20$ град/мкм и $\chi_{31\ max} \approx 40$ град/мкм. Проведенные на основе экспериментальных данных оценки величин локальных внутренних напряжений и соответствующих им градиентов составили при этом $\sigma_{лок} \approx E/25$ и $\partial\sigma_{лок}/\partial r \approx E/10$ мкм$^{-1}$.

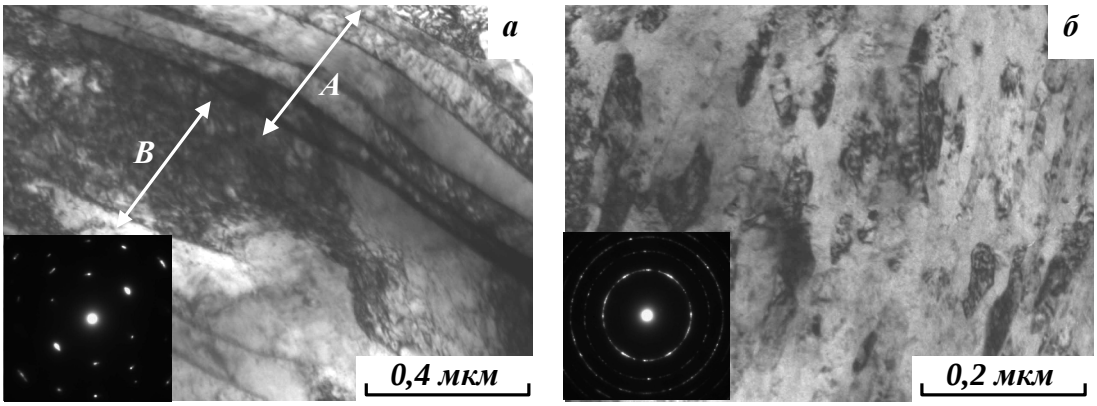


Рис. 1. Светлопольные изображения микроструктуры и картины электронной дифракции сплава Mo-47%Re после глубокой (ε ≥ 90 %) деформации прокаткой (*а*) и кручения в наковальнях Бриджмена (*б*).

В целом установлено, что в процессе ИПД в материале формируются высокодефектные структурные состояния, важной характеристикой которых является значительная анизотропия зёренной и дефектной структуры, параметры которой зависят от способа и степени деформации.

Реализация посредством ИПД больших степеней деформации приводит к сильному упрочнению исследуемого материала, что проявляется в увеличении значений микротвердости, в случае глубокой прокатки (ε ≥ 90 %) до 6 ГПа, в то время как после 8 оборотов в наковальнях Бриджмена до 20 и более ГПа.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант РФФИ № 06-02-16312-а, и гранта Лаврентьевского конкурса молодежных проектов СО РАН.

Список литературы

1. Тюменцев А.Н., Пинжин Ю.П., Овчинников С.В., Дитенберг И.А., Коротаев А.Д., Шуба Я.В., Чернов В.М., Потапенко М.М. Особенности формирования наноструктурных состояний при больших пластических деформациях сплава V-4%Ti-4%Cr // Перспективные материалы. – 2006. – № 1. – С. 5-19.
2. Тюменцев А.Н., Дитенберг И.А., Пинжин Ю.П., Коротаев А.Д., Валиев Р.З. Особенности микроструктуры и механизмы формирования ультрамелкозернистой меди, полученной методами интенсивной пластической деформации // Физика металлов и металловедение. – 2003. – Т. 96. – № 4. – С. 33-43.
3. Тюменцев А.Н., Пинжин Ю.П., Коротаев А.Д., Третьяк М.В., Исламгалиев Р.К., Валиев Р.З. Электронномикроскопическое исследование границ зёрен в ультрамелкозернистом никеле, полученном интенсивной пластической деформацией. // ФММ. –1998. –Т.84. –Вып.6. –С. 110-120.

АНИЗОТРОПИЯ СУБМИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ В МЕТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛАХ РАЗНОГО КЛАССА ПОСЛЕ ИНТЕНСИВНОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ МЕТОДОМ КРУЧЕНИЯ ПОД ДАВЛЕНИЕМ

Дитенберг И. А., Тюменцев А. Н., Корзников А. В.*

Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, Томск,
**Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, Уфа,*
ditenberg_i@mail.ru

В настоящей работе проведено электронно-микроскопическое исследование закономерностей и механизмов образования субмикрокристаллических (СМК) и нанокристаллических (НК) структурных состояний в процессе интенсивной пластической деформации методом кручения под давлением ГЦК меди высокой (99,98) чистоты и ОЦК сплавов V–4%Ti–4%Cr и Mo–47%Re–0,4%Zr (вес. %). Деформацию всех указанных выше материалов осуществляли при комнатной температуре. Медные образцы в форме дисков толщиной h = 0,2 мм и диаметром d = 10 мм деформировали кручением под давлением ~ 5 ГПа при числе оборотов диска N = 5. Образцы ОЦК сплавов (h = 0,2 мм и d = 8 мм) деформировали под давлением ~ 7 ГПа при числе оборотов диска N = 1 и 5.

С целью выявления особенностей микроструктуры в различных сечениях образцов электронно-микроскопические исследования проводили в сечениях, параллельных и перпендикулярных плоскости наковальни. Для определения характерных параметров микроструктуры НК и СМК состояний (размеры зерен и субзерен, относительная доля мало- и высокоугловых границ, степень их неравноосности, кривизна кристаллической решетки, градиенты векторов разориентации) применялись специальные методы темнопольного анализа непрерывных и дискретных разориентировок [1–3].

В результате проведенного исследования было установлено, что одной из наиболее важных особенностей формирующихся при ИПД кручением под давлением структурных состояний является анизотропия зёренной и дефектной структуры. Причем данная особенность характерна для всех, без исключения, исследованных в работе материалов. В качестве примера, на рис. 1. представлены светлопольные изображения и соответствующие им картины микродифракции микроструктуры сплава V–4%Ti–4%Cr полученные с сечений параллельного (рис.1 *а*) и перпендикулярного (рис.1 *б*) плоскости наковален.

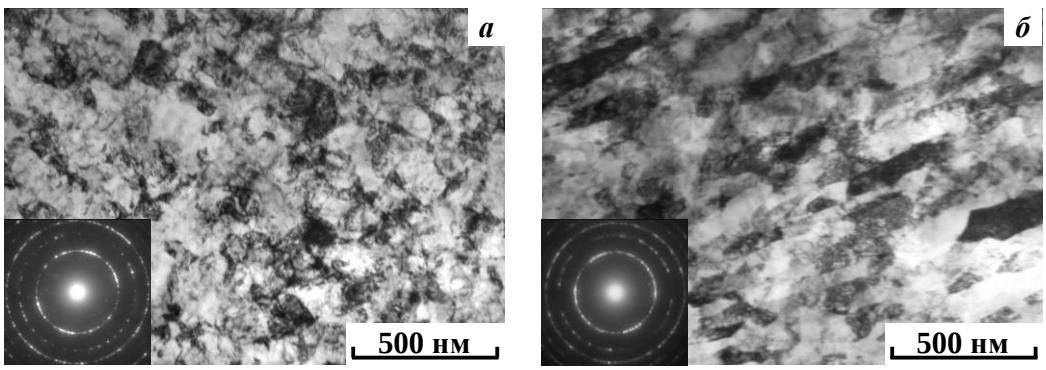


Рис. 1. Светлопольные изображения микроструктуры и картины электронной дифракции после кручения сплава V–4%Ti–4%Cr в наковальнях Бриджмена. *а*) – сечение параллельное плоскости наковален; *б*) – сечение перпендикулярное плоскости наковален.

В процессе анализа было установлено, что формирование подобных структурных состояний после ИПД наблюдается практически во всех, исследованных в работе материалах. Отличными параметрами являются при этом размеры зерен и субзерен, а также характеристики упруго-напряженного состояния, соответствующие значения которых для каждого из изученных материалов представлены в табл. 1.

Таблица 1

Параметры зеренной и дефектной структуры исследованных в работе материалов после деформации кручением под давлением

Материал	Размеры зерен, нм		$\chi_{ij} \sim \partial\theta/\partial r$, град/мкм	
	$d_{\parallel}$	$d_{\perp}$	χ_{13}(max)	χ_{31}(max)
Cu (99,98)	50 – 600	30 – 300	10	20
V–4%Ti–4%Cr (вес. %)	50 – 350	50 – 100	15	30
Mo–47%Re–0,4%Zr (вес. %)	50 – 200	50 <	20	40

Необходимо отметить, что в тугоплавких сплавах на основе ванадия и Mo–47%Re после деформации кручением под давлением наблюдается формирование структурных состояний наиболее интересной особенностью, которых является сильная дефектность формирующихся при деформации зерен-кристаллитов, что проявляется во фрагментации и наличии высокой плотности дислокаций даже в зернах размерами менее 50 нм.

Помимо анизотропии зеренной структуры, во всех исследованных материалах наблюдается высокая анизотропия дискретных и непрерывных разориентировок, которая проявляется в том, что их интенсивность в направлениях, лежащих в плоскости наковален, значительно превышает разориентации кристаллической решетки в нормальном этой плоскости направлении – направлении оси кручения (табл. 1, сравнение χ_{13} и χ_{31}). На рис. 2 приведена схема, отражающая характер такого анизотропного структурного состояния.

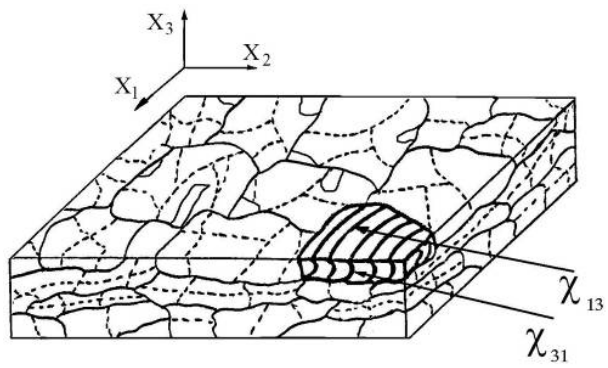


Рис. 2. Схема дефектной микроструктуры НК и СМК материалов после деформации кручением под давлением; пунктирные и сплошные линии – мало- и высокоугловые границы.

Известно [4], что при глубоких деформациях структура такого типа является следствием локализации деформации формированием полос переориентации, в том числе на большие (десятки градусов) углы. Как правило, эти полосы распространяются в направлениях максимальных сдвиговых напряжений, плоскостями которых являются плоскости, параллельные плоскости наковален. Поэтому полосы локализации должны быть параллельны этой плоскости, что и определяет повышенную плотность межзёренных границ в направлении оси кручения и, как результат, высокую анизотропию. В СМК меди, помимо указанных полос, обнаружены микродвойники деформации, которые развиваются в направлениях максимальных сдвиговых напряжений. Поэтому при кручении под давлением, границы этих двойников параллельны поверхности наковален, и они, наряду с указанными выше полосами переориентации, должны вносить

вклад в анизотропию зеренной структуры образцов деформированных кручением под давлением.

Проведенный анализ показал, что одним из механизмов фрагментации кристалла при формировании в ходе ИПД НК и СМК состояний является формирование высоконеравновесной дефектной субструктуры с высокой континуальной плотностью дисклинаций с её последующей коллективной релаксацией в более низкоэнергетические субструктуры с дискретными границами разориентации. Дисклинационный механизм переориентации кристаллической решетки является, по-видимому, наиболее универсальным, и именно его реализация определяет формирование анизотропии структурного состояния при кручении под давлением, а также позволяет объяснить ее происхождение. Согласно [5], компоненты тензора кривизны χ_{ij} являются производными поля поворотов, представленного антисимметричной частью тензора дисторсии – векторами w с компонентами:

$$w_1 = 1/2(\partial \mathbf{u}_3/\partial \mathbf{x}_2 - \partial \mathbf{u}_2/\partial \mathbf{x}_3),$$

$$w_2 = 1/2(\partial \mathbf{u}_1/\partial \mathbf{x}_3 - \partial \mathbf{u}_3/\partial \mathbf{x}_1),$$

$$w_3 = 1/2(\partial \mathbf{u}_2/\partial \mathbf{x}_1 - \partial \mathbf{u}_1/\partial \mathbf{x}_2).$$

В системе координат на рис. 2 w_1 и w_2 – лежащие в плоскости наковальни горизонтальные компоненты этого вектора по осям $\mathbf{x}_1$ и $\mathbf{x}_2$; w_3 – его азимутальная составляющая. При кручении вокруг оси $\mathbf{x}_3$, когда смещения вдоль этой оси $\mathbf{u}_3 = 0$, модули векторов w_1 и w_2 равны значениям сдвиговых компонент тензора деформации $\gamma_{23} = 1/2(\partial \mathbf{u}_3/\partial \mathbf{x}_2 + \partial \mathbf{u}_2/\partial \mathbf{x}_3)$, $\gamma_{13} = 1/2(\partial \mathbf{u}_1/\partial \mathbf{x}_3 + \partial \mathbf{u}_3/\partial \mathbf{x}_1)$, соответственно. В силу радиальной симметрии сдвига при кручении $\partial \mathbf{u}_2/\partial \mathbf{x}_3 = \partial \mathbf{u}_1/\partial \mathbf{x}_3$, $\gamma_{23} = \gamma_{13} = 2\pi NR/h$, а значения горизонтальных компонент векторов поворота (w_r) не зависят от их направления в плоскости кручения. Тогда $w_r = w_1 = w_2 = 2\pi NR/h$, что значительно (в R/h раз) превышает максимальное значение $w_3 = 2\pi N$.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке администрации Томской области и Российского фонда фундаментальных исследований, гранты РФФИ №05-03-98003 р_обь_а и 06-02-16312-а, и гранта Лаврентьевского конкурса молодежных проектов СО РАН.

Список литературы

1. Тюменцев А.Н., Дитенберг И.А., Пинжин Ю.П., Коротаев А.Д., Валиев Р.З. Особенности микроструктуры и механизмы формирования ультрамелкозернистой меди, полученной методами интенсивной пластической деформации // Физика металлов и металловедение. – 2003. – Т. 96. – № 4. – С. 33-43.
2. Тюменцев А.Н., Пинжин Ю.П., Коротаев А.Д., Третьяк М.В., Исламгалиев Р.К., Валиев Р.З. Электронномикроскопическое исследование границ зёрен в ультрамелкозернистом никеле, полученном интенсивной пластической деформацией. // ФММ. –1998. –Т.84. –Вып.6. –С. 110-120.
3. Утевский Л.М. Дифракционная электронная микроскопия в металловедении. – М.; Металлургия, 1973.
4. Коротаев А. Д., Тюменцев А. Н., Пинжин Ю. П. Активация и характерные типы дефектных субструктур мезоуровня пластического течения высокопрочных материалов // Физическая мезомеханика. – 1998. –Т 1. – № 1. – С. 23-35.
5. Р. Де вит. Континуальная теория дисклинаций. М: Мир, 1977. 208 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОАКТИВИРОВАННЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ДОМЕННОЙ СТРУКТУРЫ В БИНАРНЫХ СПЛАВАХ

Дудник Е. А., Попова Л. А., Хорошилов Д. Е., Старостенков М. Д.*

Рубцовский индустриальный институт АлтГТУ, Рубцовск,
** Алтайский государственный технический университет, Барнаул,*
dudnik@rubsovck.ru

Значительную роль в механическом поведении сплава и других аномальных свойств упорядочивающихся сплавов играют особенности доменной структуры, формирующиеся в процессе фазового перехода порядок - беспорядок, и характер межфазных границ [1-2]. Выявление закономерностей эволюции доменной структуры сплава и факторов, влияющих на свойства сплавов, может способствовать усовершенствованию технологии обработки упорядочивающихся сплавов и внесению теоретического вклада в технологию конструирования новых материалов с заданными свойствами. Антифазные границы являются основным дефектом строения упорядоченного сплава, обуславливают эволюцию процесса разупорядочения и формируют свойства сплава [3].

В настоящей работе ставилась задача исследования доменных механизмов разупорядочения в бинарных сплавах состава A_3B сверхструктуры $L1_2$, содержащего антифазные границы различного типа, в зависимости от температуры и времени счета.

В качестве объекта исследования выбран модельный сплав Ni_3Al, содержащий антифазные домены. На стыке доменов образуются границы с нарушением элементов точечной симметрии кристаллической решетки и концентрацией компонент. Исходные конфигурации расчетного блока состояли из состыкованных между собой полностью упорядоченных антифазных доменов, разделенных антифазными границами в плоскости залегания.

Компьютерный эксперимент выполнялся с использованием диффузионной модели разупорядочения сплава по вакансионному механизму, с дискретным распределением энергии взаимодействия атомов по координационным сферам. Методом Монте–Карло моделировался процесс разупорядочения сплава с использованием механизма диффузии атома. Для начала разупорядочения в кристалл случайным образом вводилась вакансия, задавалось число итераций. Одна итерация соответствует одному акту диффузии.

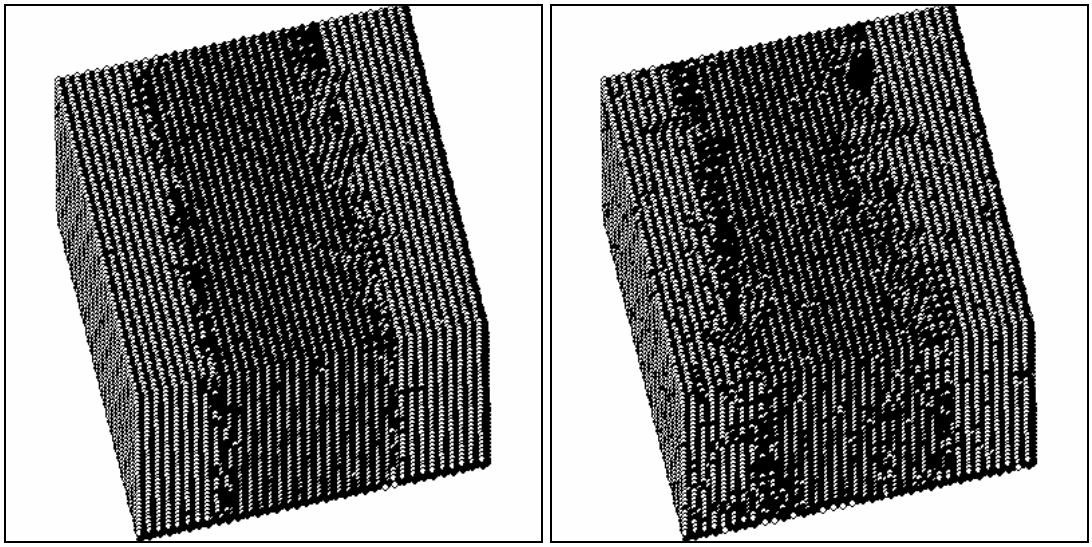
Согласно выбранной модели, вероятность перескока атома i в j-й вакантный узел решетки экспоненциально зависела от температуры и рассчитывалась из энергетической выгодности конфигурационной энергии атомов в исходном и конечном состоянии:

$$P_{ij} = A \cdot \exp\left(\frac{-(E_{\max} - \Delta E_v^{ij})}{kT} \right), \qquad (1)$$

где k – постоянная Больцмана; ΔE_v – изменение энергии атома при переходе в вакантный узел; E_{max} – максимальное изменение энергии кристалла при переходе одного из i-го соседних атомов в 2-х координационных сферах в j-й вакантный узел; A – нормировочный множитель из условия $\sum_{i,j} P_{ij} = 1$. Вероятность перехода атома в вакантный узел тем больше, чем к большему выигрышу энергии он приводит.

Моделировался изометрический отжиг исходного сплава, производился нагрев до температур T = 800, 1200 и 1600 К и выдерживался в течение $5 \cdot 10^6$ итераций.

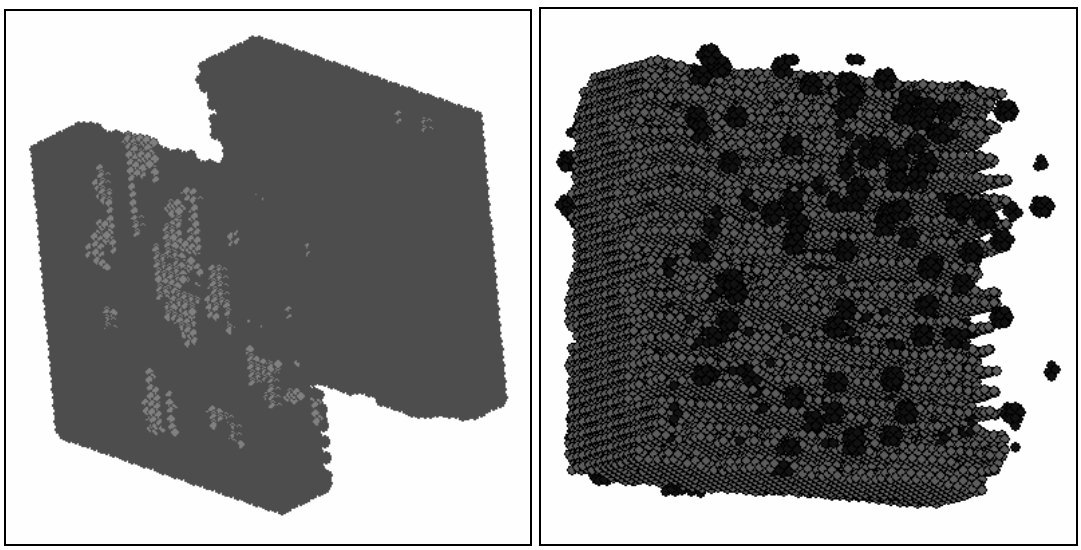
В первой конфигурации сплав содержал два домена с вектором смещения 1/2<011>, состыкованных парой антифазных границ, дополняющих друг друга до стехиометрии. При температуре T = 800 К доменная структура сплава не менялась, наблюдалось образование неустойчивых точечных дефектов замещения. Картина распределения атомов сплава после термоактивации при температурах T = 1200 и 1600 К представлена на рис.1.



а) *б*)

Рис.1. Атомное распределение атомов в сплаве Ni_3Al после термоактивации: *а*) T = 1200 К; *б*) T = 1600 К

Наблюдалось “размытие” антифазной границы, на стыке доменов нарушается порядок расположения атомов. Замечено, что неупорядоченная фаза формировалась в результате структурных превращений вблизи антифазных границ. В результате анализа доменной структуры неупорядоченной фазы, образовавшейся на антифазных границах, наблюдалось образование наноразмерных сверхструктурных доменов, имеющих взаимное расположение атомов соответствующих сверхструктуре $L1_2$, но с вектором антифазности, отличным от векторов антифазности исходных доменов (рис.2).



а) б)

Рис. 2. Доменная структура отдельных доменов сплава Ni_3Al после термоактивации при T = 1200К: *а*) первый домен закрашен черным цветом, образовавшиеся микродомены – светлым; *б*) второй домен выделен более светлым цветом, черным цветом – сверхструктурные микродомены.

Как видно из рисунка, поверхность стыковки антифазных доменов сильно фасетирована. В области нарушения порядка образовывались микродомены с правильным распределением компонент, сферообразной формы. Образование таких структурных особенностей обладало устойчивостью в области температур ниже критической. С ростом температуры возможно образование комплексов микродоменов. При температуре выше критической сплав Ni_3Al переходил в состояние разупорядочения.

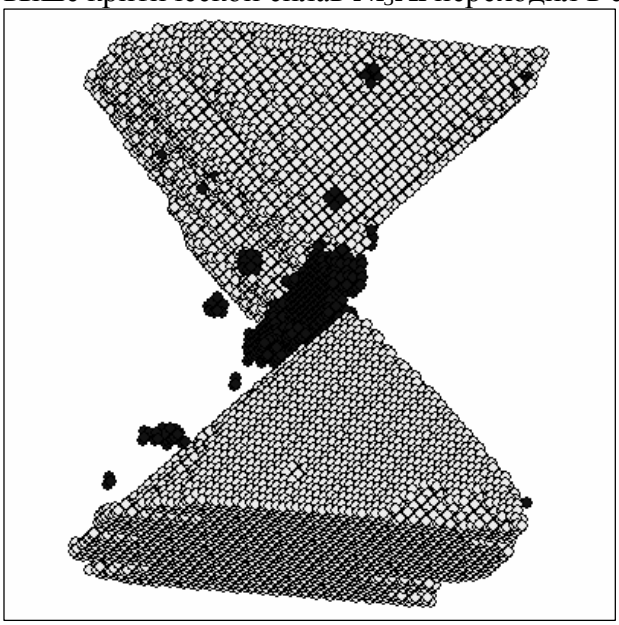


Рис. 3. Доменная структура сплава Ni_3Al при T = 800 К

Во второй конфигурации сплав Ni_3Al содержал пару взаимноперпендикулярных пересекающихся антифазных границ в плоскости залегания (110), дополняющих друг друга до стехиометрии. В результате термоактивации при температуре T = 800 К вдоль линии пересечения границ наблюдалось образование сверхструктурного домена с новым порядком (рис. 3).

Проведенный анализ эволюции доменной структуры в сплаве Ni_3Al, содержащем пару антифазных границ с плоскостью залегания в направлении <001>, показал, что при термоактивации сплава ярко выражены процессы скопления дефектов вблизи антифазных границ по всей ее поверхности. В случае стыковки пересекающихся антифазных границ в плоскости залегания (110), после термоактивации при относительно низких температурах скопление дефектов локализуется в области пересечения границ.

Выявлен механизм процесса раупорядочения за счет образования сверхструктурных микродоменов в неупорядоченной фазе. С повышением температуры происходит образование микродоменов в неровностях фасетированной границы. В упорядочивающемся бинарном сплаве система стремится восстановить порядок точечной симметрии атомов, что приводит к структурным превращениям на участке залегания антифазных границ.

Список литературы

1. Дудник Е.А., Полетаев Г.М, Андрухова О.В. и др. Моделирование процесса разупорядочения сплавов стехиометрического состава A_3B, A_2B, AB сверхструктуры тонкой пленки //Изв. вузов, Физика, 2002, т.44, № 8, (приложение), с. 37-46.
2. Старостенков М.Д., Дудник Е.А. Исследование микроструктуры антифазных границ в двумерном упорядоченном сплаве типа Ni_3Al // Известия РАН. Серия физическая. 2004, т.68, №5, с.639-641.
3. Старостенков М.Д., Андрухова О.В. Компьютерное конструирование перспективных материалов и технологий – Томск, 1995.- с.189-190

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАВИСИМОСТИ КОНЦЕНТРАЦИИ ВАКАНСИЙ И ТЕМПЕРАТУРЫ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА ПОРЯДОК-БЕСПОРЯДОК В БИНАРНЫХ СПЛАВАХ

Дудник Е. А., Синица Н. В.*, Яшин А. В.*, Старостенков М. Д.*

Рубцовский Индустриальный институт АлтГТУ, Рубцовск,
** Алтайский государственный технический университет им. И.И.Ползунова, Барнаул,*
dudnik@rubtsovsk.ru,
sinitsanikita@mail.ru

В ряде технологических областей, связанных с исследованием взаимодействия атомных частиц твердого тела, в таких, как микроэлектроника, достигнутые успехи определяются построением их модельного описания и соответствующего уровня изученности данной термодинамической системы. Результативность методов компьютерного моделирования связана с экспериментальной проверкой полученных соотношений.

Целью работы является исследование методом компьютерного моделирования влияния концентрации вакансий на температуру фазового перехода порядок-беспорядок в бинарном сплаве Ni_3Al. Температура фазового перехода – это температура, с превышением которой сплав переходит в разупорядоченное состояние. Изучаются три фактора, влияющие на значение критической температуры разупорядочения в сплавах: изменение концентрации вакансий; влияние коэффициента линейного расширения; увеличение времени счета.

В качестве объекта исследования рассматривается трехмерный образец модельного сплава Ni_3Al. Первоначальное расположение атомов соответствует положению атомов в ГЦК решетке сверхструктуры $L1_2$. Размер расчетного блока равен 6912 атомов, на границы расчетного блока накладываются периодические граничные условия, которые позволяют имитировать бесконечную протяженность кристалла.

Взаимодействие задается парными центральными потенциальными функциями Морзе:

$$\varphi_{KL}(r) = D_{KL}\beta_{KL}\exp\left(-\alpha_{KL}r\right)\left[\beta_{KL}\exp\left(-\alpha_{KL}r\right)-2\right], \qquad (1)$$

где α_{KL}, β_{KL}, D_{KL} – параметры, определяющие взаимодействие пары атомов сортов K и L; r – расстояние между атомами. Взаимодействие атомов предполагается зависящим лишь от межатомного расстояния. При расчетах взаимодействия атомов берется радиус обрезания равный трем координационным сферам.

Потенциальная энергия системы N атомов представляется в виде:

$$E = \frac{1}{2}\sum_{i=1,i\neq j}^{N}\sum_{j=1}^{N}\varphi_{KL}\left(\left|\mathbf{r}_i-\mathbf{r}_j\right|\right) \qquad (2)$$

где r_i, – радиус–вектор i-го атома.

Исследование проводится методом молекулярной динамики, который позволяет моделировать движение атомов в процессе их взаимодействия друг с другом в единицу времени. Математическим аппаратом для описания движения атомов служит система обыкновенных дифференциальных уравнений динамики Ньютона, для которой решается задача Коши. В начальный момент времени атомы размещаются в узлах кристаллической решетки, определяются позиции, координаты и скорости всех атомов.

При рассмотрении замкнутой системы, сила, действующая на i-й атом, будет равна:

$$\mathbf{F}_i = -\sum_{i=1, i\neq j}^{N}\sum_{j=1}^{N}\frac{d\varphi_{KL}(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|)}{d(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)}. \quad (3)$$

Система уравнений движения в нерелятивистском случае:

$$m_i\frac{d\boldsymbol{\upsilon}_i}{dt} = \mathbf{F}_i,\ \frac{d\mathbf{r}_i}{dt} = \boldsymbol{\upsilon}_i;\ i = 1...N, \quad (4)$$

где m_i и $\boldsymbol{\upsilon}_i$ – масса и скорость i-го атома, t – время.

Направление скорости атома задается случайным образом. При этом полная кинетическая энергия соответствует заданной температуре, суммарный импульс расчетной ячейки равен нулю. Начальные скорости атомов задаются одинаковыми по абсолютной величине и равными наиболее вероятной скорости атома. В идеальной решетке начальные скорости определяются согласно распределению Д.К.Максвелла:

$$|\boldsymbol{\upsilon}_i| = \sqrt{\frac{2k_bT}{m_i}} \quad (5)$$

где k_b – постоянная Больцмана, T – температура. Для решения системы обыкновенных дифференциальных уравнений применяется численный метод Эйлера с полушагом.

Для изучения упорядоченности сплава рассчитывается значение степени дальнего порядка. [1] , которое определяется по формуле:

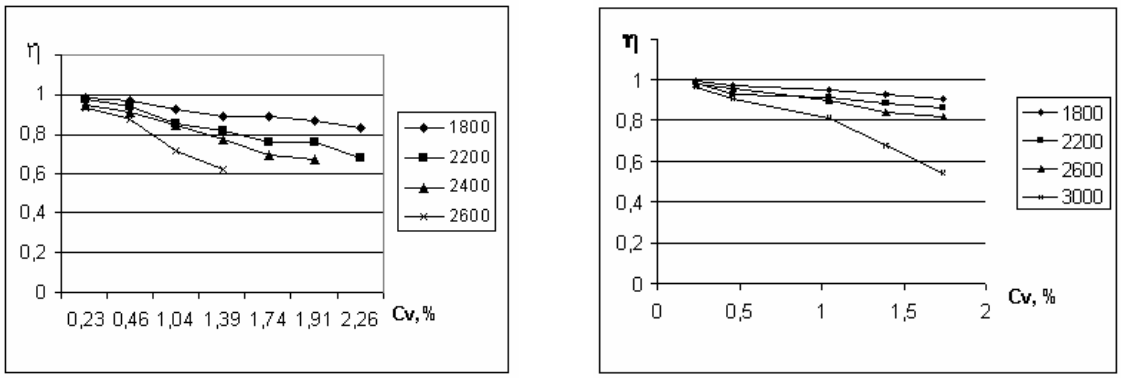
$$\eta = p - q = \frac{N_A^{(1)}}{N^{(1)}} - \frac{N_A^{(2)}}{N^{(2)}}, \quad (6)$$

где p – доля атомов сорта А, занимающих правильное положение в решетке, q – доля атомов того же сорта, занимающих неправильные узлы в решетке; $N^{(1)}$, $N^{(2)}$ – число узлов первого и второго типа; $N_A^{(1)}, N_A^{(2)}$ – число атомов А и В, занимающих узлы первого и второго типа, соответственно.

Изначально, случайным образом, в расчетный блок вносились различные концентрации вакансий от 0,23% до 2,26%. Вакансии вносились в модельный сплав с учетом сохранения стехиометрии. Далее производилось нагревание кристалла при температурах от 1800 до 2600 К и выдерживалась в течение до 20 пс. Затем производилось быстрое охлаждение кристалла до температуры порядка 30–60К. При проведении компьютерного эксперимента учитывался коэффициент линейного расширения параметра решетки Ni_3Al, который задавался исходя из справочных данных [2].

В результате компьютерного эксперимента были получены графики зависимостей параметра дальнего порядка в интервале заданных температур для определенных концентраций вакансий с учетом и без учета линейного расширения (рис.1.). Как видно из рисунка 1 концентрация вакансий существенно влияет на значение температуры фазового перехода в упорядочивающемся сплаве. Значение дальнего порядка в модельном сплаве снижается с увеличением концентрации вакансий. Влияние коэффициента линейного расширения на температуру фазового перехода очевидно. Без учета коэффициента линейного расширения значение параметра порядка достигает критического значения равного 0,6 при температуре 3000 К. Учет линейного расширения и увеличение времени счета позволяет снизить температуру и приблизить результаты компьютерного моделирования к экспериментальным данным.

Получена зависимость температуры фазового перехода от концентрации вакансий в сплаве Ni_3Al (рис. 2.). С увеличением концентрации вакансий значение температуры фазового перехода порядок-беспорядок понижается. При этом зависимость близка к линейной в интервале заданных температур.



а) *б*)

Рис. 1. Зависимость дальнего порядка от концентрации вакансий и температуры в модельном сплаве Ni_3Al: *а*) с учетом коэффициента линейного расширения кристалла, время счета 20 пс; *б*) без учета линейного расширения, время счета 10 пс

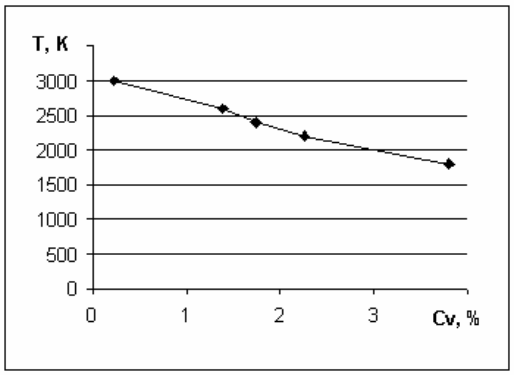


Рис. 2. Зависимость температуры фазового перехода от концентрации вакансий в сплаве Ni_3Al

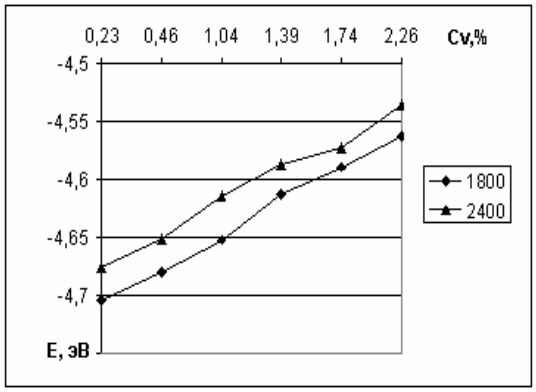


Рис. 3. Зависимость потенциальной энергии после быстрого охлаждения от концентрации вакансий в сплаве Ni_3Al

Значения потенциальной энергии получены после термоактивации сплава до температур 1800 и 2400К и быстрого охлаждения (рис. 3.). На рис. 3 представлена зависимость значения потенциальной энергии от концентрации вакансий и температуры. С увеличением концентрации вакансий значение потенциальной энергии повышается за счет увеличения числа точечных дефектов, таких как вакансии, дефекты замещения и их комплексы.

По результатам компьютерных экспериментов установлено, что с увеличением концентрации вакансий понижается температура фазового перехода порядок-беспорядок. При сравнении результатов расчета степени дальнего порядка с учетом и без учета коэффициента линейного расширения выявлено влияние линейного расширения на значение температуры фазового перехода порядок-беспорядок. Применение метода молекулярной динамики с использованием парных центральных потенциальных функций Морзе является подходящим, с точки зрения, соотношения затрат машинного времени и качества получаемых результатов.

Список литературы

1. Иверонова В.И., Кацнельсон А.А. Ближний порядок в твердых телах. – М.: Наука, 1977, 256с.
2. Вол А.Е., Каган И.К. Строение и свойства двойных металлических систем. – М.: Наука, 1976, т. III – с.80-115.

ПОЛУЧЕНИЕ УЛЬТРАМЕЛКОЗЕРНИСТОЙ СТРУКТУРЫ В НИКЕЛИДЕ ТИТАНА ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В ТЕХНИКЕ И МЕДИЦИНЕ

Прокошкин С. Д., Хмелевская И. Ю., Рыклина Е. П.

Московский институт стали и сплавов, Москва

Управление функциональными свойствами сплавов с памятью формы на основе никелида титана развивается по пути создания дислокационной субструктуры или ультрамелкозернистой структуры с помощью различных видов термомеханической обработки (ТМО), в том числе, включающих интенсивную пластическую деформацию (ИПД). ТМО, включающая интенсивную пластическую деформацию (ИПД) в условиях кручения под давлением (КпД), равноканального углового прессования (РКУП) или низкотемпературной ТМО (НТМО) прокаткой со сверхвысокими (e > 1,5) пластическими деформациями и последеформационным отжигом приводит к измельчению зерна до масштаба нано- и субмикрокристаллической структур, повышает предел текучести и является перспективной для дальнейшего улучшения функциональных свойств сплавов с памятью формы по сравнению с обычной закалкой и традиционной ТМО [1]. Следует отметить, что метод РКУП позволяет получить ультрамелкозернистую структуру в массивных заготовках, что важно для практического использования. Длинномерные заготовки, имеющие практическую ценность, можно также получить и методом НТМО прокаткой.

В табл. 1 приведены значения основных функциональных свойств (полностью обратимой деформации $\varepsilon_{r,1}^{max}$ и максимального реактивного напряжения σ_r^{max}) сплавов медицинского (Ti–50,6%Ni, Ti–%50,7%Ni) и технического (Ti–47%Ni–3%Fe) назначения в зависимости от типа структуры и величины зерна.

В сплавах, легированных железом, которые используются для изготовления термомеханических соединений (ТМС) трубопроводов и элементов конструкций, критическим функциональным свойством, определяющим надежность и герметичность ТМС является реактивное напряжение, развиваемое сплавом в условиях восстановления формы при внешнем противодействии. Пределом максимального реактивного напряжения (в первом приближении) является предел текучести сплава. Формирование субмикрокристаллической структуры позволяет увеличить обратимую деформацию до 9% и реактивное напряжение до 695 МПа. Кроме того, сформированная ультрамелкозернистая структура способствует увеличению обратимого эффекта памяти формы (ОЭПФ), ответственного за легкоразборность ТМС до 1.5%,

В сплавах медицинского назначения методами РКУП удалось получить на сегодняшний день только субмикрокристаллическую структуру, а с помощью НТМО прокаткой – наноструктуру. Обработка сплавов Ti–Ni по схеме РКУП 350°С, N = 6 (режим 8) обеспечивает более высокий комплекс функциональных свойств по сравнению с контрольной закалкой, закалкой со старением и «лучшей» традиционной обработкой – НТМО+ отжиг 400°С, (рис.1, режим 3).

Дополнительный отжиг после РКУП в большинстве случаев приводит к ухудшению комплекса ФС, кроме одного обнадеживающего исключения (см. режим 9 на рис.1): низкотемпературный (300°С) отжиг после РКУП 350°С, N=6 не понизил комплекса ФС, достигнутого непосредственно в результате РКУП, что связано с отсутствием изменений в зеренной структуре. Это обстоятельство имеет практическую ценность, поскольку дает возможность задавать рабочую форму изделия из сплава, прошедшего РКУП, не ухудшая достигнутого комплекса свойств. Этот результат был использован при изготовлении медицинского устройства – клипсы «Клест».

Таблица 1

Структура и свойства сплавов Ti–Ni после различных обработок

Сплав	M_s [1], °C	Обработка	Структура аустенита	Размер зерна *D*, μm	Функциональные свойства	
					$\varepsilon_{r,1}^{max}$ [2], %	σ_r^{max} [3], MPa
Ti-50.6%Ni	- 20	НТМО[5]+PDA[6] (400°C)	Полигонизованная	50	7	720[7]
		РКУП (450 °C N=8)	Субмикрокристаллическая	0.2-0.4	9.2	700[7]
		РКУП (350 °C, N=6)	Субмикрокристаллическая	0.1-0.2	8.5	780[7]
		НТМО+ПДО (450°C, e=1.7)	Наноструктура	0.04[8]	5.9	1380
		НТМО+ПДО (400°C, e=1.7)	Наноструктура	0.025[8]	4.0	1020
Ti-50.7%Ni	- 20	Закалка	Рекристаллизованная	50	6.0	400
		НТМО+ПДО (400 - 500°C)	Структура возврата и полигонизации	50	8 - 9	1200
Ti-47%Ni-3%Fe	- 160	Закалка	Рекристаллизованная	50	7.8	250
		ВТМО[4] ($T_{def.}$=500°C ($T_{def.}$=700°C)	Горячий наклеп +полигонизация полигонизация	50 50	– 8.2	650 420
		РКУП 450°C, N=8	Субмикрокристаллическая	0.2-0.4	9.0	615
		РКУП 500°C, N=4+РКУП 400 °C N=4	Субмикрокристаллическая	0.1-0.3	9.0	695

[1] Температура M_s соответствует закалке; [2] максимальная полностью обратимая деформация; [3] максимальное реактивное напряжение; [4] высокотемпературная ТМО прокаткой; [5] низкотемпераиурная ТМО прокаткой; [6] последеформационный отжиг, [7] измерено без разгрузки; [8]получено при наведении деформации растяжением (в остальных случаях – изгибом)

С использованием оптимизированных режимов термомеханической обработки (ТМО), обеспечивающих требуемые функциональные свойства материала, в МИСиС были разработаны медицинские имплантаты, действующие на основе эффекта памяти формы (ЭПФ). Это экстраваэальный корректор функции клапанов магистральных вен (ЭВК), клипса «Клёст» для экстренной и плановой остановки внутренних кровотечений и динамическая пломба для лечения высокой осложненной близорукости. Применение мелкозернистого материала позволит уменьшить металлоемкость этих устройств, облегчить процедуру их установки и обеспечить извлечение (в случае необходимости).

Экстраваэальный корректор функции клапанов магистральных вен предназначен для эффективного способа хирургического лечения варикозной болезни (хронической венозной недостаточности). Принцип действия корректора основан на эффекте памяти формы. При контакте с веной корректор под действием тепла крови (тела) пациента “вспоминает” свою исходно заданную форму и параметры, обхватывая вену и

самофиксируясь на ней. Его применение позволяет восстанавливать функцию несостоятельных клапанов глубоких вен нижних конечностей, предотвращая опасность обратного оттока и застоя крови.

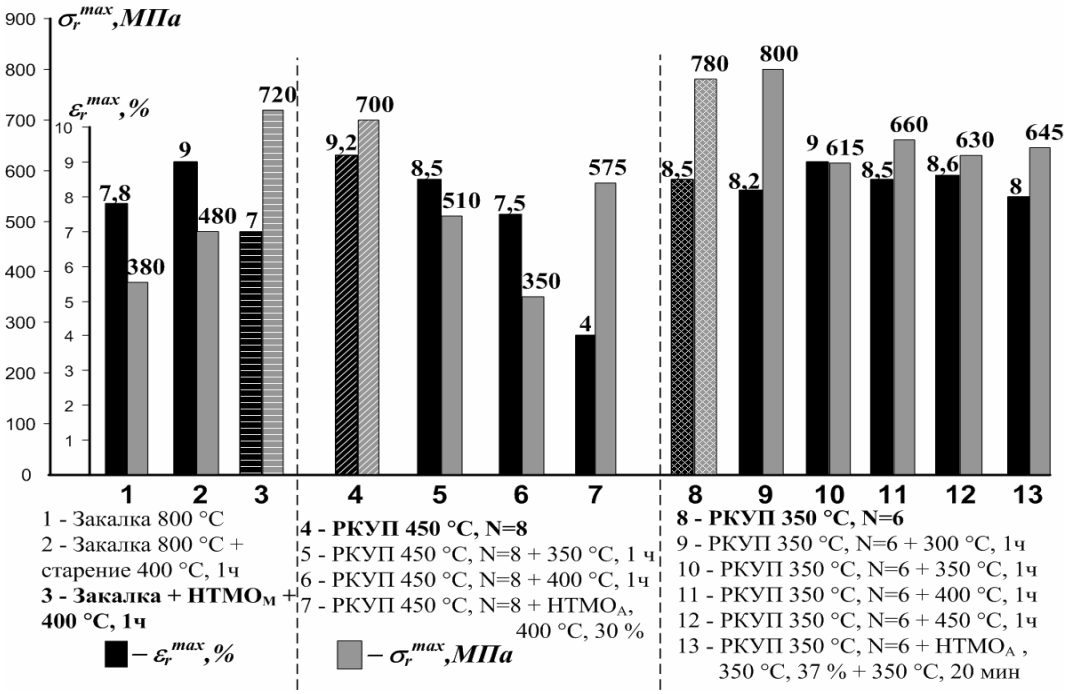


Рис. 1. Комплекс функциональных свойств сплава Ti-50.7%Ni после различных обработок

Клипса «Клёст» предназначена для экстренной и плановой остановки внутренних кровотечений. Она является самосрабатывающей, обеспечивает 100-%- ную надежность перекрытия сосудов при лапароскопическом и открытом применении и постояннодействующую компрессию, при ее установке нет необходимости в применении дорогостоящего сложного манипулятора. При необходимости клипса может быть легко удалена за счет реализации специально наведенного обратимого эффекта памяти формы (ОЭПФ) при местном охлаждении.

«Динамическую пломбу» при охлаждении принудительно деформируют в плоскую форму и в таком состоянии размещают и фиксируют между лентами трансплантата. Ленточный трансплант с зафиксированной внутри него пломбой, сохраняющей плоскую форму, размещают на задней стенке глазного яблока в области патологической выпуклости и подшивают к склере. При подведении к «динамической пломбе» 1 внешнего источника тепла устройство «вспоминает» исходно заданную форму и компенсирует патологическую выпуклость глазного яблока.

Работа выполнена при поддержке ФЦП « Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технического комплекса России на 2007-2012 г.г.»

Список литературы

1. С.Д. Прокошкин, И.Ю. Хмелевская, В. Браиловский и др. 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.

УДК 539.422.23

ВЛИЯНИЕ Т-НАПРЯЖЕНИЙ НА ЭВОЛЮЦИЮ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ У ВЕРШИНЫ ТРЕЩИНЫ В КРИСТАЛЛЕ

Карпинский Д. Н., Санников С. В.

Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону,
karp@math.rsu.ru

Выполнен расчет и получены оценки влияния пластической деформации на временные зависимости коэффициентов интенсивности напряжения (КИН) K_I, K_{II} у вершины трещины и возможного угла излома траектории θ_0 с учетом T-напряжений на примере нагруженного кристалла α-Fe. Впервые роль T-напряжений на эволюцию дислокаций у вершины трещины в кристалле оценена в [1].

Решены плоские задачи об эволюции пластической деформации у вершины трещины длиной $2l$, расположенной в плоскостях скола {100} и {110} бесконечного ОЦК кристалла с постоянной решетки a. В первом случае выберем направления линии фронта трещины <001> и <101>, а систему легкого скольжения <111> {110}. В ней пластическая деформация осуществляется путем термоактивированного движения смешанных дислокаций с вектором Бюргерса $\vec{b} = a/2 < 111 >$. Для трещины в плоскости {110} направления линии фронта <101>, а системы легкого скольжения <111> {110} и <111> {112}, соответственно (линии дислокаций параллельны фронтам трещины). Для этих систем скольжения пластическая деформация происходит с помощью тех же дислокаций как и выше, но во втором случае дислокации чисто краевые. В расчетах учитываются только краевые компоненты смешанных дислокаций.

К плоскостям кристалла $y = \pm\infty$ приложено однородные напряжения растяжения $\sigma_{yy}(t) = \sigma_a(t)$ (мода I) и сдвига $\tau_{yy}(t) = \tau_a(t)$ (мода II), монотонно возрастающие до некоторых значений $s_{\max}$, $t_{\max}$ достаточных для пластического деформирования кристалла, но недостаточных для роста трещины. После достижения нагрузками $\sigma_a(t)$ и $\tau_a(t)$ своих максимальных значений расчет проводился в режиме релаксации напряжения у вершины трещины, которому соответствует постоянные внешние напряжения. В данном расчете принята пропорциональность двух типов внешних нагрузок $\sigma_a(t) = k \cdot \tau_a(t)$, постоянная k является параметром задачи.

На основе результатов расчетов эволюции пластической деформации была вычислена временная эволюция КИН. В расчете предполагалось, что для КИН трещины имеет место представление

$$K_I(t) = K_I^W(t) + \mathrm{Re}\left[K^p(t)\right], \qquad K_{II}(t) = K_{II}^W(t) + \mathrm{Im}\left[K^p(t)\right]. \qquad (1)$$

В (1) $K_{I,II}^W$ – КИН «голой» трещины, а $K^p(t)$ – поправка, учитывающая влияние пластической деформации на КИН

$$K^p(t) = \sum_{k=1}^{2} \int_{D_k} K_k^p(z')\Delta\rho_k(z',t)dz', \; z' = x' + iy' \; . \qquad (2)$$

В (2) D_k – часть пластической зоны, образовавшейся в верхней полуплоскости в результате скольжения дислокаций вдоль x_k, величина $K_k^p(z')$ определяет КИН трещи-

ны под действием одной дислокации, расположенной в z', $\Delta\rho_k(z',t)$ – плотность эффективных дислокаций, связанных с деформацией $\varepsilon^k(\mathbf{r},t)$ соотношением

$$\Delta\rho_k(r,t) = -\frac{1}{b}\frac{d}{d\xi_k}\varepsilon^k(r,t), \qquad (3)$$

b – вектор Бюргерса дислокации, величина пластической деформации $e^k(\mathbf{r},t)$, обусловленной движением дислокаций у вершины трещины удовлетворяет уравнению

$$\frac{d\varepsilon^k(r,t)}{dt} = \varepsilon_0 \exp\left[-\frac{U_0\{1-[\sigma_e^k(r,t)/\tau_0]^{1/2}\}}{k_B T(r,t)}\right]\operatorname{sign}\sigma_e^k(r,t)\ , \qquad (4)$$

где U_0 – энергия активации, k_B – постоянная Больцмана, T – температура, ε_0 и τ_0 – постоянные, σ_e^k – эффективное напряжение сдвига в k-й плоскости легкого скольжения

Далее результаты расчета КИН использовались для оценки прогноза направления роста трещины, характеризуемого углом отклонения θ_0. Соотношение, связывающее θ_0, K_I, K_{II} и T ($K_I(t) = K_I^W(t)$, $K_{II}(t) = K_{II}^W(t)$) для хрупкой трещины получено в [2]:

$$K_I \sin\theta_0 + K_{II}(3\cos\theta_0 - 1) - \gamma \sin(\theta_0/2)\cos\theta_0 = 0\,, \qquad (5)$$

где $\gamma = \frac{16}{3}T\sqrt{2\pi r_c}$, $r_c/l << 1$, r_c – параметр материала, l – полудлина трещины. Без учета T- напряжений ($\gamma = 0$ в (2)) угол излома хрупкой трещины наиболее просто предсказать согласно предположению [3] об определяющей роли максимальной величины азимутальной компоненты тензора напряжения у вершины трещины σ_θ. В этом случае изменение возможного направления скола явно задается зависимостью угла излома θ_0 от КИН

$$\theta_0 = 2\arctan\left(\frac{1}{4}\frac{K_I}{K_{II}} \pm \frac{1}{4}\sqrt{\left(\frac{K_I}{K_{II}}\right)^2 + 8}\right), \qquad (3)$$

где K_I и K_{II} величины КИН для мод I и II, соответственно. Другая явная зависимость θ_0 от КИН (не учитывает Т-напряжений) эмпирически определена в [4]

$$\theta_0 = \mathrm{m}\left[155{,}5^{\mathbf{0}} \cdot \frac{|K_{II}|}{|K_I| + |K_{II}|}\right] - \left[83{,}4^{\mathbf{0}} \cdot \frac{|K_{II}|}{|K_I| + |K_{II}|}\right]^2 . \qquad (4)$$

В (1), (2) знак выбирается противоположным знаку K_{II}.

В данной работе, учитывающей пластическую деформацию у вершины трещины, угол излома траектории пластичной трещины определялся как корень θ_1 уравнения (2) при $\gamma \neq 0$ и в предположении, что КИН в (3), (4) вычислялись согласно (1). Величина θ_1 оценивалась методом Ньютона: $\theta_1 = \theta_0 - f(\theta_0)/f'(\theta_0) - \frac{1}{2}\frac{f''(\theta_0)f^2(\theta_0)}{f'^3(\theta_0)}$, где функция $f(\theta)$ дается левой частью (2).

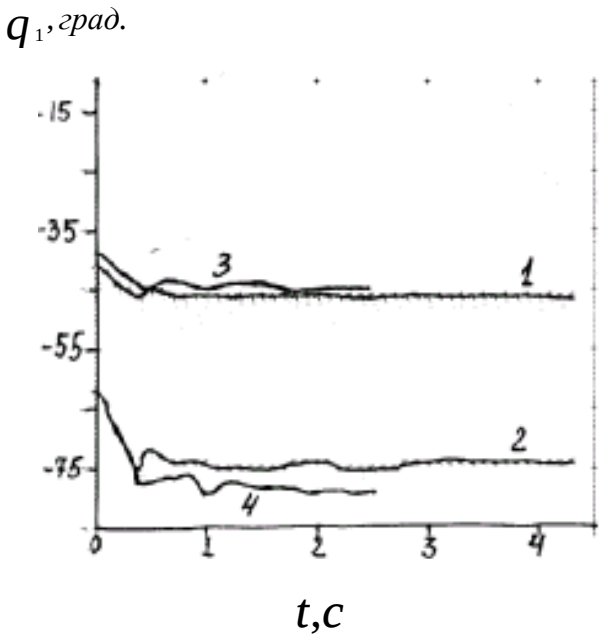


Рис.1. Временная зависимость направления θ_1 роста трещины: 1 – по критерию максимального напряжения $\sigma_{\theta\theta}$ [3], 2 – по критерию [4] без учета *T*-напряжения при смешанной моде нагружения $K_I/K_{II}=0.5$. Кривая 3 рассчитана по критерию [3] с учетом *T*–напряжений, а 4 – по критерию [4] Плоскости скольжения дислокаций {110}, плоскость трещины {100}, направление линии фронта трещины <001>.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант №07-01-00050-а).

Список литературы

1. Beltz G. E., Machova A. Effect of T -stress on dislocation emission in iron. //Scripta Materialia, 2004. V.50. P.483–487.
2. Smith D.J., Ayatollahi M.R., Pavier M.J. The role of T-stress in brittle fracture for linear elastic materials under mixed mode loading. //Fatigue Fract. Engng. Mater. Struct., 2001. V.24. p.137-150.
3. Erdogan F., Sih G.C. On the crack extension in plates under plane loading and transverse shear. //J. Basic Engng., 1963. V.85. p.519-527.
4. Richard H.A., Fulland M., Sannder M. Theoretical crack path prediction. //Fatigue Fract. Engng Mater. Struct., 2005.V.28. p.3-12.

ФОРМИРОВАНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ И КОМПОЗИТНЫХ МИКРО- И НАНОМАТЕРИАЛОВ В ТЛЕЮЩЕМ РАЗРЯДЕ ПОНИЖЕННОГО ДАВЛЕНИЯ

Штеренберг А. М.

Самарский государственный технический университет, Самара,
physics@samgtu.ru

Развитие микро- и нанотехнологий является одним из наиболее перспективных и актуальных направлений современной техники, позволяющим сравнительно экономными средствами создавать новые материалы и модифицировать рабочие поверхности для оптимизации их функциональных свойств. Новые технологии позволяют методами молекулярной сборки планомерно формировать совершенно новые структуры, начиная с молекул, обладающие свойствами, которые не встречаются в традиционных материа-

лах. Структурными элементами выступают наноразмерные пленки, зерна и кластеры, а также многочисленные границы между ними, все в той или иной степени обладающие квантовыми свойствами, и, что особенно важно, свойства эти чувствительны к размеру элементов. Молекулярная сборка может осуществляться как буквальная сборка из отдельных атомов или молекул, перемещаемых и группируемых при помощи сканирующих атомных микроскопов, то есть создание и изменение структур происходит методами манипуляций отдельными атомами в туннельном или силовом микроскопе. Недостатком этого пути, весьма привлекательного с научной точки зрения и обладающего уникальными аналитическими возможностями, является его малая пригодность для технологических целей, где требуется нарабатывать макроскопические количества продукта.

Поэтому в качестве перспективных для нанотехнологии активно разрабатываются другие методы синтеза структур, такие, как плазмохимический, лазерохимический и каталитический, метод молекулярно-лучевой эпитаксии, то есть использование управляемых или стимулированных химических реакций для создания макроскопических наноструктурных элементов и композиций.

Для получения материалов с программируемыми свойствами широко используется низкотемпературная плазма. При этом возможно несколько направлений плазмохимического синтеза.

1) Нанесение специальных покрытий на конструкционные материалы. Покрытие может представлять собой сплошную пленку, пленочный рисунок или систему кластеров. Вместе с подложкой покрытие образует простейшую композитную систему микроскопических или наноскопических размеров. Защитные и износостойкие покрытия обеспечивают возможность создания новых изделий - композитов, сочетающих высокую износостойкость с достаточной надежностью; повышают эксплуатационную стойкость деталей машин и инструментов по сравнению со стойкостью, достигаемой известными способами их обработки; позволяют восстанавливать изношенную поверхность.

2) Получение дисперсных частиц в плазме разряда. В настоящее время пришло понимание того, что генерация аэрозолей и ультрадисперсных порошков в разряде может представлять большой интерес как процесс молекулярной сборки наносистем - один из процессов, принципиальных для нанотехнологии. Рассматриваемый прежде как исключительно вредный, этот эффект обнаружил уникальную полезность в некоторых областях нано-микротехнологии для синтеза неизвестных ранее порошковых материалов с уникальной структурой и морфологией нанометрового масштаба, а также ценными оптическими, термическими, каталитическими, механическими, структурными и другими свойствами.

3) Формирование кристаллических решеток с частицами в качестве узлов. Данный процесс основан на том, что пылевая плазма показала способность к образованию статических и динамических диссипативных структур, совершающих различные виды коллективных движений - потоки, колебания, волны.

Соответствующие условия для полимеризации обычно существуют в тлеющем разряде с его относительно высокоэнергичными электронами и относительно холодной молекулярной компонентой, стабилизирующей продукты. Возможности тлеющего разряда позволяют резко варьировать условия получения материалов. Формирование продуктов может производиться на электродах, на подложках под плавающим и заданном потенциалах, в объеме газового разряда. Разряд может быть как постоянного, так и переменного тока низкой, высокой и сверхвысокой частоты.

Разработка новых методов нанесения покрытий, основанных на использовании низкотемпературной плазмы, позволяет значительно расширить состав материалов покрытий и область их применения, уйти от дорогих и экологически небезупречных гальванических технологий. Это направление неразрывно связано с использованием фрак-

тальных пленочных и кластерных структур, обладающих иногда феноменальными свойствами, наподобие сверхпрочных нитей с плотностью воздуха. Исследования последних лет показали, что неравновесные процессы, в частности, такие, как осаждение, напыление, агрегация и т.д., приводят к образованию фрактальных агрегатов, т.е. систем, основным структурообразующим элементом которых является фрактальный кластер – объект, размерность которого выражается нецелым числом. Надмолекулярная и дефектная фрактальная структура вакуумно-плазменных покрытий, пленок или аэрозолей определяет их основные физические и механические свойства.

Подходящей технологией создания фрактальных систем микро- и наноскопического масштабов представляется плазмохимический или газоразрядный синтез и полимеризация. Они широко используются как технологические процессы для обработки поверхности в электронике, машиностроении, защите от коррозии. Процессы хорошо управляемы и легко входят в современные высокотехнологичные автоматизированные производства. Плазмохимическая полимеризация представляет собой фундаментальный пример электростимулированного и в принципе электрически управляемого фазового и структурного превращения вещества.

В последние годы стало ясно, что в тлеющем разряде как раз и возможно формирование аэрозольных и фрактальных микро- и наноструктур, обладающих феноменальными свойствами. В результате появляется идея о создании покрытий, представляющих из себя композитные пленочные структуры, армированные микро- и нанокластерами или другими наноразмерными образованиями, например, фуллеренами или нанотрубками, являющимися композитными покрытиями нового класса. Углерод в отношении образования разнообразных химических и пространственных структур уже давно раскрыл свои уникальные возможности, сформировав огромный мир органической и живой материи. Сравнительно недавно, после открытия фуллеренов и нанотрубок, проявилась и его новая способность к образованию собственных наноразмерных структур с феноменальными свойствами, которые обещают не только дать новые применения, но и буквально революционным образом изменить и расширить сферу создания и использования новых материалов за счет применения углеродных наноструктур для армирования синтезируемых в неравновесных условиях покрытий.

Многообещающим представляется применение комплексных методов нанесения покрытий при малых давлениях в среде химически активного газа с использованием плазменно-дугового, магнетронного методов и метода конденсации и ионной бомбардировки (КИБ) для получения покрытий в виде химического соединения компонентов плазмы, образующейся в парах металла и реактивного газа. Получаемые данными методами покрытия можно наносить на металлические, керамические и полимерные изделия.

Подача в вакуумное пространство азота, метана и других газов в условиях ионной бомбардировки приводит к конденсации покрытия на поверхностях. Определяющими параметрами являются температура подложки, давление газа внутри рабочей камеры, скорость газового потока, режим предварительной ионной очистки поверхности подложки. Сочетание данных параметров, а также характерных параметров каждого метода определяет качество получаемого покрытия: его адгезию к подложке, фазовый состав, структуру и связанные с ней механические, электрические, оптические и другие свойства.

Комбинированными методами можно получать тонкие пленки и покрытия из различных материалов простого и сложного состава с требуемой структурой, необходимой адгезией к основе, хорошей равномерностью по толщине и достаточно высокой производительностью.

ОПЫТ ОАО «АВТОВАЗ» В ПРИМЕНЕНИИ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ПОКРЫТИЙ ДЛЯ УВЕЛИЧЕНИЯ СТОЙКОСТИ РЕЖУЩЕГО И ШТАМПОВОГО ИНСТРУМЕНТА

Акифьев В. А., Солопов А. В., Полунина О. В. Михайлова Т. Н., Захаров М.В., Шидловский В. П.

ОАО «АВТОВАЗ», Тольятти,
VA.Akifev@vaz.ru

В ОАО «АВТОВАЗ» создан центр упрочняющих технологий на базе современного оборудования и технологий вакуумной ионно-плазменной обработки (ВИПО) фирмы «BALZERS LTD», позволяющее наносить прогрессивные многослойные наноструктурированные покрытия на основе TiN, TiCN, TiAlN и др. (свойства покрытий см. табл. 1)

Таблица 1

Свойства вакуумных ионно-плазменных покрытий ф. «BALZERS»

Исследуемый параметр	RCS ф. «Balzers»		
	TiN	TiCN	TiAlN
Микротвердость покрытия	2500 HV0,05	3000-3100 HV0,05	3300 HV0,05
Структура покрытия	TiN однослойное	TiN+TiCN двухслойное, градиентное	TiN+TiAlN наноструктурированное
Капельная фаза, %	1-1,5	-	-
Цвет покрытия	светло-желтый	светло-серый	фиолетовый
Остаточные напряжения в покрытии (по данным ф.«Balzers»), ГПа	-2,5*	-4,0*	-1,3/-1,5*
Коэффициент трения (по данным ф.«Balzers»)	0,4*	0,4*	0,3/0,35*
Максимальная температура эксплуатации (по данным ф.«Balzers»), ºС	600*	400*	900*
Область применения		Для инструментов работающих при высоких механических нагрузках: формовка, штамповка, фрезерование	Инструменты из быстрорежущей стали, твердых сплавов, испытывающие большие температурные напряжения (сверление, точение, безсожевая обработка, высокоскоростная обработка)

Данные виды покрытий были выбраны как оптимальные для улучшения эксплуатационных характеристик режущего и штампового инструмента номенклатуры ОАО «АВТОВАЗ». Область применения покрытий показана в табл. 2. Структура покрытий приведена на рис. 1

Таблица 2

Рекомендации по выбору технологий упрочнения

Наименование инструмента	Обрабатываемый материал	Режимы резания	Рекомендуемые технологии упрочнения
Червячная фреза	20ХГНМ, Ст15СГ, Ст18ХГ, Ст43	V = 53…120 м/мин S = 0,0040…0,1654, мм/зуб	TiCN TiAlN
Долбяк	20ХГНМ	V = 30…64 м/мин S = 0,02…0,70 мм/об	TiCN TiAlN
Метчик	АК12М2	V = 3,6…15,6 м/мин S = 1…1,5 мм/об	TiAlN
	Ст 38, 20ХГНМ	V = 4 м/мин S = 1,25 мм/об d < 10 мм	TiN
	Ст 20, 40ХГНМ, АЦ40Х, Ст50,	V = 4…7,5 м/мин S = 1…1,25 мм/об d > 10 мм	TiCN
Осевой инструмент (сверла, зенкера, развертки)	-	-	TiAlN

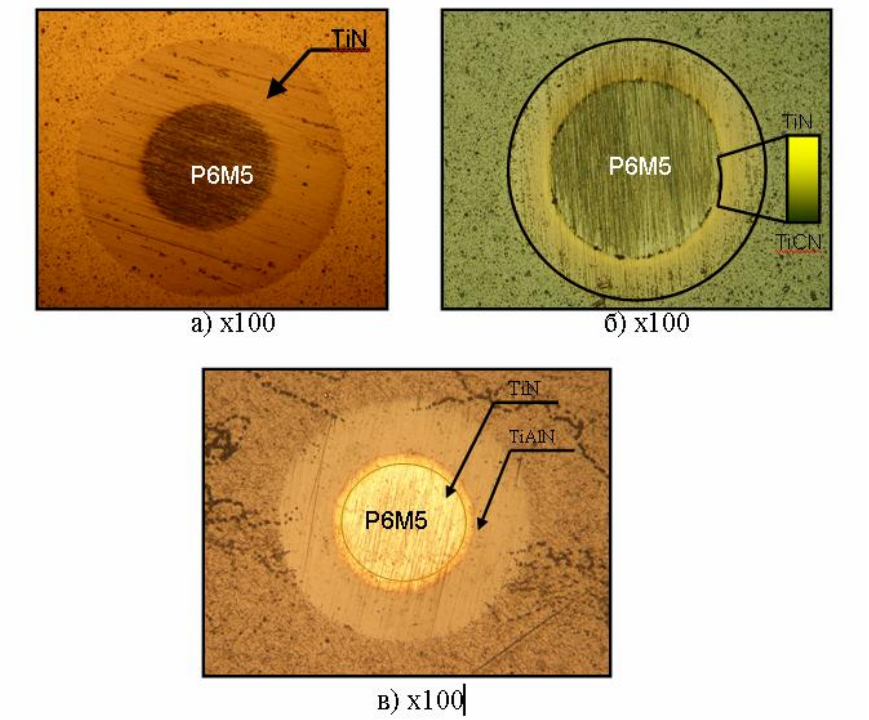


Рис. 1. Структуры покрытий ф. «BALZERS». а) покрытие Balinit A (TiN); б) покрытие BALINIT® B (TiN+TiCN); в) покрытие BALINIT® FUTURA NANO (TiN+TiAlN).

Применение износостойких наноструктурированных покрытий на основе TiN, TiCN, TiAlN позволило увеличить стойкость режущего и штампового инструмента и снизить затраты на его изготовление (результаты производственных испытаний (табл. 3)

В настоящее время специалистами ОАО «АВТОВАЗ» активно ведутся работы по освоению и внедрению износостойких покрытий для увеличения стойкости штампового инструмента, оснастки для горячего и полугорячего выдавливания.

Таблица 3

Результаты производственных испытаний

Инструмент	Марка инструментального материала	Коэффициент увеличения стойкости, раз
червячные фрезы	Р6М5ФЗ-Ш	2-3
резцы	Р10К10ФЗМ4	1,5-3
Свёрла	Р6М5	1,5-4
Фреза дисковая	Р6М5	1,5-3
Метчики	Р6М5	1,5-3
Пуансоны и матрицы для ХОШ	Р6М5	2
Фрезы	Твёрдый сплав	3-6 раз
резцы	Твёрдый сплав	

О ВЛИЯНИИ СОСТАВА И РЕЖИМОВ ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВЫСОКОПРОЧНЫХ СТАЛЕЙ

Мальцева Л. А.

ГОУ ВПО «Уральский государственный технический университет УГТУ-УПИ», Екатеринбург,
mla@mtf.ustu.ru

В работе разработан принципиально новых класс безуглеродистых коррозионно-стойких высокопрочных сталей для пружинных и упругих материалов, предназначенных как для изготовления стержневого медицинского инструмента, так и других изделий ответственного назначения. Общей особенностью всех исследуемых сталей является низкое содержание углерода и практически одна широкая база легирования такими элементами как хром, никель, кобальт, молибден, титан. Введение в основную базу легирования от 0,2 до 5,0 % алюминия позволило получить стали различных структурных классов: мартенситно-стареющего (при 0,2–0,25 % Al), аустенитного (0,5–0,8 % Al), аустенитно-ферритного (2,0–3,5 % Al) и ферритного (свыше 5,0 % Al).

Все разработанные в рамках этой работы стали имеют характерные особенности:

- высокую пластичность в исходном закаленном состоянии, позволяющую проводить холодную пластическую деформацию с высокими степенями обжатия;
- аномально высокую твердость δ-феррита;
- упрочнение сталей алюминидами, главным образом никеля;
- основную роль ОЦК фазы в упрочнении, что обусловлено изоморфностью решеток алюминида NiAl и δ-феррита, а также и мартенсита деформации:
- наличие деформационно-метастабильного аустенита;
- слабое закалочное старение этих сталей;

Выделение алюминидных фаз в исследуемых сталях может происходить как непосредственно при кристаллизации из жидкого расплава, так и из пересыщенного твердого раствора.

Выполнен обширный круг исследований фазовых превращений и структурообразования, формирующих необходимый комплекс физико-механических свойств. В связи с тем, что разработанные в рамках данного исследования стали относятся к разному структурному классу, исследования проводили по каждому классу раздельно.

Были получены стали аустенитно-ферритного класса с различным содержанием алюминия – 2,0 и 3,5 % Al и соотношением ОЦК и ГЦК фаз; на стали с 2,0 % Al это соотношение составляло 50 : 50, а на стали с 3,5 % Al соотношение ГЦК и ОЦК фаз изменялось в сторону увеличения ферритной составляющей и составляло 30 : 70. Аустенит исследуемых сталей имеет после закалки невысокую твердость ~ 200HV, в то время как микротвердость δ-феррита составляет ~500–550 HV.

Показано, что во всех исследуемых сталях первичной фазой является δ-феррит, а аустенит является вторичной фазой, выделяющейся из δ-феррита при охлаждении, причем кинетика образования аустенита из δ-феррита зависит от химического состава стали и температурного интервала гомогенности δ-феррита.

Микрорентгеноструктрным анализом показано, что образующийся при кристаллизации и последующем охлаждении в твердом состоянии алюминид содержит несколько элементов, по крайней мере: железо, хром, алюминий, молибден, титан.

Изучена зависимость химического состава аустенита и δ-феррита гетерогенных аустенитно-ферритных сталей и показано, что при повышении температуры от 1000 до 1200° С содержание хрома увеличивается в аустените и уменьшается в δ-феррите, содержание никеля уменьшается в аустените и увеличивается в δ-феррите, количество молибдена уменьшается в аустените и растет в δ-феррите, содержание титана и кобальта уменьшается в обеих фазах.

Показано, что соотношение ГЦК и ОЦК (50 : 50) в аустенитно-ферритной стали с 2,0 % алюминия остается постоянным в интервале температур 800-1000° С, при дальнейшем нагреве до 1100° С количество δ-феррита увеличивается до 60 %, а при 1300° С структура становится полностью ферритной. Однако при охлаждении с 1300° С в воде не удается подавить выделение вторичного аустенита. Выделяющийся из δ-феррита аустенит имеет видманштеттовый характер и имеет вид пластин в объеме δ-феррита.

Разработанные стали аустенитного и аустенитно-ферритного классов обладают высокой пластичностью и могут быть протянуты с высокими суммарными степенями обжатия. Так например холодную пластическую деформацию аустенитной стали $03Х13Н8К5М2Ю_{0,8}Т$ осуществляли волочением с диаметра 14,3 мм до 2,77 мм при комнатной температуре. Предполагалось тянуть до потери пластичности, однако даже при такой высокой степени холодной пластической деформации (e = 3,28) не наблюдалось резкого падения пластичности, характеристики относительного удлинения δ и относительного сужения ψ оставались на достаточно высоком уровне. При этом наблюдается прирост прочностных свойств, как вследствие наклепа, так и в результате $\gamma \rightarrow \alpha$ превращения. В процессе деформации безуглеродистой аустенитной накапливается значительная плотность дислокаций внутри зерен, затем формируется ячеистая, а в последствии образуется фрагментированная (субзеренная) структура, которая с увеличением степени деформации охватывает все больший объем зерна. Плотность дислокаций в границах фрагментов и угол разориентировки на границах возрастает пропорционально степени деформации, и границы превращаются в конце концов в новые большеугловые границы. Размер зерна изменяется от 50 мкм до 150 нм. Возможность формирования субмикрокристаллической структуры (СМК), а возможно и нанокристаллической структуры (НК) в результате холодной пластической деформации волочением безуглеродистой аустенитной стали с применением высоких степеней обжатия вызывает повышенный интерес.

Следует отметить чрезвычайно высокую технологичность стали $03Х12Н8К5М2Ю_{0,8}Т$ в закаленном состоянии, что позволяет при производстве изделий из этой стали проводить холодную пластическую деформацию с большими суммарными степенями обжатия без промежуточных смягчающих термических обработок и тем самым сократить количество технологических операций.

Проведение высоких степеней деформации в аустенитно-ферритная стали 03Х12Н8К5М2Ю2Т становится возможным вследствие наличия мягкой структурной составляющей в закаленной стали – аустенита, который также является деформационно-нестабильным и при больших пластических деформациях превращается почти полностью в мартенсит деформации.

Прирост прочностных свойств исследуемых сталей, полученных после обработки по схеме: закалка – пластическая деформация – старение на 15-20 % выше уровня свойств, получаемых на наиболее высокопрочных сталях, применяемых для изготовления стержневого медицинского инструмента. Старение вносит существенный вклад в упрочнение всех исследуемых алюминий- содержащих сталей. Наиболее значительный прирост прочности новых исследуемых сталей наблюдается на проволоке наитончайшего сечения.

Носителями высокопрочного состояния в алюминийсодержащих безуглеродистых коррозионно-стойких сталях являются ОЦК фазы: δ – феррит и мартенсит деформации. Однако степень упрочнения в большей степени зависит от мартенсита деформации. Это связано с тем, что упрочнение при деформации складывается из упрочнения, вызванного деформацией аустенита, превращением и образованием мартенсита деформации с последующим деформационным упрочнением. Дополнительное деформационное старение сопровождается образованием высокодисперсных алюминидов, центрами зарождения которых являются дефекты строения кристаллической решетки.

Выполненные исследования сверхвысоких давлений и деформаций также показали высокую деформируемость разработанных алюминий содержащих сталей. После деформации на наковальнях Бриджмена и последующего старения значения твердости достигают 1000 HV, при этом измельчение структурных составляющих сталей достигают субмикроскопического уровня. Субмикрокристаллическая структура, полученная интенсивной пластической деформацией в исследуемых сталях, обеспечивает им высокие прочностные характеристики, достаточную вязкость и сохраняется в исследуемых сталях и после температур оптимального старения (500-600° С).

Выявлены новые структурные особенности формирования структур в зоне термического влияния при лазерной обработке.

Показано, что независимо от структурного класса стали поверхностный слой целиком состоит из δ-феррита, после которого образуются основные структурные составляющие: аустенит или аустенит и δ-феррит. Это указывает на то, что первичной фазой во всех исследованных алюминийсодержащих безуглеродистых коррозионно-стойких сталях является δ-феррит, а аустенит является вторичной фазой, выделяющейся при охлаждении.

Поскольку δ-феррит обладает чрезвычайно высокой твердостью, лазерная закалка может служить поверхностной обработкой алюминийсодержащих сталей в результате которой можно получать высокую твердость на поверхности не изменяя химический состав.

Варьируя содержание алюминия в сталях можно менять соотношение структурных составляющих – аустенита и δ-феррита, получая при этом необходимый комплекс физико-механических свойств.

Все разработанные в рамках данной работы стали являются новыми. Получены патенты на мартенситностареющую[1], аустенитную[2] и аустенитно-ферритную[3] стали, послана заявка на патент на состав новой коррозионно-стойкой ферритной стали.[4]

[1] Авторское свидетельство № 73086
[2] Патент РФ № 2252977 от 27.05.2005 г. БИ № 15
[3] Патент РФ № 2116373 от 1998 г. БИ № 21
[4] Приоритет № 2006132146 от 06.09.2006 г.

ВЛИЯНИЕ УПРУГИХ ДЕФЕКТОВ ПОВЕРХНОСТИ НА РАСПРЕДЕЛЕНИЕ НАМАГНИЧЕННОСТИ В ФЕРРОМАГНИТНЫХ НАНОМАТЕРИАЛАХ

Малашенко В. В.

Донецкий государственный технический университет, Донецкий физико-технический институт им. А.А.Галкина НАН Украины, Донецк, Украина
malashenko@kinetic.ac.donetsk.ua

При анализе физических процессов, происходящих в наноструктурах, важно понимать роль и влияние поверхности на эти процессы, а также роль дефектов, которые могут содержаться на этой поверхности. Современные технологии позволяют контролируемым образом наносить примеси на поверхность кристалла. Упругие точечные дефекты, содержащиеся на поверхности ферромагнитного кристалла, благодаря магнитоупругому взаимодействию нарушают однородное распределение намагниченности. В работах [1,2] исследовалось распределение намагниченности вокруг дислокации, в работе [3] аналогичная задача решалась для точечных упругих дефектов, содержащихся внутри ферромагнитного кристалла. В настоящей работе теоретически исследуется влияние упругих точечных дефектов, хаотически распределенных по поверхности ферромагнетика, на магнитную подсистему кристалла. В отсутствие дефектов состояние однородно намагниченного одноосного ферромагнетика характеризуется вектором намагниченности $\mathbf{M_0}$ и вектором магнитного поля $\mathbf{H_0}$. Пусть поверхность кристалла совпадает с плоскостью XOZ, а направление векторов $\mathbf{H_0}$, $\mathbf{M_0}$, $\boldsymbol{\nu}$ (вектор нормали к поверхности) – с положительным направлением оси OY. Наличие точечных упругих дефектов на поверхности ферромагнетика благодаря магнитоупругому взаимодействию приводит к возникновению неоднородных добавок к намагниченности $\mathbf{M(r)} = \mathbf{M_0} + \mathbf{m(r)}$. Плотность магнитной энергии кристалла с учетом малости неоднородных добавок к намагниченности имеет вид (см. [1])

$$w = \frac{\alpha}{2}\left(\frac{\partial \mathbf{m}}{\partial x_i}\right)^2 + \frac{1}{2}\left(\beta + \frac{H_0}{M_0}\right)m_\perp^2 + 2BM_0 u_{yi} m_i \qquad (1)$$

Здесь α, β – константы неоднородного обменного взаимодействия и анизотропии, B – константа магнитоупругого взаимодействия, u_{ik} – тензор упругих деформаций, создаваемых дефектом (явный вид этого тензора получен в работе [4]), $m_\perp^2 = m_x^2 + m_z^2$. Решение должно удовлетворять следующим граничным условиям (см.[5])

$$\left(a\frac{\partial m_s}{\partial y} + b m_s\right)_{y=0} = 0; \quad (s = x, z). \qquad (2)$$

Область существенного влияния граничных условий на величину неоднородных добавок к намагниченности определяется характерным масштабом l_0, выражение для которого имеет вид

$$l_0 = \sqrt{\frac{\alpha}{\beta + h_0}}; \qquad h_0 = \frac{H_0}{M_0}. \qquad (3)$$

При большом удалении от поверхности (y **?** l_0) вклад дефектов в намагниченность не зависит от вида граничных условий и определяется выражением

$$< m_y >= \frac{< m_\perp^2 >}{2M_0} = n_0 \frac{B^2 R^4 \varepsilon^2}{(\beta + h_0)^2} \frac{M_0}{y^4} \qquad (4)$$

Здесь R – радиус упругого дефекта, ε – параметр его несоответствия, n_0 – безразмерная поверхностная концентрация дефектов, $n_0 = nR^2$. Символ $< ... >$ означает усреднение по случайному распределению дефектов на поверхности. Вблизи поверхности вид граничных условий оказывает существенное влияние на величину намагниченности $< m_y >$. Так, для $b = 0$ при $y = l_0$ средний вклад дефектов не зависит от расстояния до поверхности и определяется выражением

$$< m_y (b = 0) >= \frac{n_0 B^2 R^4 \varepsilon^2 M_0}{\alpha^2} \quad . \qquad (5)$$

Для $a = 0$ намагниченность $< m_y >$ имеет максимум при $y \approx l_0$, а при $\lambda = y = l_0$ (λ – величина порядка постоянной решетки) она также не зависит от y и равна

$$< m_y (a = 0) >\approx 10^{-1} < m_y (b = 0) > .$$

Вблизи поверхности $< m_y >$ практически скачком (т.е. на расстоянии порядка постоянной решетки) падает до нуля. Расчеты показывают, что максимальное значение намагниченности при $b = 0$ также на порядок превышает ее максимальное значение при $a = 0$. Выполним численные оценки полученных величин для некоторых металлов и сплавов. Так, для гадолиния $T_c = 289\text{K}$, $M_0 = 0,2\text{Тл}$, $\alpha = 2,2 \cdot 10^{-16}\text{м}^2$, $B = 2,6$, $\beta = 0,06$. При $T = 260\text{K}$ в поле $H_0 = 9,92 \cdot 10^5\text{А/м}$ получим $l_0 = 4 \cdot 10^{-9}\text{м}$. Для $n_0 = 10^{-2}$ и $\varepsilon = 10^{-1}$ на поверхности имеем $< m_y >\approx 10^{-10}\text{Тл}$. Для кобальта при комнатной температуре в поле $H_0 = 1,43 \cdot 10^6\text{А/м}$ получим $l_0 = 4 \cdot 10^{-9} м$, а значение намагниченности $< m_y >$ на поверхности при тех же значениях n_0, e порядка 10^{-8}Тл. В аморфном сплаве $Tb_{50}Co_{50}$ при комнатной температуре в поле $H_0 = 6,36 \cdot 10^5\text{А/м}$ получим $l_0 = 10^{-8}\text{м}$, $< m_y >\approx 10^{-8}\text{Тл}$. Приведенные оценки показывают, что порядок величины l_0, определяющей влияние поверхностных упругих дефектов на распределение намагниченности в ферромагнетике, находится в нанометровой области. Что касается величины $m_\perp$, то ее максимальное значение в гадолинии может достигать 10^{-2}Тл, а в кобальте и сплаве $Tb_{50}Co_{50}$ - 10^{-1}Тл. Таким образом, поверхностные упругие точечные дефекты могут оказывать существенное влияние на распределение намагниченности в ферромагнитных наноструктурах.

Список литературы

1. Ганн В.В., Фельдман Э.П. // ФНТ. 1976. Т. 2, С. 30-36.
2. Косевич А.М., Фельдман Э.П. // ФТТ. 1967. Т.9, №12. С.3415-3421.
3. Дорман В.Л., Соболев В.Л., Стрельцов В.А., Худик Б.И. // ФММ. 1987. Т.64, №5. С. 867-872.
4. Malashenko V.V., Sobolev V.L., Khudik B.I.// Phys. Stat. Sol. (b). 1987. V. 144. P. 463-470.
5. Ахиезер А.И., Барьяхтар В.Г., Пелетминский С.В. Спиновые волны. Наука, М. (1967). 368 с.

ТРАКТОВКА НАНОГЕТЕРОГЕННОСТИ МАТЕРИАЛОВ. ВВЕДЕНИЕ ПОНЯТИЯ «КОЛЛОИДНЫЙ ТВЁРДЫЙ РАСТВОР»

Вигдорович В. Н.[1], Опаричев Е. Б.[2], Тимошин Н. В.[2], Каримбеков М. А.[2], Опаричев А. Б.[3],

[1] *Институт химических проблем микроэлектроники, Москва,* vilenin@ok.ru
[2] *Московский энергетический институт (технический университет), Москва*
[3] *ЗАО «Ситроникс Телеком Солюшнс», Москва*

Принято усматривать научно-технические революции: возникновение атомной бомбы (около 1949 г.), покорение космоса (около 1961 г.), создание микроэлектронных устройств или интегральных схем (около 1965 г.) и создание устройств работающих на основе квантово-размерных эффектов или наноэлектроника (настоящая школа – одно из мероприятий, относящихся к наноэлектронике). Здесь необходимо отметить, что существует радиоэлектроника (она охватывает радиодиапазон от ~1 мм и больше) и оптоэлектроника (она охватывает оптический диапазон до ~1 мм). Поэтому лучше вместо «микроэлектроника» говорить о «микротехнологии в радио- и оптоэлектронике» и вместо «наноэлектроники» говорить о «нанотехнологии в радио- и оптоэлектронике».

Строение реальных кристаллов первично кристаллизующегося твёрдого раствора в двух фазных сплавах может отличаться нанонеоднородностью, связанной с присутствием в них субмикроскопических частичек второй фазы, часто не обнаруживаемых при микроскопическом исследовании структуры. Эта особая нанонеоднородность, наряду с микронеоднородностью ликвационного происхождения, может существенным образом влиять на результаты исследований при использовании метода микротвёрдости в целях физико-химического анализа.

А.А. Бочвар и О.С. Жадаева (1946 г.) [1–3] предположили, что, по-видимому, те первичные кристаллы твёрдого раствора, которые под микроскопом кажутся гомогенными, в действительности обладают сложной внутренней структурой вследствие разветвлённости скелета первичного дендрита, между ветвями которого оказались заключенными тончайшие прослойки второй фазы, трудно различимые при обычном микроскопическом анализе.

После определённой концентрации микротвёрдость кристаллов твёрдого раствора существенно возрастает. Микроскопический анализ сплавов на этом участке концентраций показывает гомогенность зерён твёрдого раствора даже при больших увеличениях (×1000).

Возможны три вида кривых зависимости микротвёрдости от состава двухфазных сплавов (рис. 1), отвечающих случаям, когда: 1 – $H_\mu(\beta) > H_\mu(\alpha)$; 2 – $H_\mu(\beta) \approx H_\mu(\alpha)$; 3 – $H_\mu(\beta) < H_\mu(\alpha)$.

В первом случае микротвёрдость кристаллов твёрдого раствора двухфазных сплавов должна возрастать с увеличением содержания второго компонента, во втором – оставаться практически неизменной, а в третьем – падать. Проведённые в дальнейшем экспериментальные работы подтвердили справедливость последнего заключения.

Тщательные микроскопические исследования строения кристаллов твёрдого раствора в двухфазных сплавах ряда систем (алюминий–медь, алюминий–кремний, алюминий–цинк, кадмий–олово, кадмий–висмут, никель–углерод, медь–титан и медь–цинк [4-9]) позволили авторам сделать некоторые заключения о природе микрогетерогенности и наногетерогенности.

При микроскопическом исследовании электрополированных образцов на двухфазных сплавах алюминия с медью и алюминия с кремнием авторам даже при значительных увеличениях (в 1000 раз) в прямом отраженном свете не удавалось наблюдать наногетерогенности в кристаллах твёрдого раствора. Зёрна твёрдого раствора выглядят при этом гомогенными.

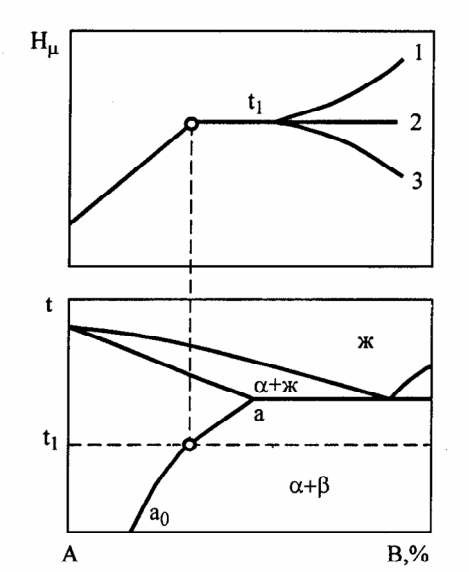


Рис. 1. Типовые зависимости микротвёрдости кристаллов твёрдого раствора от состава двухфазных сплавов

Однако рассмотрение этих же образцов в тёмном поле микроскопа позволило наблюдать интересный эффект, который заключался в том, что по всему полю зерна, выглядевшему чёрным, были довольно равномерно рассеяны светящиеся точки, количество которых несколько возрастало вблизи границы зерна. В то же время при микроскопическом анализе в тёмном поле, проведённом на образцах, подвергавшихся длительной гомогенизации, приводящей к уничтожению наногетерогенности, указанного эффекта не наблюдалось.

При исследовании в тёмном поле микроскопа поверхность образца всесторонне освещается косыми лучами, попадающими под очень небольшим углом, что позволяет правильнее передавать окраску и форму поверхности. При этом в объектив попадает лишь небольшая часть отражённых и рассеянных лучей.

В связи с этим, наблюдавшийся нами в тёмном поле микроскопа эффект можно расценить как своёобразный эффект Тиндаля.

На основании этого, а также в связи с изложенными выше фактами, явление наногетреогенизации может быть объяснено как коллоидное состояние твёрдого раствора.

Можно считать, что гетерогенизированные зёрна первичных кристаллов твёрдого раствора представляют собой коллоидный раствор. Как во всякой коллоидной системе, в данном случае имеются две фазы (их может быть и больше): гетерогенная система состоит из дисперсионной среды (твёрдый раствор) и дисперсной фазы (частицы второй фазы, распределенные в кристаллах твёрдого раствора). Величина частиц дисперсной фазы, распределенной по всему объему зерна твёрдого раствора, очень мала, что приводит к сильному возрастанию поверхности раздела между дисперсионной средой и дисперсной фазой. Именно это количественное изменение величины внутренней поверхности и приводит к появлению у системы новых качеств, которые определяют ее принадлежность к коллоидным системам.

Два различных по природе механизма образования наногетерогенности, о которых речь шла выше, с этих позиций можно оценивать как дисперсионную (вследствие дендритной кристаллизации) и конденсационную (вследствие выделения субмикроскопических частичек второй фазы в твёрдом состоянии) схему образования коллоидного раствора в зернах твёрдого раствора двухфазных сплавов.

Причина образования коллоидного раствора по дисперсионной схеме – дендритный характер роста первичных кристаллов твёрдого раствора. Дендритная кристаллизация приводит к тому, что участки еще не закристаллизовавшегося расплава оказываются захваченными и окруженными со всех сторон ветвями растущего дендрита. Будучи еще жидкими и в то же время отрезанными от основной массы расплава, эти частички металлической жидкости кристаллизуются самостоятельно. При кристаллизации состав этих частичек жидкости меняется вплоть до эвтектического, после чего образуются частицы второй фазы. Очевидно, расплав в соответствии с характером взаимодействия компонентов может, в конечном итоге, стать и перитектического состава, что также приведет к появлению частиц второй фазы. Раздробление расплава ветвями дендрита при кристаллизации приводит к образованию частиц различной величины. Поэтому коллоидный раствор, образовавшийся по этой схеме, можно считать полидисперсоидным.

Исследование микротвёрдости по зерну твёрдого раствора, представляющего собой коллоидный раствор, образованный по конденсационной схеме, позволяет сделать вывод, что частички второй фазы в этом случае выделяются и образуются одновременно по всему объему зерна твёрдого раствора. Исходя из несколько упрощенной модели процесса, можно предположить, что частицы второй фазы образуются в местах сгущения атомов второго компонента (местные флуктуации состава) одновременно по всему объему и растут с постоянной линейной скоростью. Размер частиц в этом случае вследствие одинаковых условий возникновения и роста будет приблизительно одинаковым. Следовательно, коллоидный раствор, образовавшийся по конденсационной схеме, можно считать монодисперсоидным.

По-видимому, наибольшие отклонения от сделанного допущения будут наблюдаться вблизи границ зерен твёрдого раствора, где материал характеризуется большим числом вакансий и повышенным значением изобарно-изотермного потенциала, что способствует преимущественному образованию частиц второй фазы.

Эти зависимости подходят под общую схему, приведённую на рис 2. Из этой схемы следует, что устойчивость коллоидно раствора при данной температуре можно оценить с помощью двух величин, из которых одна соответствует периоду времени (мы назвали его агрегатным $\tau_{агр}$), в течение которого микротвёрдость остаётся практически неизменной, а другая – периоду интенсивного падения микротвёрдости (мы назвали его кинетическим $\tau_{кин}$) вплоть до равновесных значений микротвёрдости.

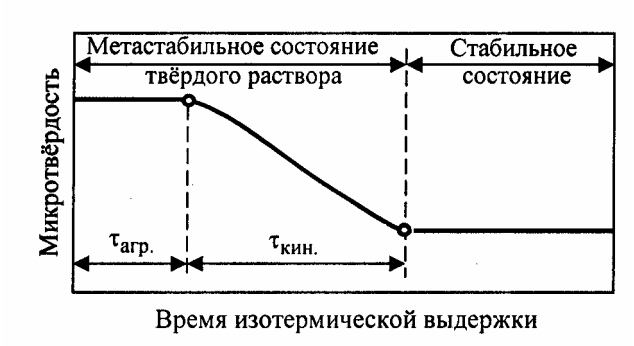


Рис. 2. Общая форма зависимости влияния длительности гомогенизирующего изотермического отжига на микротвёрдость твёрдого раствора двухфазных сплавов при их переходе из коллоидного в истинно гомогенное состояние

По-видимому, в период агрегативной устойчивости происходит релаксация внутренних напряжений в слоях, окружающих частицы второй фазы и являющихся следствием разности удельных объёмов сосуществующих фаз. В этот же время растворяются наименее устойчивые частицы второй азы, гетерогенизирующие зерно твёрдого раствора.

В период кинетической устойчивости вследствие диффузионных процессов растворяются частицы второй фазы и исчезает граница раздела фаз внутри кристалла твёрдого раствора. Учитывая, что процесс перехода квазигомогенных кристаллов твёрдого раствора в истинно гомогенное состояние, вероятнее всего, протекает диффузионным путём, можно произвести сравнительную оценку этого процесса для двух указанных систем, используя приёмы, известные из химической кинетики и теории диффузии.

Рассмотрим механизм исследованного процесса.

Вполне очевидно, что диспергированные наночастички второй фазы, гетерогенизирующие кристаллы твёрдого раствора двухфазных сплавов неодинаковы по своей величине. Любая дисперсность включений характеризуется кривой распределения.

Различие размеров наночастиц связано с разным механизмом их образования, а также со статистическим характером отклонений их размеров для каждой из двух групп частиц, образованных двумя указанными выше путями. В связи с этим устойчивость одних частиц будет больше, чем других.

Помимо этого, устойчивость наночастиц второй фазы, образовавшихся в процессе дендритной кристаллизации, будет больше, чем устойчивость частиц, образовавшихся в процессе распада твёрдого раствора, так как, очевидно, в последнем случае процессы диффузии в прилегающих к частичке второй фазы участках будут облегчены.

Различие мелкодисперсных включений второй фазы по величине имеет решающее значение и является причиной процесса роста более крупных из них за счёт растворяющихся более мелких. Известно, что растворимость взаимодействующих компонентов зависит от величины включений диспергированной второй фазы. Чем больше дисперсность кристалликов гетерогенизирующей фазы, тем больше пересыщенность окружающего его твёрдого раствора.

В связи с этим, можно полагать, что из-за присутствия частиц разной величины в кристалле твёрдого раствора создаётся химическая неоднородность, и это приводит к образованию флуктуаций концентрации вблизи поверхности дисперсной фазы. Вследствие этого при повышенных температурах происходит самопроизвольный нескомпенсированный диффузионный перенос атомов, направленный на выравнивание химического состава в кристалле твёрдого раствора. При этом участки, находящиеся в непосредственной близости к более мелким частицам, обедняются вторым компонентом и становятся ненасыщенными (исходя из учёта влияния размера частиц на растворимость), а участки вблизи более крупных частиц пересыщаются. Обеднение участков, окружающих мелкие частицы, приводит к растворению их, в результате чего окружающий слой твёрдого раствора приобретает предельную концентрацию, характерную для данного размера частицы и данной температуры. С другой стороны, пересыщение слоя, окружающего более крупные частицы, приводит к росту этих частиц, в результате чего это слой обедняется вторым компонентом и также приобретает концентрацию, характерную для данного размера частицы и данной температуры. Эта концентрация меньше, чем концентрация слоёв, окружающих более мелкие частицы, поэтому кристалл твёрдого раствора становится опять химически неоднородным. Следовательно, в кристаллах твёрдого раствора, гетерогенизированных субмикроскопическими частичками второй фазы, протекают два процесса: выравнивание химической неоднородности в результате диффузии и создание этой неоднородности вследствие различной растворимости второго компонента в слоях, окружающих частицы разной величины.

Оба эти процесса приводят к растворению более мелких частиц и росту более крупных. Таким образом, процесс перехода квазигомогенных кристаллов твёрдого раствора в истинно гомогенное состояние совершается при диффузионном перераспределении атомов второго компонента через процессы растворения и осаждения.

Описанный процесс термодинамически самопроизволен, так как протекает с уменьшением запаса поверхностной энергии системы, в результате чего система переходит в состояние с более низким изобарно-изотермным потенциалом.

Исследование кинетики описанного процесса и вскрытая связь между энергией активации его и теплотой растворения подтверждают то, что процесс идёт через растворение атомов второго компонента в одних участках кристалла и осаждение их на крупных включений второй фазы. Поскольку описанный процесс носит диффузионный характер, то, очевидно, что он может протекать интенсивно по достижении системой определённой температуры, причём начало интенсивного течения процесса наступает после определенного латентного периода, в данном случае характеризуемого величиной $\tau_{агр}$.

При этом, чем выше температура, тем меньше латентный период и тем интенсивнее процесс перехода квазигомогенных кристаллов твёрдого раствора в истинно гомогенное состояние. Кроме того, сравнительно малые изменения температуры очень сильно влияют на скорость процесса, что также подтверждает его диффузионный характер.

В заключение следует сказать, что рассмотренные вопросы механизма образования и устойчивости наногетерогенности, позволившие вскрыть природу этого явления, представляют интерес не только при использовании метода микротвёрдости в целях физико-химического анализа, но также и при установлении режимов кристаллизации и термообработки металлических (особенно жаропрочных) сплавов.

Создавая в основе сплава устойчивую наногетерогенность, можно добиться повышения жаропрочности в результате блокирующего действия субмикроскопических частичек второй фазы, способствующих закреплению дислокаций.

Исследования степени наногетерогенизации кристаллов твёрдого раствора двухфазных сплавов при разных скоростях охлаждения в период кристаллизации могут пролить свет на еще нерешенные вопросы в проблеме горячеломкости сплавов, поскольку наногетерогенность связана со степенью разветвленности дендритов, которая оказывает определенное влияние на положение линии начала линейной усадки.

Список литературы

1. Бочвар А.А., Жадаева О.С. // Известия АН СССР, Отделение технических наук, 1945, № 10-11, С. 1089-1092.
2. Бочвар А.А. // Известия АН СССР, Отделение технических наук, 1947, № 10, С. 1369-1384.
3. Бочвар А.А. // Сб. науч. тр. «Технология металлов», 1947, №18, С. 5-17.
4. Воздвиженский В.М. // Известия вузов. Цветная металлургия, 1960, №5, С. 116-120.
5. Воздвиженский В.М. // Физика металлов и материаловедение, 1960, Т. 11, №2, С. 309-311.,
6. Воздвиженский В.М. Душан А.А. // Заводская лаборатория, 1961, №2, С. 197-198.
7. Воздвиженский В.М. и др. // Заводская лаборатория, 1965, №12, С. 1473-1475.
8. Вигдорович В.Н., Глазов В.М. // Коллоидный журнал, 1959, Т. 21, №4, С. 405-412.
9. Глазов В.М., Вигдорович В.Н. // Коллоидный журнал, 1959, Т. 21, №1, С. 18-24.

ЗАКОНОМЕРНОСТИ СТАРЕНИЯ НАНО- И СУБМИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПСЕВДОСПЛАВОВ НА ОСНОВЕ МЕДИ, КРИСТАЛЛИЗУЕМЫХ ИЗ ПАРОВОЙ ФАЗЫ

Зубков А. И., Ильинский А. И.

Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», Харьков, Украина

anzubkov@km.ru , ilinsky@kpi.kharkov.ua

Известным способом упрочнения сплавов является старение, однако эти материалы имеют низкую термическую стабильность. С другой стороны, в псевдосплавах – композиционных материалах, обладающих высокой термостабильностью, не удается реализовать уровень прочности, присущий стареющим сплавам.

Цель работы – получение материалов в виде фольг и покрытий методом вакуумной конденсации, сочетающих достоинства двух указанных выше типов материалов. Уникальность вакуумной технологии состоит в том, что компоненты, не смешивающиеся на атомарном или молекулярном уровнях ни в жидком, ни в твердом состояниях, можно перемешать в паровой фазе. При конденсации таких паровых смесей на подложке в вакууме в зависимости от типа и концентрации компонентов и параметров процесса осаждения можно получить широкий спектр структурных и фазовых состояний [1].

Такими, изученными в данной работе, объектами являются бинарные системы на основе меди: Cu–Mo, Cu–W, Cu–Ta, в которых отсутствует взаимная растворимость в жидком и твердом состояниях. Фольги толщиной до 50 мкм получали раздельным электронно-лучевым испарением составляющих компонентов и кристаллизацией их паров на неориентирующей подложке в вакууме. Варьировали условия получения и содержание легирующих элементов (f) в диапазоне 0,1–5,0 вес.%. Объекты изучали как в исходном конденсированном состоянии, так и после отжигов, проводимых в различных режимах в интервале температур 500–900^{o}C.

Структуру исследовали методами рентгеновской дифрактометрии и просвечивающей электронной микроскопии. Элементный состав контролировали рентгеноспек-

тральным методом. Измеряли прочностные характеристики при активном растяжении, микротвердость и удельное электросопротивление.

В исходном состоянии структура объектов двухфазна; в поликристаллической матрице с размером зерна 0,05–0,5 мкм, являющейся пересыщенным твердым раствором Mo, W, Ta в ГЦК решетке меди, распределены ОЦК частицы легирующего металла с размером до 10 нм. Такое структурное состояние обусловливает высокие прочностные свойства фольг. Так, предел текучести при $f \sim 1$ вес % может достигать 800 МПа, что вызвано суммарным действием твердорастворного, дисперсного и зернограничного упрочнений. При этом удельное электросопротивление также существенно возрастает и может достигать значение 10 мкОм см. Ранее [2], было показано, что структура и прочностные свойства изучаемых материалов при нагреве до 500 ^{o}C не претерпевают заметных изменений. В этой связи изучали процессы эволюции структурного состояния и физико-механических свойств при температурах выше 500 ^{o}C. Установлено, что при температурах выше 600 ^{o}C происходит необратимый распад пересыщенных растворов и рост частиц Mo, W, Ta. Кинетика роста частиц в объеме зерен и на их границах различна. Эти процессы сопровождаются существенным снижением электросопротивления и ростом прочностных свойств из-за появления пика дисперсионного твердения. Его высота и положение в зависимости от температуры и времени отжига подчиняются обычным закономерностям, характерным для стареющих сплавов металлургического происхождения. Например, с повышением температуры изотермического отжига максимум прочностных свойств смещается в сторону меньших времен выдержки, а его высота сначала возрастает, а затем, по мере повышения температуры, снижается. Упрочнение при этом по отношению к исходному состоянию может достигать 80%. Величина эффекта зависит от исходного структурного состояния, содержания и растворимости легирующих элементов в матрице и т.д. При изотермическом отжиге в диапазоне 600-650 ^{o}C наблюдаются два максимума прочностных свойств. Причиной этого эффекта может быть различие механизмов и скоростей распада пересыщенных растворов внутри объема зерен и в приграничных областях. Сравнительное изучение процессов старения в рассматриваемых системах Cu–Mo, Cu–W и Cu–Ta показывает, что в фольгах Cu–Ta при прочих равных условиях процессы старения протекают медленнее, чем в конденсатах Cu–Mo и Cu–W. После полного распада пересыщенных растворов структура фольг является типично композиционной. Дальнейший нагрев объектов вплоть до температуры плавления не приводит к обратному растворению упрочняющих частиц Mo, W, Ta. Уровень прочностных свойств при этом определяется скоростью коагуляции частиц Mo, W, Ta. Важным обстоятельством является то, что размер зерна матрицы в исследованном диапазоне температур и времени отжига не изменяется. Таким образом, вакуумная технология позволяет синтезировать нано и субмикрокристаллические псевдосплавы, обладающие оптимальным сочетанием прочностных и электрофизических свойств, стабильных в чрезвычайно широком диапазоне температур. Так, предел прочности изучаемых объектов составляет около 1 ГПа в сочетании с электропроводностью, составляющей ~ 70% от электропроводности чистой меди.

Список литературы

1. А.И. Зубков. Структурообразование дисперсно-упрочненных композитов Cu-Mo, W, Ta полученных кристаллизацией из паровой фазы, Материалы XXXVIII семинара “Актуальные проблемы прочности” Сплавы с эффектом памяти формы и другие перспективные материалы. – Санкт-Петербург. – 2001. – Ч. 2. С. 545-550.
2. А.И.Зубков, А.И.Ильинский, О.А.Подгорная, В.И.Севрук, Я.Г. Сокол-Прусский. О возможности старения быстрозакаленных сплавов Cu-Mo // Физика металлов и металловедение, 1990. – № 10, С. 197-199.

СТАБИЛИЗАЦИЯ НАНО- И СУБМИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ ВАКУУМНЫХ КОНДЕНСАТОВ МЕДИ ПУТЕМ МИКРОЛЕГИРОВАНИЯ Mo, W, Ta

Зубков А. И., Ильинский А. И., Зозуля Э. В., Зеленская Г. И.

Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», Харьков, Украина,
zelenskaya@kpi.kharkov.ua

Актуальность исследования

Для развития современной техники необходимо создание новых материалов, обладающих уникальным сочетанием различных свойств [1]. Одним из направлений является разработка и создание поликристаллических материалов с нано – и субмикрокристаллической зеренной структурой, интенсивно развивающегося в последние годы. Но практически все типы таких материалов в силу условий получения и особенностей структуры являются неравновесными. Поэтому значительное число исследований связано с изучением структуры нано – и субмикрокристаллических материалов и ее стабильности под термическим воздействием а также в силовых полях (радиационных, деформационных и др.). Проблема стабилизации зеренной структуры осложняется еще и тем обстоятельством, что особенности протекания диффузионных процессов в неравновесных структурах нано – и субмикрокристаллических материалов недостаточно изучены.

В рамках описанного направления одной из задач является повышение механических характеристик меди, путем создания стабильной нано – и субмикрокристаллической структуры, что существенно расширит спектр ее практического применения.

Цель работы

С учетом вышеизложенного, цель работы заключается в исследовании влияния микролегирования на стабильность нано – и субмикрокристаллической структуры меди.

Объектами исследований служили фольги меди и бинарных систем на ее основе Cu–Mo, W, Ta, Co, Fe толщиной 10–50мкм полученных раздельным электроннолучевым испарением компонентов и осаждением смеси паров на подложку в вакууме. Содержание легирующих элементов варьировали от 0,1 до 5 вес. %. Элементный состав определяли рентгеноспектральным методом. Структуру изучали просвечивающей электронной микроскопией и рентгеновской дифрактометрией. Прочностные свойства измеряли в режиме активного растяжения, контролировали также микротвердость и удельное электросопротивление. Отжиг проводили в интервале температур 400–900 ^{0}C в течении 0,25–4 часов.

В исходном конденсированном состоянии структура объектов представляла собой двух – или однофазные системы (в основном при микролегировании), медная матрица которых являлась пересыщенным раствором легирующих элементов, вторая фаза – частицы Mo, W, Ta, Co, Fe нанометровой величины. Размер зерна матрицы зависел от технологических условий получения и составлял 0,5–0,05 мкм.

Показано, что воздействие температур до 500 ^{0}C в течение нескольких часов не приводит к заметному изменению структурного состояния и физико-механических свойств изучаемых объектов. При более высоких температурах эволюционные изменения в структуре всех образцов происходят в определенной последовательности. Сначала наблюдаются процессы возврата, затем необратимого распада пересыщенных растворов и роста частиц второй фазы. Эволюция зеренной структуры матрицы значи-

тельно запаздывает по отношению к указанным процессам, но сопоставление контраста на границах зерен исходных и отожженных объектов свидетельствуют об изменении состояния границ зерен при отжиге выше температуры 500 ^{0}C. Характер изменения структурных параметров и свойств зависит от исходного структурного состояния, определяемого технологическими условиями получения и степени легирования. Например, в случае сильно пересыщенных растворов отжиг при температурах выше 500 ^{0}C приводит к повышению прочностных свойств в результате возникновения пика дисперсионного твердения. В случае микролегирования пик дисперсионного твердения не выявляется, прочностные свойства плавно снижаются с выходом на насыщение. Удельное электросопротивление всех объектов независимо от исходного состояния в результате отжига уменьшается, но, как правило, не достигает значения, характерного для чистой меди. Важным впервые установленным результатом является то, что термостабильность конденсатов с взаимно нерастворимыми в равновесных условиях компонентами – (Cu–W, Cu–Mo, Cu–Ta) выше, чем аналогичных по содержанию второго компонента и структуре систем, имеющих незначительную растворимость – (Cu–Fe, Cu–Co). Среди бинарных систем Cu–W, Cu–Mo, Cu–Ta наибольшее сопротивление воздействию температуры демонстрируют конденсаты Cu–Ta. Например, отжиг при 900^{0}C в течение 0,5 часа не приводит к росту зерна матрицы и снижению проносных свойств (рис. 1).

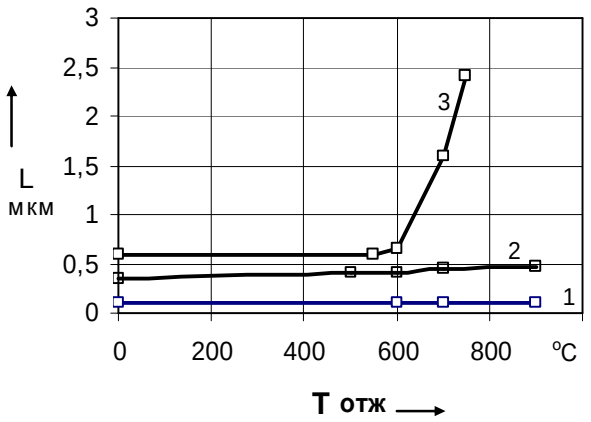


Рис. 1. Влияние температуры отжига на размер зерна композитов
1 – Cu – Ta; 2 – Cu – W; 3 – Cu – Fe

На примере системы Cu–Ta обнаружено, что уменьшение размера зерна в исходном состоянии до 0,05 мкм не снижает термостабильность зеренной структуры. Отмеченные закономерности объясняются наличием сегрегаций легирующих элементов по границам зерен матрицы, образующихся в процессе конденсации двухкомпонентного металлического пара. Дополнительным стабилизирующими факторами являются частицы второй фазы, формирующиеся при распаде пересыщенных растворов и низкая диффузионная подвижность атомов легирующих элементов в медной матрице.

Выводы

Определены температурно-временные области стабильности структуры, прочностных и электрофизических свойств вакуумных конденсатов меди легированных малорастворимыми (Fe, Co) и нерастворимыми (Mo, W, Ta) в равновесных условиях элементами.

Эволюционные изменения в структуре всех образцов происходят в определенной последовательности. Сначала наблюдается необратимый распад пересыщенных растворов и рост частиц второй фазы. Изменения зеренной структуры матрицы значительно «запаздывают» по отношению к этим процессам. Движение границ зерен начинается лишь при достижении определенной дисперсности упрочняющей фазы.

Наибольшей температурной стабильностью структуры и свойств обладают фольги Cu–Ta, что, по-видимому, связано с наибольшим различием атомных размеров компонентов этой системы.

1. Ashby M.F., Brechet Y.J.M. Designing hybrid materials. Acta Materialia 2003; 51: 5801-5821.

К СТОЛЕТИЮ Л. С. ПАЛАТНИКА
СТРУКТУРА И ПРОЧНОСТЬ ПЛЕНОК, ОСАЖДЕННЫХ В ВАКУУМЕ. ДИСПЕРСНОУПРОЧНЕННЫЕ КОМПОЗИТЫ

Ильинский А. И.

Национальный Технический Университет «Харьковский Политехнический Институт»
Харьков, Украина,
ilinsky@kpi.kharkov.ua

Известно сильное влияние примесей в металлических материалах на подвижность дислокаций и стабильность дислокационной структуры при нагреве. Источниками примесей, попадающих в конденсированные в вакууме пленки могут служить остаточные газы, материал испарителя и др. Исследования подтвердили высокую эффективность этих примесей, вводимых при кристаллизации из газовой фазы, что проявилось в значительном влиянии способа испарения и степени вакуума на структуру и физико-механические свойства пленок [1, 2]. В результате была реализована идея целенаправленного создания дисперсноупрочненных композитов (ДК) путем совместного испарения «пластичного» металла (основы) и упрочняющей фазы [2]. Основой служили Cu и Ni, упрочнителем – оксиды (SiO, Al_2O_3, ZrO_2). Впоследствии были использованы металлы (Mo, W, Ta), не взаимодействующие с основой (этот тип ДК будет рассмотрен ниже). Толщина ДК составляла несколько десятков микрометров.

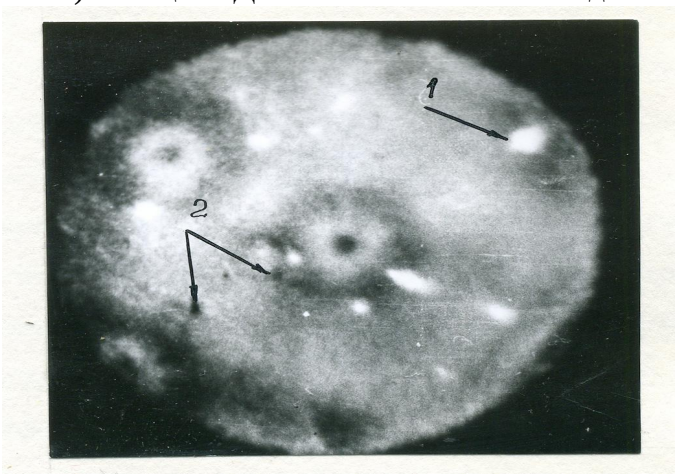


Рис. 1. Автоионное изображение композиции Ni–SiO

1. Сложность структуры данных объектов предопределила использование комплекса методов, включающих рентген-дифрактометрию, малоугловое рассеяние рентгеновских лучей, просвечивающую электронную и автоионную микроскопию, [1, 2]. Структура композиции Ni–SiO представлена на рис. 1. Объекты толщиной около 40 мкм после электрополировки исследовали в водородном изображающем газе. На снимке наблюдаются светлые контрастные области (стрелка 1), соответствующие частицам SiO со средним размером около 14 нм. Темные контрастные области (стрелка 2) могут соответствовать микропорам.

Показано, что в области исследуемых концентраций (до 3 об.%) период кристаллической решетки остается постоянным и соответствует значениям для металлической основы. Отсюда следует, что упрочняющие оксиды не растворяются в металлической матрице.

Металлическая основа ДК имеет субмикрокристаллическую структуру с размерами зерен 0,3 – 0,5 мкм, в которой достаточно равномерно распределены, выявляемые в виде локальных элементов контраста, нанодисперсные частицы оксидов. Судя по электронограммам, частицы имеют аморфное строение. Минимальные средние значения составляют около 5 нм и «регулируются» температурой кристаллизации. Расстояние между частицами зависит от содержания упрочняющей фазы.

2. Значительное влияние на прочность и пластичность ДК оказывает объемное содержание оксидов *f*. Существенное упрочнение происходит при увеличении *f* до ~ 1 об. %, после чего незначительный рост прочности сопровождается заметным снижением пластичности (от 20 до 2 %). Предел прочности композитов $Cu–Al_2O_3$ и Ni–SiO при ~ 1 об.% оксидов достигает 0,7 ГПа и 1,0 ГПа, соответственно. Эти значения весьма близки к прочности современных нанокристаллических материалов [3].

Результаты удовлетворительно описываются моделью Орована, согласно которой деформация ДК осуществляется путем обхода упрочняющих частиц дислокациями с последующим образованием дислокационных петель.

3. Особенностью ДК является высокая стабильность их структуры и, следовательно, прочности при нагреве. Так, предел текучести композитов Cu–0,5 об.% Al_2O_3 , составляющий около 5 ГПа, практически не изменяется при отжиге до 900^0 С (1 час). Подобный нагрев не приводит к заметным изменениям дисперсности кристаллитов металлической фазы и оксидов. Отмеченная стабильность, недостижимая для известных сплавов на основе меди, объясняется тормозящим влиянием частиц на перемещение границ зерен.

4. Композиты отличаются высоким внутренним трением (Q^{-1}), обусловленным сильным затуханием механических колебаний на границах зерен ($Q^{-1}_{зг}$) и, в особенности, на межфазных поверхностях раздела ($Q^{-1}_{мп}$); при этом $Q^{-1} = Q^{-1}_{зг} + Q^{-1}_{мп}$.

Последние исследования позволили установить влияние размеров наночастиц на релаксационную стойкость ДК. Измерения проводили в режиме релаксации напряжений, при этом оценивали относительную глубину релаксации напряжений $\Delta\sigma/\sigma_0$, где $\Delta\sigma$ – падение напряжения, а σ_0 – напряжение близкое к пределу текучести [4,5]. Показано, что в композитах Cu – 1,2 об. % Mo увеличение размеров частиц при длительном отжиге (900^0 С) от 5 нм до 50 нм приводит к значительному уменьшению предела текучести $\sigma_{0,1}$ (от 0,6 до 0,2 ГПа), однако параметр $\Delta\sigma/\sigma_0$ изменяется немонотонным образом. Этот факт объясняется конкурирующим влиянием зернограничных и межфазных источников дислокаций. Рассмотрены возможности значительного повышения (в 3 – 5 раз) релаксационной стойкости нанокомпозитов при сохранении высокой прочности.

Вакуумное осаждение позволяет решать проблему диспергирования и равномерного распределения упрочняющих частиц путем одновременного испарения и конденсации широкого круга материалов. Необходимое для упрочнения содержание частиц может быть существенно снижено за счет их нанодисперсности. Это весьма важно для сохранения исходных свойств металлической основы (электро- и теплопроводность, пластичность и др.).

Список литературы

1. Л.С. Палатник, М.Я. Фукс, В.М. Косевич. Механизм образования и субструктура конденсированных пленок. – М.: Наука, 1972. – 3210 с.
2. А.И. Ильнский. Структура и прочность слоистых и дисперсноупрочненных пленок. – М.: Металлургия, 1986. – 142 с.
3. Н.И. Носкова, Р.Р. Мулюков. Субмикрокристаллические и нанокристаллические металлы и сплавы. – Екатеринбург. – Изд-во УРО РАН. 2003. – 279 с.
4. A.I.Il′insky, S.I.Lyabuk, A.I.Zubkov. Relaxation resistance of copper films strengthened with molybdenum nanoparticles.// Functional Materials.-2003.-10.- №1.-P.52-54.
5. А.И.Ильинский, С.И.Лябук. Упрочнение при релаксации напряжений в субмикрокристаллических фольгах композитов на основе Ni.//Научные Труды 5 Международного семинара «Современные проблемы прочности».-Старая Русса (Великий Новгород), 17-21 сентября.-2001.-Т.2.-С.184-187.

ПРОЯВЛЕНИЕ ЭФФЕКТА ПОРТЕВЕНА–ЛЕ–ШАТЕЛЬЕ ПРИ ПРОГРАММНОМ НАГРУЖЕНИИ ВАКУУМНЫХ КОНДЕНСАТОВ ДИСПЕРСНОУПРОЧНЕННЫХ КОМПОЗИТОВ

Ильинский А. И., Лябук С. И.

Национальный Технический Университет «Харьковский Политехнический Институт»
Харьков, Украина,
ilinsky@kpi.kharkov.ua

Прерывистая текучесть (эффект Портевена–Ле–Шателье) характеризуется появлением зубчатости на кривой растяжения. Причин появления прерывистой текучести может быть несколько: взаимодействие подвижных дислокаций с атомами примесей, динамическое деформационное старение, образование полос сброса, двойников, фазовые превращения вследствие пластической деформации и др.

Целью работы являлось исследование влияния структуры композитов и условий деформирования на проявление эффекта Портевена–Ле–Шателье (ПЛШ).

Объектами исследования служили конденсаты композитов на основе Ni и Cu, упрочненные оксидами SiO, Al_2O_3, ZrO_2. Содержание оксидов не превышало 1% об. Данные материалы имеют субмикрокристаллическую структуру (зерна около 0,5 мкм), в которой равномерно распределены нанодисперсные частицы оксидов (~10 нм). Подобная структура с высокой плотностью межзеренных и межфазных границ приводит к высокой прочности и, вместе с тем, к интенсивной релаксации механических напряжений [1, 2].

Программное нагружение проводили путем чередования циклов активного растяжения в макро-упругой области с последующей кратковременной релаксацией напряжений в течение 20 минут. Испытания проводили при температуре 290 К. При этом общий уровень деформации после программного нагружения не превышал 0,2 %.

На рис. 1 приведена структура вакуумных конденсатов композитов (темное и светлое поле, × 60 тыс.).

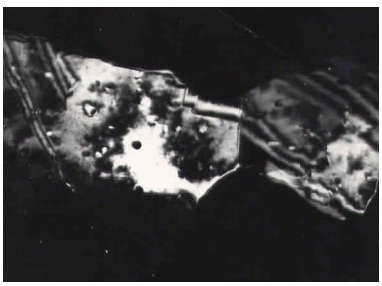
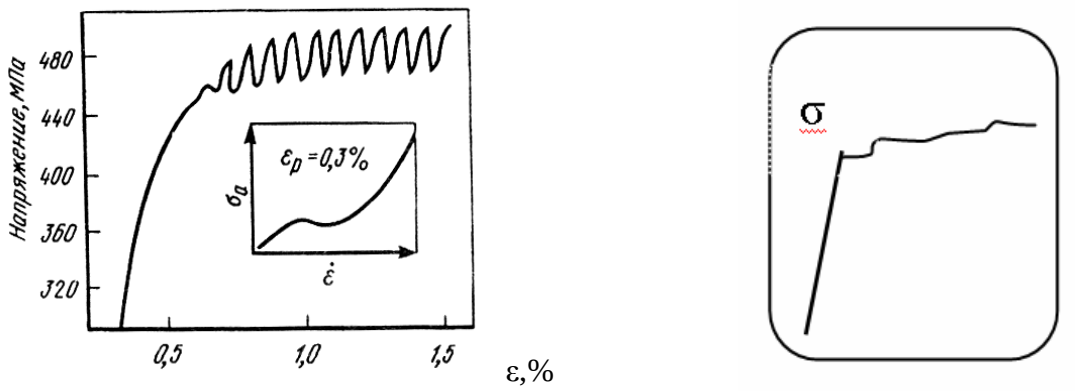
а)  *б*) 

Рис. 1. Структура вакуумных конденсатов композитов Ni–SiO
(светлое – *а* и темное поле – *б*, × 60 тыс.)

Как показали предыдущие исследования, конденсаты дисперсноупрочненных композитов при пластическом деформировании при температуре 290 К не проявляли склонности к прерывистой текучести [1].

На рис. 2 схематично представлена кривая растяжения после программного нагружения композитов. В работе были определены скоростные границы проявления эффекта ПЛШ при деформировании (минимальная скорость ~ 0,03 10^{-2} $с^{-1}$). Появление прерывистой текучести в виде полок может свидетельствовать о «залечивании» микропористости в вакуумных конденсатах и перемещении мелких примесей (например, углеводородов) в поле напряжений [1,2].



а) *б*)

Рис. 2. Прерывистая текучесть на кривой напряжение – деформация, выявленная после программного нагружения; *а* – зубцы, *б* – полки

Зубчатость на кривых деформирования может свидетельствовать о появлении полос сброса или двойников при деформации после программного нагружения. Важнейшим условием образования полос сброса является наличие неоднородного механического состояния, приводящего к анизотропии упругих и пластических свойств материала и неоднородности пластической деформации. Вакуумные конденсаты, упрочненные частицами оксидов, имеют структуру, отличающуюся крайней неравновесностью и дефектностью [1]. В материалах с подобной структурой, возможна, по-видимому, смена механизма деформации от скольжения к двойникованию и образованию полос сброса. Известно, что полосы сброса зарождаются в кристаллах с различным типом решетки и при больших деформациях являются основным механизмом деформаций [3]. Естественными носителями деформации такого рода являются дисклинации. Аналогично переходу от ламинарного течения к турбулентному в жидкостях, при пластической деформации крайне неравновесных и неоднородных материалов с наночастицами упрочняющей фазы, возможен переход от дислокационного механизма к ротационному. Программное нагружение данных материалов способствует возникновению мезоскопических ротаций при дальнейшей деформации, т.к. создает области в материале с избытком дислокаций одного знака, стенки дислокаций, способствует работе моментов приложенных напряжений [4]. На возникновение ротаций влияет также существующая анизотропия упругих и пластических свойств в вакуумных конденсатах композитов, упрочненных наночастицами оксидов.

Таким образом, в нанофазных конденсатах композитов возможна ротационная пластичность, приводящая к возникновению двойников и полос сброса. Указанной смене механизма деформации способствует программное нагружение, осуществляемое при небольших степенях деформации.

Список литературы

1. Ильинский А.И. Структура и прочность слоистых и дисперсноупрочненных пленок. - М.: Металлургия, 1986. – 143 с.
2. I.Il′insky, S.I.Lyabuk, S.K.Kogut.Structure property relationships in dispersion-hardened Ni-SiO and Ni-Al_2O_3 films.//Functional Materials.-2001.-8, №3.-P.535-537.
3. Владимиров В.И., Романов А.Е. Дисклинации в кристаллах. – Л.: Наука, 1986. – 224 с.
4. Б.Б. Гуляев, Н.В. Камышанченко, И.М. Неклюдов, А.М. Паршин, Е.И. Пряхин. Структура и свойства сплавов.- М: «Металлургия». 1993.- 317 с.

ТЕОРИЯ УПРУГИХ МИКРОПОЛЯРНЫХ СЛОИСТЫХ ПЛАСТИН

Саркисян С. О., Фарманян А. Ж.

Гюмрийский государственный педагогический институт.
Гюмри, Армения

Структурная механика является научной основой развития проектирования и создания новых композиционных материалов и элементов конструкций. Проблематика здесь тесно связана с разработкой теоретических основ моделирования процессов взаимодействия нано-, микро- и макромасштабов при деформировании и разрушении новых материалов. Необходимы разработки методов построения модели макроскопического образца с учетом его наномасштабной и микромасштабной структуры. Это означает выявление количественной связи макроскопических механических свойств материалов с параметрами их нано- (имеем ввиду многолойные нанотрубки, нанокомпозиты) и микроструктур.

Микрополярная (моментная, несимметричная) теория упругости ныне трактуется как базовая модель упругих сред со структурой на различных масштабных уровнях деформации современных твердых тел.

Для композитных материалов слоистой структуры более развиты континуальные модели.

Актуального характера составляют задачи для многослойных упругих микрополярных тонких балок, пластин и оболочек. С этой точки зрения актуально построение континуальных моделей для слоистых балок, пластин и оболочек на основе несимметричной (моментной, микрополярной) теории упругости.

На наш взгляд, из основных методов построения общей теории тонких упругих, термоупругих, магнитоупругих однослойных и многослойных балок, пластин и оболочек, как на основе классической, так и на основе несимметричной теорий упругости является асимптотический метод.

В данной работе развивается асимптотический метод работы [1] для построения континуальных моделей слоистых тонких пластин на основе микрополярной (не симметричной, моментной) теории упругости.

В зависимости от значений физических констант микрополярных материалов, строятся три различные континуальные теории микрополярных слоистых тонких пластин. Первая теория – это континуальная теория микрополярных слоистых пластин со свободным вращением; вторая теория – это континуальная теория микрополярных слоистых пластин со стесненным вращением; третья теория – это континуальная теория микрополярных слоистых пластин с малой сдвиговой жесткостью.

Список литературы

12. Sargsyan S.H. On Some Interior and Boundary Effects in Thin Plates Based on the Asymmetric Theory of Elasticity // Lecture Notes in Applied and Computational Mechanics. Vol. 16. / Theories of Plates and Shells. Critical Review and New Applications. Springer. 2004. P. 201-210.

КОНТИНУАЛЬНЫЕ МОДЕЛИ СЛОИСТЫХ ПЛАСТИН ПО НЕСИММЕТРИЧНОЙ ТЕОРИИ УПРУГОСТИ

Саркисян С. О., Фарманян А. Ж.

Гюмрийский государственный педагогический институт.
Гюмри, Армения

1. **Постановка задачи**

Рассмотрим пластинку, состоящую из некоторого числа слоев постоянной толщины. Выберем плоскость отчета таким образом, чтобы над этой плоскостью располагалась n слоев, а под ней m слоев. Общую толщину слоистой пластинки обозначим через $2h$. Будем использовать декартовой системой координат x, y, z, располагая оси x, y в плоскости отчета. Принимаем, что слои описываются уравнениями несимметричной теории упругости с независимыми полями перемещений и вращений. Напряженное состояние каждого отдельно взятого слоя строим при помощи асимптотического метода интегрирования уравнений [1]

$$\frac{\partial \sigma_{1k}^i}{\partial x}+\frac{\partial \sigma_{2k}^i}{\partial y}+\frac{\partial \sigma_{3k}^i}{\partial z}=0 \quad (k=1;\,2;\,3;\quad x\to y\to z);$$

$$\frac{\partial \mu_{11}^i}{\partial x}+\frac{\partial \mu_{21}^i}{\partial y}+\frac{\partial \mu_{31}^i}{\partial z}+\sigma_{23}^i-\sigma_{32}^i=0;$$

$$\frac{\partial \mu_{12}^i}{\partial x}+\frac{\partial \mu_{22}^i}{\partial y}+\frac{\partial \mu_{32}^i}{\partial z}+\sigma_{31}^i-\sigma_{13}^i=0;$$

$$\frac{\partial \mu_{13}^i}{\partial x}+\frac{\partial \mu_{23}^i}{\partial y}+\frac{\partial \mu_{33}^i}{\partial z}+\sigma_{12}^i-\sigma_{21}^i=0;$$

$$\frac{\partial u_1^i}{\partial x}=2\mu_i'\sigma_{11}^i+\lambda_i'\left(\sigma_{11}^i+\sigma_{22}^i+\sigma_{33}^i\right) \quad (1\to 2\to 3;\ \mathrm{x}\to \mathrm{y}\to \mathrm{z}) \tag{1.1}$$

$$\frac{\partial u_2^i}{\partial x}-\omega_3^i=\left(\mu_i'+\alpha_i'\right)\sigma_{12}^i+\left(\mu_i'-\alpha_i'\right)\sigma_{21}^i;$$

$$\frac{\partial u_1^i}{\partial y}+\omega_3^i=\left(\mu_i'+\alpha_i'\right)\sigma_{21}^i+\left(\mu_i'-\alpha_i'\right)\sigma_{12}^i;$$

$$\frac{\partial u_3^i}{\partial x}+\omega_2^i=\left(\mu_i'+\alpha_i'\right)\sigma_{13}^i+\left(\mu_i'-\alpha_i'\right)\sigma_{31}^i;$$

$$\frac{\partial u_1^i}{\partial z}-\omega_2^i=\left(\mu_i'+\alpha_i'\right)\sigma_{31}^i+\left(\mu_i'-\alpha_i'\right)\sigma_{13}^i;$$

$$\frac{\partial u_3^i}{\partial y}-\omega_1^i=\left(\mu_i'+\alpha_i'\right)\sigma_{23}^i+\left(\mu_i'-\alpha_i'\right)\sigma_{32}^i;$$

$$\frac{\partial u_1^i}{\partial z}+\omega_1^i=\left(\mu_i'+\alpha_i'\right)\sigma_{32}^i+\left(\mu_i'-\alpha_i'\right)\sigma_{23}^i;$$

$$\frac{\partial \omega_1^i}{\partial x}=2\gamma_i'\mu_{11}^i+\beta_i'\left(\mu_{11}^i+\mu_{22}^i+\mu_{33}^i\right) \quad (1\to 2\to 3;\ x\to y\to z);$$

$$\frac{\partial \omega_2^i}{\partial x} = (\gamma_i' + \varepsilon_i')\mu_{12}^i + (\gamma_i' - \varepsilon_i')\mu_{21}^i \quad (1 \leftrightarrow 2;\ \mathrm{x} \leftrightarrow \mathrm{y});$$

$$\frac{\partial \omega_3^i}{\partial x} = (\gamma_i' + \varepsilon_i')\mu_{13}^i + (\gamma_i' - \varepsilon_i')\mu_{31}^i \quad (1 \leftrightarrow 3;\ x \leftrightarrow z)$$

$$\frac{\partial \omega_2^i}{\partial z} = (\gamma_i' + \varepsilon_i')\mu_{32}^i + (\gamma_i' - \varepsilon_i')\mu_{23}^i \quad (2 \leftrightarrow 3;\ y \leftrightarrow z) \ .$$

Здесь, σ_{mn}^i, $\mu_{\mathrm{nn}}^{\mathrm{i}}$ – силовые и моментные напряжения; u_i – перемещения; ω_i – независимые повороты; λ_i; μ_i; α_i; β_i; γ_i; ε_i – упругие константы микрополярного материала i-го слоя. Считая, что верхняя и нижняя плоскости слоистой пластинки загружены произвольной силовой и моментной нагрузкой, запишем граничные условия в виде:

$$\begin{aligned} &\sigma_{3j}^n = p_j; \quad \sigma_{33}^n = p_3; \quad \mu_{3j}^n = m_j; \quad \mu_{33}^n = m_3 \ \text{ при } \ z = z_n \\ &\sigma_{3\mathrm{j}}^{-m} = p_j; \quad \sigma_{33}^{-m} = -p_3; \ \mu_{3j}^{-m} = -m_j; \ \mu_{33}^{-m} = m_3 \ \text{при } \ z = z_{-m} \end{aligned} \tag{1.2}$$

На боковой поверхности пластинки считаются заданными, в общем случае, смешанный вариант граничных условий несимметричной теории упругости.

Будем строить напряженное состояние, названное в [1] внутренним, на основе которого построим континуальные модели микрополярных слоистых пластин. Для этого в (1.1) выполним замену переменных [1]. Вводим следующие безразмерные физические параметры слоев

$$\frac{a^2\mu_1}{\gamma_i}; \frac{a^2\mu_1}{\beta_i}; \frac{a^2\mu_1}{\varepsilon_i}; \frac{\mu_1}{\mu_i}; \frac{\alpha_i}{\mu_i}. \tag{1.3}$$

Обозначим через Q^i любое силовое или моментное напряжение, смещение или независимый поворот, положим

$$Q^i = \delta^{-q} \sum_{s=0}^{S} \delta^s \bar{Q}^{i(s)}, \tag{1.4}$$

здесь $\delta = \frac{h}{a} << 1$, $a -$ характерный размер в плане пластинки.

2. **Континуальная теория многослойных микрополярных пластин с независимыми полями перемещений и вращений**

Будем предполагать, что безразмерные физические параметры (1.3) имеют значения

$$\frac{a^2\mu_1}{\gamma_i} \sim 1; \quad \frac{a^2\mu_1}{\beta_i} \sim 1; \quad \frac{a^2\mu_1}{\varepsilon_i} \sim 1; \quad \frac{\mu_1}{\mu_i} \sim 1; \quad \frac{\alpha_i}{\mu_i} \sim 1. \tag{2.1}$$

В этом случае для краевой задачи (1.1), (1.2) в выражении (1.4) для величин q получим (в случае задачи изгиба):

$$\begin{aligned} &q = 1; \quad \bar{\sigma}_{\mathrm{i3}}; \ \bar{\sigma}_{3\mathrm{i}}\,(i = 1;\ 2); \ \bar{\mu}_{\mathrm{mn}}\,(\ mn\colon 11;\ 22;\ 33;\ 12;\ 21); \quad \bar{\omega}_i \ \ (i = 1;\ 2); \quad \bar{u}_3 \\ &q = 0; \quad \bar{\sigma}_{\mathrm{mn}}\,(mn\colon \ 11;\ 22;\ 12;\ 21;\ 33); \quad \bar{\mu}_{\mathrm{i3}}; \quad \bar{\mu}_{3\mathrm{i}}; \quad \bar{u}_i \ \ (i = 1;2); \ \ \omega_3. \end{aligned} \tag{2.2}$$

Определяющая система для общей континуальной (двумерной) теории изгиба микрополярных многослойных пластин с независимыми полями перемещений и вращений:

Уравнения равновесия

$$\frac{\partial L_{11}}{\partial x}+\frac{\partial L_{21}}{\partial y}+N_{23}-N_{32}=-2m_1;\quad \frac{\partial L_{12}}{\partial x}+\frac{\partial L_{22}}{\partial y}+N_{31}-N_{13}=-2m_2;\quad \frac{\partial N_{13}}{\partial x}+\frac{\partial N_{23}}{\partial y}=-2p_3. \quad (2.3)$$

Соотношения упругости

$$N_{13}=\sum_{i=-m}^{n}\frac{\mu_i-\alpha_i}{\mu_i+\alpha_i}N_{31}+\sum_{i=-m}^{n}\frac{4\mu_i\alpha_i}{\mu_i+\alpha_i}2h\Gamma_{13};$$

$$N_{31}=2hp_1;(1\leftrightarrow 2);$$

$$L_{11}=\sum_{i=-m}^{n}2h\left[\frac{4\gamma_i(\gamma_i+\beta_i)}{2\gamma_i+\beta_i}k_{11}+\frac{2\beta_i\gamma_i}{2\gamma_i+\beta_i}k_{22}\right]+\sum_{i=-m}^{n}\frac{\beta_i}{\beta_i+2\gamma_i}L_{33};\ \mathrm{L}_{33}=2hm_3;\ (1\leftrightarrow 2); \quad (2.4)$$

$$L_{12}=\sum_{i=-m}^{n}2h\left[(\gamma_i+\varepsilon_i)k_{12}+(\gamma_i-\varepsilon_i)k_{21}\right];\quad (1\leftrightarrow 2).$$

Геометрические соотношения

$$\Gamma_{13}=\frac{\partial w}{\partial x}+\Omega_2;\quad \Gamma_{23}=\frac{\partial w}{\partial y}-\Omega_1;$$
$$\mathrm{k}_{11}=\frac{\partial\Omega_1}{\partial x}\quad (1\to 2;\ x\to y);\quad \mathrm{k}_{12}=\frac{\partial\Omega_2}{\partial x}(1\leftrightarrow 2;\ x\leftrightarrow y); \quad (2.5)$$

Здесь $N_{i3};L_{ii};L_{ij};\Gamma_{i3};k_{ii};k_{ij}$ – усредненные усилия, моменты, деформации, изгибание и кручение; w – прогиб, Ω_i – повороты точек базовой плоскости пластинки.

3. **Континуальная теория многослойных микрополярных пластин со стесненным вращением**.

Теперь, будем полагать, что безразмерные физические параметры (1.3) представимы в виде:

$$\frac{a^2\mu_1}{\gamma_i}\sim\delta^{-2}\gamma_*;\quad \frac{a^2\mu_1}{\beta_i}\sim\delta^{-2}\beta_*;\quad \frac{a^2\mu_1}{\varepsilon_i}=\delta^{-2}\varepsilon_*;\quad \frac{\mu_1}{\mu_i}\sim 1;\quad \frac{\alpha_i}{\mu_i}\sim 1. \quad (3.1)$$

где $\gamma_*;\beta_*;\varepsilon_*$ – величины порядка единицы. В этом случае для краевой задачи (1.1), (1.2) имеет место отличное от (2.2) асимптотика. В выражении (1.4) для q, на этот раз, будем иметь (для задачи изгиба)

$$\begin{aligned}
&q=0 \quad \text{для} \quad \bar{\sigma}_{33};\ \bar{\mu}_{3i};\ \bar{\mu}_{i3}\ \ (i=1;\ 2);\\
&q=1 \quad \text{для} \quad \bar{\sigma}_{i3};\bar{\sigma}_{3i}\ \ (i=1;2);\quad \bar{\mu}_{mn}\,(mn:11;\ 22;\ 33;12;\ 21)\\
&q=2 \quad \text{для} \quad \bar{\sigma}_{mn}\,(mn:11;\ 22;12;\ 21);\ \bar{u}_i\,(i=1;2);\ \bar{\omega}_3;\\
&q=3 \quad \text{для} \quad \bar{u}_3;\ \bar{\omega}_i\ \ (i=1;\ 2)
\end{aligned} \quad (3.2)$$

Особенность для этой асимптотики является то, что повороты точек слоев пластинки выражаются через перемещения. Здесь, как главный результат, приведем определяющую систему континуальной двумерной теории изгиба многослойных микрополярных пластин со стесненным вращением:

Уравнения равновесия

$$\frac{\partial\left(L_{11}-M_{12}\right)}{\partial x}+\frac{\partial\left(L_{21}-M_{22}\right)}{\partial y}+aN_{23}=2ap_2-\frac{m_1}{\mu_1};$$
$$\frac{\partial\left(L_{12}+M_{11}\right)}{\partial x}+\frac{\partial\left(L_{22}+M_{21}\right)}{\partial y}-aN_{13}=-2ap_1-\frac{m_2}{\mu_1} \qquad (3.3)$$
$$\frac{\partial N_{13}}{\partial x}+\frac{\partial N_{23}}{\partial y}=-2ap_3.$$

Физические соотношения

$$M_{11}=\sum_{i=-m}^{n}\frac{2E_ih_i^3}{3(1-\upsilon_i^2)}\left[\frac{\partial\beta_1}{\partial x}+\upsilon_i\frac{\partial\beta_2}{\partial y}\right],$$
$$M_{12}=\sum_{i=-m}^{n}\frac{E_ih_i^3}{3(1+\upsilon_i)}\left(\frac{\partial\beta_2}{\partial x}+\upsilon_i\frac{\partial\beta_1}{\partial y}\right)\text{-}hm_3+\frac{1}{2}L_{33},\ (1\leftrightarrow 2)$$
$$L_{11}=\sum_{i=-m}^{n}4h_i\gamma_i\frac{\partial\Omega_1}{\partial x}+\sum_{i=-m}^{n}\frac{\beta_i}{2\gamma_i+\beta_i}L_{33},$$
$$L_{12}=\sum_{i=-m}^{n}2h_i\left(\gamma_i+\varepsilon_i\right)\frac{\partial\Omega_2}{\partial x}+\sum_{i=-m}^{n}2h_i\left(\gamma_i-\varepsilon_i\right)\frac{\partial\Omega_1}{\partial y}\quad(1\leftrightarrow 2) \qquad (3.4)$$

Геометрические соотношения

$$\Omega_1=-\beta_2=\frac{\partial w}{\partial y}\ ,\quad \Omega_2=\beta_1=-\frac{\partial w}{\partial x}\ . \qquad (3.5)$$

4. **Континуальная теория многослойных микрополярных пластин «с малой сдвиговой жесткостью».**

Предположим, что физические безразмерные параметры материала (1.3), теперь, представимы в виде

$$\frac{a^2\mu_1}{\gamma_i}\sim 1;\quad \frac{a^2\mu_1}{\beta_i}\sim 1;\quad \frac{a^2\mu_1}{\varepsilon_i}=1;\quad \frac{\mu_1}{\mu_i}\sim 1;\quad \frac{\alpha_i}{\mu_i}\sim\delta^2\alpha_*. \qquad (4.1)$$

В выражении (1.4) для величин q имеем

$$q=0\quad\text{для}\quad \bar{\sigma}_{33}^i;\ q=1\quad\text{для}\quad \bar{\sigma}_{31}^i,\ \bar{\sigma}_{32}^i,\ \bar{\sigma}_{13}^i,\ \bar{\sigma}_{23}^i,\ \bar{\mu}_{33}^i,$$
$$q=2\quad\text{для}\quad \bar{\sigma}_{11}^i,\ \bar{\sigma}_{22}^i,\ \bar{\sigma}_{12}^i,\ \bar{\sigma}_{21}^i,\ \bar{u}_1^i,\ \bar{u}_2^i,\ \bar{\mu}_{31}^i,\ \bar{\mu}_{32}^i,\ \bar{\mu}_{13}^i,\ \bar{\mu}_{23}^i,\ \omega_3^i; \qquad (4.2)$$
$$q=3\quad\text{для}\quad \bar{u}_3^i,\ \omega_1^i,\ \omega_2^i,\ \bar{\mu}_{11}^i,\ \bar{\mu}_{22}^i,\ \bar{\mu}_{12}^i,\ \bar{\mu}_{21}^i.$$

Отметим, что при асимптотике (4.1), (4.2) в получаемых двумерных уравнениях величины «чисто моментного» происхождения отделяются и образуют отдельную систему уравнений. Для «силовой» части задачи получим своеобразную сдвиговую теорию многослойных микрополярных пластин. Сформулируем эти отдельные группы уравнений. Уравнения «чисто моментной» части задачи многослойных микрополярных пластин:

Уравнения равновесия

$$\frac{\partial L_{11}}{\partial x}+\frac{\partial L_{21}}{\partial y}=-2m_1;$$
$$\frac{\partial L_{12}}{\partial x}+\frac{\partial L_{22}}{\partial y}=-2m_2. \qquad (4.3)$$

Соотношения упругости

$$L_{11}=\sum_{i=-m}^{n}h_i\left[\frac{4\gamma_i(\gamma_i+\beta_i)}{2\gamma_i+\beta_i}k_{11}+\frac{2\beta_i\gamma_i}{2\gamma_i+\beta_i}k_{22}\right];$$

$$L_{12}=\sum_{i=-m}^{n}h_i\left[(\gamma_i+\varepsilon_i)k_{12}+(\gamma_i-\varepsilon_i)k_{21}\right](1\leftrightarrow 2) \qquad (4.4)$$

Геометрические соотношения

$$k_{11}=\frac{\partial\Omega_1}{\partial x};\quad k_{12}=\frac{\partial\Omega_2}{\partial x};\quad (1\leftrightarrow 2;\ x\leftrightarrow y) \qquad (4.5)$$

Уравнения «чисто силовой» части задачи многослойных микрополярных пластин:

Уравнения равновесия

$$\frac{\partial N_{13}}{\partial x}+\frac{\partial N_{23}}{\partial y}=-p_3,$$
$$N_{31}-\frac{\partial M_{11}}{\partial x}-\frac{\partial H}{\partial y}=hp_1(1\to 2;x\to y), \qquad (4.6)$$

Соотношения упругости

$$N_{13}=\sum_{i=-m}^{n}8h_i\alpha_i\Gamma_{13}-N_{31}(1\to 2),$$
$$M_{11}=-\sum_{i=-m}^{n}\frac{2E_ih_i^3}{3(1-\upsilon_i^2)}(K_{11}+\upsilon_iK_{22})(1\leftrightarrow 2), \qquad (4.7)$$
$$M_{12}=M_{21}=H=\sum_{i=-m}^{n}\frac{4\mu_ih_i^3}{3}K_{12}$$

Геометрические соотношения

$$\Gamma_{13}=\frac{\partial w}{\partial x}+\Omega_2,$$
$$\Gamma_{23}=\frac{\partial w}{\partial y}-\Omega_1,$$
$$K_{11}=\frac{\partial^2 w}{\partial x^2}(1\to 2;x\to y), \qquad (4.8)$$
$$K_{12}=-\frac{\partial^2 w}{\partial x\partial y}.$$

Список литературы

1. Sargsyan S.H. On some Interior and Boundary Effects in Thin Plates Based on the Asymmetric Theory of Elasticity // Lecture Notes in Applied and Computational Mechanics. Vol. 16./Theories of Plates and Shells. Critical Review and New Applications. Springer. 2004. P. 201-210.

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРНЫХ ПОЛЕЙ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПЕНТАГОНАЛЬНЫХ НАНОЧАСТИЦ, МИКРОКРИСТАЛЛОВ И ТРУБОК

Власенкова Е. Ю., Довженко О. А., Дорогов М. В., Реснина Н. Н.*, Викарчук А. А.

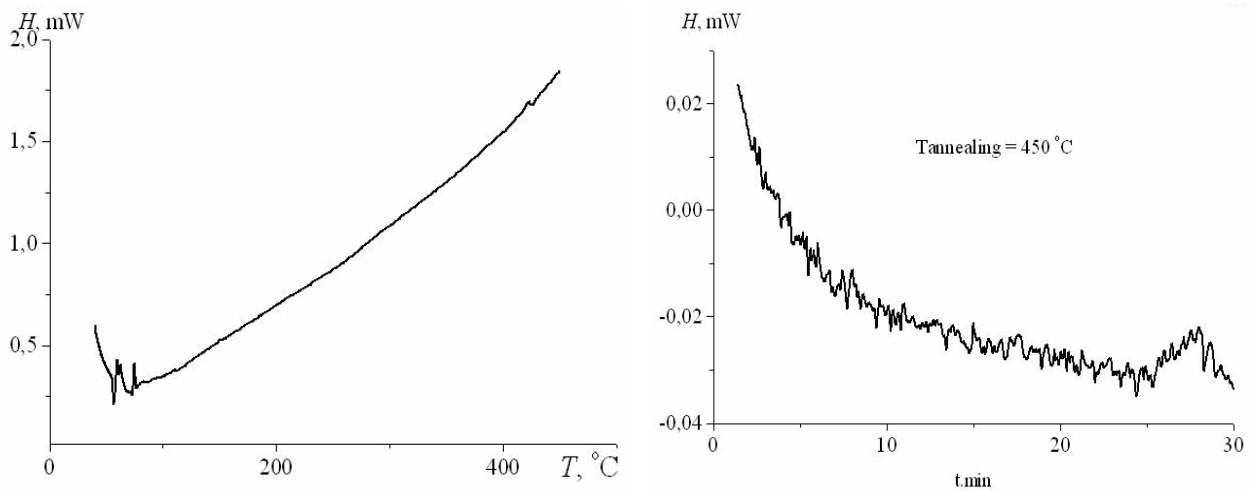
Тольяттинский Государственный Университет, Тольятти, СПбГУ, Санкт-Петербург,
Vlasencova_E@tltsu.ru

Частицы с пентагональной симметрией, запрещенной законами классической кристаллографии, интенсивно изучают на протяжении последних десятилетий. Микрокристаллы меди с такой симметрией впервые были обнаружены в 1957 г., и в настоящее время она обнаружена практически у всех ГЦК-металлов при различных методах получения кристаллов.

Наиболее полное обобщение результатов исследований, проведенных за последние полвека по структуре и свойствам малых частиц с пентагональной симметрией, представлено в обзорах [1–3]. Однако на сегодняшний день не существует стройной теории, обобщающей накопленные экспериментальные данные, в частности, не существует единого представления о структуре пентагональных наностержней и трубок и механизмах их образования. Совершенно не изучены их свойства, и влияние на них температурных полей. Все это сдерживает их практическое использование.

Для проведения экспериментальных исследований структуры и свойств металлических микротрубок использовались в комплексе такие методы, как сканирующая дифференциальная калориметрия, сканирующая электронная микроскопия и металлография. Задача работы состоит в экспериментальном исследовании влияния температурных полей на структуру и свойства пентагональных наночастиц, усов и микротрубок.

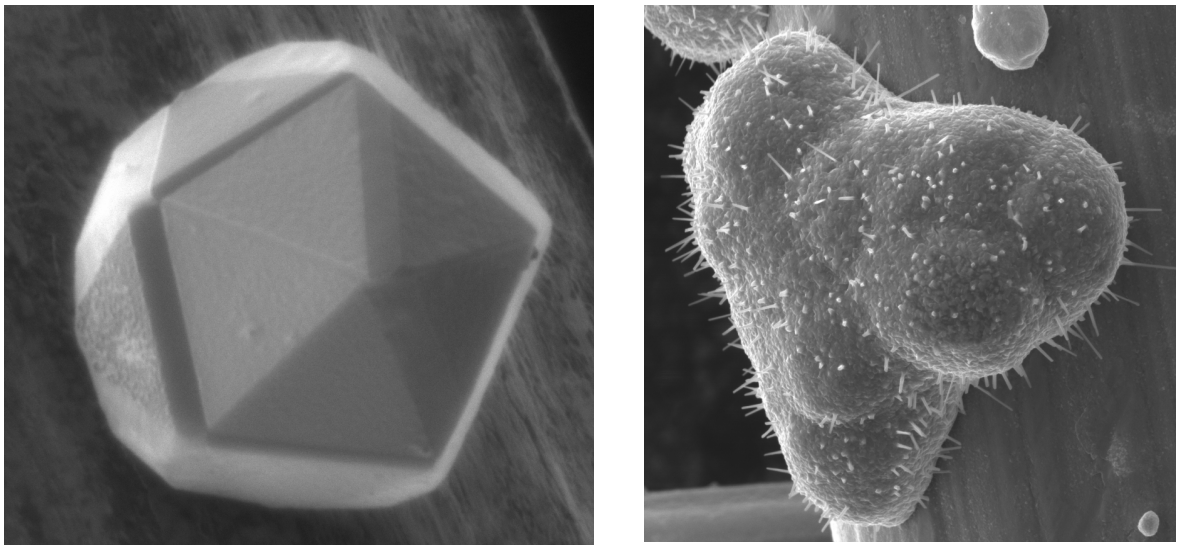
Было исследовано выделение и поглощение тепла при нагревании и выдержке медных кристаллов (рис. 1 *а*, *б*), осажденных на различные подложки. Эксперименты проводили в дифференциальном сканирующем калориметре METTLER TOLEDO 822e.



а) *б*)

Рис. 1. *а*) Нагревание до 450С со скоростью 10 С/мин; охлаждение, выдержка при 450С 20 мин *б*) Нагревание до 450С со скоростью 10 С/мин + выдержка при 450С 60 мин

Проведенные исследования показывают, что в определенном интервале температур происходит выделение энергии, связанное с релаксацией внутренних напряжений в кристалле, обусловленные дисклинациями. При этом исчезает огранка частицы, а на поверхности кристалла появляются игольчатые кристаллы (рис. 2 *а, б*).



а) *б*)

Рис. 2. Не отожженный кристалл (*а*); кристалл после отжига (*б*)

Установлено, что при нагревании с малой скоростью на калориметрической кривой наблюдается пик выделения тепла при температурах 70º, 450º и 600ºС, однако его природа не ясна. При выдержке также появляются пики тепловыделения. Они, вероятно, связаны с появлением нитевидных кристаллов на поверхности частицы. Исследование в этой области продолжается.

Работа выполнена при финансовой поддержке государственных контрактов № 02.513.11.3084 и №. 02.513.11.3038.

Список литературы

1. H. Hofmeister Forty Years Study of Fivefold Twinned Structures in Small Particles and Thin Films // Crystal Research and Technology. – 1998. – Vol. 33, № 1. – P. 3 – 25.
2. Gryaznov V. G., Heidenreich J., Kaprelov A. M., Nepijko S. A., Romanov A. E., Urban J. Pentagonal symmetry and disclinations in small particles // Crystal Research and Technology. – 1999. – Vol. 34, № 9. – P. 1091 – 1119.
3. А. А. Викарчук, И. С. Ясников Структурообразование в наночастицах и микрокристаллах с пентагональной симметрией, формирующихся при электрокристаллизации ГЦК-металлов // Издательство Тольяттинского государственного университета. – Тольятти, 2006. – 208 с.– ISBN 5-8259-0305-4.

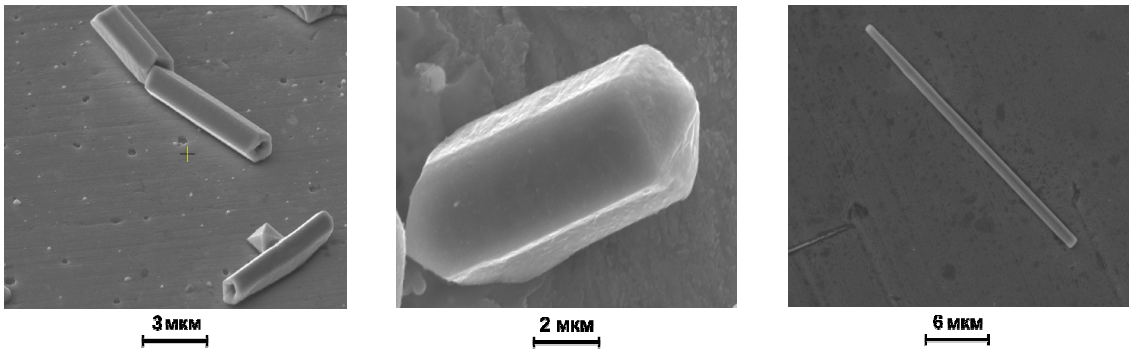
МЕХАНИЗМЫ ОБРАЗОВАНИЯ И ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПЕНТАГОНАЛЬНЫХ УСОВ И МИКРОТРУБОК

Викарчук А. А., Довженко О. А., Дорогов М. В., Власенкова Е. Ю.

Тольяттинский государственный университет, Тольятти,
maxim@tltsu.ru

Одним из перспективных способов получения новых материалов является электрокристаллизация металлов. Основным достоинством этого способа является сравнительно простая технология получения материалов, низкая себестоимость, возможность автоматизации и практически неограниченные возможности варьирования свойств гальванических материалов.

В данной работе, варьируя различные технологические параметры электросаждения, удалось получить и исследовать нано- и микроразмерные нитевидные пентагональные кристаллы (НПК) в виде пирамид, усеченных декаэдров, правильных призм, трубок и усов (рис. 1).



а) *б*) *в*)

Рис. 1. Многообразие форм роста нитевидных пентагональных кристаллов

Исследования пентагональных дисков, вырезанных с помощью ионной пушки, перпендикулярно оси роста [110], показали, что НПК состоит из пяти ГЦК-секторов, разделенных между собой двойниковыми границами. При этом усеченный декаэдр имеет направление роста [110], ограничен боковыми гранями {100} и имеет вершины, где сходятся пять плоскостей {111}, разделенных двойниковыми границами.

На основании экспериментально наблюдаемых мест зарождения и исследований особенностей строения НПК разных видов предложен кластерно-дисклинационный механизм образования НПК.

Необходимым условием реализации последнего из выявленных механизмов являются низкие перенапряжения при электроосаждении на индифферентной слабо теплопроводящей подложке. Сущность механизма в следующем: На начальном этапе в активных местах подложки при низких перенапряжениях вместо кристаллических зародышей формируются декаэдрические кластеры (рис. 2*а*). При некотором количестве атомов декаэдрические кластеры преобразуются в более энергетически выгодные кластерные конфигурации – усеченные декаэдрические кластеры (рис. 2*б*). В процессе дальнейшего роста из кластера формируется удлиненный островок роста, сохраняющий декаэдрическую структуру. Дифракционная картина от такого островка роста показывает пятерную симметрию, что согласно дисклинационным представлениям свидетельствует о присутствии в нем полной 60-градусной дисклинации, существование которой

при размерах островка роста до 0,1 мкм вполне оправдано из энергетических соображений (рис. 2*в*).

В определенном диапазоне размеров (порядка 100 нм) растущий островок благодаря энергии, выделяющейся в процессе образования твердой фазы, переходит в высокотемпературное состояние, и в нем происходит энергетически выгодная при данных размерах частицы перестройка из декаэдрической структуры с 60-градусной дисклинацией в кристаллическую с образованием частичной 7-градусной (7°20′) дисклинации и пяти обрывающихся на ней двойниковых границ. При этом формируется НПК в форме пентагональной призмы с пентагональными пирамидами на торцах (рис. 2*г*).

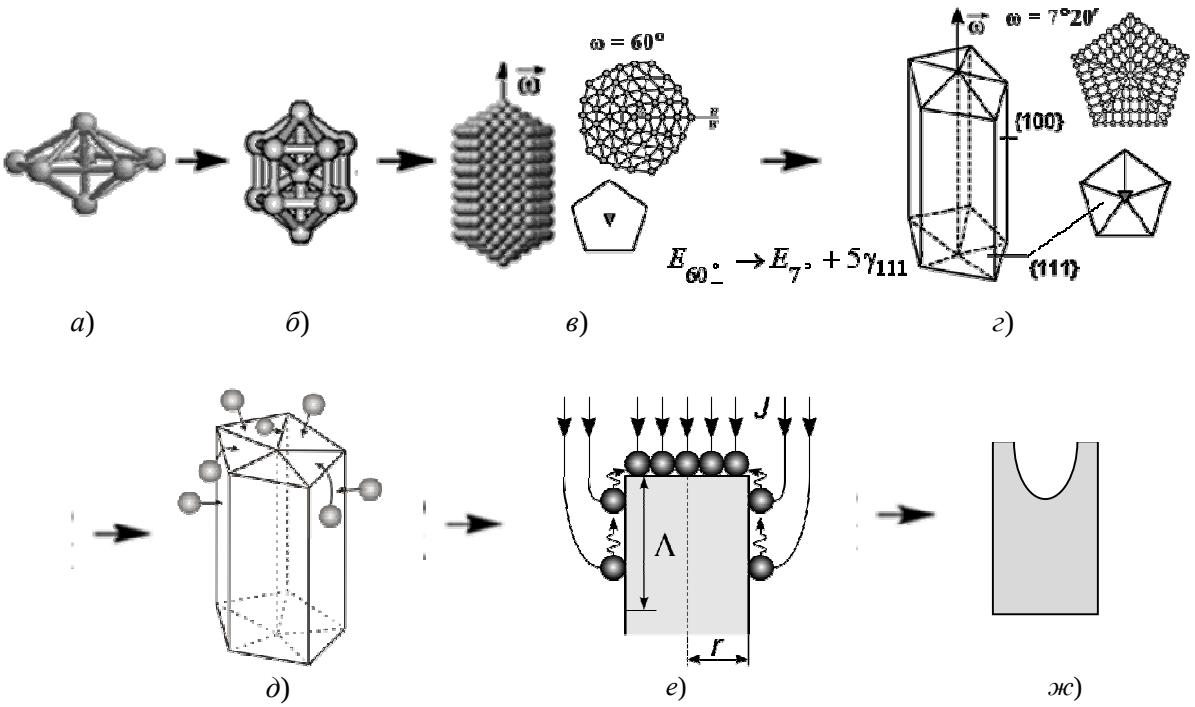


Рис. 2. Схема формирования НПК из декаэдрического кластера.

Дальнейший рост НПК происходит по механизмам непосредственного встраивания атомов и их диффузии к активным местам роста на торцах НПК (рис. 2*д*), которыми являются двухгранные входящие углы, образованные двойниковыми плоскостями, обрывающимися на линии дисклинации. Низкая удельная поверхностная энергия плоскостей {111}, образующих торцы НПК, и наличие на них дисклинаций и двойниковых границ обеспечивают рост НПК в длину.

Из-за квадратичной зависимости упругой энергии дисклинации от радиуса ($E \sim R^2$) радиальный рост НПК энергетически не выгоден. В то же время структура упругого поля соосной дисклинации, высокая концентрация неравновесных вакансий, формирующихся при электрокристаллизации ($C_V \sim 10^{-4}$), диффузия адатомов вдоль гладких боковых поверхностей к торцам кристалла обеспечивают преимущественный рост периферийных участков НПК в длину, тем самым способствуя превращению в процессе роста сплошного стержня в трубку. Эксперименты по разрезанию трубки в колонне электронного микроскопа показывают, что стержни действительно в процессе роста трансформируются в трубки.

Работа выполнена при финансовой поддержке государственных контрактов № 02.513.11.3084 и №. 02.513.11.3038.

НАНОЧАСТИЦЫ СЕРЕБРА, ПОЛУЧЕНЫЕ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ, ДЛЯ МЕДИЦИНСКИХ ЦЕЛЕЙ

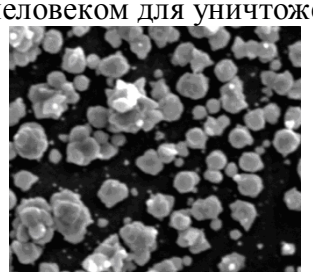
Цыбускина И. И., Грызунова Н. Н.

Тольяттинский государственный университет, Тольятти,
cyinna@yandex.ru

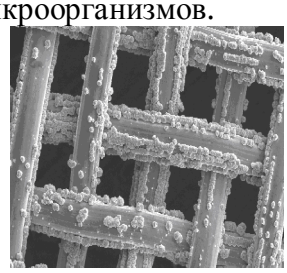
В работе представлены результаты получения новых металлических материалов на основе серебра методом электроосаждения. В ходе эксперимента использовались два вида электролита: йодистый и аммиачный. Йодистый электролит был приготовлен из химически чистых компонентов и содержал 60 г/л AgCl и 450 г/л KJ, осаждение велось при температуре 30–60ºС в гальваностатическом режиме. Аммиачный электролит имел состав 35 г/л $AgNO_3$, 150 г/л $(NH_4)_2SO_4$ и NH_4OH до pH 9,8–10 в гальваностатическом режиме [1,2]. В зависимости от используемого электролита, наблюдалась различная структура кристалла. Осаждение проводилось на индифферентных подложках с низкой теплопроводностью на нержавеющей стали и на нержавеющей стали с напылением нитрида титана. Исследование структуры проводилось на металлографическом микроскопе Axiovert 40 MAT “ZEIZZ” и на сканирующем электронном микроскопе LEO 1455VP.

При варьировании плотности тока, времени осаждения и температуры электролита были получены осадки серебра различной конфигурации, в том числе, и с пятерной симметрией. Особое внимание в ходе эксперимента уделялось получению наночастиц серебра. Для того чтобы хорошо изучить структуру полученных осадков, было увеличено время осаждения. При этом размеры осадка увеличились (рис.1*а*). Образовавшийся осадок был равномерно распределен по подложке и имел высокую концентрацию наночастиц. Было также замечено, что осадок хорошо снимается с подложки, что может быть использовано для создания бактерицидного нанопорошка.

В ходе эксперимента производилось также электроосаждение серебра на сетку из нержавеющей стали, а также – с напылением нитрид титана, с целью получения фильтров (рис. 1*б*), которые могут найти широкое применение в медицине. Как известно, серебро – самый сильный естественный антибиотик из существующих на земле. Доказано, что серебро способно уничтожить более чем 650 видов бактерий, поэтому оно используется человеком для уничтожения различных микроорганизмов.



а)



б)

Рис.1. Малые частицы серебра, выращенные на подложке (*а*) и на микросетке (*б*) до видимых размеров

Работа выполнена при поддержке государственных контрактов № 02.513.11.3084 и № 02.513.11.3038.

Список литературы

1. Ямпольский А.А. Электроосаждение благородных металлов. М.: Просвещение, 1980.
2. Садаков Г.А. Гальванопластика.М.: Машиностроение,1987; С.155-158.

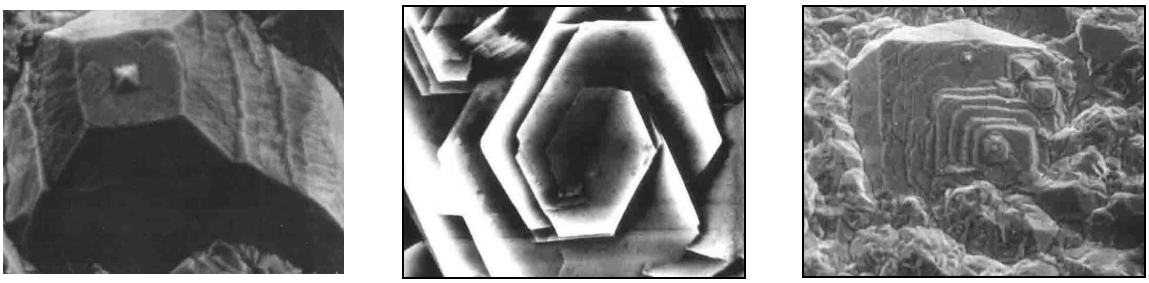
СПИРАЛЬНО-ДИСКЛИНАЦИОННЫЙ МЕХАНИЗМ ФОРМИРОВАНИЯ НИТЕВИДНЫХ КРИСТАЛЛОВ

Грызунова Н. Н., Цыбускина И. И., Викарчук А. А.

Тольяттинский государственный университет, Тольятти,
gryzunova@tltsu.ru

Методом электроосажденеия было получено семейство нитевидных кристаллов в виде пирамид, призм, трубок, усов. В работах [1, 2] предложены механизмы их формирования. В данной работе более подробно рассмотрен спирально-дислокационный механизм формирования нитевидных кристаллов.

Электронно-микроскопические и металлографические исследования показали, что пентагональные нитевидные кристаллы образуются на дефектах подложки, имеющих дисклинационую природу (в местах выхода частичных дисклинаций кручения, вблизи периметра оборванных дисклинационных, двойниковых и деформационных субграниц в зернах, на стыках зерен, в вершине трещины). Обычно электролитические кристаллические осадки образуются по механизму слоистого роста (рис. 1*а*) из двухмерных кристаллических зародышей [3], с образованием субзеренных дислокационных границ разделяющих слои роста. Однако результаты экспериментальных исследований показали, что возможен спиральный рост осадков на винтовой дислокации (рис. 1*б*). Спиральный рост осадков на винтовой дислокации происходит без образования зародышей, и приводит к формированию спиралей моноатомной толщины (рис. 1*б*). Спиральный рост кристаллов на дефектах дисклинационного типа (на сверхдисклинациях с вектором Бюргерса в десятки $\vec{b}$) приводит к формированию ступеней (террас) роста высотой в сотни атомных расстояний (рис. 1*б*).



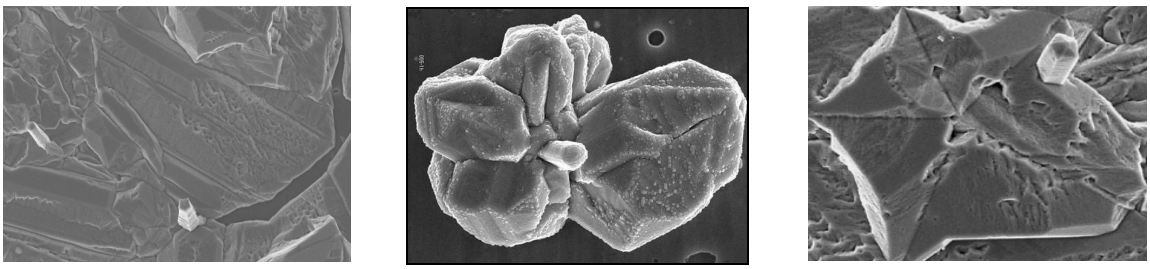
а *б* *в*

Рис. 1. Механизмы роста электроосажденных металлов: *а* – слоистый; *б* – на винтовой дислокации; *в* – на дефекте подложки дисклинационного типа

Спирально-дисклинационный механизм роста НПК часто реализуется на стыках зерен и в вершине трещины, образовавшейся в ионно-плазменном покрытии нитрида титана на нержавеющей стали. Наличие трещины в покрытии также эквивалентно появлению в ее вершине дисклинации с мощным полем упругих напряжений, релаксация которых возможна, в частности, путем формирования в месте обрыва трещины нитевидного пентагонального кристалла в виде пентагональной пирамиды (рис. 2*а*). Берега трещины, как и смещенные друг относительно друга зерна, образуют клиновидную ступеньку, на которой возможен рост нитевидных кристаллов по спиральному механизму с образованием террас.

Образование пентагональных пирамид по спиральному механизму возможно также в центре и на периферии сравнительно крупного (десятки мкм) пентагонального кристалла (рис. 2 *б*,*в*). Как показано в работах [1, 2, 4], такой кристалл содержит в цен-

тре частично 7^0-ю дисклинацию и пять обрывающихся на ней двойниковых границ. Причем одна из них наклонена к подложке (110), имеет ростовое происхождение и по контрасту сильно отличается от других, перпендикулярных подложке. На ростовой оборванной двойниковой границе, типа <110>{111}, образуется ступенька, являющаяся местом активного осаждения адатомов в процессе электроосаждения металла. Процесс заполнения плоскости (110) адатомами, начиная с границы <110>{111} (ступеньки), происходит по спирали вокруг оси дисклинации <110>, с учетом энергетического ограничения ($E \sim R^2$) по диаметру.



а *б* *в*

Рис. 2. Образование пентагональных пирамид и призм: *а* – в стыках зерен и в вершине трещины покрытия; *б* – центре пентагонального кристаллического образования; *в* – на клиновидной вставке ПК

Наконец, спирально-пирамидальный рост НПК может реализоваться на клиновидной вставке в плоском ПК (рис.2в) [4]. Такая вставка появляется в ПК вблизи границы раздела секторов. При этом на границе раздела вставки с сектором образуется выступающая над поверхностью ПК треугольная ступенька, обрывающаяся в вершине вставки. В процессе электроосаждения металла на поверхность пентагонального кристалла, при низких перенапряжениях, когда образование двумерных зародышей затруднено, ад-атомы пристраиваются к ступеньке являющейся активным местом роста, по винтовой линии вокруг оси $[\bar{1}\,\bar{1}\,0]$, образуя нитевидный кристалл в вершине вставки (рис.2в).

Таким образом, рост нитевидных кристаллов может происходить по спирально-дисклинационному механизму в местах выхода дефектов дисклинационного типа на поверхность подложки или крупного пентагонального кристалла.

Работа выполнена при поддержке государственных контрактов № 02,513,11,3084 и № 02,513,11,3038

Список литературы

1. Викарчук А.А., Воленко А.П. Пентагональные кристаллы меди, многообразие форм их роста и особенности внутреннего строения // Физика твердого тела. – 2005. – Том 47, вып.2. – С.339-334.
2. Викарчук А.А. Ясников И.С. Структурообразование в наночастицах и микрокристаллах с пентагональной симметрией, формирующихся при электрокристаллизации металлов. – Тольятти: ТГУ, 2006. – 206с.
3. Гамбург Ю.Д. Электрохимическая кристаллизация металлов и сплавов Москва: Янус-К, 1997. – 384с.
4. Грязнов В.Г., Капрелов А.М., Романов А.Е. Пентагональная симметрия и дисклинации в малых частицах // Материалы сборника трудов «Дисклинации и ротационная деформация твердых тел». – Ленинград: Издательство ФТИ АН СССР, – 1986. – С. 47 – 83.

МАРТЕНСИТНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В МИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ И НАНОСТРУКТУРНЫХ Fe–Mn И Fe–Cr–Ni СПЛАВАХ

Гладковский С. В., Эфрос Б. М.*, Пилюгин В. П., Калетина Ю. В.****

ИМАШ УрО РАН, Екатеринбург,
gsv@imach.uran.ru
** ФТИ НАН Украины, Донецк, Украина*
*** ИФМ УрО РАН, Екатеринбург*

Известно, что в Fe–Mn и Fe–Cr–Ni сплавах, являющихся основой для создания ряда высокопрочных, немагнитных, износостойких и коррозионно-стойких сталей, при определенном соотношении углерода и легирующих элементов в процессе пластической деформации развиваются мартенситные γ→ε и γ→ε→α′ превращения с различным объемным эффектом [1]. Причем наложение высокого гидростатического давления способствует образованию ГПУ ε–фазы и подавляет образование деформационного ОЦК α'–мартенсита [2]. Однако особенности развития мартенситных превращений и изменения фазового состава в сталях и сплавах данного класса в условиях интенсивной пластической деформации (ИПД), способствующей формированию микрокристаллического и наноструктурного состояния, изучены недостаточно. В связи с этим, в настоящей работе изучено влияние ИПД под давлением на фазовый состав, структуру и свойства Fe–Mn сплавов с различным содержанием марганца и Fe–18%Ni–10%Cr сплава.

Для осуществления процесса ИПД использовались схемы деформации в алмазных наковальнях и кручения под давлением. Величины давления и истинной деформации варьировались в пределах P = 0–20 ГПа и e = 0–10, соответственно. Величину истинной деформации оценивали по формуле

$$e = \ln\left\{1+\left[\varphi\left(R_i/h_i\right)\right]\right\} + \ln\left(h_0/h_i\right),$$

где φ – угол поворота, R_i – расстояние от оси вращения, h_0 и h_i – толщина образца до и после ИПД на соответствующем радиусе R.

Для изучения фазового состава и структуры сплавов использовали методы рентгеноструктурного анализа, просвечивающей электронной микроскопии и металлографии. Интенсивность упрочнения деформированных образцов оценивали по измерениям микротвердости H_μ с помощью прибора “Leitz miniload 2”.

Согласно данным электронной микроскопии (рис.1), наложение давления 8 ГПа без деформации приводит к заметному изменению микроструктуры нержавеющего Fe–18%Cr–10%Ni сплава: происходит измельчение структурных элементов и образование микродвойников и дислокационных ячеек (рис.1, *а-б*). При кручении под давлением (e = 1,8; P = 8 ГПа) формируются области ультрамелкозернистой структуры (УМС), а участки ε-фазы выглядят как двойники в аустенитной матричной фазе (рис. 1,*в*). При деформации e = 3,9 в области УМС структуры 200 нм наблюдаются элементы субструктуры размером 30–40 нм. Дальнейшее увеличение степени истинной деформации до e = 6,2 при неизменном давлении P = 8 ГПа приводит к измельчению размера зерен до наноструктурного уровня 60–70 нм (рис. 1, *д–е*, рис.2). При этом микротвердость сплава монотонно возрастает по сравнению с исходным состоянием с 1,8 до 4,8 ГПа.

Изменение фазового состава Fe–18%Cr–10%Ni сплава от степени деформации сдвигом при величине давления P = 8 ГПа показано на рис.3. Отмечается тенденция увеличения содержания в структуре сплава ГПУ ε-мартенсита и снижение количества образующегося α'-мартенсита при степенях деформации e > 4. В Fe–20%Mn сплаве наблюдается аналогичный характер изменения фазового состава и структуры при деформации кручением под давлением. Однако для данного сплава по сравнению с Fe–

18%Cr–10%Ni сплавом микротвердость при тех же степенях пластической деформации растет более интенсивно с 2,2 до 5,8 ГПа. Это может быть связано с происходящим дроблением элементов микроструктуры Fe–20%Mn сплава на ранних стадиях процесса деформирования за счет более интенсивного образования пластин ε-фазы, возникновения деформационных дефектов упаковки и двойников деформации и появления структур полосчатого типа, формирующихся в основном из двойников и дефектов упаковки. Область нанокристаллического состояния (100 нм) в Fe–20%Mn сплаве достигается только при более высоких степенях пластической деформации ($e > 6$).

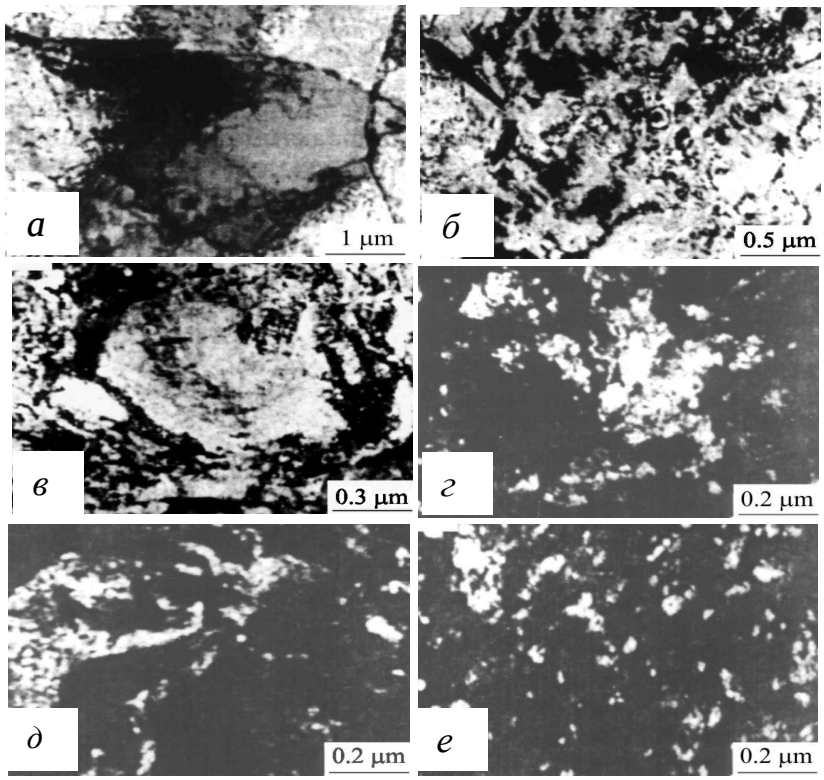


Рис. 1. Микроструктура Fe–18%Cr–10%Ni сплава в исходном состоянии (*а*) и после ИПД под давлением P = 8 ГПа со степенью деформации e: 0 (*б*); 1,8 (*в*); 3,9 (*г*); 5,5 (*д*); 6,2 (*е*)

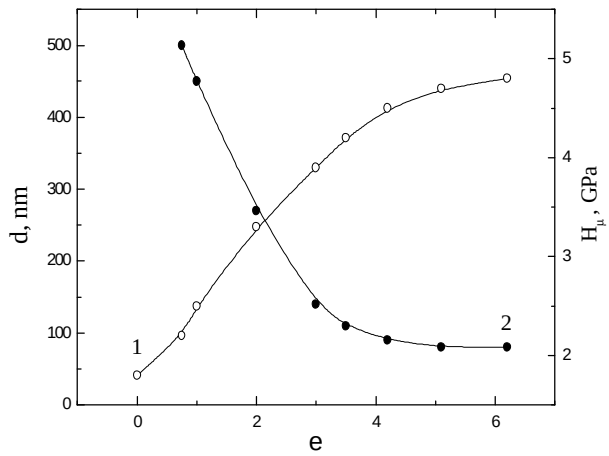


Рис. 2. Влияние степени ИПД под давлением 8 ГПа на микротвердость *HV* (1) и средний размер зерна (2) Fe–18%Cr–10%Ni сплава

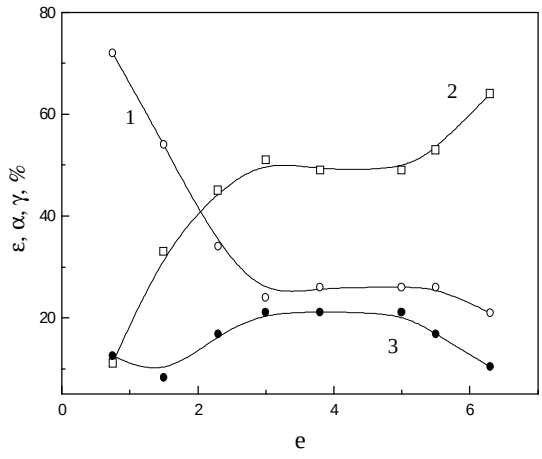


Рис. 3. Влияние степени ИПД под давлением 8 ГПа на содержание γ (1), ε (2) и α′(3)-фаз в Fe–18%Cr–10%Ni сплаве

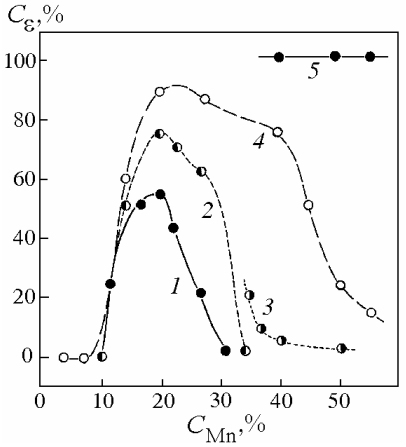


Рис. 4. Влияние различных обработок на концентрационную зависимость количества ε-фазы C_ε (C_{Mn}) в Fe–Mn-сплавах: 1 – исходное состояние (закалка) [1,5]; 2 – гидроэкструзия ($e \approx 0{,}5$) [4–5]; 3 – ударные волны ($P \approx$ 8–16 ГПа) [6]; 4 – ИПД сдвигом ($e \approx 6{,}4$, $P \approx 10$ ГПа); 5 – то же ($e \approx$ 4–5, $P \approx$ 19–20 ГПа)

Сопоставление собственных экспериментальных результатов и литературных данных [3–6] позволило установить общую зависимость по влиянию концентрации марганца на содержание в структуре Fe–Mn-сплавов ГПУ ε-фазы при различных типах и параметрах процессов деформационной обработки (рис. 4). Видно, что после закалки в интервале концентраций марганца ≈ 10–30% в Fe–Mn сплавах при комнатной температуре присутствует ГПУ ε-фаза. Пластическая деформация со степенями $e \le 1$ под давлением $P \le 1{,}5$ ГПа (гидроэкструзия), а также ударные волны (P = 8–16 ГПа) незначительно расширяют концентрационный интервал C_{Mn}, в котором наблюдается ε-фаза. После деформации с $e = 6{,}5$ под давлением P = 10 ГПа в аустенитных Fe–Mn сплавах с концентрацией $C_{Mn} \approx$ 40–55% зафиксировано образование ε-фазы. Величина C_ε после снятия давления уменьшается при повышении величины C_{Mn}. Рост P до 19–20 ГПа при ИПД сдвигом с e = 4–5 приводит к практически 100%-му образованию ε-фазы в сплавах Fe–Mn с концентрацией C_{Mn} ≈ 40–55% (рис. 4). Причем ГПУ-фаза остается стабильной после снятия давления и при длительной выдержке в нормальных условиях (комнатная температура и атмосферное давление).

Изучение температурной стабильности ГПУ ε-фазы показало, что нагрев до температуры свыше ≈ 250ºС приводит к развитию обратного мартенситного ε→γ превращения. После нагрева до температуры 340–390ºС и выдержки в течение 5 мин сплав приобретает полностью аустенитную структуру.

В результате проведенного исследования установлено, что в метастабильных сплавах на Fe–Cr–Ni и Fe–Mn основе интенсивная пластическая деформация по схеме кручения под давлением позволяет получить микрокристаллическую структуру, а при более высоких степенях деформации (e > 4–6) способствует формированию нанокристаллического состояния при существенной активизации γ→ε превращения и торможении образования деформационного α'-мартенсита.

Выявлена зависимость структурного и фазового состава Fe–Mn сплавов от типа и параметров процесса ИПД под давлением, а также от концентрации марганца, что в конечном счете определяет уровень механических и служебных свойств материалов данного класса.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант РФФИ-Урал № 07-02-96049).

Список литературы

1. И.Н.Богачев, В.Ф.Еголаев, Структура и свойства железомарганцевых сплавов. М.: Металлургия, (1973).
2. С.В. Гладковский, Л.В. Лоладзе, Б.М. Эфрос, ФТВД, **1,** № 2, 76 (1991).
3. Б.М. Эфрос, ФТВД **8**, № 2, 82 (1998).
4. Д.И. Тупица, В.П. Пилюгин, А.М. Пацелов, ФММ № 8, 101 (1992).
5. Б.М. Эфрос, Г.Г. Амигуд, в кн.: Структура и физико-механические свойства немагнитных сталей, Наука, Москва (1986).
6. Г.А. Ададуров, А.Н. Дремин, В.Ш. Шехтман, Изв. АН СССР. Металлы № 6, 135 (1968).

СВЕРХУПРУГОЕ МЕХАНОЦИКЛИРОВАНИЕ СПЛАВА Ti–50.6 ат.%Ni С РАЗНОЙ ИСХОДНОЙ СТРУКТУРОЙ

Инаекян К. Э.[1], Коротицкий А. В.[1], Прокошкин С. Д.[1*], Браиловский В.[2], Дубинский С. М.[1]

[1] *Московский институт стали и сплавов, Москва*
[2] *Высшая технологическая школа, Монреаль, Канада*
*prokoshkin@tmo.misis.ru

Введение

Создание качественно новых устройств, действующих на основе эффекта памяти формы и сверхупругости сплавов Ti–Ni, требует непрерывного повышения комплекса их функциональных свойств, поэтому использование сплавов Ti–Ni в субмикрокристаллическом и нанокристаллическом состояниях открывает новые перспективы в этом направлении [1–6]. В проведенных до сих пор исследованиях изучено влияние наноструктуры на температурный интервал мартенситных превращений, обратимую деформацию и реактивное напряжение. В настоящей работе изложены результаты исследования сверхупругого поведение нанокристаллического сплава Ti–Ni.

Материал и методики исследования

Исследовали сплав Ti–50.6 ат.%Ni, характеристические температуры мартенситных превращений которого после закалки от 800°С составляют: $M_н$ = 4, $M_к$ = –6, $A_н$ = 21, $A_к$ = 37 °С.

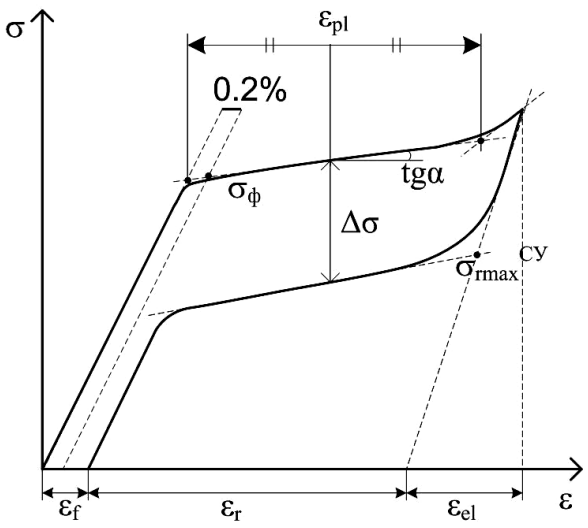


Рис. 1. Схема определения параметров диаграммы «деформация-разгружение»

Исходную закаленную от 800°С проволоку диаметром 1 мм подвергали прокатке при комнатной температуре с истинной деформацией e = 1.55 (по уменьшению диаметра проволоки). Последеформационный отжиг (ПДО) проводили в интервале температур 350–500° С, 1 ч и при 700 °С, 30 мин с последующим охлаждением в воде (последний режим – контрольная обработка, обычная закалка).

Диаграммы «деформация растяжением-разгружение» получали в ходе сверхупругого механоциклирования образцов в пределах удлинения, достигнутого в первом механоцикле (6.5-7%), при температурах 40, 55, 70 °С на базе 600-1000 циклов. Из полученных диаграмм определяли фазовый предел текучести аустенита $\sigma_ф$, максимальное напряжение сверхупругого возврата $\sigma_{rmax}^{сув}$, протяженность ε_{pl} и наклон площадки текучести tgα, механический гистерезис Δσ, обратимую сверхупругую деформацию ε_r и остаточную деформацию ε_f как показано на рис. 1.

Результаты исследований

Температуры сверхупругого механоциклирования выбрали на основании калориметрического исследования и механических испытаний при температурах –18 и 25°С: для режима *e* = 1.55 + 350°С – 40°С; для режимов *e* = 1.55 + 400°С и *e* = 1.55 + 450°С – 40 и 55°С; для режима *e* = 1.55 + 500°С – 55 и 70°С.

Понижение температуры последеформационного отжига приводит к подавлению B2 (R)→B19’ превращения и смещению ко все более низким температурам, а превращение B2 → R стабилизируется. При этом сверхупругость проявляется во всех изучаемых структурных состояниях, кроме закаленного (НТМО + 700°С) (эта обработка в дальнейшем не рассматривается).

На основании результатов работы [6], полученных на сплаве Ti–50.7%Ni и учитывая его близость к сплаву Ti-50.6%Ni по составу и склонности к старению, закономерности изменения их структуры при отжиге после НТМО можно считать одинаковыми. Т.е. после НТМО и ПДО при температуре 450°С и ниже структура сплава Ti–50.6%Ni относится к разряду нанокристаллической (средний размер зерна 34, 26 и 17 нм после ПДО при 450, 400 и 350 °С, соответственно), а при 500°С – уже к субмикрокристаллической (средний размер зерна 110 нм). В закаленном состоянии (ПДО при 700°С) размер зерна – 3–8 мкм.

На рис. 2 приведены зависимости характеристик сверхупругого поведения.от числа механоциклов после ПДО при разных температурах.

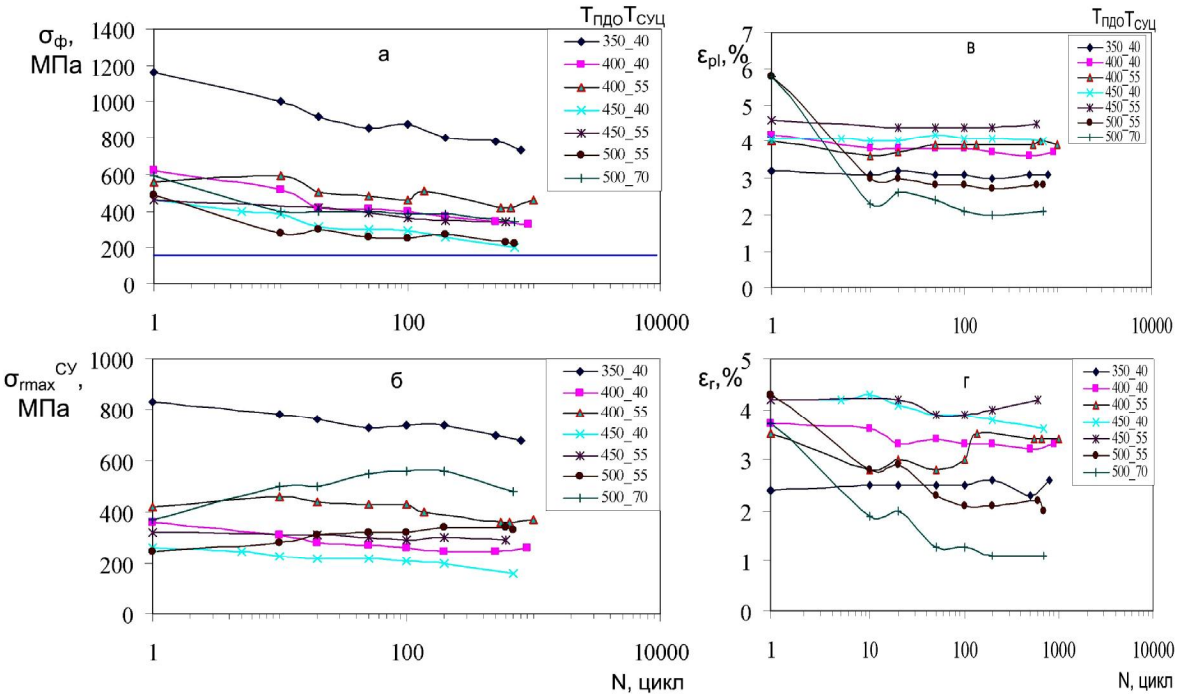


Рис. 1. Изменение параметров диаграммы «деформация–разгружение» в ходе механоциклирования при разных температурах сплава Ti–50.6%Ni после НТМО+ПДО: *а* – $\sigma_ф$, *б* – $\sigma_{rmax}^{сув}$, *в* – ε_{pl}, *г* – ε_r

Из рис. 2 видно, что формирование упругих ориентированных полей напряжений при мартенситных фазовых превращениях в ходе сверхупругого механоциклирования понижает фазовый предел текучести; $\sigma_ф$ при одной температуре испытания тем выше, чем ниже температура ПДО (мельче зеренная структура), что согласуется с данными [4]. Кроме того, отмечаются следующие закономерности:

- $\sigma_{rmax}^{сув}$ в наиболее разупрочненном состоянии после отжига при 500°С повышается, в отличие от других режимов ПДО. Это, видимо, связано с резким уменьшением наведенной деформации от цикла к циклу.

- tgα увеличиваются, при этом – чем меньше упрочнен сплав, тем больше интенсивность увеличения наклона площадки текучести (исключение составляет отжиг при 350°С).

- $\Delta\sigma$ уменьшается в ходе механоциклирования, причем наиболее быстро в наименее упрочненном состоянии после ПДО при 500°С.

- ε_{pl} и ε_r при механоциклировании после отжига при 500°С резко уменьшаются в первом цикле, в отличие от других температур ПДО, когда ε_{pl} стабильна. При этом после ПДО при 500°С установившееся значение ε_r, как и ε_{pl} ниже, чем после отжига при более низких температурах.

- ε_f имеющая наибольшие значения после отжига при 500°С, уменьшается в ходе механоциклирования, причем наиболее интенсивно в первых 10 циклах, а дальше постепенно стабилизируется на уровне, более высоком после отжига при 500°С.

- степень сверхупругого восстановления формы повышается с ростом числа сверхупругих механоциклов, приближаясь к 1. После отжига при 500°С степень восстановления формы на всех стадиях механоциклирования меньше, чем после отжига при других температурах, и не превышает 0.95.

Заключение

Оптимальной структурой в отношении параметров сверхупругости сплава Ti–50.6%Ni, является нанокристаллическая структура, формирующаяся в результате отжига при 400–450°С после НТМО с истинной деформацией e = 1.55. Субмикрокристаллическая структура (отжиг при 500°С после НТМО) и чрезмерно мелкая нанокристаллическая структура (отжиг при 350°С после НТМО) менее эффективны.

Работа проведена при финансовой поддержке Федерального агентства по образованию, программа «Развитие научного потенциала высшей школы», проект №РНП.2.1.2.6604, и Совета по исследованиям в области естественных наук и техники Канады.

Список литературы

1. V. Brailovski, I.Yu. Khmelevskaya, S.D. Prokoshkin et al. Foundations of heat and thermomechanical treatments and their effects on the structure and properties of titanium nickelide-based alloys. Phys.Met.Metallogr., 2004, v.97, Suppl. 1, p.3-55.
2. Shape memory alloys: fundamentals, modeling and applications. V. Brailovski, S.D. Prokoshkin, P. Terriault, F. Trochu, Eds. Montreal: ETS Publ., 851 p.
3. В.В. Столяров, Е.А. Прокофьев, С.Д. Прокошкин и др. Структурные особенности, механические свойства и эффект памяти формы в сплавах TiNi, подвергнутых равноканальному угловому прессованию. Физ. мет. и металловед., 2005, т.100, №6, с.91-102.
4. V. Brailovski, S.D. Prokoshkin, I.Yu. Khmelevskaya et al. Structure and properties of the Ti-50.0at% Ni alloy after strain hardening and nanocrystallizing thermomechanical processing. Materials Trans. JIM, 2006, v.47, No.3, p.795-804.
5. С.Д. Прокошкин, В. Браиловский, И.Ю. Хмелевская и др. Создание субструктуры и наноструктуры при термомеханической обработке и управление функциональными свойствами Ti – Ni -сплавов с эффектом запоминания формы. МиТОМ, 2005, №5, с. 24-29.
6. S.D. Prokoshkin, V. Brailovski, K.E. Inaekyan et al. Structure and properties of severely cold-rolled and annealed Ti-Ni shape memory alloys. Mater. Sci. Eng. A, 2007, in press.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ И ЭВОЛЮЦИИ ДИСЛОКАЦИОННЫХ АНСАМБЛЕЙ ПРИ ФАЗОВОМ α-β ПЕРЕХОДЕ В СИСТЕМЕ Pd-H

Волынцев А. Б., Ратт А. В., Шилов А. Н.

Пермский государственный университет, Пермь,
ashilov@psu.ru

Введение

Насыщение водородом гидридообразующих металлов, находящихся под нагрузкой, приводит к многократному (на несколько порядков) ускорению эффектов ползучести, релаксации напряжений и обратного механического последействия [1]. Среди причин, которые могут инициировать названные эффекты, как правило, называют три причины. Это пластичность превращения, ориентированность фазовых превращений и фазовый наклеп.

В данной работе методом численного эксперимента исследуется процесс пластической деформации материала в режиме σ = const, подвергнутого непрерывному наводораживанию. Предполагается, что на пластическое течение оказывают влияние различные факторы, способные инициировать этот процесс, как в отдельности, так и при их совместном воздействии.

Основные положения модели

Поставленная задача решалась в рамках континуальной теории дислокаций в предположении их непрерывного периодического распределения. Размер моделируемой области составлял 10^4 Å, что соответствует мезоскопическому структурному уровню.

Распределение краевых дислокаций, расположенных в одной системе скольжения так, что линии дислокаций вытянуты вдоль оси *Z*, можно описать их поверхностной плотностью ρ(*x*,*y*) в плоскости, перпендикулярной линиям дислокаций. Скольжение дислокаций осуществляется вдоль оси *X*, переползание – вдоль *Y*. Тогда ρ(*x*,*y*) можно представить в виде ряда Фурье:

$$\rho(x,y)=\sum_{-\infty}^{+\infty}\sum_{-\infty}^{+\infty}\bar{\rho}_{nm}(x,y)\exp([i(\omega_{nx}x+\omega_{my}y)], \qquad (1)$$

где $\omega_{nx}=2\pi n/l_x$, $\omega_{my}=2\pi m/l_y$, l_x и l_y – периоды ρ(*x*,*y*) вдоль осей *X* и *Y*, соответственно, $\bar{\rho}_{nm}$ – Фурье коэффициенты.

Циклические граничные условия позволяют путем интегрирования [5] получить точные аналитические решения для внутренних упругих микронапряжений, создаваемых дислокационным ансамблем. Так, например, касательное напряжение σ^d_{xy}, обусловленное наличием бесконечного ансамбля краевых дислокаций, распределенных по закону (1), может быть представлено в виде:

$$\sigma^d_{xy}=4A\,\mathrm{sgn}[\rho(x,y)]\sum_{-\infty}^{+\infty}\sum_{-\infty}^{+\infty}\bar{\rho}_{nm}\exp[i\omega_{nx}\cdot(x-l_x/4|n|)+i\omega_{my}y]\cdot\frac{\omega^2_{my}|\omega_{nx}|}{(\omega^2_{my}+\omega^2_{nx})}, \qquad (2)$$

где $A=Gb/2(1-\mu)$; *G* – модуль сдвига, *b* – вектор Бюргерса, μ – коэффициент Пуассона. Аналогичные соотношения получены и для нормальных внутренних микронапряжений.

Предполагалось, что зародыши второй фазы возникают в центре моделируемой области, имеют эллипсоидальную форму, распределены в пространстве периодически и растут с постоянной скоростью, сохраняя свой эксцентриситет до тех пор, пока все пространство не будет занято β-фазой.

Эволюция плотности дислокационного заряда $\rho(x, y)$ во времени описывается двумерным уравнением непрерывности без источников и стоков:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \left[\frac{\partial (\rho V_x)}{\partial x} + \frac{\partial (\rho V_y)}{\partial y} \right], \tag{3}$$

где V_x и V_y – компоненты скорости движения дислокаций вдоль осей X и Y, соответственно.

Фактор пластичности превращения учитывался как увеличение длины свободного пробега дислокаций в области границы раздела – зародыш-матрица. Фазовый наклеп, обусловленный структурным и размерным несоответствием гидридных включений и матрицы, представляет собой дополнительные микронапряжения на границе раздела фаз, величина которых рассчитывалась методом псевдодислокаций [2–5]. Учитывая, что зародыши новой фазы распределены в пространстве также периодически, напряжения, создаваемые псевдодислокациями можно описать соотношениями аналогичными (2). Зародыши новой фазы могли иметь различную величину эксцентриситета ε и могли быть ориентированы относительно направления нагрузки под разными углами α. Как эксцентриситет, так и угол между большой полуосью эллипсоидального зародыша и направлением нагружения, варьировались. Частным случаем являлся рост круглого зародыша, в случае которого полностью исключается фактор ориентированного превращения в силу симметрии процесса.

Моделируемый материал сначала подвергался касательному нагружению до половины предела текучести, выдерживался в течение 10 сек (деформация при этом не наблюдалась), а затем запускался механизм роста зародыша в присутствии какого-либо из перечисленных факторов, способных активизировать процесс пластического течения или их комбинация.

Результаты вычислительных экспериментов показали, что в присутствии только фазового наклепа или только фактора пластичности превращения (круглый зародыш) процесс пластического течения протекает монотонно. Следует сразу же заметить, что эффективность влияния на величину пластической деформации фазового наклепа по сравнению с пластичностью превращения оказалась гораздо выше (более чем на порядок) при увеличении длины свободного пробега дислокаций в 5 раз.

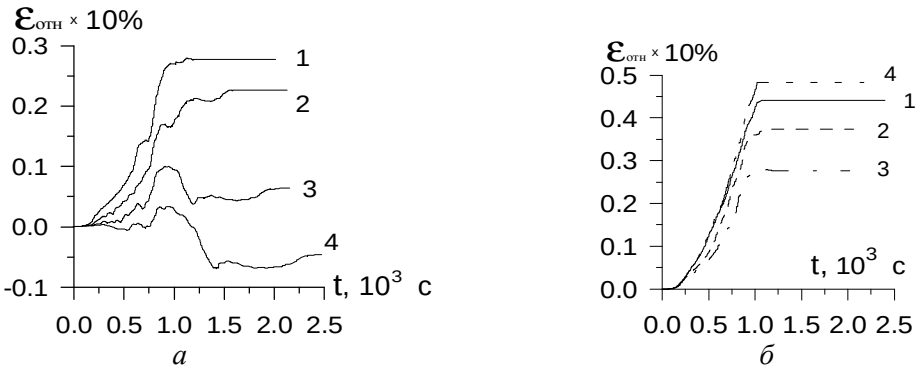
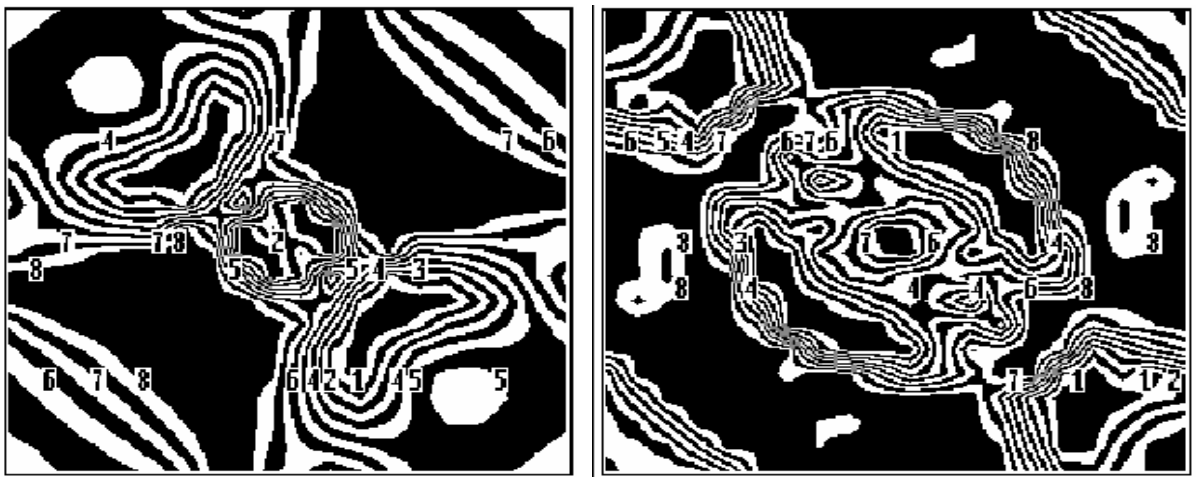


Рис.1. Графики зависимости величины относительной пластической деформации от времени при постоянном внешнем напряжении (действует ориентационный фактор и фазовый наклеп): *а* – α = 45°: 1 – ε = 0.745; 2 – ε = 0.866; 3 – ε = 0.917; 4 – ε = 0.943; *b* – ε = 0.745: 1 – α = 0°; 2 – α = 22.5°; 3 – α = 45°; 4 – α = 90°

Ориентационный фактор существенно влияет на величину и, особенно, на кинетику пластического течения. В его присутствии процесс пластической деформации протекает не монотонно, а сопровождается мощными осцилляциями, величина которых достигает таких размеров, что деформация меняет свой знак (рис. 1).

Такой характер поведения деформации можно объяснить тем, что в случае эллипсоидальных зародышей резко уменьшается симметрия рассматриваемой системы по сравнению с ростом зародышей круглой формы.

Численные эксперименты хорошо подтверждают огромную роль дислокационных ансамблей и обусловленных ими микронапряжений на процесс пластического течения. Изолинии напряжений, представленные на рис. 2, хорошо показывают, что в некоторых участках моделируемой области внутренние микронапряжения изменили свой знак. На всех этапах пластического течения преобладают внутренние сдвиговые напряжения, ориентированные против внешней нагрузки (уровень отрицательных напряжений, в целом, выше уровня положительных), что вполне согласуется с принципом Ле–Шателье. Система так реорганизует свою структуру, чтобы максимально ослабить результат внешнего воздействия.



a *b*

Рис. 2. Распределение интегральных внутренних сдвиговых напряжений (случай фазового наклепа), спустя различные промежутки времени после начала фазового перехода для одного периода моделируемой структуры с $\varepsilon = 0.743$ и $\alpha = 45^{o}$ (значения σ^{i}_{xy} даны в МПа, положительные значения соответствуют сдвигу в направлении внешнего напряжения) *а* – *t* = 150 с: 1 – -36.72, 2 – -28.39, 3 – -19.90, 4 – -11.60, 5 – -3.22, 6 – - 5.14, 7 – 13.52, 8 – 21.91; *б* – *t* = 457 с: 1 – -22.06, 2 – -15.89, 3 – -9.84, 4 – -3.73, 5 – 2.83, 6 – 8.49, 7 – 14.60, 8 – 20.68

Список литературы

1. Спивак Л. В., Скрябина Н. Е. Кац М. Я. // Водород и механическое последействие в металлах и сплавах. Пермь, 1993.
2. Волынцев А. Б. Наследственная механика дислокационных ансамблей. Компьютерные модели и эксперимент. Иркутск, 1990.
3. Волынцев А. Б., Шилов А. Н. // Вестн. Перм. ун-та. 1995. Вып. 1. Физика. С. 147.
4. Волынцев А. Б., Шилов А. Н. Вестн. Перм. ун-та. 2002. Вып. 1. Физика. С. 8.
5. Волынцев А. Б., Шилов А. Н. // Вестн. Перм. ун-та. Пермь, 2003. Вып. 1. Физика. С. 13.

ЭВОЛЮЦИЯ ГИДРОСТАТИЧЕСКИ ОБЖАТЫХ НАНОПОРОШКОВ СИСТЕМЫ ZrO_2 – 3 mol %Y_2O_3–OH_n

Синякина С. А., Горбань О. А., Кулик Ю. О.*, Даниленко И. А., Горбань С. В., Константинова Т. Е.**

Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины, Донецк, Украина,
Tatjyana@konstant.fti.ac.donetsk.ua
**Львовский национальный университет Ивана Франко,* kulyk2006@ukr.net
***Донецкий национальный университет экономики и торговли им. М. Туган-Барановского*

Оксидные нанопорошки на основе диоксида циркония играют особую роль в катализе, электронике, машиностроении, биомедицине и др. [1–2]. Такой широкий спектр применения нанопорошковых материалов предполагает их использование как в порошковом, так и в консолидированном состоянии, например, в виде пленок или монолитных материалов [3]. При этом необходимые функциональные свойства нанопорошков определяются задачами для каждого конкретного случая. Актуальным в этом контексте является исследование консолидации нанопорошков под влиянием внешних воздействий. В частности, для управления процессами, которые имеют место в наноразмерных системах в условиях гидростатического обжатия, необходимо понимать сущность поверхностных и структурных изменений, происходящих в системах наночастиц.

Цель работы: изучение влияния гидростатического давления на структурные характеристики гидроксидной нанопорошковой системы на основе ZrO_2–3%Y_2O_3 и реологические характеристики органосуспензий этих систем.

В работе использованы нанопорошки ксерогеля гидроксида ZrO_2–3%Y_2O_3–OH_n (где n = 1, 2), синтезированные методом совместного осаждения по нитратной технологии с использованием сверхвысоких частот (СВЧ) на стадии формирования ксерогеля гидроксида [4]. Показано, что исследуемые гидроксидные системы ZrO_2–3%Y_2O_3 обладают сложной структурой, возникающей в результате самоорганизации наноразмерных частиц уже на ранних стадиях их синтеза. Такую систему можно рассматривать одновременно как систему взаимосвязанных частиц, так и перфорированную аморфную матрицу, формирование порового пространства в которой, происходит в процессе сушки. Это подтверждается данными электронной микроскопии и дифференциально-термического анализа (ДТА). На кривой ДТА исходного гидрогеля в интервале температур 0–300°С проявляется трехступенчатый эндотермический эффект, соответствующий процессам дегидратации адсорбционной и связанной воды гидроксидов, а также процессу разложения гидроксидов (см. рис. 1). Анализ низкотемпературной составляющей кривой ДТА ксерогеля системы ZrO_2–3%Y_2O_3 в интервале температур от – 130 до 0 °С показал, что в этой области наблюдается ряд экзотермических эффектов (рис. 1), которые можно связать с фазовыми превращениями лед–вода, происходящими в порах различного размера (см. табл. 1). Размер пор (D) оценен по понижению температуры замерзания воды ($T_{ф.п}$), находящейся в сферических порах различного размера по уравнению Кельвина [5] .

Такие структуры, хотя и выглядят как неупорядоченные системы, все же имеют внутренний порядок, и могут быть описаны в рамках модели случайного фрактала [6]. Согласно данным метода малоуглового рентгеновского рассеяния (МУРР), для исследуемого ксерогеля ZrO_2–3%Y_2O_3–xOH_n характерна множественность уровней пространственного строения рассеивающей области. Оцененные фрактальные размерности на масштабных уровнях до 5 нм и в диапазоне 5–21 нм позволяют трактовать их как массовый фрактал с фрактальными размерностями 2,54 и 1,84, соответственно.

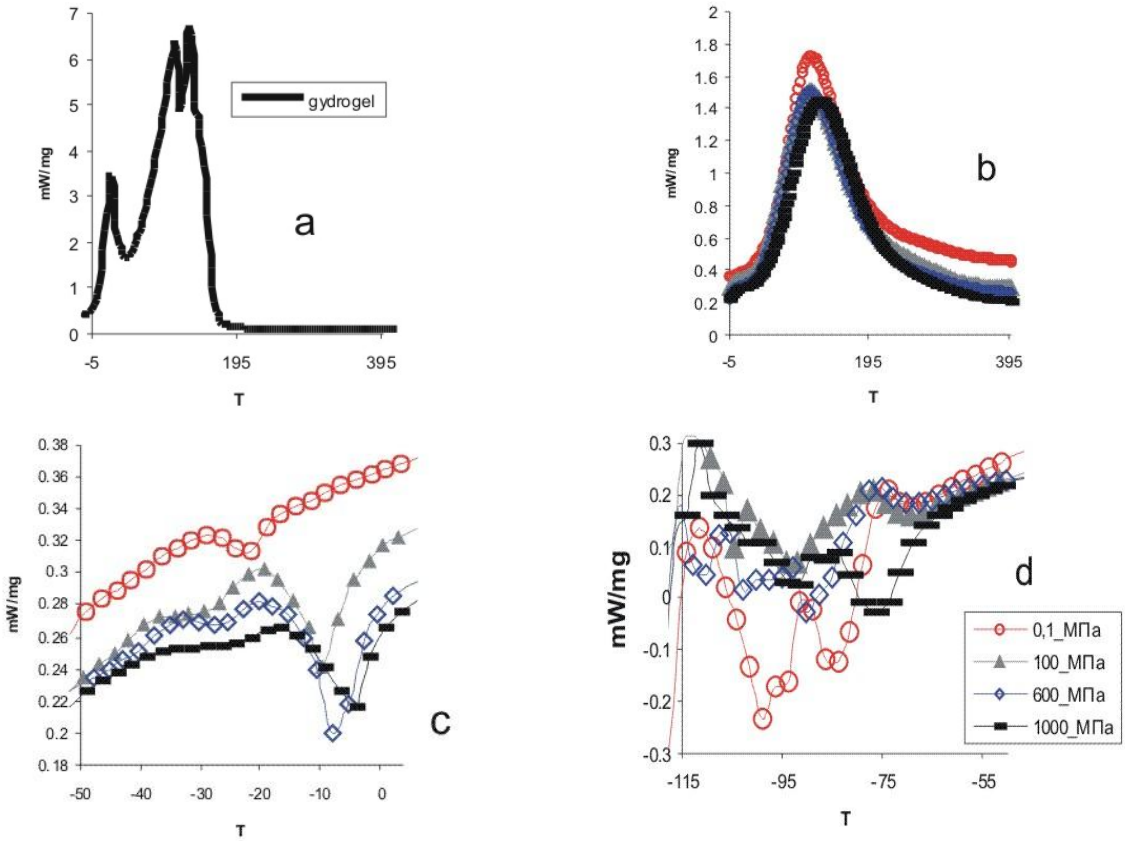


Рис. 1. Данные ДТА: *a* – осажденного гидрогеля; *b, c, d* – обжатых ксерогелей: *b* – область дегидратации; *c, d* – низкотемпературная область кривой ДТА

Таблица 1.

Характеристики гидроксидной системы

P, МПа	$T_{ф.п.}$, °C	*D*, нм	Δ*H*, Дж/г	*P*, МПа	$T_{ф.п.}$, °C	*D*, нм	Δ*H*, Дж/г
0,1	-21,4	10,6	-0,94	600	-6,9	32,2	-4,33
					-27,1	8,4	-0,43
100	-9,1	25	-3,21	1000	-4,3	53,2	-2,89
	-29,1	6	-0,54		-24,6	8,8	-0,31

Исследование изменения структурной организации ксерогеля от величины приложенного давления показало, что обжатие высоким гидростатическим давлением (ВГД) в диапазоне 100–1000 МПа исследуемого ксерогеля гидроксида приводит к изменению размерности фрактальной области в масштабе 5–21 нм. При этом наблюдается немонотонный характер изменения фрактальной размерности гидроксидных систем от величины приложенного давления. Так гидростатическое обжатие при давлениях 100, 300 и 800 МПа приводит к уплотнению структуры фрактальной области (оцененные фрактальные размерности составляют 1,95; 1,90 и 1,90, соответственно). Вместе с тем, фрактальная размерность гидроксида, обжатого при 600 МПа, составляет 1,80.

Анализ низкотемпературной области (от 0 до –40 С) кривых ДТА исходного и гидростатически обжатых при различных давлениях ксерогелей системы ZrO_2–3%Y_2O_3 показал, что для исходной системы проявляется один экзотермический пик, тогда как для обжатых образцов наблюдаются два экзотермических пика, соответствующих двум размерам пор, положение которых зависит от давления (см. рис.1 и табл. 1). При этом, температурный интервал между ними составляет примерно 20°C независимо от величины приложенного давления. Сравнение величин экзотермических эффектов показало, что немонотонная зависимость величины теплоты фазового перехода лед-вода от

давления обжатия наблюдается только в более крупных порах (см. табл.1). Выявленные закономерности структурных превращений исследуемого ксерогеля под влиянием приложенного давления могут быть обусловлены изменением поверхностного слоя наноразмерной матрицы. Методом ЭПР обнаружена нестехиометрия состава поверхности, возникающая в просушенных при 150°С гидростатически обжатых гидроксидных образцах. Показано, что в спектре ЭПР таких систем появляется изотропная линия с g = 2,003, которую обычно связывают с появлением F-центра в результате ухода ОН группы с поверхности частиц [7]. Отметим, что для исходного гидроксидного порошка в этих же условиях парамагнитные центры не фиксируются. Изменение интенсивности указанной линии в ЭПР спектрах обжатых систем с увеличением давления носит экстремальный характер с минимумом в районе 600 МПа. Анализ ИК спектров диффузного отражения показывает, что все изучаемые системы в области валентных и деформационных полос имеют сложную структуру. Это свидетельствует о присутствии в гидратной оболочке наночастиц воды и гидроксогруп разной степени связности. Выявлена немонотонная зависимость количества ОН-групп связанных водородными связями от величины приложенного давления.

Изучены реологические свойства органодисперсий с дисперсной фазой с различной предысторией деформирования наноразмерной матрицы. На основе анализа кривых течения исследуемых суспензий показано, что их форму можно качественно аппроксимировать уравнением Оствальда–де Веля:

$$\tau = k\dot{\gamma}^n$$

где τ – напряжение сдвига, Па, $\dot{\gamma}$ – градиент скорости сдвига при установившемся течении, $с^{-1}$, n – индекс течения, k – коэффициент Оствальда–де Веля. Отметим, что в диапазоне концентраций 1–5 мас. %, независимо от предыстории дефрмирования нанопорошков, суспензия сохраняет ньютоновский характер течения. При переходе к более высоким концентрациям 7–15 мас. %, органодисперсии гидростатически обжатых порошков в глицерине проявляют неньютоновский характер течения. При этом характер изменения индекса течения от режимов гидростатического обжатия также носит немонотонный характер с экстремумом в районе 600 МПа.

Таким образом, полученные данные свидетельствуют о немонотонном влиянии гидростатического давления в исследуемом интервале давлений на структурные и поверхностные характеристики гидроксидных систем. Обнаруженные эффекты свидетельствуют об изменениях степени связности и состоянии компонентов гидратной оболочки под влиянием давления.

Работа выполнена в рамках программы "Nanosystems, Nanomaterials, Nanotechnology".

Список литературы

1. Porter D.L., Evans A.G., Heuer A.H. // Acta Metall. 27(1979) 1649.
2. Yaruta M., Kobayashi T., Sano H. et.al. // Chem.Lett. 829 (1987) 405.
3. Haefele E., Kaltenmaier, Schoenauer U. // Sensors and Actutors B: Chemical. B4 (1991) 525.
4. Т.Е. Константинова, И.А. Даниленко, В.В. Токий, Г.К. Волкова, В.А. Глазунова, Н.В. Токий, Н.П. Пилипенко, А.С. Дорошкевич, И.К. Носолев // Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии, 2004, т.2, №2, сс. 609-632.
5. В.Б. Фенелонов, Введение в физическую химию формирования супрамолекуаярной структуры адсорбентов, Новосибирск, 2002. -с. 414.
6. Фракталы в физике. - М.: Мир, 1988.-С. 670.
7. СтрекаловскийВ.Н., Полежаев Ю.М., Пальгуев С.Ф. Оксиды с примесной разупорядоченностью. –М.: Наука, 1987. – С.157.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЧНОСТНЫХ СВОЙСТВ И МЕХАНИЗМА ДЕФОРМАЦИИ МОНОКРИСТАЛЛОВ СТАЛИ ГАДФИЛЬДА ПРИ ПРОКАТКЕ

Астафурова Е. Г.

Институт физики прочности и материаловедения СО РАН,
Томский государственный университет, Томск,
astafe@ispms.tsc.ru

В настоящее время перспективным способом повышения прочностных свойств материалов является измельчение их кристаллической структуры методами интенсивной пластической деформации (ИПД), например, прокаткой. Одним из факторов, способствующих формированию субмикрокристаллической структуры при ИПД в аустенитных сталях с низкой энергией дефекта упаковки, например, в стали Гадфильда, может выступать механическое двойникование, которое разбивает исходное зерно на более мелкие субзерна за счет формирования сетки двойников, границы которых являются препятствиями для дислокационного скольжения и двойникования. Анализ упрочнения при прокатке поликристаллов осложнен присутствием границ зерен, в то время как монокристаллы позволяют в чистом виде исследовать механизмы деформационного упрочнения, протекающие в теле одного зерна, а также изучить влияние ориентации зерна относительно направления прокатки на механические свойства и механизмы деформации. Сталь Гадфильда является высокопрочным сплавом, в котором механическое двойникование развивается с ранних степеней деформации. В работе методами электронной просвечивающей микроскопии и оптической металлографии проведены исследования механизмов пластической деформации при холодной прокатке (T = 300К) монокристаллов стали Гадфильда Fe–13Mn–1.3C (мас.%) в направлениях <011>{011}, <001>{001}.

Экспериментально показано, что прокатка монокристаллов стали Гадфильда вдоль направлений <011>{011}, <001>{001} до небольших степеней деформации ε = 20% и 40% приводит к существенному росту микротвердости образцов (рис. 1), в монокристаллах формируется высокая плотность двойников деформации, которая существенным образом зависит от степени прокатки – с ростом степени деформации объемная доля двойников возрастает (рис. 2 *а*, *б*). При этом двойники не растут в ширину, и увеличение объемной доли двойникования происходит за счет зарождения новых тонких двойников деформации. Это характерно для деформации двойникованием высоколегированных твердых растворов замещения и внедрения, где двойники легко зарождаясь испытывают сопротивление своему росту за счет высокой концентрации легирующих компонентов. Двойники часто не прямолинейны (отклонение границ двойников от плоскостей типа {111} составляет 2–17^0), что может свидетельствовать об активном дислокационном скольжении, которое пересекает сдвойникованные области кристалла. Взаимодействия дислокаций скольжения и двойникования на границах «матрица–двойник» также приводят к раздвойникованию части двойника и обуславливают отклонение двойниковых границ от плоскостей типа {111}.

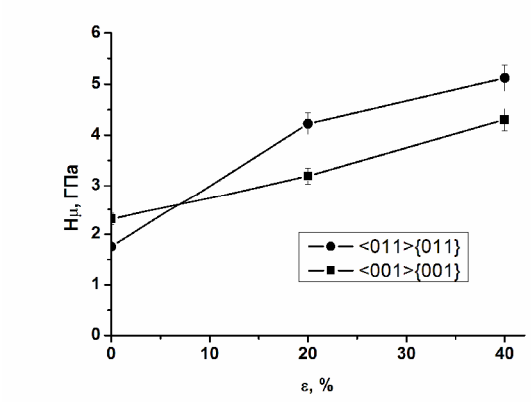


Рис. 1. Изменение микротвердости монокристаллов стали Гадфильда при прокатке

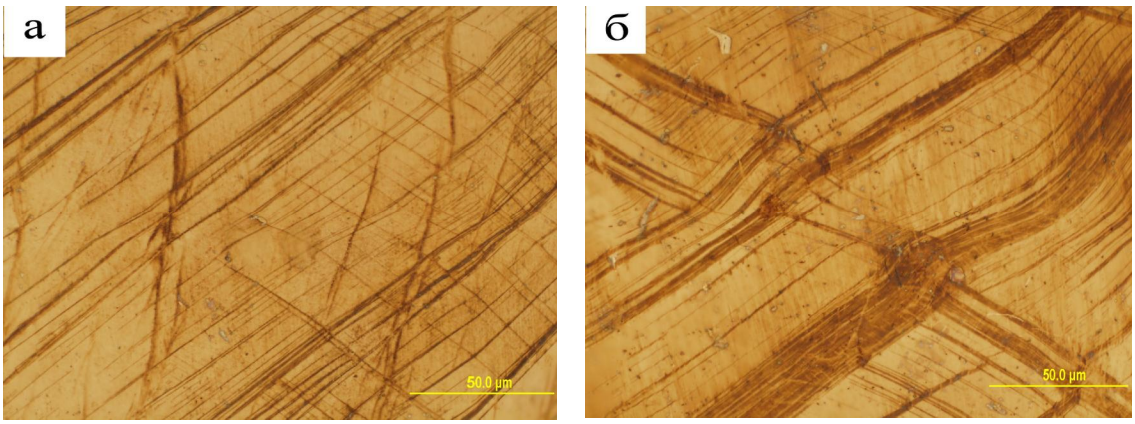


Рис. 2. Поверхность прокатанного <011>{011} монокристалла стали Гадфильда после переполировки и травления: *а* – ε = 20%; *б* – ε = 40%

В образцах, ориентированных для прокатки в направлении <011>{011} при ε = 20%, наряду с двойниками, обнаружены полосы локализованной деформации (рис. 2 *а*). ПЛД отклонены на угол до 20° от плоскостей {111}-плоскостей скольжения ГЦК кристаллов. Подобные ПЛД были обнаружены при сжатии монокристаллов стали Гадфильда вдоль направлений, близких к <111>.

Использование экспериментальных данных о механизмах деформации и деформационного упрочнения, полученных при растяжении и сжатии монокристаллов стали Гадфильда различных ориентаций, позволяет проанализировать формирование дислокационной структуры прокатанных <011>{011}, <001>{001} кристаллов. В первом приближении механизм деформации при прокатке монокристалла <001>{001} можно представить как суперпозицию механизмов деформации при сжатии вдоль направления <001> (перпендикулярно плоскости прокатки) и растяжения вдоль направлений <001> (направление прокатки и перпендикулярное ему направление в плоскости прокатки). Основываясь на данных, полученных при растяжении и сжатии монокристаллов, в этом случае следует ожидать развитие двойникования в нескольких системах одновременно (сжатие вдоль <111>) и множественного скольжения (растяжение вдоль <001>). В случае прокатки монокристаллов вдоль направления <011>{011} – множественного двойникования (сжимающая компонента вдоль <011>), двойникования (растяжение вдоль <011> направления прокатки), множественного скольжения (растяжение вдоль <001> направления, перпендикулярного направлению прокатки).

Таким образом, на основе полученных данных можно сделать следующие выводы: прокатка монокристаллов стали Гадфильда вдоль направлений <011>{011}, <001>{001} до ε = 20% и 40% позволяет достигнуть высоких значений микротвердости и приводит к формированию структуры, включающей высокую плотность двойников деформации. Следовательно, можно предположить, что двойникование выступает одной из причин, определяющих формирование субмикрокристаллической структуры и высокой прочности при прокатке аустенитных сталей с низкой энергией дефекта упаковки.

Автор работы выражает благодарность профессору Ю.И. Чумлякову за помощь в подготовке эксперимента и полезные дискуссии. Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ – № 07-08-00064.

ИССЛЕДОВАНИЕ МИКРОСТУКТУРЫ И МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НИЗКОУГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ 10Г2ФТ ПОСЛЕ РАВНОКАНАЛЬНОГО УГЛОВОГО ПРЕССОВАНИЯ

Астафурова Е. Г., Найденкин Е. В., Добаткин С. В.*

Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, Томск,
**Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва,*
astafe@ispms.tsc.ru

Исследована термическая стабильность структуры и механических свойств низкоуглеродистой стали 10Г2ФТ (Fe–1,12Mn–0,08V–0,07Ti–0,1C) после равноканального углового прессования (РКУП) и последующих высокотемпературных отжигов (200–700°C). Сталь в исходном феррито-перлитном состоянии (нормализация 30 мин. при 950°C) была подвергнута РКУП по режиму B_C (поворот образца на 90° в одном направлении после каждого прохода РКУП, всего 4 прохода) при T = 200 °C, угол сопряжения между каналами составлял Ф = 120°. Эквивалентная деформация, реализуемая в результате РКУП составила 2,7.

Методами электронной микроскопии, рентгеноструктурного анализа, дифракции обратно рассеянных электронов показано, что РКУП стали 10Г2ФТ приводит к формированию субмикрокристаллической (СМК) структуры с размером структурных элементов – 0,3 мкм, в то время как исходная мелкозернистая структура имела средний размер зерна феррита ~5 мкм.

Таблица

Механические свойства при растяжении стали 10Г2ФТ после РКУП

T, °C	$\sigma_{0,2}$, МПа	σ_B, МПа	δ, %
25	1094,3	1136,5	4,65
200	963,5	1014,3	5,2
300	949	997	3,3
400	789,5	856	12,6
500	500,7	543	27,8
600	186	233,5	58,3
700	73,5	95	132,8

РКУП за счет формирования неравновесной СМК структуры приводит к существенному росту прочностных характеристик стали 10Г2ФТ: H_μ = 1,6 ГПа в исходном феррито-перлитном состоянии и 3,12 ГПа после РКУП. Причем высокие значения микротвердости сохраняются вплоть до температуры отжига T = 500°C, а при более высоких температурах становятся близки к исходному значению до РКУП: отжиг 600°C, 1 час – H_μ = 1,7 ГПа, отжиг 700°C, 1 час – H_μ = 1,6ГПа. Эти данные находятся в полном соответствии с результатами исследования температурной зависимости механических свойств исследуемой стали при растяжении после РКУП (таблица). Анализ экспериментальных данных показывает, что вплоть до температуры T = 500 °C сталь находится в высокопрочном состоянии, и процессы рекристаллизации оказывают существенное влияние на прочностные характеристики и пластичность стали только после отжигов выше T=600°C.

Таким образом, РКУП приводит к формированию субмикрокристаллической структуры в низкоуглеродистой стали 10Г2ФТ, в то время как традиционные методы термомеханической обработки, такие как контролируемая прокатка, не позволяют получать в сталях такого класса зерно менее 1 мкм. Исследования структуры и механических характеристик стали после рекристаллизационных отжигов выше T = 600°C свидетельствуют о высокой термической стабильности СМК низкоуглеродистой стали, которая сохраняет высокие прочностные характеристики вплоть до T = 600°C.

РАСТВОРЕНИЕ И ВЫПАДЕНИЕ ЧАСТИЦ ВТОРИЧНЫХ ФАЗ В НИЗКОЛЕГИРОВАННЫХ СПЛАВАХ СИСТЕМЫ Cu–Cr В ПРОЦЕССЕ ИНТЕНСИВНОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ КРУЧЕНИЕМ

Фаизова С. Н.[*], Валиев Р. З., Балабанова Н. В.[**]

[*]*Институт механики УНЦ РАН, Уфа*
snfaiz@mail.ru
[**]*Уфимский государственный авиационный технический университет, Уфа*
Balabanova.Lis@mail.ru

Использование методов интенсивной пластической деформации (ИПД) позволяет формировать в различных сплавах нано- и субмикрокристаллическую структуру, обеспечивающую высокую прочность. Для низколегированных высокоэлектропроводних медных сплавов системы Cu–Cr традиционно дополнительное упрочнение получают за счет дисперсионного упрочнения при пост-деформационной термообработке.

В научной литературе все чаще появляются работы, в которых серьезное внимание уделяется вопросу об ускорении процессов диффузии при ИПД. Соответственно, и в случае дисперсионно-упрочняющих медных сплавов в условиях высокой дефектности структуры при ИПД ускоряются процессы распада пересыщенного твердого раствора легирующих элементов в медной матрице – дисперсионно-упрочняющие (ДУ) частицы появляются уже в ходе деформации. Очевидно, что имеет место обратное воздействие частиц на деформационное течение материала. Процесс взаимовлияния пластического течения и особенностей деформационно-стимулированного распада ТР является чрезвычайно важным фактором как для измельчения структуры при ИПД, так же и для результатов пост-деформационного отжига.

В данной работе экспериментально показано, что в условиях ИПД кручением под высоким давлением при комнатной температуре после 5 оборотов происходит формирование нанокристаллической структуры в сплаве системы Cu–Cr. Размер фрагментов становится равным 90 нм. Микротвердость возрастает с 620 до 2100 МПа.

Установлено, что в условиях ИПДК одновременно с измельчением структуры за счет большого количества дефектов происходит распад твердого раствора в виде ДУ частиц. При малом числе оборотов видно, что частицы выстраиваются вдоль линий с высокой плотностью дислокаций. Так что, можно предположить, что ДУ частицы декорируют полосы локализованной деформации. Одновременно с увеличением числа оборотов и, соответственно, величины накопленной деформации частицы большого размера (~1–2мкм) практически полностью исчезают. Увеличивается доля частиц наноразмерных параметров (10–20 нм). Возможно, что данный процесс происходит либо за счет механического дробления частиц, либо вследствие растворения частиц. Косвенным подтверждением последнего предположения являются данные об увеличении микротвердости исследуемого сплава после пост-деформационной термообработки до 2700 МПа (на 600 МПа). Для сравнения, микротвердость данного сплава в таком же исходном состоянии, что и перед ИПДК, после обычного отжига при тех же температурно-временных условиях возрастает на 300 МПа.

Таким образом, показано, что процессы растворения и выпадения частиц легирующих элементов в медной матрице взаимосвязаны с динамическим увеличением плотности дефектов в ходе ИПДК.

Работа поддержана грантами РФФИ (проекты № 06-08-00971, 07-08-00567).

ФОРМИРОВАНИЕ ПОЛОСТЕЙ В ИКОСАЭДРИЧЕСКИХ МАЛЫХ ЧАСТИЦАХ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ ПО МЕХАНИЗМУ ДИФФУЗИОННОГО ДРЕЙФА ВАКАНСИЙ

Ясников И.С., Викарчук А.А.

Тольяттинский государственный университет, Тольятти,
fti@tltsu.ru

Формирование полостей в пентагональных микрокристаллах, имеющих одну (нитевидные микрокристаллы, группа симметрии D_{5h}) или шесть (икосаэдроны, группа симметрии I_h) осей симметрии пятого порядка, было теоретически предсказано, исходя из дисклинационных представлений в работах [1, 2]. Теоретическое обоснование наблюдавшегося нами на практике возникновения полости в нитевидных пентагональных микрокристаллах, имеющих одну ось симметрии пятого порядка и выросших до определённых размеров в процессе электрокристаллизации меди, ранее было предложено в работе [3]. При этом вопрос о наблюдении полостей в пентагональных малых частицах и микрокристаллах электролитического происхождения и имеющих шесть осей симметрии пятого порядка остался не раскрытым, поскольку выявление полости в таких объектах требовало введения новой экспериментальной методики. Если в нитевидных микрокристаллах, имеющих одну ось симметрии пятого порядка, «полость» выходит на поверхность кристалла и может наблюдаться с помощью средств электронной микроскопии (рис. 1 *а*), то выявление полости в малых частицах и микрокристаллах имеющих шесть осей симметрии пятого порядка (рис. 1 *б*), требовало разрушающих методов контроля. Поэтому далее, в работе [4] нами были представлены результаты экспериментов по выявлению полостей в икосаэдрических малых частицах (ИМЧ) меди электролитического происхождения (рис. 1 *в*), содержащих дефект дисклинационного типа, и предлагалось теоретическое обоснование выбранной экспериментальной методики.

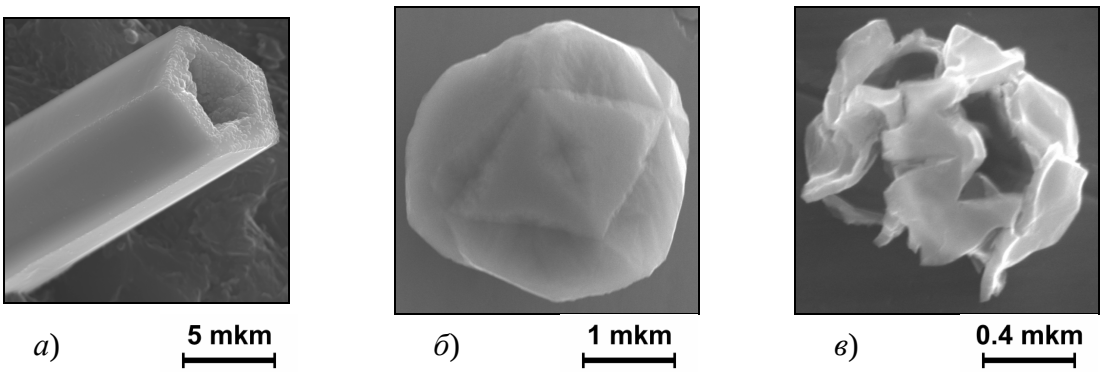


Рис. 1. Полый пентагональный кристалл с одной осью симметрии пятого порядка (*а*) и икосаэдрическая малая частица меди с шестью осями симметрии пятого порядка до (*б*) и после (*в*) вскрытия полости в ней согласно методике, представленной в работе [4]

В работе [5] была предложена модель, которая основывается на предположении, что строение, размеры, форма и сценарии развития пентагональных кристаллов определяются особенностью процессов массо- и теплообмена, протекающими в островках роста, образующихся на начальных стадиях электрокристаллизации меди. При этом было показано, что в процессе роста частиц при электрокристаллизации металла на слаботеплопроводящую подложку в определённом интервале размеров их температура из-за выделения скрытой теплоты и высокой локальной плотности тока может достигать значительных величин.

Основываясь на предположении, что рост полости в частице, находящейся в высокотемпературном состоянии, может быть обусловлен диффузионным дрейфом вакан-

сий, возникающих в процессе электрокристаллизации на периферии ИМЧ, к её центру под действием поля упругих напряжений, которое создаётся дефектом дисклинационного типа, нами была получена зависимость радиуса полости от времени в виде [6]:

$$R_{void}(\tau) = a^{\frac{5}{2}}\left(\frac{\rho}{\mu} N_A C_v \xi\right)^{\frac{1}{3}}\left(\frac{G D_0 \omega \tau(1-\nu)}{\pi k_b T(1+\nu)} \cdot exp\left(-\frac{Q}{k_b T}\right)\right)^{\frac{1}{2}}$$

где G – модуль упругости; D_0 – предэкспоненциальный множитель [7]; ω – суммарный дефицит телесного угла или мощность дисклинации (для ИМЧ $\omega = 0{,}48\pi$); ν – коэффициент Пуассона; Q – энергия активации процесса диффузии; k_b – постоянная Больцмана; T – температура; ρ – плотность; μ – молярная масса; N_A – постоянная Авогадро; C_V – концентрация неравновесных вакансий, образующихся на поверхности островка; ξ – доля от общего числа образовавшихся на поверхности островка вакансий, которая смогла достичь границ поры за время дрейфа τ; a – параметр решётки.

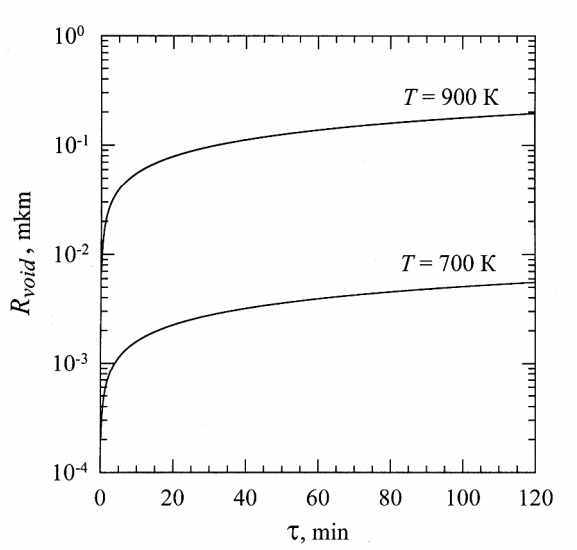


Рис. 2. Кинетика роста полости в малой частице по механизму диффузионного дрейфа вакансий от периферии к её центру для двух значений температуры.

Нами была сделана оценка кинетики роста полости в малой частице по механизму диффузионного дрейфа вакансий от периферии к её центру для случая электроосаждённой меди ($G = 5\cdot10^{10}$ Па; $D_0 = 1{,}3\cdot10^{-6}$ м^2/с [7]; $Q = 3{,}2\cdot10^{-19}$ Дж; $\nu = 0{,}34$). Соответствующие графики для значений температуры ИМЧ 700 К и 900 К представлены на рис. 2.

Таким образом, рост полости в ИМЧ может быть обусловлен диффузионным дрейфом вакансий от периферии ИМЧ к её центру и при этом размер образующейся полости в момент времени τ от начала её образования зависит от мощности дисклинации ω, коэффициента диффузии D и температуры T как $R_{void}(\tau) \sim \sqrt{\frac{D\omega\tau}{T}}$. Поскольку с ростом температуры отношение D/T также возрастает, то повышение температуры активирует диффузионный дрейф вакансий от периферии ИМЧ к её центру. При этом значительного повышения температуры наночастиц, растущих в процессе электрокристаллизации металла на индифферентной подложке можно достичь путём варьирования локальной плотности тока и выбором слаботеплопроводящей подложки [5] (нержавеющая сталь с покрытием нитридом титана, графит и т.п.).

Работа выполнена при Федерального агентства по науке и инновациям (госконтракты № 02.513.11.3038 и № 02.513.11.3084).

Список литературы

1. В. И. Владимиров, А. Е. Романов Дисклинации в кристаллах // Ленинград: Наука, 1986. – 224 с.
2. E. Romanov, I. A. Polonsky, V. G. Gryaznov, S. A. Nepijko, T. Junghanns, N. J. Vitrykhovski Voids and channels in pentagonal crystals // Journal of Crystal Growth. – 1993. – Vol. 129, Iss. 3-4. – P. 691 – 698.

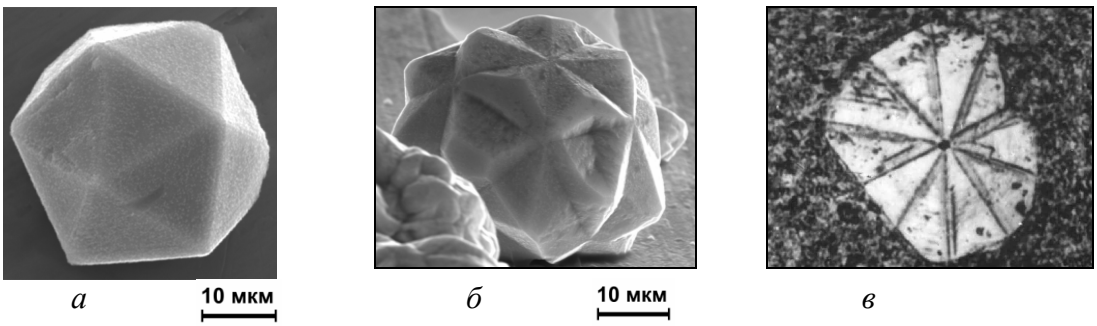
3. И. С. Ясников, А. А. Викарчук Эволюция образования и роста полости в пентагональных кристаллах электролитического происхождения // Физика твёрдого тела. – 2006. – т. 48, вып. 8. – С. 1352 – 1357.
4. И. С. Ясников, А. А. Викарчук К вопросу о существовании полостей в икосаэдрических малых металлических частицах электролитического происхождения // Письма в ЖЭТФ – 2006. – т. 83, вып. 1. – С. 46 – 49.
5. А. А. Викарчук, И. С. Ясников Особенности массо- и теплообмена в микро- и наночастицах, формирующихся при электрокристаллизации меди // Физика твёрдого тела. – 2006. – т. 48, вып. 3. – С. 536 – 539.
6. И. С. Ясников, А. А. Викарчук Образование полостей в икосаэдрических малых частицах, формирующихся в процессе электрокристаллизации металла // Письма в ЖТФ – 2007. – т. 33, вып. 19. – С. 24 – 31.
7. Б. Я. Любов Диффузионные изменения дефектной структуры твёрдых тел // Москва: Металлургия, 1985. – 208 с.

МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ ИЗ ИКОСАЭДРИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ ПЕНТАГОНАЛЬНЫХ КРИСТАЛЛОВ

Тюрьков М. Н., Сирота В. В.*, Викарчук А. А.

Тольяттинский государственный университет, Тольятти,
** Белгородский государственный университет, Белгород*

В результате проведенных нами экспериментов по электроосаждению металлов получены пентагональные кристаллические образования на основе меди, никеля и серебра с размерами от десятков нм до сотен мкм, различающиеся между собой внешней формой, размером и внутренним строением [1]. Изменяя условия электролиза, нам удалось получить несколько видов пентагональных кристаллов. Настоящая работа посвящена детальному изучению одного из видов – наночастицам со сферической поверхностью и икосаэдрическим расположением атомов и формирующимся из них икосаэдрическим малым частицам и звездчатым многогранникам (рис.1).



а *б* *в*

Рис.1. Металлические икосаэдрические частицы: *а* – бакибол; *б* – звездчатый многогранник Каспера

В 1968 г. Фромен выдвинул предположение [2], что кристаллы с пятерной симметрией могут образовываться из трехмерных кластерных скоплений, имеющих декаэдрическое или икосаэдрическое расположение атомов. Однако, согласно теоретическим расчетам [3], такие частицы при достижении некоего критического размера (~100 нм) должны по энергетическим критериям преобразовываться в монокристаллы. Размер кристаллов, полученных в ходе экспериментов и превышающий расчетный на

несколько порядков (рис.1), говорит о неприменимости традиционных подходов для расчета устойчивости таких частиц.

По нашему мнению, для адекватного описания икосаэдрических малых частиц необходимо использовать дисклинационные представления [4]. Согласно теории дисклинаций, из икосаэдрических кластеров возможно образование устойчивых пентагональных кристаллов в виде бакиболов (икосаэдронов) или звездчатых многогранников Каспера. Для сохранения сплошности материала и устранения дефицита угла в таких пентагональных кристаллах необходимо введение шести частичных дисклинаций, или так называемой дисклинации Маркса—Иоффе. Поэтому бакиболы (икосаэдроны) и звездчатые многогранники Каспера содержат частичную дисклинацию мощностью 0,48π с обрывающимися на ней двойниковыми границами и имеют шесть осей симметрии пятого порядка. В этом случае упругая энергия ИМЧ радиуса R имеет вид [5]:

$$E = \frac{G\omega^2}{216\pi}\left(\frac{1+\nu}{1-\nu}\right)R^3,$$

где ω – мощность дисклинации, ν – коэффициент материала, G – модуль упругости.

Мы предполагаем, что образование металлических бакиболов начинается на индифферентных подложках из некристаллических кластеров, имеющих форму икосаэдра (рис. 2,*а*). В процессе дальнейшего роста по мере увеличения числа атомов кластер преобразуется в сферическую наночастицу – островок роста с некристаллическим икосаэдрическим расположением атомов (рис. 2,*б*,*в*).

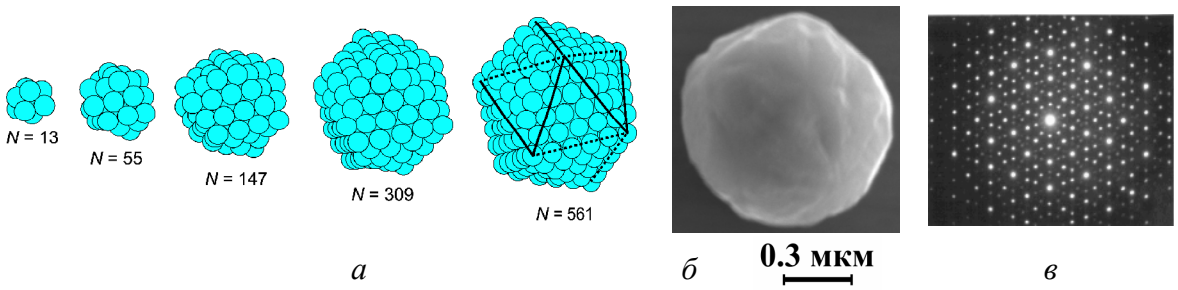


Рис. 2. Икосаэдрический кластер с различным числом атомов (*а*), островок роста (*б*) и типичная дифрактограмма (*в*) от него.

Во время роста температура икосаэдрического островка роста возрастает из-за выделяющейся теплоты кристаллизации и высокой локальной плотности тока на частицу, и может даже превысить температуру плавления для малых частиц данного материала [6]. В высокотемпературном состоянии в островке происходит перестройка атомов из некристаллической икосаэдрической структуры в дефектную ГЦК-структуру. Однако более вероятен вариант частичного расплавления с сохранением в центре дефекта дисклинационного типа мощностью ω = 0,48π, в этом случае из растущей наночастицы формируется бакибол или звездчатый многогранник. Высокая концентрация неравновесных вакансий (C_v~10^{-10}), образующихся у поверхности частицы в процессе электрокристаллизации, высокотемпературное состояние наноразмерной частицы в процессе электроосаждения обуславливают диффузию и дрейф вакансий от периферии ИМЧ к ее центру с образованием там поры [7]. Проведенные расчеты показывают, что размер растущей поры зависит от времени осаждения t, мощности дисклинации ω, коэффициента диффузии D и температуры T [7]:

$$R : \sqrt{\frac{w \cdot t \cdot D}{T}}.$$

В результате структура бакибола из-за микропор становится «рыхлой» в центре (рис. 3). Оценки и эксперименты показывают, что в микронных частицах объем пор может превышать 50% объема частицы.

Создавая условия, благоприятствующие образованию и перемещению вакансий (например, при осаждении при высокой плотности тока и отжиге), нам удалось добиться образования полости в икосаэдрических малых частицах с «рыхлой» структурой, однако в процессе отжига и травления исчезала огранка кристаллов (рис.4).

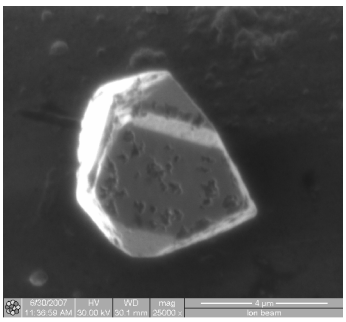


Рис. 3. Поперечный срез бакибола. На фото отчетливо видны поры.



Рис. 4. Бакиболы после отжига (T = 700°C, t = 3 ч)

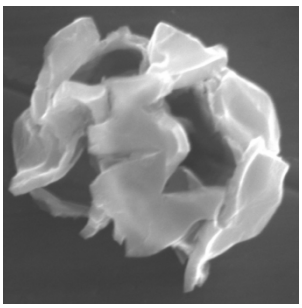


Рис. 5. Бакибол с полостью после химического травления

Если же полость образуется уже в процессе роста, то ее можно выявить с помощью, например, химического травления кристаллов. В этом случае происходит разрушение оболочки кристалла, причем наиболее интенсивно – в местах выхода на поверхность дисклинаций. В результате под действием травителя в этих местах происходит «взрыв», сопровождающийся вскрытием полости (рис. 5).

Благодаря наличию полости, доля атомов на поверхности икосаэдрических микрочастиц сопоставима с аналогичным показателем для сплошных наночастиц, что позволяет отнести пентагональные частицы, имеющие микроразмеры и полость внутри, к нанообъектам.

Список литературы

1. А. А. Викарчук, А. П. Воленко, М. Н. Тюрьков, О. А. Довженко Многообразие форм роста пентагональных кристаллов при электрокристаллизации меди // Вестник Самарского Государственного технического университета – 2004. – № 27. – С. 111–114.
2. M. Froment, C. Mourin Structure et cristallogenese des deposits electrolytiones de nickel // J. Microscope. – 1968. – Vol. 7. – P. 39 – 50.
3. Shozo Ino, Shiro Ogawa. Multiply Twinned Particles at Earlier Stages of Gold Film Formation on Alkalihalide Crystals // Journal of Physical Society of Japan. – 1967. – Vol. 22, No. 6. – P. 1365 - 1374.
4. De Witt Partial disclinations // Journal of Physics C: Solid State Physics. – 1972. – Vol. 5. – P. 529 – 534.
5. Howie, L. D. Marks Elastic strains and the energy balance for multiply twinned particles // Philosophical Magazine A. – 1984. – Vol. 49, No. 1. – P. 95 – 109.
6. Викарчук А. А., Ясников И. С. Структурообразование в наночастицах и микрокристаллах с пентагональной симметрией, формирующихся при электрокристаллизации металлов// Издательство Тольяттинского государственного университета. - Тольятти, 2006 г. – 250 с.
7. И.С. Ясников, А.А. Викарчук Образование полостей в икосаэдрических малых частицах, формирующихся в процессе электрокристаллизации металла//Письма в ЖТФ, 2007, том 33, вып. 19 – Стр.24-31.

ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОПЛОТНЫХ КЕРАМИК РАЗЛИЧНОГО ТЕХНИЧЕСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПОРОШКОВ И ЭНЕРГИИ ВЗРЫВА

Ильющенко А. Ф., Шевченок А. А., Лученок А. Р., Шевченок Д. А.

ГНУ "Институт порошковой металлургии" НАН Беларуси, Минск, Беларусь,
alexshev@tut.by

Для получения плотной тугоплавкой керамики используются высокодисперсные порошки, упрочняющие элементы и различные высокотемпературные технологии формования и спекания изделий. Одним из эффективных методов формования является импульсное компактирование с использованием энергии взрыва. Установлено, что высокоэнергетические методы прессования повышают энергетический потенциал сформованных порошковых сред за счет дефектообразования в их структуре и организации межчастичных связей, что повышает прочность сформованных заготовок и обеспечивает изотропное распределение их плотности по объему образца [1–2].

Импульсному прессованию, по экономическим соображениям, трудно конкурировать с традиционными массовыми технологиями, применяемыми в порошковой металлургии. Однако возможности данного метода в полной мере могут быть использованы для получения уникальных изделий из труднопрессуемых порошков и разнородных композиций, для проведения синтеза новых материалов и др.

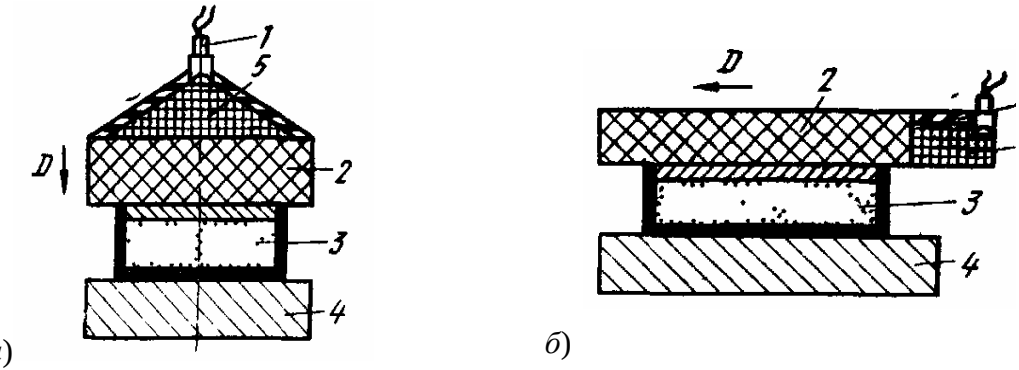
В связи с этим, целью данной работы являлось исследование влияния взрывного компактирования на формирование микроструктуры и физико-механических свойств экспериментальных образцов, полученных как из различных наноразмерных порошков (Al_2O_3, $ZrO_2(Y_2O_3)$, Al_2O_3–ZrO_2, Al_2O_3–TiN, Ta_2O_5, ZnO, In_2O_3–10%SnO_2, Si и др.), так и из смесей микронных и наноразмерных порошков. Использовались наноразмерные порошки, синтезированные плазмохимическим синтезом, электрическим взрывом проволоки, методом гидролиза, измельчением в вихревой мельнице и темплатным методом (путем пропитки гидратцеллюлозных волокон водным раствором соответствующих солей металлов с последующей термообработкой) с размерами частиц от 10 до 250 нм. Для сравнения обработке также подвергались промышленные микронные порошки Al_2O_3 марок М1, ГН, ГК, М5 (Бокситогорск), ZrO_2 (ЦРО-1 и ЦРОИ-7 , Вольногорск), ZnO и др.

Экспериментальные образцы готовились методом традиционного статического и динамического (взрывного) прессования и последующего спекания. Первое проводили на испытательной машине ZD-40 при давлениях прессования 100–1000 МПа как с использованием связующего, так и без него. Динамическое компактирование проводили бризантными взрывчатыми веществами (ВВ) на воздухе детонационной волной по плоской и тангенциальной схеме в интервале давлений 3–7 ГПа без использования связующих и гранулирования (рис. 1). Последующее спекание проводили на воздухе в интервале температур 1200–1700 ^{0}С в течение 1–4 часов.

В результате исследований установлено, что образцы из указанных выше порошков после взрывного компактирования имели относительную плотность 83–87%, в то время как для аналогичных образцов, полученных статическим методом прессования, таковая не превышала 50–56%.

Преимущество взрывного компактирования, по сравнению с традиционным статическим, в достижении более высоких плотностей прессовок (~ 20–30 %) свидетельствует о значительном снижении роли сил адгезии частиц порошка в условиях динамического сжатия, т.е. при быстром перемещении частиц. Кроме того, в этом случае уплотнение нанопорошков обусловлено процессами хрупкого разрушения агломератов час-

тиц и других структурных элементов, их переукладкой, механическим зацеплением, расклиниванием, а также адиабатическим характером процесса.



а) *б*)

Рис. 1. Типовые схемы прессования порошков зарядом бризантых ВВ: нормальной плоской детонационной волной (*а*), тангенциальной волной (*б*) [2]. 1 — электродетонатор, 2 — основной заряд ВВ, 3 — контейнер с порошком, 4 — стальное основание; 5 — взрывной генератор плоской волны.

Исследование кристаллической структуры сформованных образцов из волокнистых порошков на основе ZrO_2 показало, что взрывное прессование вызывало текстурирование материала и искажало кристаллическую решетку, о чем свидетельствовало изменение соотношений интенсивностей рефлексов моноклинной фазы диоксида циркония на дифрактограммах по сравнению с базой данных картотеки JCPDS. После отжига при температуре выше 1500^0C кристаллическая структура частично стабилизированного ZrO_2 (ЧСЦ) восстанавливалась, при этом содержание моноклинной фазы в образцах уменьшалось от 20% при 600^0C до 5% после отжига материала при 1580^0C.

Особенность микроструктуры образцов заключалась в сочетании отрезков оксидных волокон, поровое пространство между которыми заполнял высокодисперсный порошок. В процессе спекания образцов ЧСЦ пористые активные волокна превращались в блоки за счет объемной и поверхностной диффузии, а мелкие частицы спекались между собой и блоками, образуя плотную упрочненную микроструктуру. При спекании образцов трехкомпонентного состава ZrO_2–Y_2O_3–Al_2O_3 в области температур 600–1200^0C образовывались тройные твердые растворы, которые распадались при более высоких температурах. Выделяющаяся при этом энергия способствовала спеканию микрочастиц в агрегаты, которые образовывали слоистую структуру керамического материала.

Некоторые свойства керамики из наноструктурных порошков ZrO_2–Y_2O_3–Al_2O_3, спеченной при 1550 ^{0}C, 2 ч представлены в табл.1.

Таблица 1. **Свойства керамики из наноструктурных порошков ZrO_2–(Y_2O_3)–Al_2O_3**

Состав порошков, % $ZrO_2(Y_2O_3):Al_2O_3$	Плотность ρ, г/см^3	Открытая пористость П, %	Влагопоглощение *W*, %	Микротвердость H_V, ГПа	K_{1C}, МПа·м$^{1/2}$
100 : 0	5,86	0,30	0,05	11,66	6,3
80 : 20	5,53	0,12	0,02	11,46	6,5
65 : 35	5,35	0,24	0,04	12,39	5,5
45 : 55	4,90	0,46	0,10	12,23	5,3
37 : 63	4,40	3,20	1,00	12,41	5,3
20 : 80	4,05	6,10	1,50	13,30	5,05

Изучение плотности, пористости, микротвердости и трещиностойкости спеченных образцов керамики из различных материалов показало, что у разных составов оптимальные технические характеристики получаются при различных температурных режимах термообработки.

Высокоплотную керамику из указанных выше различных материалов можно получать по различным технологическим схемам в зависимости от назначения, требуемых свойств, размеров и формы конечного изделия. Относительная плотность спеченных керамик, полученных взрывным нагружением, для разных материалов находилась в пределах 97–99 %. Кроме того, установлено, что показатели микротвердости и трещиностойкости у образцов из нанопорошков были более чем 1,3–1,8 раза выше, чем у образцов из микронных порошков. Высокие свойства керамик были получены также у материалов, изготовленных из смесей промышленных и наноразмерных порошков.

По установленным технологическим режимам с использованием методов экструзии, статического, импульсного нагружения и последующего спекания изготовлены керамические износо- и эрозионностойкие материалы для химической, текстильной, горнодобывающей, строительной промышленности и машиностроения (втулки – распушиватели нитей, направляющие ролики, фильеры, сопла, износостойкие прокладки и пластины, футеровочные пластины центрифуг), а также высокоплотные мишени для получения тонких пленок в микроэлектронике и приборостроении (рис. 2).



Рис. 2. Керамические износо- и эрозионностойкие материалы для химической, текстильной, горнодобывающей, строительной промышленности, машиностроения, приборостроения и микроэлектроники.

Список литературы

1. Ульянова Т.М., Шевченок А.А., Лученок А.Р., Медиченко С.В. Влияние прессования взрывом высокодисперсных порошков на структуру керамики $ZrO_2(Y_2O_3)$-Al_2O_3/ Труды IV Международной научно-технической конференции «Материалы и покрытия в экстремальных условиях», 22-26 сентября 2006г., АР Крым, с.213.
2. Крупин А.В., Соловьев В.Я., Шефтель Н.И., Кобелев А.Г. Деформация металлов взрывом.- М., Металлургия, 1975, с.416.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТОДА МАЛОУГЛОВОГО РЕНТГЕНОВСКОГО РАССЕЯНИЯ ДЛЯ НАХОЖДЕНИЯ ФУНКЦИИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПО РАЗМЕРАМ ЧАСТИЦ В УГЛЕРОДНЫХ НАНОКОМПОЗИТАХ НА ОСНОВЕ МЕЛКОДИСПЕРСНОГО АЛМАЗА

Уханова Е. А.

Санкт-Петербургский университет информационных технологий, механики и оптики, Санкт-Петербург

Для исследования образцов использован метод оценки функции распределения для полидисперсной системы сферических частиц, основанный на прямом интегральном преобразовании индикатрисы малоуглового рентгеновского рассеяния. С помощью рассмотренного метода по индикатрисам малоуглового рентгеновского рассеяния получены функции распределения по размерам частиц для композитных материалов, образованных наноразмерными алмазными частицами в пироуглеродной матрице. Обнаружена корреляция функции распределения по размерам частиц с толщиной пироуглеродного слоя.

Введение

Малоугловое рентгеновское рассеяние (МУРР) широко используется для изучения надмолекулярной структуры неоднородностей вещества (частиц, микропор, инородных включений и т.д.). МУРР позволяет получить прямую структурную информацию в диапазоне размеров 10 … 10^4Å [1]. В работе [2] был разработан метод нахождения функции распределения для системы удаленных друг от друга однородных сферических частиц, существенной частью которого является отыскание правильной асимптотики индикатрисы МУРР за границей экспериментального диапазона. Этот метод опробован для модельных функций распределения, в частности, близких к тем, которые получаются для обсуждаемых ниже композитных материалов.

Объектом настоящего исследования является ряд созданных в ФГУП «Центральный научно-исследовательский институт материалов» композитов, образованных остовом из спрессованных наноразмерных частиц кристаллического углерода в форме алмаза, на который из газовой фазы осаждается слой пироуглерода (NDC – nanodiamond compose) [3]. Такие материалы обладают высокой пористостью (до 72 % пустого пространства) и малым коэффициентом поглощения для рентгеновских лучей (λ = 1,54 Å, CuK_α), что позволяет получать интенсивные индикатрисы МУРР. В то же время, разброс размеров и возможное несовершенство формы частиц приводят к созданию неупорядоченной аморфной структуры. Последнее обстоятельство позволяет надеяться на отсутствие заметного вклада межчастичной интерференции рассеянного излучения и оправдывает применение методов анализа индикатрис МУРР, разработанных для разупорядоченных систем.

Постановка задачи

В данной работе были поставлена задача – найти функции распределения частиц по размерам для образцов наноалмазного композитного материала. Объектом исследования является ряд образцов NDC0, NDC10, NDC20, NDC30, NDC40, произведенных из приблизительно монодисперсных частиц с разной толщиной пироуглеродного слоя: 0, 2, 4, 6, 8 Å, соответственно. Кроме того, исследовался композит, обозначаемый производителем MC50. Индикатрисы МУРР для образцов были получены на линии CuK_α с помощью камеры Кратки [4]. Коллимационные искажения экспериментальной индикатрисы были исправлены в соответствии с методикой, изложенной в работе.

Описание метода

Пусть $I(q)$ – индикатриса МУРР [7], $q = \frac{4\pi}{\lambda}\sin\frac{\theta}{2} \approx \frac{2\pi}{\lambda}\theta$ – модуль вектора рассеяния, θ – угол рассеяния. Функция распределения по размерам r сферических частиц может быть найдена следующим интегральным преобразованием [1]

$$\rho(r) = \frac{1}{\pi^3\delta^2 r^2}\int_0^\infty \left[q^4 I(q) - C\right]\alpha(qr)dq, \qquad (1)$$

где δ – разность электронных плотностей частиц и их окружения, $C = \lim_{q\to\infty}\left[q^4 I(q)\right]$, α – вспомогательная функция

Для компьютерного моделирования δ в дальнейшем полагается равным единице.

Основной вклад в восстановленную функцию распределения $\rho_1(r)$ дает интегрирование по экспериментальной области $q \in [0, q_{max}]$:

$$\rho_1(r) = \int_0^{q_{max}} I(q)\alpha(q,r)dq. \qquad (2)$$

Постоянные *A, B, C* определяются по двум точкам экспериментальной индикатрисы в области $q<q_{max}$ рассеивающей системы.

Поправочный вклад $\rho_2(r)$ в интеграл (1) от области $q > q_{max}$ определяется постоянными *A* и *B*:

$$\rho_2(r) = \frac{1}{\pi^3 r^3}\left[A\cdot r\cdot D_a(q_{max}\cdot r) + B\cdot r^3\cdot D_b(q_{max}\cdot r)\right], \qquad (3)$$

где

$$D_a(x) = 2\frac{\sin x}{x^4} - 2\frac{\cos x}{x^3} - \frac{\sin x}{x^2}, \qquad (4)$$

$$D_b(x) = \frac{4\sin x}{3x^6} - \frac{4\cos x}{3x^5} - \frac{2\sin x}{3x^4} + \frac{\cos x}{9x^3} - \frac{\sin x}{18x^2} - \frac{\cos x}{18x} - \frac{Si(x)}{18} + \frac{\pi}{36} \qquad (5)$$

и

$$Si(x) = \int_0^x \frac{\sin x dx}{x}. \qquad (6)$$

Полная функция распределения:

$$\rho(r) = \rho_1(r) + \rho_2(r).$$

Индикатрисы для образцов NDC00-NDC40, MC50 были измерены в диапазоне q = 0,002…0,2Å^{-1} ($d_{Бр}$ = 30 Å…3000 Å).

Полученные на основе описанного метода нормированные функции $\rho(r)$ приведены на рис. 1. В табл. 1 представлены значения диаметра r_{max}, значения диаметров r_1, r_2, в интервале между которыми $\rho(r) \geq 1/2\rho(r_{max})$, а также ширина этого интервала Δr. В последнем столбце приведены средние толщины $d_{пу}$ пироуглеродного слоя.

Выводы

1) Расчитаны с помощью рассмотренного метода функции распределения по размерам частиц для образцов углеродного нанокомпозита и определены их основные параметры (положение максимума и ширина).
2) Распределение “расплывается”, одновременно смещаясь в область больших *r*.
3) Распределение для образца MC50 существенно отличается от всех NDC наличием максимума в области относительно больших *r*.

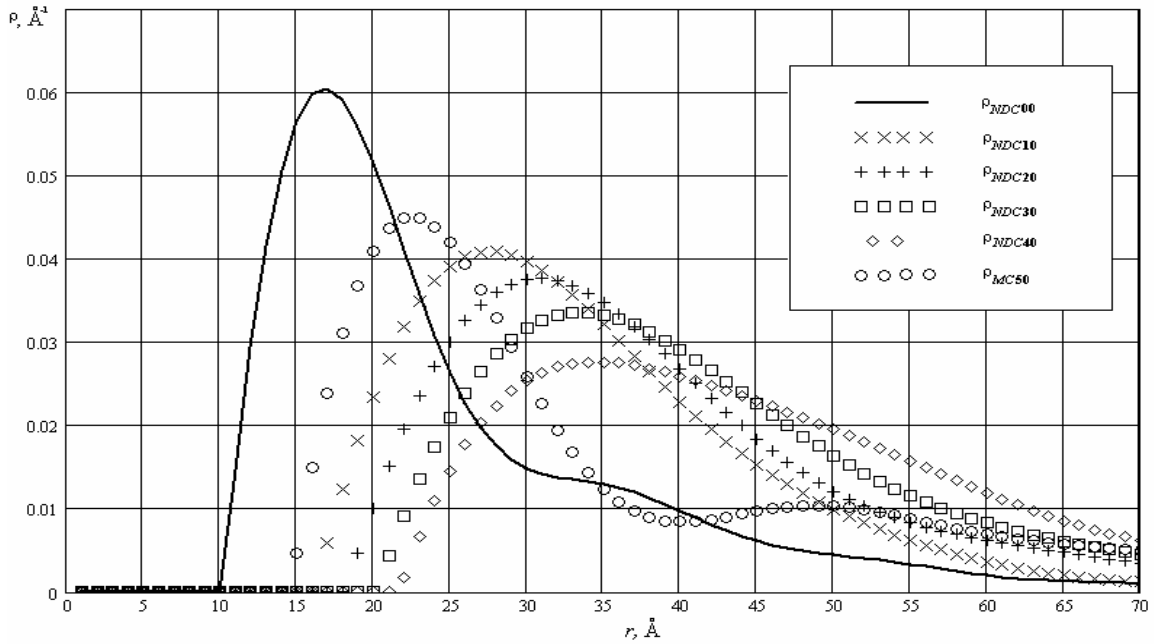


Рис. 1. Восстановленные нормированные функции распределения по размерам сферических частиц для образцов углеродных нанокомпозитов.

Таблица 1. **Полученные из данных МУРР параметры распределения по размерам частиц**

Образец	r_{max}, Å	r_1, Å	r_2, Å	Δr, Å	$d_{пу}$, Å
NDC00	16,8	12,0	24,1	12,1	0
NDC10	27,8	19,4	41,4	22,0	2
NDC20	30,8	21,8	44,7	22,9	4
NDC30	33,5	23,8	49,6	25,8	6
NDC40	34,6	24,8	57,5	32,7	8
MC50	22,5 (49,0)	16,8*	31,1	14,3	4

Список литературы

1. А.П. Мельничук, С.А. Волков, А.В.Смирнов и др. Современные возможности компьютеризации малоуглового рентгеновского рефрактометра. Известия ВУЗов. Приборостроение. Т.41. №6. с. 50-53,1998
2. J.H.Letcher, P.W. Schmidt. Small-Angle X-Ray Scattering Determination of Particle-Diametr Distributions in Polydisperse suspensions of Spherical Particles. J.Appl. Phys., 1966, v.37, p.649-655
3. Гордеев С.К. Углеродные нанокомпозиционные материалы из наноалмаза: получение и свойства. Сверхтвердые материалы №6. 2002
4. А.В. Смирнов, В.С. Сизиков, Б.А. Федоров. Решение обратной коллимационной задачи для рентгеновского малоуглового изотропного рассеяния с помощью сплайновых функций. Известия ВУЗов. Приборостроение. Т. 49. №1. 2006

СТРУКТУРА И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТЕХНИЧЕСКИ ЧИСТОГО ТИТАНА ПОСЛЕ РКУП-КОНФОРМ С ДОПОЛНИТЕЛЬНОЙ ДЕФОРМАЦИОННО–ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКОЙ

Поляков А. В., Рааб Г. И., Гундеров Д. В., Сошникова Е. П., Салимгареев Х. Ш.

Институт физики перспективных материалов, Уфимский государственный авиационный технический университет, Уфа,
Deathex@mail.ru

Перспективным способом повышения механических свойств металлических материалов является измельчение их зерна до наноструктурного состояния методами интенсивной пластической деформации (ИПД) [1]. Методом ИПД, позволяющим получать большеразмерные заготовки для практического применения является равноканальное угловое прессование (РКУП) [1]. Однако при обычном РКУП получаются только относительно короткие цилиндрические образцы (с отношением высоты к диаметру 4:1), и данный метод является малопроизводительным. В ИФПМ УГАТУ создана уникальная установка РКУП – конформ, позволяющая получать длинномерные заготовки – прутки в наноструктурном состоянии. Известно, что длинномерные заготовки наиболее востребованы промышленностью как полуфабрикаты для получения изделий. Кроме того, метод РКУП – конформ является достаточно производительным.

В данной работе методом РКУП – конформ были полученны прутки титана ВТ1-0 и его аналога Grade2 с квадратным сечением 7х7 мм. Дополнительно они были подвергнуты волочению при комнатной температуре до 5 мм для упрочнения и изменения формы сечения в круг. Длина полученных полуфабрикатов достигает трех метров. Образцы полученного наноструктурного титана подверглись отжигам при температурах в диапазоне 250–500°С.

Было проведено электронно-микроскопическое исследование микроструктуры полученных прутков. Микроструктура – сильно измельченная с размером структурных элементов около 120 нм и большой плотностью дислокаций.

Механические испытания на растяжение показали, что в результате РКУП-конформ и дополнительного волочения предел текучести ВТ1-0 возрастает с 400 МПа в исходном крупнозернистом состоянии до 900 МПа, прочность – с 500 до 1000 МПа, пластичность снижается с 27% до 8%.

Такие же результаты были получены в работе [2], в которой к обычному РКУП было добавлено 75% холодной пластической деформации, в то время как к РКУП- конформ достаточно добавить лишь 40% подобной деформации.

Отжиг при температурах до 450ºС снижает прочность полученных прутков незначительно. Оптимальной температурой отжига по соотношению прочности и пластичности является 350 ºС, при котором прочность остается выше 900 МПа, предел текучести выше 750, а пластичность повышается более чем на 70%, относительно неотожженного состояния, достигая 14%. С повышением температуры отжига до 500^0С пластичность продолжает увеличиваться, а прочностные характеристики снижаются более сильно, однако остаются выше, чем в исходном крупнозернистом состоянии. Кривые растяжения и графики зависимости пределов прочности и пластичности с относительным удлинением от температуры отжига представлены соответственно на рис. 1 и 2.

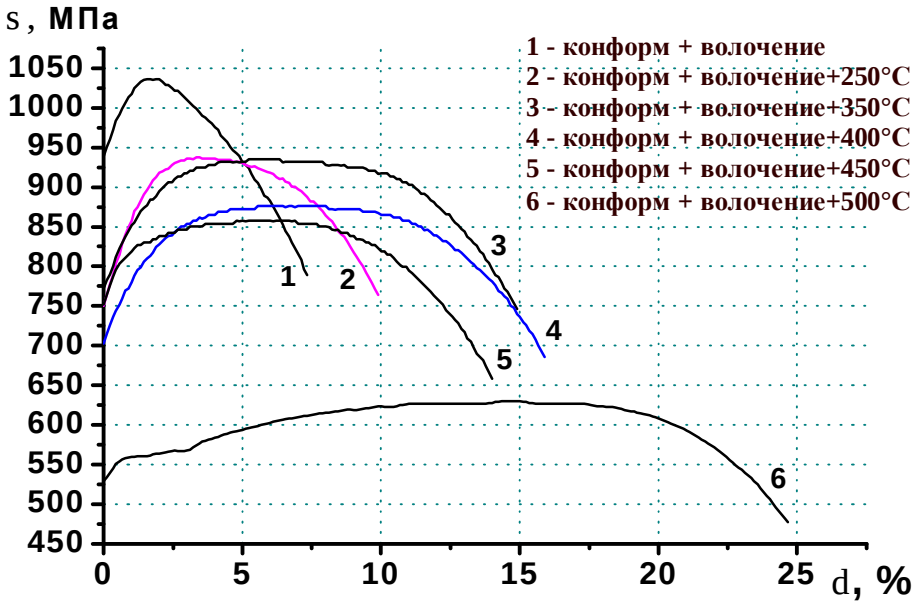


Рис. 1. Инженерные кривые растяжения образцов титана ВТ1-0 после РКУП – конформ с последующими волочением и отжигами при разных температурах (в интервале 250–500°С)

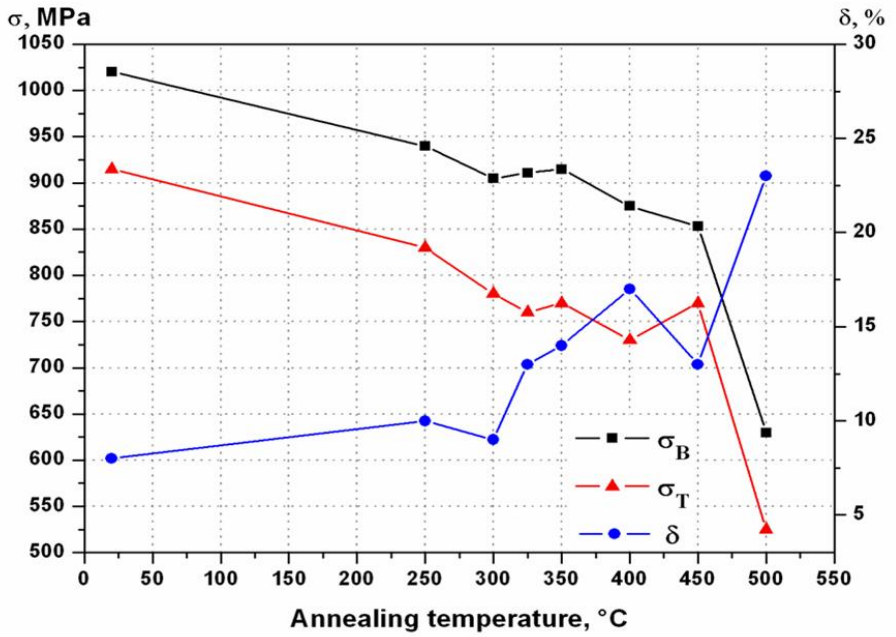


Рис. 2. Графики зависимости пределов прочности и пластичности, а также относительного удлинения титана ВТ1–0

Список литературы

1. Валиев Р.З., Александров И.В. Объемные наноструктурные металлические материалы: получение структура и свойства. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2007. – 398 с.: ил.
2. [13] V.V. Stolyarov, Y.T.Zhu, T.C. Lowe, R.Z. Valiev, Microstructure and properties of pure Ti processed by ECAP and cold extrusion / Mater. Sci. Eng. A 303, (2001) 82-89.

МЕТОД УВЕЛИЧЕНИЯ АДГЕЗИИ ТОНКИХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНОК В СТРУКТУРАХ ПОНИЖЕННОЙ РАЗМЕРНОСТИ

Казанский Н. Л., Колпаков В. А., Поликарпов М. С.

Институт систем обработки изображений РАН, Самара,
kazansky@smr.ru,
Самарский государственный аэрокосмический
университет имени академика С.П. Королева, г. Самара,
kolpakov@ssau.ru

Тонкие пленки металла (с толщиной не более 50–100 нм) широко применяются в качестве маскирующих слоев в процессах вакуумно-плазменного травления (ВПТ) элементов микро-, наноэлектроники, например, при формировании “тренчей” [1] и микрорельефа дифракционных оптических элементов (ДОЭ) [2]. Жесткие требования, предъявляемые к “тренчам” [1] и микрорельефу ДОЭ [2], ставят задачу повышения адгезии тонких металлических пленок, так как даже незначительное её уменьшение приводит к значительному подтравливанию материала подложки по границе металл-подложка и необратимому изменению формы перечисленных структур. Для решения данной задачи в настоящей работе в качестве исследуемых образцов использовались слоистые наноструктуры: тонкая металлическая пленка – атомарный слой органических загрязнений – поверхность подложки (Me–C_xH_y–Sub), которые подвергались обработке ионно-электронным потоком, формируемым высоковольтным газовым разрядом в атмосфере воздуха, кислорода, аргона.

Показано, что при обработке наноструктуры Me–C_xH_y–Sub ионно-электронным потоком до появления расплава непосредственно в первый момент времени на его поверхности возникают пузырьки газа, которые после резкого охлаждения (≈ 20^0C в мин.) были зафиксированы на МИИ – 4 в виде микровздутий тонкой металлической пленки [3]. Наличие микровздутий свидетельствует о том, что в конечном итоге в процессе бомбардировки в области границы раздела Me–C_xH_y–Sub протекают необратимые процессы полной диссоциации органических молекул, характерным отличием которых является превращение веществ, загрязняющих поверхность контактирующих материалов, в газообразный продукт и осадок. Наличие осадка было зафиксировано и при обработке в режиме, когда $T < T_{pl}$ (где T_{pl} – температура образования расплава), причем его распределение по сравнению с предыдущим случаем носит равномерный (нелокальный) характер, что объясняется отсутствием деформации металлической пленки, и, как следствие, равномерным распределением подводимой энергии вдоль всей границы раздела. Таким образом, ионно-электронная бомбардировка поверхности наноструктуры Me – C_xH_y–Sub способствует активной диссоциации углеводородных молекул. Химически активные радикалы газа и осадка взаимодействуют с поверхностными атомами подложки и металлической пленки, образуя оксиды, нитриды, карбиды, отличающиеся значительной величиной энергии связи. Следовательно, образование наносистемы тонкая металлическая пленка – химические соединения – поверхность подложки (Me–$C_x^*H_y^*$–Sub) служит основным механизмом увеличения адгезии в исследуемой структуре [3].

Экспериментально показано, что в течение времени $0 < t_{obl} \le 3$ мин в наносистеме Me–C_xH_y–Sub протекают процессы установления теплового равновесия. По мере его установления отвод энергии от межфазной границы подложкой уменьшается, а доля поглощенной энергии возрастает, интенсифицируя тем самым диссоциацию органических молекул. При $t_{obl} \ge 3$ мин. энергии, доставляемой промежуточному слою, вполне достаточно для полной диссоциации молекул углеводородов и образования прочных

химических соединений в области границы раздела: металл – поверхность подложки. Прочность связи между металлической пленкой и поверхностью подложки достигает прочности связи между атомами материала подложки.

Анализ зависимости адгезии от тока разряда, представленной на рис.1, показывает, что она является нелинейнаяой и состоит из трех участков. $0 \le I \le 40$ мА – участок прямолинейного роста, на котором величина разброса значений адгезионной прочности (DA) минимальна, структура органической пленки на границе раздела существенно не меняется. На участке $40 \le I \le 80$ мА наблюдается экспоненциальный рост значений A, причем с увеличением тока разряда ΔA также возрастает и достигает своего максимума при $I = 80$ мА: происходит интенсивное разложение органической пленки и наведение разорванных связей между атомами на границе раздела Me–C_xH_y–Sub. Возникающее в этом случае увеличение величины ΔA определяет формирование различных по своей структуре химических соединений. При $I \ge 80$ мА рост адгезии прекращается, а величина DA уменьшается: все молекулы слоя органической пленки продиссоциировали с образованием химических соединений, имеющих более упорядоченную структуру, и дальнейшее увеличение тока нецелесообразно.

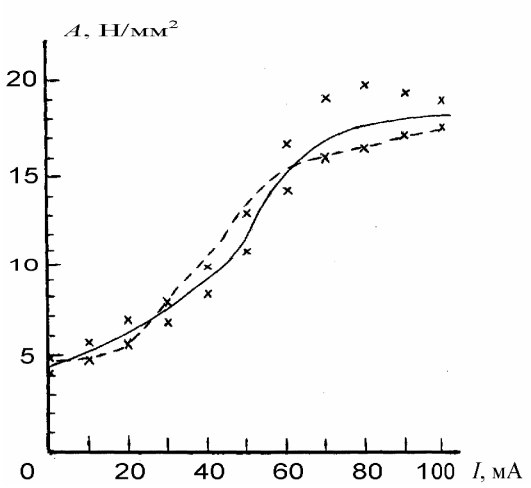


Рис. 1. Зависимость адгезии медной пленки к поверхности ситалловой подложки от тока разряда: $U = 2$ кВ; $t_{obl} = 3$ мин; $t_{zagr} = 10$ мин.

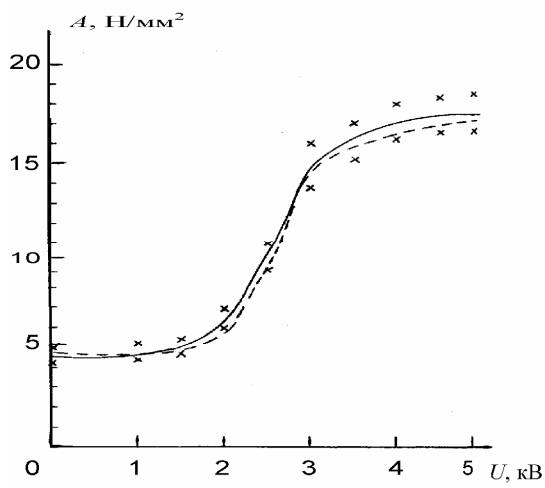


Рис. 2. Зависимость адгезии медной пленки к поверхности ситалловой подложки от ускоряющего напряжения: $I = 20$ мА; $t_{obl} = 3$ мин; $t_{zagr} = 10$ мин;

Анализ кривой, представленной на рис.2, показывает наличие у зависимости $A = f(U)$ также трех участков. При $0 \le U \le 0{,}5$ кВ расстояние, на которое распространяется ионно-электронный поток, меньше, чем расстояние до образца [4], вследствие чего бомбардировки его поверхности не происходит, структура органической пленки сохраняется, и адгезионная прочность не меняется. Необходимо отметить, что в работе [4] в подобных условиях отсутствовало травление материала. В диапазоне напряжений $0{,}5 < U \le 3{,}5$ кВ происходит модификация слоя углеводородов. Большая крутизна кривой $A = f(U)$ при $1{,}2 \le U \le 3{,}5$ кВ по сравнению с участком $0{,}5 < U \le 1{,}2$ кВ объясняется большими значениями энергии, передаваемой частицами ионно-электронного потока поверхности металлической пленки ($E_n(U)$) [4]. Значения $E_n(U)$, необходимые для полной диссоциации молекул всей органической пленки, наблюдаются при ускоряющих напряжениях свыше 3,5 кВ.

Получена аналитическая зависимость, связывающая величину адгезии с параметрами технологического процесса (длительность обработки, ток разряда, ускоряющее напряжение), которая имеет вид:

$$A = N_0 \exp\left[-\exp\left(\frac{E_{Sub-C_xH_y}}{E_{Me-C_xH_y}} \right) \right] \left[1 + \left(\frac{t_{obl}}{t_{tb}} \right)^{3/2} \exp\left(1 - \frac{E_{Me-C_xH_y}}{E_n(U)} \right) \right] \frac{1}{V_{gr} N_a} \sum_{i=1}^{l} \Delta E_i ,$$

где $t_{tb} = \frac{V_1^{2/3}}{4\pi D_0^{(1)}} \exp\left(\frac{E^*}{JStE_n(U)} \right)$ – время установления теплового равновесия в системе Me–C_xH_y–Sub; $E_{Me-C_xH_y}$ – энергия единичной связи металла с органикой; t_{obl} – длительность обработки; V_{gr} – объем межфазной границы; DE_i – разность энергий единичных связей для i–й компоненты межфазной границы; l – число компонент (материалов), образующих межфазную границу. Для сравнения, на рис.1, 2 приведены также расчетные зависимости, полученные с помощью данного выражения. Хорошее соответствие расчетных кривых экспериментальным данным показывает, что разработанная модель адекватно описывает физический процесс увеличения адгезии металлических пленок к поверхности диэлектрика в процессе бомбардировки структуры Me–C_xH_y–Sub ионно-электронным потоком.

Таким образом, увеличение адгезии обеспечивается диссоциацией органических молекул слоя загрязнений на границе раздела металл–подложка в результате установления теплового равновесия в наносистеме Me–C_xH_y–Sub; максимальные значения адгезионной прочности достигаются при времени обработки не менее 3 минут, токе разряда 80 мА, ускоряющем напряжении 4 кВ; бомбардировка структур Me–C_xH_y–Sub ионно-электронным потоком приводит к увеличению адгезии тонких металлических пленок не менее чем в 3,8 … 10 раз. Показано, что предложенный метод позволяет снизить требования к чистоте поверхности, уменьшить время обработки в 10 раз, достигнуть значения адгезии, превышающие в 1,5–2 раза значения, получаемые традиционными методами, в которых применяются подложки с технологически чистой поверхностью.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ, Правительства Самарской области и Американского фонда гражданских исследований и развития (грант № RUX0-014-SA-06) в рамках российско-американской программы "Фундаментальные исследования и высшее образование" (BRHE) и гранта Президента РФ для поддержки молодых российских ученых МК-3038.2007.9.

Список литературы

1. Орликовский А.А. Плазменные процессы в микро- и наноэлектронике. Часть 1. Реактивное ионное травление. Микроэлектроника, 1999, т.28, №5, с. 344-362.
2. Методы компьютерной оптики / Под ред. В.А. Сойфера. М.: Физматлит, 2000, 688 с.
3. Колпаков В.А. Механизм адгезии в структурах металл – диэлектрик после бомбардировки потоком заряженных частиц. Часть 1. Моделирование механизма увеличения адгезии. Физика и химия обработки материалов, 2006, №5, с. 41-48.
4. Колпаков В.А. Моделирование процесса травления диоксида кремния в плазме газового разряда высоковольтного типа. Микроэлектроника, 2002, т.31, №6, с.431-440.

МОДИФИКАЦИЯ СВОЙСТВ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

Сарасеко М. Н., Поддубная Н. Н.

Институт технической акустики НАН Беларуси, Витебск, Беларусь
saraseko@rambler.ru

Из множества современных материалов заметная роль, обусловленная широким диапазоном ее разнообразных физических и химических свойств, принадлежит керамике. У распространенных керамических материалов (оксидов алюминия, магния, тория) термическая устойчивость намного превышает устойчивость большинства сталей и сплавов. Широк спектр материалов, среди которых есть и диэлектрики, и полупроводники, и проводники (сравнимые по проводимости с металлами), и сверхпроводники. Важным достоинством керамики является высокая доступность сырья, в том числе для получения бескислородной керамики типа карбидов и нитридов кремния, циркония или алюминия, заменяющих дефицитные металлы. В последние годы резко возрос интерес к конструкционной и функциональной керамике. Таким образом, керамические материалы привлекают внимание исследователей, прежде всего, возможностью создания новых материалов с необходимыми свойствами.

В работе рассмотрена возможность получения керамических материалов с улучшенными характеристиками с использованием метода химического осаждения. Основным преимуществом метода химического осаждения является равномерное покрытие всех материалов (металлических и керамических) различной геометрической формы. Показана возможность применения данного метода для легирования керамических материалов с целью улучшения их электрофизических свойств. Легирование керамических материалов проводили путем нанесения тонкого металлического слоя на керамическую смесь перед спеканием. Исследовали три группы материалов:

- конденсаторную керамику на основе титаната бария и пьезоэлектрическую керамику на основе ЦТС,
- конструкционную керамику на основе диоксида циркония,
- двухслойные композиционные материалы металл–пьезоэлектрик.

Керамические материалы представляли собой готовые синтезированные смеси. Осаждение металлов меди, никеля и кобальта осуществляли из стандартных растворов для металлизации керамики. Толщина металлической пленки не превышала для первых двух керамик 0,1–0,2 мкм, т.к. при большом количестве легирующей добавки резко изменяются электрофизические свойства изделий. Толщина металлического слоя для композиционных материалов составляла 10 – 15 мкм.

Получены следующие результаты.

Учитывая, что обжиг керамических материалов протекает при температурах выше 1000^{o}C [1], снижение температуры спекания является актуальной задачей. Введение модифицирующих добавок в керамику перед спеканием является одним из способов снижения температуры обжига [2]. Исследования показали, что при введении добавок никеля и меди химическим осаждением на шихту конденсаторной и пьезоэлектрической керамики наблюдается интенсификация процесса спекания. Кривые усадки легированных керамик проходят выше, чем у керамик без добавок. Добавка меди из-за низкой температуры плавления оказывает ярко выраженное влияние на процесс усадки. Усадка керамики протекает быстрее, плотность керамики повышается. При этом снижается температура спекания, что в производственных условиях приводит к снижению энергоемкости технологического процесса. Температура спекания снижается на 100-150^{o}C, плотность изделий повышается на 20-30 %. Электрофизические свойства керамических образцов при этом остаются приемлемыми. Интенсификация процесса спекания керамики происходит, по мнению авторов, из-за присутствия жидкой фазы. Из-

вестно, что при жидкофазном спекании на границах зерен синтезируемой керамики жидкая фаза способствует устранению пор из керамики вследствие ускорения транспортировки массы вдоль границ зерен (в места, где располагаются поры). Возникающая жидкая фаза, участвуя в переносе структурных элементов, не только снижает температуру реакции, но и значительно ускоряет взаимодействие реагирующих компонентов сырьевой смеси и снижает устойчивость их кристаллических решеток и, следовательно, ускоряет процесс образования материала [3].

Введением металлических добавок в керамику диоксида циркония преследовали цель стабилизации структуры [4]. Обычно стабилизация керамики достигается введением добавок в виде порошка в исходную шихту с дальнейшим длительным перемешиванием [5]. Введением стабилизирующей добавки в виде металла на поверхность исходных частиц шихты химическим осаждением удается получить частично стабилизированную керамику диоксида циркония с требуемой степенью стабилизации при более низких температурах и с меньшим количеством вводимой добавки. При этом происходит значительная интенсификация самого процесса спекания, что находит выражение в увеличении плотности спеченных образцов при более низких температурах.

Известно, что объемные композиционные материалы феррит–пьезоэлектрик обладают магнитоэлектрическим эффектом. Чтобы увеличить значение магнитоэлектрического коэффициента получают слоистые структуры путем склеивания слоев пъезокерамики и магнетика. Авторами получены двухслойные композиционные материалы металл–пьезоэлектрик методом осаждения металлов, обладающих магнитными свойствами, на пьезоэлектрик. Применение метода осаждения позволяет получить качественные слоистые структуры, исключая операцию склеивания слоев. Материалы получены для дальнейшего исследования магнитоэлектрических характеристик.

Таким образом, применение метода химического восстановления металлов в керамической технологии приводит к изменению (модификации) свойств готовых изделий: ускорению усадки, повышению плотности керамики, снижению температуры спекания, повышению магнитоэлектрических характеристик.

Полученные материалы необходимы для изготовления изделий электронной техники различного назначения.

Список литературы

1. Окадзаки, К. Технология керамических диэлектриков / К.Окадзаки.- М.: Энергия, 1976.- 336 с.
2. Гегузин, Я.Е. Физика спекания / Я.Е. Гегузин. - М.: Наука, 1984.- 311 с.
3. Глозман, И.А. Пьезокерамика / И.А.Глозман. М.: Энергия, 1972, 288 с.
4. Шевченко, В.Я. Техническая керамика / В.Я.Шевченко,С.М.Баринов М.: Наука, 1993, 186 с.
5. Ротенберг, Б.А. Керамические конденсаторные диэлектрики / Б.А. Ротенберг. - Санкт – Петербург: НИИ Гириконд, 2000.- 246 с.

:

НЕИЗОТЕРМИЧЕСКОЕ ВЫСОКО-СКОРОСТНОЕ СПЕКАНИЕ ПОРИСТЫХ ТЕЛ

Ланин А. Г., Федик И. И.

Скоростное неизотермическое спекание может быть основой способа получения нанокристалличеких материалов высокой прочности из порошковых прессовок.

Исследовано спекание пористых карбидных заготовок из ZrC при нагреве индукционным способом со скоростью 600 K/s увеличивающей усадку в 10^3 раз, по сравнению с изотермическим спеканием. Определено влияние начальной плотности образцов и параметров нагрева на структуру и свойства ZrC. Выбраны оптимальные усло-

вия спекания образцов с сохранением исходного мелкого зерна и достижения высокого уровня прочности. Обсужден возможный механизм спекания порошков в неоднородном температурном поле за счет действия температурных напряжений в объеме тела. Уплотнение пористого тела, стремящегося уменьшить избыточную свободную энергию F за счет капиллярных напряжений $\sigma_к = F/\delta V = -\alpha(1-П)/l_П$, ускоряется за счет повышения подвижности дислокаций на шероховатых поверхностях частиц под действием термических напряжений $\sigma_т = f(\delta T/\delta t)$ и диффузионно-вязкого проскальзывания порошинок.

Анализируются возможности использования других методов скоростного нагрева: микроволнового, лазерного, плазменного для получения компактных нанокристаллических образцов материалов.

ПРОЧНОСТЬ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ТУГОПЛАВКИХ СОЕДИНЕНИЙ ПРИ СИЛОВОМ И ТЕРМИЧЕСКОМ ВОЗДЕЙСТВИЯХ

Ланин А. Г

Рассмотрены структурные характеристики различных видов композитов на основе безкислородных соединений и оксидов приготавливаемых методами порошковой металлургии. Проанализированы закономерности изменения прочности, термопрочности и трещиностойкости при различных видах нагружения. Обсуждены возможные технологические способы и приемы повышения их механических свойств.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПРОЦЕССОВ ВЫДЕЛЕНИЯ ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ И РЕКРИСТАЛЛИЗАЦИИ ПРИ ОТЖИГЕ ДЕФОРМИРОВАННОГО ЦИРКОНИЕВОГО СПЛАВА

Перлович Ю.А., Дряхлов С. Л.*, Исаенкова М. Г., Актуганова Е. Н.*

Московский инженерно-физический институт (государственный университет)
** ОАО Чепецкий Механический Завод, Глазов,*

На основе данных рентгеновского исследования проведен анализ взаимосвязи процессов выделения интерметаллидных фаз и рекристаллизации в циркониевом сплаве, содержащем 0.3%Fe, 1.2%Sn, 1%Nb при их технологической обработке.

При модификации технологии производства плоского профиля из сплава Zr–0,3%Fe–1,2%Sn–1%Nb возникает необходимость детального исследования взаимосвязи процессов структурообразования, протекающих в материале на разных технологических этапах изготовления полуфабрикатов, включая ковку, закалку, горячую и холодную прокатку, а также промежуточные и заключительный отжиги. Интерметаллидные фазы, присутствующие в изучаемом сплаве, отвечают за его упрочнение, но в то же время влияют на все структурообразующие процессы, причем, конкретный характер этого влияния нуждается в уточнении. Целью данной работы являлось выяснение влияния отжига полуфабриката плоского профиля после горячей прокатки на развитие рекристаллизационных процессов при отжиге конечного плоского профиля (листа), получаемого холодной прокаткой. Относительное содержание интерметаллидных фаз оценивали по интегральной интенсивности их рентгеновских отражений, а о развитии рекристаллизации судили по изменению текстуры и по угловой ширине рентгеновских

линий, уменьшающейся по мере совершенствования кристаллической решетки. Прокатка плиты при температуре (α+β)-области диаграммы состояния (~750÷800°C) сопряжена с частичным разрушением интерметаллидных фаз, а последующие отжиги в верхнем диапазоне температур α-области и нижнем диапазоне температур (α+β)-области (~620÷670°C) приводят к их повторному восстановлению. Причем, отжиг горячекатаного полуфабриката листа в α-области вызывает увеличение объемной доли интерметаллидов типа $Zr(Nb, Fe)_2$ (фаза Лавеса) с кристаллической решеткой ГПУ, а отжиг в нижнем диапазоне температур (α+β)-области приводит к увеличению доли интерметаллидов типа $(Zr, Nb)_2Fe$ с решеткой ОЦТ. Преобладание в листе той или иной интерметаллидной фазы при дальнейшей холодной прокатке оказывает существенное влияние на уровень деформационного наклепа и тем самым - на развитие рекристаллизации при заключительном отжиге.

МЕХАНИЗМЫ И КИНЕТИКА МЕХАНИЧЕСКОГО СПЛАВЛЕНИЯ БИНАРНЫХ ПОРОШКОВЫХ СМЕСЕЙ Fe-M (M = B, C, Mg, Al, Si, Ge, Sn, Pb)

Елсуков Е. П., Дорофеев Г. А.

Физико-технический институт УрО РАН, Ижевск, Россия
yelsukov@fnms.fti.udm.ru

С использованием комплекса экспериментальных методов установлены общие и отличительные черты механического сплавления (МС) Fe с *sp*-элементами.

К общим закономерностям можно отнести формирование наноструктурного состояния в частицах α-Fe, проникновение *sp*-атомов вдоль границ зерен α-Fe, их сегрегация и формирование первых фаз Fe–M на начальной стадии МС в интерфейсных областях (граница и приграничные искаженные зоны); реализация любого типа твердофазных реакций (ТФР) только при достижении наноструктурного состояния.

Различия в типе ТФР и их кинетике определяются отношением ковалентных радиусов ($A_m = R_M / R_{Fe}$), конфигурацией внешней электронной оболочки *sp*-атома, концентрацией (x_M) *sp*-элемента и особенностями равновесной фазовой диаграммы (РФД).

При МС α-Fe с Al (Si, Ge, Sn), имеющих приблизительно равный или существенно больший атомный размер ($A_m = 1{,}01$; 0,95; 1,04; 1,21), наличие на РФД интерметаллидов и области существования твердых растворов Fe(M), на первой стадии МС в интерфейсах образуются наиболее стабильные интерметаллиды. Конечная стадия МС характеризуется формированием пересыщенных твердых растворов (ПТР) в объеме зерна при условии, что $x_M \le 32$ ат. % Si (Ge, Sn) и ≤ 50 ат.%Al. В системах Fe–Al (Si, Ge) концентрация x_M в ПТР становится максимальной одновременно с образованием ПТР, в то время как в системе Fe–Sn ПТР насыщается Sn постепенно.

При МС α-Fe с C и B ($A_m = 0{,}66$ и 0,70) на первой стадии образуются в интерфейсах аморфные фазы Am(Fe–M). Формирование Am(Fe–B) фазы характеризуется более медленной кинетикой по сравнению с формированием Am(Fe–C) фазы. Если $x_M > 15$ ат. % C(B) за стадией аморфизации следует процесс образования карбидов и боридов.

В несмешиваемых в равновесном состоянии системах Fe–Mg и Fe–Pb с $A_m = 1{,}11$ и 1,26, соответственно, обнаружена только одна стадия МС – образование ПТР при условии, что $x_M < 7$ ат. % Mg и $x_M < 5$ ат. % Pb.

ОБЪЕМНЫЕ НАНОКОМПОЗИТЫ В СИСТЕМЕ Fe–C, ПОЛУЧЕННЫЕ МЕХАНИЧЕСКИМ СПЛАВЛЕНИЕМ И МАГНИТНО-ИМПУЛЬСНЫМ ПРЕССОВАНИЕМ

Елсуков Е. П., Иванов В. В.*, Коныгин Г. Н., Заяц С. В.*, Ломаева С. Ф.

Физико-технический институт УрО РАН, Ижевск,
yelsukov@fnms.fti.udm.ru
[2]*Институт электрофизики УрО РАН, Екатеринбург*

Рентгеновская дифракция, атомная силовая микроскопия (АСМ), рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС), измерения коэрцитивной силы, плотности и микротвердости были использованы для изучения объемных нанокомпозитов, полученных магнитно-импульсным прессованием (МИП) механически сплавленных (МС) порошков с общим содержанием С от 5 до 25 ат.%. МС было выполнено измельчением смесей элементарных порошков Fe и С (Fe+C), а также измельчением порошка Fe в растворе винилтриэтоксисилана в гептане (Г+ВТЭС). Компактированные образцы имели форму дисков диаметром 15 мм и толщиной 1–2 мм. Наилучшие результаты получены при температуре прессования 500 ºС и давлении в импульсе 3 ГПа.

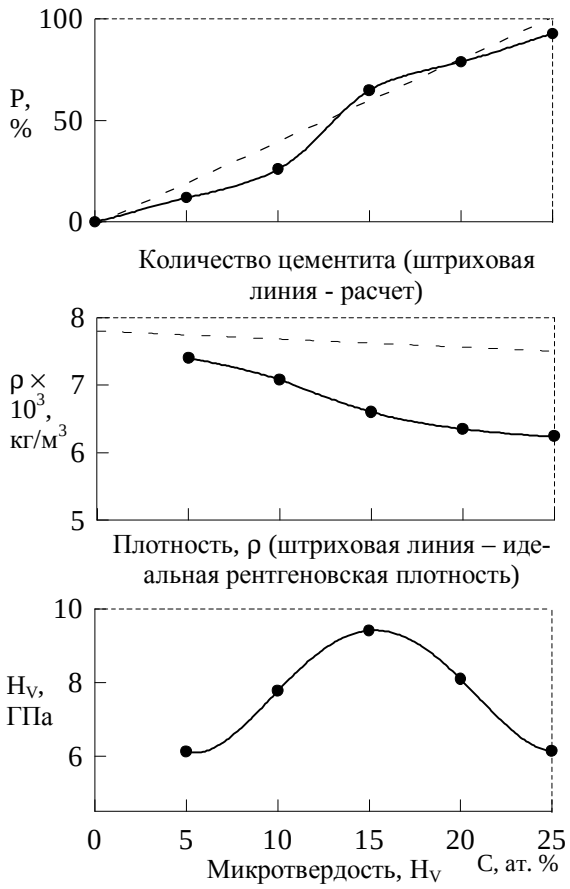


Рис. 1

Отношение количества α-Fe и Fe_3C фаз в образцах (Fe+C) хорошо согласуется с общим содержанием С, закладываемого при МС. Размер зерна во всех фазах составляет 40–50 нм. Плотность (ρ) компактов монотонно уменьшается от 7,4 г/см^3 (95% рентгеновской плотности) для образца с 5 ат.% С до 6,3 г/см^3 (82% рентгеновской плотности) для образца с 25 ат.% С. Зависимость микротвердости H_V от концентрации С представляет собой кривую с максимумом $H_V \approx 9$ ГПа при 15 ат.% С (рис. 1).

Количество цементита в образце (Г+ВТЭС) составляет ~40 вес.%, то есть соответствует 10–15 ат.% С. Наряду с α-Fe и Fe_3C обнаружено малое количество (~1 вес.%) фазы Fe_2SiO_4. В образце после отжига (МИП+800ºС(1ч)) эта фаза не обнаруживается (рис. 2). Данные РФЭС подтверждают наличие фазы силиката железа (рис. 3). Возможно, что именно ее присутствие приводит к «армированной» морфологической структуре цементитной фазы в образце (рис. 4) и, как следствие, к неожиданно высоким значениям микротвердости и плотности: $H_V \approx 14$ ГПа, ρ = 7,3 г/см^3 (см. таблицу). Известно, что собственное значение микротвердости цементита составляет 10 ГПа [1].

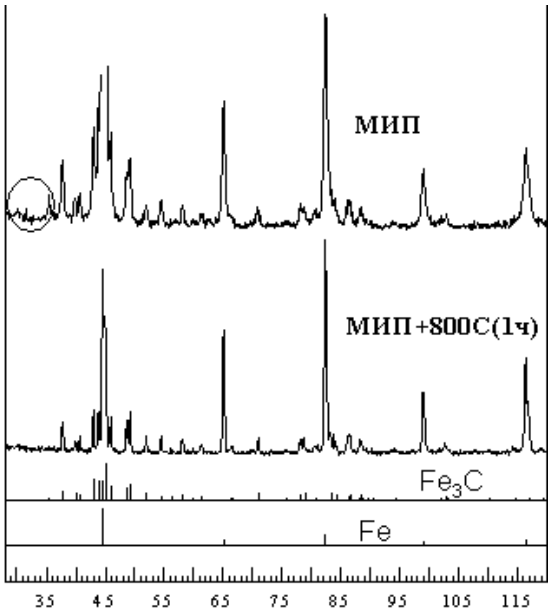


Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы компактированного и отожженного образцов (Г+ВТЭС).

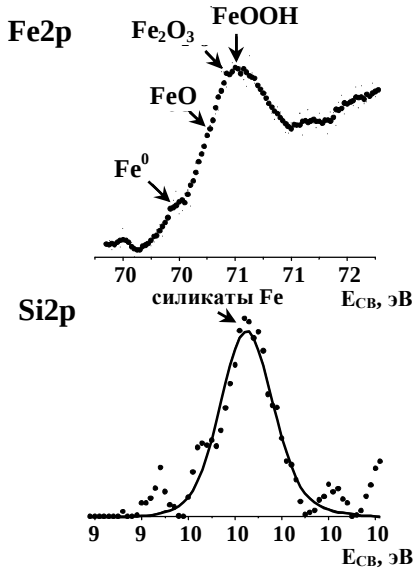


Рис. 3. РФЭ-спектры образцов (Г+ВТЭС)

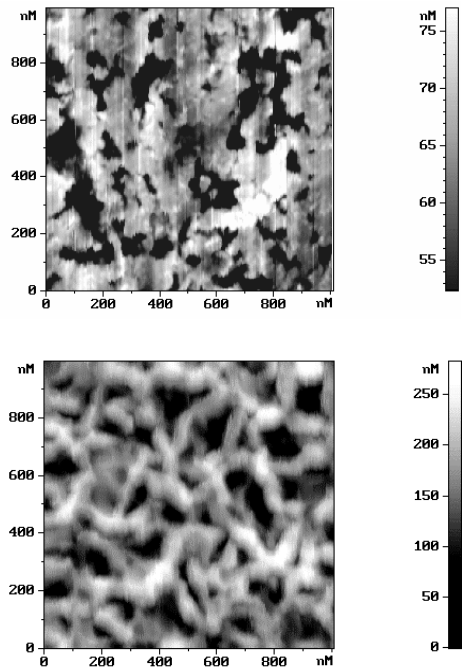


Рис. 2. АСМ-изображения топографии поверхности компактированных образцов Fe(85)C(15) и (Fe/Г+ВТЭС)

Таблица. **Весовая доля цементита, средний размер зерна (á*L*ñ), плотность (ρ), микротвердость (*H*) и фактор пластичности (D*Д*).**

	Образец	
	Fe(85)C(15) МИП	Fe/Г+ВТЭС МИП (армированная структура)
P_{Fe_3C}, вес. %	55	41
á*L*ñ, нм	40	25
ρ, $\times 10^3$ кг/м^3	6.7	7.3
H, ГПа	9.3	13.9
Δ*Д*, нм	60	45

Работа выполнена при финансовой поддержке Президиума РАН, СО и УрО РАН.

Список литературы

1. Umemoto M. et al. Scripta Mater. **45** (2001) 391.

МЕХАНОАКТИВИРОВАННЫЕ НАНОСИСТЕМЫ: ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ АСПЕКТЫ И ПРАКТИЧЕСКИЕ ПРИМЕНЕНИЯ

Елсуков Е. П.

Физико-технический институт УрО РАН, Ижевск,
yelsukov@fnms.fti.udm.ru

В настоящем докладе обобщены результаты исследований, проводимых в отделе физики и химии наноматериалов ФТИ УрО РАН при научно-техническом сотрудничестве с другими организациями в области механоактивации (механическое измельчение и сплавление) систем на основе Fe и лекарственных препаратов.

Рассматриваются следующие вопросы:

1. Типы твердофазных реакций при механическом сплавлении (МС) и механическом измельчении (МИ);
2. Микроскопические механизмы МС бинарных смесей Fe с sp-элементами;
3. Деформационно-индуцированное растворение фаз в нанокристаллическом α-Fe;
4. Термо-индуцированный возврат неравновесных наносистем к равновесию;
5. Физико-химические свойства механоактивированных наносистем (магнитные, механические, коррозионные):
   - 5.1. Формирование магнитных моментов и сверхтонких магнитных полей в неупорядоченных наносистемах;
   - 5.2. Гистерезисные магнитные свойства системы Fe-C, как основа для неразрушающего контроля высокоуглеродистых сталей и чугунов после деформационных и термических воздействий;
   - 5.3. СВЧ магнитные характеристики композитов с механоактивированными порошками Fe и Fe-Si;
   - 5.4. Коррозионное поведение порошков Fe, измельченных в агрессивных органических средах;
   - 5.5. Морфология, плотность и микротвердость компактированных нанокомпозитов в системе Fe-C;
6. Применение механоактивированного кальция глюконата для лечения заболеваний костных тканей и зубов, обусловленных нарушением кальциевого обмена в организме.

В докладе особо подчеркивается определяющая роль наноструктуры в процессах ускоренного массопереноса, образования метастабильных фаз, перехода к равновесию, и в формировании физико-химических свойств механоактивированных объектов.

ОСОБЕННОСТИ МЕХАНИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ НИКЕЛИДА ТИТАНА, ПОДВЕРГНУТОГО ИНТЕНСИВНОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ

Прокофьев Е. А., Гундеров Д. В., Лукьянов А. В.

Уфимский государственный авиационный технический университет, Уфа,
egpro@mail.ru

Интенсивная пластическая деформации (ИПД) с успехом применяется для получения ультрамелкозернистых (УМЗ) и нанокристаллических (НК) структур во многих металлах и сплавах. Особый интерес вызывает возможность получения наноструктурного состояния в сплавах с эффектом памяти формы (ЭПФ) Ti–Ni. Такие сплавы могут находить широкое применение в различных областях науки и техники, особенно в ме-

дицине. Предыдущие исследования показали, что измельчение структуры, методами ИПД приводит к существенному повышению механических свойств и функциональных характеристик в никелиде титана.

В частности, предел дислокационной текучести сплавов в УМЗ состоянии вдвое выше по сравнению с крупнозернистыми аналогами. Кроме высокой прочности, полученные равноканальным угловым прессованием (РКУП) сплавы TiNi демонстрируют необычно высокую пластичность – более 60 %, и высокую однородную деформацию при растяжении при комнатной температуре.

Для анализа природы необычного механического поведения проведены исследования микроструктуры УМЗ образцов $Ti_{49.4}Ni_{50.6}$ после испытаний на растяжение. Исследования показали, что на участке однородной деформации при растяжении значительного дополнительного измельчения зерна УМЗ Ti–Ni не происходит, однако в зернах накапливается высокая плотность дислокаций.

Микроструктура образца в области шейки сильно измельчается, в границах исходных зерен формируются пакеты нанодвойников и полосы деформации толщиной 20-40 нм. По-видимому, высокую однородную деформацию в УМЗ TiNi обеспечивает низкий модуль Юнга Ti–Ni и возможность накопления в структуре Ti–Ni большей плотности дефектов.

С другой стороны, использование метода интенсивной пластической деформации кручением (ИПДК позволяет получать образцы с аморфно-нанокристаллической структурой и максимально высокими прочностными свойствами (до 2500 МПа). Отжиг такого состояния при 550°C позволяет получить образцы с размером зерна около 300 нм, которые при механических испытаниях также показывают сочетание высокой прочности и пластичности, как и РКУП образцы.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫХ ИЗМЕНЕНИЙ ПРИ ИНТЕНСИВНОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ И ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКЕ НА СВОЙСТВА СТАЛЕЙ

Петрова Н. Д., Петров П. П., Платонов А. А., Иванов А. М.

Институт физико-технических проблем Севера СО РАН, Якутск,
nakalykay@mail.ru, ppp32@mail.ru,
aplatonov@iptpn.ysn.ru, a.m.ivanov@iptpn.ysn.ru

Введение

Задача управления структурой и свойствами материалов посредством интенсивной пластической деформации (ИПД) и термической обработки (ТО) является актуальной научно-технической задачей. В настоящей работе представлены результаты исследования влияния режимов равноканального углового прессования (РКУП) и ТО на изменение структуры и фазовое состояние конструкционной стали.

Материал и методика эксперимента

Эксперименты проводились на низкоуглеродистой конструкционной стали марки Ст3сп (0.17 % C, 0.2% Si, 0.54% Mn, 0.14% Cr, 0.14% Ni, 0.04 % Co, 0.25% Cu, 98.52% Fe) с феррито-перлитной структурой. Механические свойства стали в состоянии поставки: $\sigma_т$ = 330 МПа, $\sigma_в$ = 504 МПа, $\delta_к$ = 27,6 %; средний размер зерна 19 мкм; микротвердость 1,37 ГПа.

Цилиндрические заготовки из Ст3сп размером ∅20×100 мм были подвергнуты РКУП по маршрутам «*C*» и «B_c», при этом варьировали температуру *T* и число *n* циклов прессования. Кроме того, некоторые заготовки подвергали закалке и комбиниро-

ванному воздействию РКУП и ТО (закалка, отпуск, РКУП). Угол пересечения каналов $Y = 120^0$. Режимы РКУП и ТО представлены в таблице.

Таблица

№	Состояние материала	Маршрут прессования	d, мкм	HV, ГПа
1	Исходное состояние – состояние поставки	-	19,0	1,37
2	Закалка с 880 ^{0}C	-	2,65	3,08
3	РКУП, $T = 400^0$C, $n = 2$.	C	10,5	2,5
4	РКУП, $T = 400^0$C, $n = 2$.	B_c	11,9	2,47
5	1) Закалка с $T = 880^0$C в воде; 2) Отпуск при 400^0C; 3) РКУП, $T = 400^0$C, $n = 2$.	C	6,1	3,7
6	1) Закалка с $T = 880^0$C в воде; 2) РКУП, $T = 400^0$C, $n = 1$; 3) Закалка с $T = 880^0$C в воде; 4) РКУП, $T = 400^0$C, $n = 1$.	C	5,6	2,54

Измерения микротвердости (микротвердомер «LM-700»), механические испытания (испытательная машина «UTS TestSysteme GmbH») и металлографические исследования (оптический микроскоп «Neophot-32») выполнены по стандартным методикам. Фазовый анализ проведен на дифрактометре ДРОН–3М.

Результаты исследования

В результате исследований на оптическом микроскопе, как видно на рис.1, после РКУП по маршрутам B_c и C формируется вытянутая структура вдоль направления прессования с малоугловыми границами субзерен (рис.1,*в*). На рис.1,*г–е* показана бейнитная структура, которая образуется после РКУП и ТО.

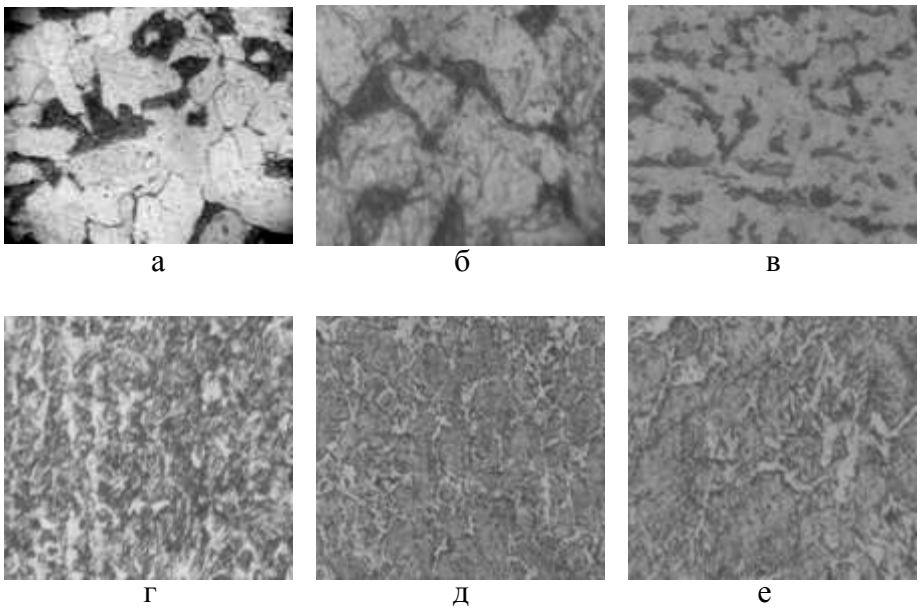


Рис.1. *а*) Ст3сп в состоянии поставки; *б*) после 2 циклов РКУП по маршруту B_c при $T = 400$°C; *в*) после 2 циклов РКУП по маршруту С при $T = 400$°C; *г*) после закалки с $T = 880$°C; *д*) после режима «закалка с $T = 880\ ^0$C + отпуск при $T = 400\ ^0$C + РКУП, C, $T = 400\ ^0$C $n = 2$»; *е*) после режима «закалка с $T = 880\ ^0$C + РКУП, $T = 400\ ^0$C, $n = 1$ + закалка с $T = 880^0$C + РКУП, C, $400\ ^0$C, $n = 1$». ×500

На дифрактограммах образцов, подвергнутых термомеханической обработке (ТМО), исчезли линии цементита Fe_3C: 2θ = 75.54; 85.09. Обнаружена дополнительная линия оксида марганца MnO_2: 2θ=120.04, что не наблюдалось у образцов после РКУП без ТО. Кроме того, увеличилась интенсивность максимума Fe (220), что может быть связано с образованием текстуры. Выявлено также увеличение уширения всех линий, вызванное формированием в результате ИПД структуры с большой плотностью дислокаций.

Таким образом, РКУП и ТО приводят к изменению структурно-фазового состояния стали Ст3сп, что отражается на свойствах материала.

Исследования выполнены в рамках федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2012 годы» (мероприятие 1.3, рег. № заявки 2007-3-1.3-07-01-200).

Именной указатель

Абдулхаликов Ш.М. 36
Абросимова Г.Е. 81
Авдеев С.Ф. 89
Акифьев В.А. 44, 292
Актуганова Е.Н. 358
Александров И.В. 146
Алексеев Н.И. 155, 157
Алексеева Е.И. 123
Алфимов М.В. 68
Аристова И. М. 81
Арсентьева И.П. 56
Астафурова Е.Г. 336, 338
Астафьев В.В. 139
Афанасьев В.Н. 155, 157

Багмутов В.П. 241
Бакрадзе Г. 217
Балабанова Н.В. 339
Балдохин Ю.В. 36
Барбэ Н.А. 62
Батурин А.А. 267, 270
Белозеров Е.В. 18
Белозеров И.М. 157
Белоусов В.А. 79
Белоусов Н.Н. 105
Бивол В.В. 62
Биленко Э.Г. 108
Борисов Д.П. 214
Браиловский В. 327
Бритков О.М. 117
Бродова И.Г 136, 139

Валиев Р.З. 64, 71,146, 253, 261, 264, 339
Ванди Л.-Ж. 39
Вегера И.И. 108
Вигдорович В.Н. 299
Викарчук А.А. 23, 25, 193, 317, 319, 322, 340, 342
Витязь П.А. 187
Вичужанин Д.И. 160
Власенкова Е.Ю. 25, 317, 319
Волков А.В. 123
Волкова Г.К. 250
Володкин Б.О. 123
Волынцев А.Б. 330
Воронова Л.М. 142

Галилеев С.М. 154, 157
Галиуллин Т.Р. 181
Гаркушин Г.В. 190
Гирсова Н.В. 270
Гладковский С.В. 324
Глазунова В.А. 250
Глезер А.М. 30, 169, 172
Гойхенберг Ю.Н. 163
Голосов Е.В. 25, 27
Горбань О.А. 333
Горбань С.В. 333
Горбенко О.Ю 103
Грановский А.Б. 79
Графутин В.И. 117
Гречихин Л.И. 5
Григорьева Л. 217
Гришков В.Н. 267, 270
Громов В.Е. 30, 31, 66
Грызунова Н.Н. 321, 322
Губин Н.Н. 154
Гундеров Д.В. 100, 351, 362
Гундырев В.М. 133

Даниленко И.А. 250, 333
Данилов В.Д. 39
Дегтярев М.В. 142
Денисова Д.А. 193
Дитенберг И.А. 273, 275
Дмитриев С.В. 123
Добаткин С.В. 338
Довженко О.А. 25, 317, 319
Дорогов М.В. 25, 317, 319
Дорофеев А.А. 39
Дорофеев Г.А. 359
Дорошкевич А.С. 250
Дручин И.С. 128
Дряхлов С.Л. 358
Дубинин С.А. 181
Дубинский С.М. 327
Дубовицкий А.В. 81
Дудник Е.А. 278, 281
Дьяченко П.Н. 120

Елохина Л.В. 139
Елсуков Е.П. 359, 360, 362
Ергин К.С. 39
Ермаков А.Е. 8, 10
Ерополов В.А. 123
Ефимов А.А. 15
Ефимов О.Ю. 181

Жгилев И.Н. 133, 149
Жилин В.М. 178
Жнякина Л.Е. 233

Забелин К.С. 11, 13
Забелин С.Ф. 11, 13
Завалишин В.А. 59
Зайнутдинов Ю.Г. 18
Захаров И.Н. 241

Захаров М.В. 292
Заяц С.В. 360
Зеленская Г.И. 305
Зеленский В.А. 11
Зельдович В.И. 131, 133, 149
Зозуля Э.В. 305
Зотова Е.С. 56
Зубков А.И. 303, 305

Иванов А.М. 363
Иванов В.В. 360
Иванов О.Н. 195
Иванов Ю.Ф. 31, 181
Иванчихина Г.Е. 190
Ивченко В.А. 33
Игнатова О.Н. 190
Ильинский А.И. 303, 305, 307, 309
Ильющенко А.Ф. 345
Инаекян К.Э. 327
Исаенкова М.Г. 358
Исламгалиев Р.К. 71, 97

Кадушников Р.М. 68
Казанский Н.Л. 353
Калетина Ю.В. 324
Калинин Ю.Е. 76, 79
Калита В.И. 241
Калошкин С.Д. 36, 39
Калугин В.В. 117
Кандаров И.В. 146
Канель Г.И. 190
Каримбеков М.А. 299
Карпинский Д.Н. 287
Карташев Ю.И. 155, 157
Кауль А.Р 103
Кедров В.В. 224, 227
Кильмаметов А.Р. 261
Киселев О.И. 15
Кислов Д.А. 124
Классен Н.В. 224, 227
Клубович В.В. 175
Кобелев Н.П. 85, 224, 227
Ковалев А.Н. 258
Ковалева М.Г. 195
Коваленко В.В. 31, 66
Колобов Ю.Р. 27, 195
Колпаков В.А. 353
Колыванов Е.Л. 85
Комлев Д.И. 241
Коновалов С.В. 30, 31
Кононов А.Г. 114
Константинова Т.Е. 250, 333
Коныгин Г.Н. 360
Копылов В.И. 270
Корзников А.В. 130, 219, 275
Корзникова Г.Ф. 219, 221
Коротаев А.Д. 214
Коротицкий А.В. 327
Коршунов А.И. 39
Коршунов Л.Г. 130, 163, 166, 199, 206
Косицына И.И. 59
Котляр В.В. 255, 258
Котречко С.А. 35
Кравец Л.И. 62
Красильников Н.А. 97
Красников А.С. 42
Кривко О.А. 224, 227
Кудренко Е.А. 224, 227
Кузнецов П.В. 267
Кулаков В.И. 81
Кулик Ю.О. 333
Кунавин С.А. 264

Ланин А.Г. 357, 358
Лаптев А.И. 36, 39
Латыш В.В. 146
Лиманова Н.И. 128
Литовченко И.Ю. 235, 238
Ломаева С.Ф. 360
Лотков А.И. 267, 270
Лукьянов А.В. 100, 362
Лученок А.Р. 345
Лябук С.И. 309
Лялина Н.В. 113
Ляхович А.М. 111, 113

Макаров А.В. 160, 199, 202, 206, 210
Малашенко В.В. 297
Малыгина И.Ю. 199, 202, 210
Мальцев В.А. 184
Мальцева Л.А. 59, 294
Мальчиков Г.Д. 94
Манаенков С.Е. 169
Маркова Л.В. 175
Мельников О.В. 103
Микляев Ю.В. 120
Мильман Ю.В. 3
Мирзаев Д.А. 152
Миркин Л.И. 42
Михайлова Т.Н. 292
Мозжаров С.Е. 175
Морозов Н.Ф. 15
Мошков В.Ю. 214
Мощенский Ю.В. 230, 233
Муктепавела Ф. 217
Мурашкин М.Ю. 71, 261, 264
Муслов С.А. 247
Мухин М.Л. 18
Мысик А.А. 10

Найденкин Е.В. 338
Налимов А.Г. 255

Нерушев О.А. 184
Нестеренко Д.В. 91
Николаюк И.В. 11, 13
Новопашин С.А. 184
Носкова Н.И. 130
Нургалеева В.В. 64
Нурисламова Г.В. 71, 97

Овчинников С.В. 214
Озерец Н.Н. 59
Опаричев А.Б. 299
Опаричев Е.Б. 299
Осинцева А.Л. 210
Осипов Ю.Г. 155, 157

Палистрант Н.А. 62
Перевощикова Н.Н. 244
Перекрестова Л.Д. 250
Перлович Ю.А. 358
Пермякова И.Е. 169
Петров П.П. 363
Петрова Н.Д. 363
Петрова Т.М. 155, 157
Печеркина Н.Л. 18
Пилюгин В.П. 166, 324
Пинжин Ю.П. 214
Платонов А.А. 363
Плотникова М.Р. 172
Поддубная Н.Н. 356
Поздеева Н.А. 202, 210
Полетаев Г.М. 66
Поликарпов М.С. 353
Половцев С.В. 155, 157
Полунина О.В. 44, 292
Поляков А.В. 351
Попов А.Г. 18
Попова Л.А. 278
Прокофьев Е.А. 100, 362
Прокофьев С.И. 178
Прокошкин С.Д. 244, 284, 327
Прохоров О.А. 187
Пустов Л.Ю. 36
Пушин В.Г. 100

Рааб Г.И. 64, 253, 351
Разоренов С.В. 190
Ратт А.В. 330
Реснина Н.Н. 317
Робу С.В. 62
Рубаник В.В. 175
Рубаник В.В.мл. 175
Рубчиц В.Г. 117
Русинов А.П. 124
Рыклина Е.П. 244, 284

Савадж К. 71
Савостиков В.М. 214
Саврай Р.А. 202, 210
Сагарадзе В.В. 18, 21
Салимгареев Х.Ш. 351
Салимгареева Г.Х. 253
Санников С.В. 287
Сарасеко М.Н. 356
Саркеева Е.А. 146
Саркисян С.О. 311, 312
Сафиуллин И.Ф. 97
Светлов-Прокопьев Е.П. 117
Седых В.Д. 81
Семенова И.П. 64, 253
Симаков В.П. 181
Синица Н.В. 281
Синяев Д.В. 66
Синякина С.А. 333
Сирота В.В. 195, 342
Ситников А.В. 74, 76, 79, 89
Смовж Д.В. 184
Соловьев В.С. 123
Солодова И.Л. 199
Солопов А.В. 44, 292
Сомина С.В. 68
Сошникова Е.П. 351
Старостенков М.Д. 66, 278, 281
Стогней О.В. 76, 89
Строгов М.В. 128
Струкова Г.К. 224, 227
Сударчиков В.А. 39
Сурсаева В.Г. 48, 51
Сухарева Е.А. 51
Сухоруков Ю.П. 103

Таманис Э. 217
Твердохлебова А.В. 273
Телегин А.В. 103
Терещенко Н.А. 131
Тимошенков С.П. 117
Тимошин Н.В. 299
Ткаченко М.Л. 233
Тюменцев А.Н. 273, 275
Тюрьков М.Н. 342

Уваров А.И. 131
Уймин М.А. 10
Уксусников А.Н. 100
Урцев В.Н. 152
Уханова Е.А. 348

Фаизова С.Н. 146, 339
Фарманян А.Ж. 311, 312
Федик И.И. 357
Фоменко В.В. 155
Фролова Н.Ю 131, 133, 149

Хачин В.Н. 247
Хейфец А.Э. 131, 133, 149

Хмелевская В.С. 53
Хмелевская И.Ю. 284
Хомская И.В. 131, 133, 149
Хорошилов Д.Е. 278

Целлермаер И.Б. 31
Цыбускина И.И. 321, 322

Чарыков Н.А. 157
Чарыков Ч.А. 155
Чащухина Т.И. 142
Чеппе Т. 221
Чердынцев В.В. 36, 39
Чернавина А.А. 244
Черненко Н.Л. 163, 166
Чинокалов В.Я. 181

Шабашов В.А. 166
Шаков А.А. 113
Шалимова А.В. 172
Шевченко Н.В. 235, 238
Шевченок А.А. 345
Шевченок Д.А. 345
Шелехина В.М. 187
Шелехов Е.В. 36
Шехтман В. Ш. 81
Шидловский В.П. 292
Шилов А.Н. 330
Ширинкина И.Г. 139
Ширинов Т.М. 30
Шмурак С.З. 224, 227
Шмытько И.М. 224, 227
Шорохов Е.В. 133, 149
Штеренберг А.М. 289

Эстрин Э.И. 36
Эстрин Ю.З. 85
Эфрос Б.М. 324

Юнусова Н.Ф. 97

Яблонских Т.И. 139
Яковлева И.Л. 152
Якушина Е.Б. 253
Ясников И.С. 193, 340
Яшин А.В. 281
Ящишин И.А. 250

_____

Dahmen U.178
Johnson E.178

Содержание

Мильман Ю.В. (Киев) СТРУКТУРА И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КВАЗИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ	3-5
Гречихин Л.И. (Минск/Беларусь) СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА НАНОМАТЕРИАЛОВ	5-8
Ермаков А.Е. (Екатеринбург) НАНОТЕХНОЛОГИИ ДЛЯ ОХРАНЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ И ЗДОРОВЬЯ ЧЕЛОВЕКА	8-10
Ермаков А.Е., Уймин М.А., Мысик А.А. (Екатеринбург) СИНТЕЗ И СВОЙСТВА МЕТАЛЛ-УГЛЕРОДНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ ($Me@C_{am}$, Me–Ni, Fe, Co, Al, Bi, Ag, Mg, Pd, Cu).	10
Забелин С.Ф., Зеленский В.А., Забелин К.С., Николаюк И.В. (Чита, Москва) МЕТОДОЛОГИЧЕСКИЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПРИНЦИПЫ НАНОСТРУКТУРИРОВАНИЯ МАТЕРИАЛОВ МАШИНОСТРОИТЕЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ	11-13
Забелин С.Ф., Забелин К.С., Николаюк И.В. (Чита) ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ РАЗРАБОТКИ И ВНЕДРЕНИЯ НАНОТЕХНОЛОГИЙ В МАШИНОСТРОЕНИИ	13-15
Ефимов А.А., Киселев О.И., Морозов Н.Ф. (Санкт-Петербург) ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ И ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ С РЕГУЛИРУЕМОЙ СТРУКТУРОЙ НА ОСНОВЕ ПОЛИПЕПТИДОВ	15-18
Печеркина Н.Л., Сагарадзе В.В., Белозеров Е.В., Мухин М.Л., Попов А.Г., Зайнутдинов Ю.Г. (Екатеринбург) НОВЫЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ ВЫСОКОПРОЧНЫЕ СТАЛИ С УПРАВЛЯЕМЫМ ЭФФЕКТОМ ПАМЯТИ ФОРМЫ	18-20
Сагарадзе В.В. (Екатеринбург) АНОМАЛЬНЫЕ ДИФФУЗИОННЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПРИ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОМ ДЕФОРМАЦИОННОМ НАНОСТРУКТУРИРОВАНИИ СТАЛЕЙ И СПЛАВОВ	21-22
Викарчук А.А. (Тольятти) ТЕОРИЯ И ПРАКТИКА СОЗДАНИЯ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ МЕТАЛЛА ПЕНТАГОНАЛЬНЫХ НАНООБЪЕКТОВ И ИЗДЕЛИЙ ИЗ НИХ	23-24
Дорогов М.В., Довженко О.А., Власенкова Е.Ю., Голосов Е.В., Викарчук А.А. (Тольятти) ФИЗИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПОЛУЧЕНИЯ ИЗДЕЛИЙ, СОСТОЯЩИХ ИЗ ПЕНТАГОНАЛЬНЫХ НАНО- И МИКРОКРОЧАСТИЦ	25-26
Голосов Е.В., Колобов Ю.Р. (Белгород) ВЛИЯНИЕ ИНТЕНСИВНОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ НА СТРУКТУРНО-ФАЗОВОЕ СОСТОЯНИЕ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТИТАНОВОГО СПЛАВА ПТ3В	27-29
Ширинов Т.М., Глезер А.М., Коновалов С.В., Громов В.Е. (Новокузнецк, Москва) ВЛИЯНИЕ РЯДА ФАКТОРОВ НА ПЛАСТИЧНОСТЬ, ТВЕРДОСТЬ И ПАРАМЕТРЫ УПОРЯДОЧЕНИЯ Fe–Co СПЛАВОВ	30
Целлермаер И.Б., Коваленко В.В., Коновалов С.В., Иванов Ю.Ф., Громов В.Е. (Новокузнецк, Томск) ФОРМИРОВАНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ КРИСТАЛЛОВ МАРТЕНСИТА ПРИ ЭЛЕКТРОННО-ПУЧКОВОЙ ОБРАБОТКЕ СТАЛИ 65Г	31-32
Ивченко В.А. (Екатеринбург) ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ НАНОМАТЕРИАЛОВ В АТОМНО-ПРОСТРАНСТВЕННОМ МАСШТАБЕ ЗОНДОВЫМИ МЕТОДАМИ ПОЛЕВОЙ ИОННОЙ МИКРОСКОПИИ	33-35
Котречко С.А. (Киев/Украина) ПРЕДЕЛЬНАЯ ПРОЧНОСТЬ НАНОЧАСТИЦ ОЦК-МЕТАЛЛОВ	35-36

Чердынцев В.В., Пустов Л.Ю., Абдулхаликов Ш.М., Калошкин С.Д., Лаптев А.И., Шелехов Е.В., Балдохин Ю.В., Эстрин Э.И. (Москва) ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В МЕХАНОСПЛАВЛЕННЫХ ПОРОШКАХ СИСТЕМ Fe–(Ni,Mn) ПРИ ТЕРМООБРАБОТКЕ И ДЕФОРМАЦИОННОМ ВОЗДЕЙСТВИИ	36-39
Чердынцев В.В., Калошкин С.Д., Лаптев А.И., Сударчиков В.А., Ергин К.С., Данилов В.Д., Коршунов А.И., Дорофеев А.А., Ванди Л.-Ж. (Москва, Саров, Nancy/ France) ПОЛИМЕРМАТРИЧНЫЕ АНТИФРИКЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ, НАПОЛНЕННЫЕ НАНОСТРУКТУРНЫМИ МЕТАЛЛИЧЕСКИМИ ЧАСТИЦАМИ	39-41
Красников А.С., Миркин Л.И. (Рязань) ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ОСТАТОЧНОЙ АМОРФНОЙ ФАЗЫ ЛИТИЕВОАЛЮМОСИЛИКАТНЫХ ФОТОСИТАЛЛОВ	42-44
Солопов А. В., Акифьев В. А., Полунина О. В. (Тольятти) НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ БЕСКАПЕЛЬНЫЕ ПОКРЫТИЯ ДЛЯ УВЕЛИЧЕНИЯ СТОЙКОСТИ РЕЖУЩЕГО И ШТАМПОВОГО ИНСТРУМЕНТА	44-47
Сурсаева В.Г. (Черноголовка) СВЯЗЬ МЕЖДУ ФАСЕТИРОВАНИЕМ И АНОМАЛЬНЫМ РОСТОМ ЗЁРЕН В ПОЛИКРИСТАЛЛАХ	48-50
Сурсаева В.Г., Сухарева Е.А. (Черноголовка, Москва) ИЗУЧЕНИЕ ДВУМЕРНОГО РОСТА ЗЁРЕН В ПЛЁНКАХ ЗОЛОТА	51-53
Хмелевская В.С. (Обнинск) НАНОКОМПОЗИТЫ В МЕТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛАХ, ИНДУЦИРОВАННЫЕ ОБЛУЧЕНИЕМ	53-55
Зотова Е.С., Арсентьева И.П. (Москва) ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ И ПРИМЕНЕНИЯ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ПРЕПАРАТОВ, ПРИГОТОВЛЕННЫХ НА ОСНОВЕ НАНОЧАСТИЦ ЖЕЛЕЗА, МАГНИЯ И МЕДИ.	56-58
Озерец Н.Н., Мальцева Л.А., Косицына И.И., Завалишин В.А. (Екатеринбург) ЭВОЛЮЦИЯ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ПРИ ДЕФОРМАЦИИ ВЫСОКОПРОЧНОЙ НЕРЖАВЕЮЩЕЙ СТАЛИ МЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ	59-61
Палистрант Н.А., Кравец Л.И., Робу С.В., Барбэ Н.А., Бивол В.В. (Кишинев/Молдова, Дубна) ПОЛУЧЕНИЕ НАНОМЕМБРАН И ПОЛИМЕРНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ В КАЧЕСТВЕ ШАБЛОНОВ ТРЕКОВЫХ МЕМБРАН	62-64
Нургалеева В. В., Семенова И. П., Рааб Г. И., Валиев Р. З. (Уфа) ОСОБЕННОСТИ СВЕРХПЛАСТИЧНОСТИ УЛЬТРАМЕЛКОЗЕРНИСТЫХ СПЛАВОВ Ti–6Al–4V ELI и Ti–6Al–7Nb.	64-66
Синяев Д.В., Старостенков М.Д., Полетаев Г.М., Коваленко В.В., Громов В.Е. (Новокузнецк, Барнаул) ДИФФУЗИЯ И СТРУКТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ ВБЛИЗИ ГРАНИЦ ЗЕРЕН В УСЛОВИЯХ ОДНООСНОЙ ДЕФОРМАЦИИ СЖАТИЯ–РАСТЯЖЕНИЯ	66-68
Сомина С.В., Кадушников Р.М., Алфимов М.В. (Екатеринбург, Москва) АНАЛИТИЧЕСКИЙ ИНСТРУМЕНТАРИЙ ДЛЯ МНОГОМАСШАБНОГО АНАЛИЗА ИЗОБРАЖЕНИЙ И МОДЕЛИРОВАНИЯ НАНОМАТЕРИАЛОВ	68-70
Нурисламова Г.В., Савадж К., Исламгалиев Р.К., Мурашкин М.Ю., Валиев Р.З. (Уфа, Руан/Франция) СТРУКТУРА И СВОЙСТВА АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА СИСТЕМЫ Al–Mg–Si ПОСЛЕ ИПДК	71-73
Ситников А.В. (Воронеж) ВЫСОКОЧАСТОТНЫЕ МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА АМОРФНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ МЕТАЛЛ-ДИЭЛЕКТРИК	74-76
Калинин Ю.Е., Ситников А.В., Стогней О.В. (Воронеж) НАНОКОМПОЗИТЫ МЕТАЛЛ-ДИЭЛЕКТРИК С АМОРФНОЙ СТРУКТУРОЙ	76-79

Белоусов В.А., Грановский А.Б., Калинин Ю.Е., Ситников А.В. (Воронеж, Москва) ТЕРМОЭДС НАНОКОМПОЗИТОВ $(CoFeZr)_x(Al_2O_n)_{100-x}$	79-81
Седых В.Д., Аристова И. М., Абросимова Г. Е., Шехтман В. Ш., Дубовицкий А. В., Кулаков В. И. (Черноголовка) СТРУКТУРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ НАНОЧАСТИЦ МАНГАНИТА ЛАНТАНА	81-84
Колыванов Е.Л., Кобелев Н.П., Эстрин Ю.З. (Черноголовка, Clayton/Australia) РЕЛАКСАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ В НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ МЕДИ, ПОЛУЧЕННОЙ РКУ-ПРЕССОВАНИЕМ	85-88
Авдеев С.Ф., Стогней О.В. Ситников А.В. (Воронеж) ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ЗАВИСИМОСТИ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СОПРОТИВЛЕНИЯ ГРАНУЛИРОВАННЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ $Co–SiO_n$	89-90
Нестеренко Д.В. (Самара) ДИФРАКЦИОННОЕ РАССЕЯНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ МИКРООПТИКИ ИЗ КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ	91-93
Мальчиков Г.Д. (Самара) ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ СИНТЕЗА ПЛАТИНОВЫХ И ЦВЕТНЫХ НАНОМЕТАЛЛОВ В РАСТВОРАХ И ДИСПЕРСНЫХ СРЕДАХ	94-97
Юнусова Н.Ф., Исламгалиев Р.К., Красильников Н.А., Нурисламова Г.В., Сафиуллин И.Ф. (Уфа, Ульяновск) СВЕРХПЛАСТИЧНЫЙ И ВЫСОКОПРОЧНЫЙ ЛИСТ ИЗ АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА 1421 ДЛЯ ПОВЫШЕННЫХ СКОРОСТЕЙ СВЕРХПЛАСТИЧЕСКОЙ ФОРМОВКИ	97-100
Лукьянов А.В., Гундеров Д.В., Прокофьев Е.А., Пушин В.Г., Уксусников А.Н. (Уфа, Екатеринбург) НАНОСТРУКТУРА И СВОЙСТВА ГАБАРИТНЫХ ОБРАЗЦОВ СПЛАВА $Ti_{49,4}Ni_{50,6}$, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ИНТЕНСИВНОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ КРУЧЕНИЕМ.	100-102
Телегин А.В., Сухоруков Ю.П., Кауль А.Р, Горбенко О.Ю, Мельников О.В. (Екатеринбург, Москва) ОПТИЧЕСКИЕ И МАГНИТОТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК $La_{0.8}Ag_{0.1}MnO_{3+\delta}$ С НАНОРАЗМЕРНЫМИ СТРУКТУРНЫМИ ДОМЕНАМИ	103-105
Белоусов Н.Н. (Донецк/Украина) КИНЕТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СТРУКТУРНО-МОДИФИЦИРОВАННОЙ ПОВЕРХНОСТИ В ЭКСТРЕМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ ДЕФОРМАЦИИ.	105-108
Биленко Э.Г., Вегера И.И. (Минск/Беларусь) ОБРАЗОВАНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ ЧАСТИЦ α-Fe В СТАЛИ 12Х18Н10Т ПРИ ИОННО-ЛУЧЕВОМ АЗОТИРОВАНИИ	108-110
Ляхович А.М. (Ижевск) ИСПОЛЬЗОВАНИЕ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПЛАЗМЫ ДЛЯ УЛУЧШЕНИЯ ЗАЩИТНЫХ СВОЙСТВ НАНОРАЗМЕРНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ НА ЖЕЛЕЗЕ	111-112
Лялина Н.В., Ляхович А.М., Шаков А.А. (Ижевск) ФОРМИРОВАНИЕ ЗАЩИТНЫХ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ПОКРЫТИЙ В НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПЛАЗМЕ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ	113-114
Кононов А. Г. (Минск/Беларусь) ТРИБОТЕХНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОСТРУКТУРНОГО ТИТАНА ПОСЛЕ ИОННО-ЛУЧЕВОГО АЗОТИРОВАНИЯ.	114-117
Тимошенков С.П., Графутин В.И., Калугин В.В., Светлов-Прокопьев Е.П., Бритков О.М., Рубчиц В.Г. (Москва, Зеленоград) ПОЗИТРОНЫ, ПОЗИТРОНИЙ И НАНОТЕХНОЛОГИИ	117-120
Дьяченко П. Н., Микляев Ю. В.(Самара, Челябинск) ОДНОМЕРНЫЙ ФОТОННЫЙ КРИСТАЛЛ НА ОСНОВЕ НАНОКОМПОЗИТА «МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ НАНОЧАСТИЦЫ – ДИЭЛЕКТРИК»	120-123

Соловьев В.С., Волков А.В., Дмитриев С.В., Володкин Б.О., Ерополов В.А., Алексеева Е.И. (Самара, Москва) НАДМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СТРУКТУРЫ В ПЛЕНКАХ СИЛОКСАНОВЫХ ПОЛИМЕРОВ	123-124
Русинов А.П., Кислов Д.А. (Оренбург) ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ФОТОРЕАКЦИЙ В НАНОПОРАХ С УЧЕТОМ ТЕРМОДИФФУЗИИ КИСЛОРОДА	124-127
Лиманова Н.И., Дручин И.С., Строгов М.В. (Тольятти) ИСПОЛЬЗОВАНИЕ КОМПЬЮТЕРНОЙ МОДЕЛИ ДВУМЕРНОГО КЛЕТОЧНОГО АВТОМАТА У. ООНО–М. КОХОМОТО ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ НАНОМАТЕРИАЛОВ	128-129
Носкова Н.И., Коршунов Л.Г., Корзников А.В. (Екатеринбург) СТРУКТУРА И ТРИБОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПЛАВОВ Al–Sn, Al–Sn–Pb и Sn–Sb, ПОДВЕРГНУТЫХ ИНТЕНСИВНОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ	130
Зельдович В.И., Хомская И.В., Фролова Н.Ю., Хейфец А.Э., Уваров А.И., Терещенко Н.А. (Екатеринбург) ИССЛЕДОВАНИЕ ДИСПЕРСНЫХ СТРУКТУР В МЕТАЛЛАХ И СПЛАВАХ, ПОДВЕРГНУТЫХ ДЕЙСТВИЮ МОЩНЫХ УДАРНЫХ ВОЛН	131-133
Фролова Н.Ю, Зельдович В.И., Шорохов Е.В., Жгилев И.Н., Хейфец А.Э., Хомская И.В., Гундырев В.М. (Екатеринбург) ИССЛЕДОВАНИЕ МИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ ТИТАНА ПОСЛЕ ДИНАМИЧЕСКОГО КАНАЛЬНО-УГЛОВОГО ПРЕССОВАНИЯ	133-136
Бродова И.Г. (Екатеринбург) РОЛЬ РАСПЛАВА В ОБРАЗОВАНИИ ПЕРЕСЫЩЕННЫХ НАНОСТРУКТУРНЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ В АЛЮМИНИИ	136-139
Ширинкина И.Г., Бродова И.Г, Яблонских Т.И., Астафьев В.В., Елохина Л.В. (Екатеринбург) ПОЛУЧЕНИЕ ПРОМЫШЛЕННОГО Al СПЛАВА В СУБМИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКОМ СОСТОЯНИИ ПРИ ДИНАМИЧЕСКОМ ПРЕССОВАНИИ.	139-142
Воронова Л.М., Чащухина Т.И., Дегтярев М.В. (Екатеринбург) ВЛИЯНИЕ ДИНАМИЧЕСКОЙ РЕКРИСТАЛЛИЗАЦИИ НА ФОРМИРОВАНИЕ НАНОСТРУКТУРНОГО СОСТОЯНИЯ ПРИ ДЕФОРМАЦИИ В НАКОВАЛЬНЯХ БРИДЖМЕНА	142-145
Фаизова С.Н., Валиев Р.З., Латыш В.В., Александров И.В., Саркеева Е.А., Кандаров И.В. (Уфа) РАСТВОРЕНИЕ И ВЫПАДЕНИЕ ДИСПЕРСНО-УПРОЧНЯЮЩИХ ЧАСТИЦ В НИЗКОЛЕГИРОВАННЫХ МЕДНЫХ СПЛАВАХ СИСТЕМЫ Cu–Cr–Zr ПРИ ИНТЕНСИВНОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ	146-149
Хомская И.В., Зельдович В.И., Шорохов Е.В., Фролова Н.Ю., Хейфец А.Э., Жгилев И.Н. (Екатеринбург) ПОЛУЧЕНИЕ УЛЬТРАМЕЛКОЗЕРНИСТОЙ СТРУКТУРЫ В МЕДИ МЕТОДОМ ДИНАМИЧЕСКОГО КАНАЛЬНО-УГЛОВОГО ПРЕССОВАНИЯ	149-152
Мирзаев Д.А., Яковлева И.Л., Урцев В.Н. (Екатеринбург) ВЫДЕЛЕНИЕ ДИСПЕРСНЫХ ЧАСТИЦ МЕДИ В СПЛАВАХ ЖЕЛЕЗО-МЕДЬ	152-153
Галилеев С.М., Губин Н.Н. (Санкт-Петербург, Москва) МОДЕЛИ ТЕОРИИ УПРУГОСТИ АНИЗОТРОПНОГО ТЕЛА ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ НАНОСТРУКТУР.	154
Карташов Ю.И., Осипов Ю.Г., Половцев С.В., Фоменко В.В., Чарыков Ч.А., Алексеев Н.И., Петрова Т.М., Афанасьев В.Н. (Санкт-Петербург) ПОЛУЧЕНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК (УНТ) В РЕЖИМАХ ГОРЕНИЯ ЛЕГКИХ МЕТАЛЛОВ В УГЛЕКИСЛОМ ГАЗЕ И САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩЕГОСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА (СВС) С КАРБОНАТАМИ	155-157
Карташев Ю.И., Осипов Ю.Г., Половцев С.В., Белозеров И.М., Галилеев С.М., Алексеев Н.И., Чарыков Н.А., Петрова Т.М., Афанасьев В.Н. (Санкт-Петербург, Новосибирск) УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТРУБКИ В ОТХОДАХ ПРОМЫШЛЕННОСТИ	157-160

Вичужанин Д.И., Макаров А.В. (Екатеринбург) МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ФРИКЦИОННОЙ ОБРАБОТКИ СТАЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТИ СФЕРИЧЕСКИМ ИНДЕНТОРОМ	160-162
Коршунов Л.Г., Черненко Н.Л., Гойхенберг Ю.Н. (Екатеринбург, Челябинск) НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ И УЛЬТРАДИСПЕРСНЫЕ СТРУКТУРЫ, ФОРМИРУЮЩИЕСЯ В АЗОТСОДЕРЖАЩИХ ХРОМОМАРГАНЦЕВЫХ АУСТЕНИТНЫХ СТАЛЯХ ПРИ ТРЕНИИ И СТАТИЧЕСКОМ РАСТЯЖЕНИИ	163-165
Коршунов Л.Г., Шабашов В.А., Черненко Н.Л., Пилюгин В.П. (Екатеринбург) ВЛИЯНИЕ КОНТАКТНЫХ НАПРЯЖЕНИЙ НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ, ПРОЧНОСТНЫЕ И ТРИБОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР, ВОЗНИКАЮЩИХ В СТАЛЯХ И СПЛАВАХ ПРИ ТРЕНИИ СКОЛЬЖЕНИЯ	166-168
Глезер А.М., Манаенков С.Е., Пермякова И.Е. (Москва) ЭЛЕКТРОННО-МИКРОСКОПИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ПОВЕДЕНИЯ ПОЛОС СДВИГА В АМОРФНО-НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СПЛАВАХ	169-172
Глезер А.М., Шалимова А.В., Плотникова М.Р. (Москва) ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССОВ НАНОКРИСТАЛЛИЗАЦИИ АМОРФНОГО СПЛАВА Ni–Fe–Co–Si–B В ПРОЦЕССЕ ИПД В КАМЕРЕ БРИДЖМЕНА	172-174
Рубаник В.В., Клубович В.В., Маркова Л.В., Мозжаров С.Е., Рубаник В.В. мл. (Витебск, Минск/Беларусь) ВЛИЯНИЕ УЛЬТРАЗВУКОВЫХ КОЛЕБАНИЙ НА СТРУКТУРУ УГЛЕРОДНОГО НАНОМАТЕРИАЛА.	175-177
Прокофьев С.И., Johnson E., Жилин В.М., Dahmen U. (Черноголовка, Copenhagen/Denmark, Roskilde/Denmark, Berkeley/USA) IN-SITU ЭЛЕКТРОННО-МИКРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РАСТВОРЕНИЯ ЗЕРНОГРАНИЧНЫХ ЖИДКИХ НАНОВКЛЮЧЕНИЙ Bi/Pb В АЛЮМИНИЕВОЙ МАТРИЦЕ	178-180
Галиуллин Т.Р., Ефимов О.Ю., Иванов Ю.Ф., Чинокалов В.Я., Симаков В.П., Дубинин С.А. (Новокузнецк, Томск) ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ЗОНЫ ОПЛАВЛЕНИЯ ВАЛКОВОГО ЧУГУНА, ПОДВЕРГНУТОГО ПЛАЗМЕННОЙ ПОВЕРХНОСТНОЙ ОБРАБОТКЕ	181-183
Смовж Д.В., Мальцев В.А., Новопашин С.А., Нерушев О.А. (Новосибирск) СИНТЕЗ УГЛЕРОДНЫХ НАНОВОЛОКОН НА ПОВЕРХНОСТИ НЕРЖАВЕЮЩЕЙ СТАЛИ ПРИ АТМОСФЕРНОМ ДАВЛЕНИИ	184-186
Прохоров О.А., Шелехина В.М., Витязь П.А. (Минск/Беларусь) ПРИНЦИПЫ ПОЛУЧЕНИЯ КЕРАМИЧЕСКИХ МИКРО- И НАНОПОРИСТЫХ МЕМБРАННЫХ ФИЛЬТРОВ	187-189
Гаркушин Г.В., Разоренов С.В., Канель Г.И., Игнатова О.Н., Иванчихина Г.Е. (Черноголовка, Москва, Саров) ИССЛЕДОВАНИЕ УПРУГО-ПЛАСТИЧЕСКИХ И ПРОЧНОСТНЫХ СВОЙСТВ МЕДИ М1 ПРИ ИМПУЛЬСНОМ ВОЗДЕЙСТВИИ	190-192
Денисова Д.А., Ясников И.С., Викарчук А.А. (Тольятти) ФИЛЬТРЫ НА ОСНОВЕ НАНООБЪЕКТОВ В ВИДЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПЕНТАГОНАЛЬНЫХ ЧАСТИЦ С РАЗВИТОЙ ВНУТРЕННЕЙ И ВНЕШНЕЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ.	193-195
Ковалева М.Г., Иванов О. Н., Колобов Ю. Р., Сирота В.В. (Белгород) ИССЛЕДОВАНИЕ АДГЕЗИОННОЙ ПРОЧНОСТИ ТОЛСТЫХ ПОРИСТЫХ КАЛЬЦИЙ-ФОСФАТНЫХ ПОКРЫТИЙ	195-198
Макаров А.В., Коршунов Л.Г., Солодова И.Л., Малыгина И.Ю. (Екатеринбург) ЭВОЛЮЦИЯ ПРИ НАГРЕВЕ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ, СФОРМИРОВАННОЙ ИНТЕНСИВНОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИЕЙ ТРЕНИЕМ НА ПОВЕРХНОСТИ ЭВТЕКТОИДНОЙ СТАЛИ	199-202
Макаров А.В., Саврай Р.А., Малыгина И.Ю., Поздеева Н.А. (Екатеринбург) ВЛИЯНИЕ НАНОКРИСТАЛЛИЗАЦИИ ПОВЕРХНОСТИ КОНСТРУКЦИОННОЙ СТАЛИ ФРИКЦИОННОЙ ОБРАБОТКОЙ НА СОПРОТИВЛЕНИЕ РАЗРУШЕНИЮ ПРИ СТАТИЧЕСКОМ И ЦИКЛИЧЕСКОМ НАГРУЖЕНИИ	202-205

Макаров А.В., Коршунов Л.Г. (Екатеринбург) ФРИКЦИОННАЯ ОБРАБОТКА - ПЕРСПЕКТИВНЫЙ СПОСОБ ФОРМИРОВАНИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СЛОЕВ НА ВЫСОКОПРОЧНЫХ СТАЛЬНЫХ ПОВЕРХНОСТЯХ	206-209
Макаров А.В., Малыгина И.Ю., Саврай Р.А., Поздеева Н.А., Осинцева А.Л. (Екатеринбург) ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ СТАБИЛЬНОСТИ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО МАРТЕНСИТА ПОВЕРХНОСТИ ТРЕНИЯ ЗАКАЛЕННОЙ ВЫСОКОУГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ	210-213
Мошков В.Ю., Коротаев А.Д., Пинжин Ю.П., Овчинников С.В., Савостиков В.М., Борисов Д. П. (Томск) ИССЛЕДОВАНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СВЕРХТВЕРДЫХ НАНОКОМПОЗИТНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ НИТРИДА ТИТАНА.	214-216
Муктепавела Ф., Бакрадзе Г., Григорьева Л., Таманис Э. (Рига, Даугавпилс/Латвия) НАНОСТРУКТУРНЫЕ Me-O ПОКРЫТИЯ, ПОЛУЧЕННЫЕ МЕТОДОМ МЕХАНОАКТИВИРОВАННОГО ОКИСЛЕНИЯ	217-218
Корзников А.В., Корзникова Г.Ф. (Уфа) ФОРМИРОВАНИЕ ГРАДИЕНТНОЙ СМК СТРУКТУРЫ В МАГНИТОТВЕРДЫХ СПЛАВАХ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ Fe–Cr–Co ПРИ ДЕФОРМАЦИИ МЕТОДОМ СЛОЖНОГО НАГРУЖЕНИЯ	219-221
Корзникова Г.Ф., Чеппе Т. (Уфа) СТРУКТУРА И ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ НАМАГНИЧЕННОСТИ СОЕДИНЕНИЯ Lu_2Fe_{17} В РАЗЛИЧНЫХ СТРУКТУРНЫХ СОСТОЯНИЯХ.	221-223
Кривко О.А., Классен Н.В., Шмытько И.М., Кудренко Е.А., Шмурак С.З., Кедров В.В., Струкова Г.К., Кобелев Н.П. (Черноголовка) ПРИМЕНЕНИЕ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СЦИНТИЛЛЯТОРОВ В ПРОТИВООПУХОЛЕВОЙ ТЕРАПИИ.	224-226
Кривко О.А., Классен Н.В., Шмытько И.М., Кудренко Е.А., Шмурак С.З., Кедров В.В., Струкова Г.К., Кобелев Н.П. (Черноголовка) РАЗРАБОТКА НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СЦИНТИЛЛЯЦИОННЫХ ДЕТЕКТОРОВ С МНОГОКРАТНЫМ УЛУЧШЕНИЕМ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ, БЫСТРОДЕЙСТВИЯ, РАДИАЦИОННОЙ ПРОЧНОСТИ И ПРОСТРАНСТВЕННОГО РАЗРЕШЕНИЯ.	227-229
Мощенский Ю.В. (Самара) СТРУКТУРНО-ЧУВСТВИТЕЛЬНЫЙ МЕТОД ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОГО ТЕРМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА	230-232
Ткаченко М.Л., Жнякина Л.Е., Мощенский Ю.В. (Самара) ДИСПЕРСИИ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ВЕЩЕСТВ ЭВТЕКТИЧЕСКОГО ТИПА – ПЕРСПЕКТИВНАЯ ОСНОВА ДЛЯ КОНСТРУИРОВАНИЯ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ФОРМ	233-234
Литовченко И.Ю., Шевченко Н.В. (Томск) ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТЬ СТРУКТУРНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ПРИ ФОРМИРОВАНИИ НАНОСТРУКТУРНЫХ СОСТОЯНИЙ В ПРОЦЕССЕ ИНТЕНСИВНОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ АУСТЕНИТНОЙ СТАЛИ	235-237
Шевченко Н.В., Литовченко И.Ю. (Томск) ДЕФОРМАЦИОННЫЕ МАРТЕНСИТНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ КАК ОДИН ИЗ МЕХАНИЗМОВ ФОРМИРОВАНИЯ НАНОСТРУКТУРНЫХ СОСТОЯНИЙ ПРИ БОЛЬШИХ ПЛАСТИЧЕСКИХ ДЕФОРМАЦИЯХ В АУСТЕНИТНОЙ СТАЛИ	238-240
Багмутов В.П., Калита В.И., Захаров И.Н., Комлев Д.И. (Волгоград, Москва) ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОСТРУКТУРНЫХ ПЛАЗМЕННЫХ ПОКРЫТИЙ, УПРОЧНЕННЫХ ЭЛЕКТРОМЕХАНИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКОЙ	241-243
Рыклина Е.П., Прокошкин С.Д., Чернавина А.А., Перевощикова Н.Н. (Москва) ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКИХ УСЛОВИЙ НАВЕДЕНИЯ И СТРУКТУРЫ НА ОБРАТИМЫЙ И ОДНОСТОРОННИЙ ЭФФЕКТЫ ПАМЯТИ ФОРМЫ В СПЛАВЕ Ti–Ni	244-246

Муслов С.А., Хачин В.Н. (Москва, Томск) УПРУГИЕ СВОЙСТВА Ti, TiNiFe И Fe В МОНО- И ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОМ СОСТОЯНИИ	247-249
Дорошкевич А.С., Даниленко И.А., Ящишин И.А., Константинова Т.Е., Глазунова В.А., Волкова Г.К. Перекрестова Л.Д. (Донецк/Украина) ВЛИЯНИЕ ФИЗИЧЕСКОГО МОДИФИЦИРОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТИ НАНОЧАСТИЦ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ НА ПРОЦЕССЫ ИХ КОНСОЛИДАЦИИ	250-252
Якушина Е.Б., Салимгареева Г.Х., Семенова И.П., Рааб Г.И., Валиев Р.З. (Уфа) УСТАЛОСТНЫЕ СВОЙСТВА УЛЬТРАМЕЛКОЗЕРНИСТОГО ТИТАНА В КОРРОЗИОННОЙ СРЕДЕ И НА ВОЗДУХЕ	253-254
Налимов А.Г. , Котляр В.В. (Самара) РАСЧЕТ МОМЕНТА СИЛЫ НА ПОГЛОЩАЮЩУЮ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКУЮ МИКРОЧАСТИЦУ СО СТОРОНЫ СФОКУСИРОВАННОГО ЛАЗЕРНОГО ПУЧКА	255-257
Ковалев А.Н., Котляр В.В. (Самара) ДИФРАКЦИЯ ПЛОСКОЙ ВОЛНЫ НА СПИРАЛЬНОЙ ФАЗОВОЙ ПЛАСТИНКЕ С ОГРАНИЧЕННОЙ АПЕРТУРОЙ: ПАРАКСИАЛЬНАЯ ВЕКТОРНАЯ ТЕОРИЯ	258-261
Мурашкин М.Ю., Кильмаметов А.Р., Валиев Р.З. (Уфа) ФОРМИРОВАНИЕ НАНОСТРУКТУРНЫХ СОСТОЯНИЙ КАК ЭФФЕКТИВНЫЙ СПОСОБ ПОВЫШЕНИЯ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ	261-263
Мурашкин М.Ю., Кунавин С.А., Валиев Р.З. (Уфа, Москва) УСТАЛОСТНЫЕ СВОЙСТВА АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ В НАНОСТРУКТУРНОМ СОСТОЯНИИ	264-266
Лотков А.И., Батурин А.А., Кузнецов П.В., Гришков В.Н. (Томск) ЗАКОНОМЕРНОСТИ ИЗМЕНЕНИЯ РЕЛЬЕФА И ЭВОЛЮЦИЯ ДЕФЕКТОВ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ В НИКЕЛИДЕ ТИТАНА ПОСЛЕ ИНТЕНСИВНОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ ПОВЕРХНОСТИ	267-669
Лотков А.И., Гришков В.Н., Копылов В.И., Батурин А.А., Гирсова Н.В. (Томск) МАРТЕНСИТНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ЭФФЕКТ ПАМЯТИ ФОРМЫ В УЛЬТРАМЕЛКОЗЕРНИСТОМ СПЛАВЕ $Ti_{50}Ni_{47,3}Fe_{2,7}$, ПОЛУЧЕННОМ РКУ ПРЕССОВАНИЕМ	270-272
Твердохлебова А.В., Дитенберг И.А., Тюменцев А.Н. (Томск) ВЛИЯНИЕ СПОСОБОВ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ НА ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ СУБМИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУРНЫХ СОСТОЯНИЙ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ Mo-47%Re	273-274
Дитенберг И.А., Тюменцев А.Н., Корзников А.В. (Томск, Уфа) АНИЗОТРОПИЯ СУБМИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ В МЕТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛАХ РАЗНОГО КЛАССА ПОСЛЕ ИНТЕНСИВНОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ МЕТОДОМ КРУЧЕНИЯ ПОД ДАВЛЕНИЕМ	275-277
Дудник Е.А., Попова Л.А., Хорошилов Д.Е., Старостенков М.Д. (Рубцовск, Барнаул) ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОАКТИВИРОВАННЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ДОМЕННОЙ СТРУКТУРЫ В БИНАРНЫХ СПЛАВАХ	278-280
Дудник Е.А., Синица Н.В., Яшин А.В., Старостенков М.Д. (Рубцовск, Барнаул) ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАВИСИМОСТИ КОНЦЕНТРАЦИИ ВАКАНСИЙ И ТЕМПЕРАТУРЫ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА ПОРЯДОК-БЕСПОРЯДОК В БИНАРНЫХ СПЛАВАХ	281-283
Прокошкин С.Д., Хмелевская И.Ю., Рыклина Е.П. (Москва) ПОЛУЧЕНИЕ УЛЬТРАМЕЛКОЗЕРНИСТОЙ СТРУКТУРЫ В НИКЕЛИДЕ ТИТАНА ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В ТЕХНИКЕ И МЕДИЦИНЕ	284-286
Карпинский Д.Н., Санников С.В. (Ростов-на-Дону) ВЛИЯНИЕ Т-НАПРЯЖЕНИЙ НА ЭВОЛЮЦИЮ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ У ВЕРШИНЫ ТРЕЩИНЫ В КРИСТАЛЛЕ	287-289
Штеренберг А.М. (Самара) ФОРМИРОВАНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ И КОМПОЗИТНЫХ МИКРО- И НАНОМАТЕРИАЛОВ В ТЛЕЮЩЕМ РАЗРЯДЕ ПОНИЖЕННОГО ДАВЛЕНИЯ	289-291

Акифьев В. А., Солопов А. В., Полунина О. В. Михайлова Т. Н., Захаров М.В., Шидловский В. П. (Тольятти) ОПЫТ ОАО «АВТОВАЗ» В ПРИМЕНЕНИИ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ПОКРЫТИЙ ДЛЯ УВЕЛИЧЕНИЯ СТОЙКОСТИ РЕЖУЩЕГО И ШТАМПОВОГО ИНСТРУМЕНТА.	292-294
Мальцева Л.А. (Екатеринбург) О ВЛИЯНИИ СОСТАВА И РЕЖИМОВ ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВЫСОКОПРОЧНЫХ СТАЛЕЙ	294-296
Малашенко В.В. (Донецк/Украина) ВЛИЯНИЕ УПРУГИХ ДЕФЕКТОВ ПОВЕРХНОСТИ НА РАСПРЕДЕЛЕНИЕ НАМАГНИЧЕННОСТИ В ФЕРРОМАГНИТНЫХ НАНОМАТЕРИАЛАХ	297-298
Вигдорович В.Н., Опаричев Е.Б., Тимошин Н.В., Каримбеков М.А., Опаричев А.Б. (Москва) ТРАКТОВКА НАНОГЕТЕРОГЕННОСТИ МАТЕРИАЛОВ. ВВЕДЕНИЕ ПОНЯТИЯ "КОЛЛОИДНЫЙ ТВЕРДЫЙ РАСТВОР"	299-303
Зубков А.И., Ильинский А.И. (Харьков/Украина) ЗАКОНОМЕРНОСТИ СТАРЕНИЯ НАНО- И СУБМИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПСЕВДОСПЛАВОВ НА ОСНОВЕ МЕДИ, КРИСТАЛЛИЗУЕМЫХ ИЗ ПАРОВОЙ ФАЗЫ	303-304
Зубков А.И., Ильинский А.И., Зозуля Э.В., Зеленская Г.И. (Харьков/Украина) СТАБИЛИЗАЦИЯ НАНО- И СУБМИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ ВАКУУМНЫХ КОНДЕНСАТОВ МЕДИ ПУТЕМ МИКРОЛЕГИРОВАНИЯ Mo, W, Ta.	305-306
Ильинский А.И. (Харьков/Украина) К 100-ЛЕТИЮ Л.С.ПАЛАТНИКА. СТРУКТУРА И ПРОЧНОСТЬ ПЛЕНОК, ОСАЖДЕННЫХ В ВАКУУМЕ. ДИСПЕРСНО-УПРОЧНЕННЫЕ КОМПОЗИТЫ.	307-308
Ильинский А.И., Лябук С.И. (Харьков/Украина) ПРОЯВЛЕНИЕ ЭФФЕКТА ПОРТЕВЕНА–ЛЕ–ШАТЕЛЬЕ ПРИ ПРОГРАММНОМ НАГРУЖЕНИИ ВАКУУМНЫХ КОНДЕНСАТОВ ДИСПЕРСНОУПРОЧНЕННЫХ КОМПОЗИТОВ	309-310
Саркисян С.О., Фарманян А.Ж. (Гюмри/Армения) ТЕОРИЯ УПРУГИХ МИКРОПОЛЯРНЫХ СЛОИСТЫХ ПЛАСТИН	311
Саркисян С.О., Фарманян А.Ж. (Гюмри/Армения) КОНТИНУАЛЬНЫЕ МОДЕЛИ СЛОИСТЫХ ПЛАСТИН ПО НЕСИММЕТРИЧНОЙ ТЕОРИИ УПРУГОСТИ	312-316
Власенкова Е.Ю., Довженко О.А., Дорогов М.В., Реснина Н.Н., Викарчук А.А. (Тольятти, Санкт-Петербург) ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРНЫХ ПОЛЕЙ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПЕНТАГОНАЛЬНЫХ НАНОЧАСТИЦ, МИКРОКРИСТАЛЛОВ И ТРУБОК	317-318
Викарчук А.А., Довженко О.А., Дорогов М.В., Власенкова Е.Ю. (Тольятти) МЕХАНИЗМЫ ОБРАЗОВАНИЯ И ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПЕНТАГОНАЛЬНЫХ УСОВ И МИКРОТРУБОК	319-320
Цыбускина И.И., Грызунова Н.Н. (Тольятти) НАНОЧАСТИЦЫ СЕРЕБРА, ПОЛУЧЕНЫЕ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ, ДЛЯ МЕДИЦИНСКИХ ЦЕЛЕЙ	321
Грызунова Н.Н., Цыбускина И.И., Викарчук А.А. (Тольятти) СПИРАЛЬНО-ДИСКЛИНАЦИОННЫЙ МЕХАНИЗМ ФОРМИРОВАНИЯ НИТЕВИДНЫХ КРИСТАЛЛОВ	322-323
Гладковский С.В., Эфрос Б. М., Пилюгин В. П., Калетина Ю. В. (Екатеринбург, Донецк/Украина) МАРТЕНСИТНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В МИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ И НАНОСТРУКТУРНЫХ Fe–Mn и Fe–Cr–Ni СПЛАВАХ	324-326

Инаекян К.Э., Коротицкий А.В., Прокошкин С.Д., Браиловский В., Дубинский С.М. (Москва, Монреаль/Канада) СВЕРХУПРУГОЕ МЕХАНОЦИКЛИРОВАНИЕ СПЛАВА Ti–50.6 ат.%Ni С РАЗНОЙ ИСХОДНОЙ СТРУКТУРОЙ	327-329
Волынцев А. Б., Ратт А. В., Шилов А. Н. (Пермь) МОДЕЛИРОВАНИЕ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ И ЭВОЛЮЦИИ ДИСЛОКАЦИОННЫХ АНСАМБЛЕЙ ПРИ ФАЗОВОМ α-β ПЕРЕХОДЕ В СИСТЕМЕ Pd–H	330-332
Синякина С.А., Горбань О.А., Кулик Ю.О., Даниленко И.А., Горбань С.В., Константинова Т.Е. (Донецк/Украина) ЭВОЛЮЦИЯ ГИДРОСТАТИЧЕСКИ ОБЖАТЫХ НАНОПОРОШКОВ СИСТЕМЫ ZrO_2 –3 mol % Y_2O_3–OH_n	333-335
Астафурова Е.Г. (Томск) ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЧНОСТНЫХ СВОЙСТВ И МЕХАНИЗМА ДЕФОРМАЦИИ МОНОКРИСТАЛЛОВ СТАЛИ ГАДФИЛЬДА ПРИ ПРОКАТКЕ.	336-337
Астафурова Е.Г., Найденкин Е.В., Добаткин С.В. (Томск, Москва) ИССЛЕДОВАНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ И МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НИЗКОУГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ 10Г2ФТ ПОСЛЕ РАВНОКАНАЛЬНОГО УГЛОВОГО ПРЕССОВАНИЯ	338
Фаизова С.Н., Валиев Р.З., Балабанова Н.В. (Уфа) РАСТВОРЕНИЕ И ВЫПАДЕНИЕ ЧАСТИЦ ВТОРИЧНЫХ ФАЗ В НИЗКОЛЕГИРОВАННЫХ СПЛАВАХ СИСТЕМЫ Cu–Cr В ПРОЦЕССЕ ИНТЕНСИВНОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ КРУЧЕНИЕМ	339
Ясников И.С., Викарчук А.А. (Тольятти) ФОРМИРОВАНИЕ ПОЛОСТЕЙ В ИКОСАЭДРИЧЕСКИХ МАЛЫХ ЧАСТИЦАХ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ ПО МЕХАНИЗМУ ДИФФУЗИОННОГО ДРЕЙФА ВАКАНСИЙ	340-342
Тюрьков М.Н., Сирота В.В., Викарчук А.А. (Тольятти, Белгород) МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ ИЗ ИКОСАЭДРИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ ПЕНТАГОНАЛЬНЫХ КРИСТАЛЛОВ	342-344
Ильющенко А.Ф., Шевченок А.А., Лученок А.Р., Шевченок Д.А. (Минск/Беларусь) ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОПЛОТНЫХ КЕРАМИК РАЗЛИЧНОГО ТЕХНИЧЕСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПОРОШКОВ И ЭНЕРГИИ ВЗРЫВА	345-347
Уханова Е.А. (Санкт-Петербург) ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТОДА МАЛОУГЛОВОГО РЕНТГЕНОВСКОГО РАССЕЯНИЯ ДЛЯ НАХОЖДЕНИЯ ФУНКЦИИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПО РАЗМЕРАМ ЧАСТИЦ В УГЛЕРОДНЫХ НАНОКОМПОЗИТАХ НА ОСНОВЕ МЕЛКОДИСПЕРСНОГО АЛМАЗА.	348-350
Поляков А.В., Рааб Г.И., Гундеров Д.В., Сошникова Е.П., Салимгареев Х.Ш. (Уфа) СТРУКТУРА И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТЕХНИЧЕСКИ ЧИСТОГО ТИТАНА ПОСЛЕ РКУП-КОНФОРМ С ДОПОЛНИТЕЛЬНОЙ ДЕФОРМАЦИОННО–ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКОЙ.	351-352
Казанский Н.Л., Колпаков В.А., Поликарпов М.С. (Самара) МЕТОД УВЕЛИЧЕНИЯ АДГЕЗИИ ТОНКИХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНОК В СТРУКТУРАХ ПОНИЖЕННОЙ РАЗМЕРНОСТИ	353-355
Сарасеко М.Н., Поддубная Н.Н. (Витебск/Беларусь) МОДИФИКАЦИЯ СВОЙСТВ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ	356-357
Ланин А.Г., Федик И.И. (Подольск) НЕИЗОТЕРМИЧЕСКОЕ ВЫСОКОСКОРОСТНОЕ СПЕКАНИЕ ПОРИСТЫХ ТЕЛ	357-358
Ланин А.Г. (Подольск) ПРОЧНОСТЬ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ТУГОПЛАВКИХ СОЕДИНЕНИЙ ПРИ СИЛОВОМ И ТЕРМИЧЕСКОМ ВОЗДЕЙСТВИЯХ	358
Перлович Ю.А., Дряхлов С.Л., Исаенкова М.Г., Актуганова Е.Н. (Москва, Глазов) ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПРОЦЕССОВ ВЫДЕЛЕНИЯ ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ И РЕКРИСТАЛЛИЗАЦИИ ПРИ ОТЖИГЕ ДЕФОРМИРОВАННОГО ЦИРКОНИЕВОГО СПЛАВА	358-359

Елсуков Е.П., Дорофеев Г.А. (Ижевск) МЕХАНИЗМЫ И КИНЕТИКА МЕХАНИЧЕСКОГО СПЛАВЛЕНИЯ БИНАРНЫХ ПОРОШКОВЫХ СМЕСЕЙ Fe–M (M = B, C, Mg, Al, Si, Ge, Sn, Pb)	359
Елсуков Е.П., Иванов В.В., Коныгин Г.Н., Заяц С.В., Ломаева С.Ф. (Ижевск, Екатеринбург) ОБЪЕМНЫЕ НАНОКОМПОЗИТЫ В СИСТЕМЕ Fe–C, ПОЛУЧЕННЫЕ МЕХАНИЧЕСКИМ СПЛАВЛЕНИЕМ И МАГНИТНО-ИМПУЛЬСНЫМ ПРЕССОВАНИЕМ	360-361
Елсуков Е.П. (Ижевск) МЕХАНОАКТИВИРОВАННЫЕ НАНОСИСТЕМЫ: ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ АСПЕКТЫ И ПРАКТИЧЕСКИЕ ПРИМЕНЕНИЯ	362
Прокофьев Е.А., Гундеров Д.В., Лукьянов А.В. (Уфа) ОСОБЕННОСТИ МЕХАНИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ НИКЕЛИДА ТИТАНА, ПОДВЕРГНУТОГО ИНТЕНСИВНОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ	362-363
Петрова Н.Д., Петров П.П., Платонов А.А., Иванов А.М. (Якутск) ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫХ ИЗМЕНЕНИЙ ПРИ ИНТЕНСИВНОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ И ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКЕ НА СВОЙСТВА СТАЛЕЙ	363-365
Именной указатель	367-270
Содержание	271-380

Научное издание

III Международная школа «Физическое материаловедение».
«Наноматериалы технического и медицинского назначения»
24 –28 сентября 2007 г.
Самара, Тольятти, Ульяновск, Казань

Сборник материалов

О т в е т с т в е н н ы й р е д а к т о р
доктор физико-математических наук, профессор
Д. Л. Мерсон

Техническое редактирование, оформление
и компьютерная верстка Черняевой Е. В.

Подписано в печать . Формат 60×84/16
Печать оперативная. Усл. п.л. Уч. изд. л.

Тираж 200 экз.

Тольяттинский государственный университет
Тольятти, ул.Белорусская, 14