_

_

Том 85, номер 7, 2021

Фазовые превращения и прочность кристаллов	
Методология и результаты изучения состояний водорода в графене, графите и сталях	
Ю. С. Нечаев, Н. М. Александрова, Н. А. Шурыгина, А. О. Черетаева, Е. А. Денисов, Е. К. Костикова	918
Mexанические и теплофизические свойства материалов в микро- и наношкале через призму стрейнтроники (обзор)	
Ю. И. Головин, Д. Ю. Головин	927
Корреляции механических и теплофизических характеристик древесины сосны обыкновенной (<i>Pínus sylvéstris L</i>)	
Ю. И. Головин, Д. Ю. Головин, А. А. Самодуров, А. И. Тюрин, Д. А. Кабанов	942
Построение парных потенциалов Морзе для никеля и кобальта на основе уточнения значений параметра Грюнайзена и атомной сжимаемости	
М. Ю. Семенов, И. П. Королев, В. Арестов	948
Применение методов EXAFS- и EELFS-спектроскопии для анализа атомной структуры объемных и поверхностных областей сплава Ti ₅₀ Ni ₂₅ Cu ₂₅ после экстремальных воздействий методами мегапластических деформаций и закалки из расплава	
Р. В. Сундеев, А. М. Глезер, А. В. Шалимова, А. В. Криворучко, А. А. Велигжанин, О. В. Вахрушев	953
Влияние повторного гидрирования на подсистему дефектов сплава	
О. В. Акимова, И. С. Терешина, Р. Д. Светогоров, И. А. Каратеев	962
Влияние электроимпульсной обработки при растягивающем напряжении на свойства быстрозакаленного сплава Ti ₅₀ Ni ₂₀ Cu ₃₀	
А. В. Шеляков, Н. Н. Ситников, И. А. Залетова, К. А. Бородако	967
Поверхностная энергия при мартенситном фазовом переходе в микроразмерном образце сплава Гейслера Ni–Mn–Ga–Cu	
А. В. Маширов, А. П. Каманцев, Д. Д. Кузнецов, В. В. Коледов, В. Г. Шавров	974
Применение лазерного облучения аморфных сплавов для получения аморфно-нанокристаллических композитов	
И. Е. Пермякова, А. А. Иванов, А. В. Шеляков	978
Влияние лазерной обработки на прочностные характеристики γ-фазы в сплавах системы железо—хром—никель	
Е. Н. Блинова, М. А. Либман, В. Н. Петровский, Е. В. Пименов, П. П. Умнов, В. П. Филиппова, Т. Р. Чуева, Н. А. Шурыгина	984
Фазовые превращения при высоких давлениях и температурах в фуллеренах с добавками металлов	
П. А. Борисова, М. С. Блантер, В. В. Бражкин, С. Г. Ляпин, В. П. Филоненко, Е. В. Кукуева, О. А. Кондратьев	990
Влияние отжига после деформации кручением в камере Бриджмена на структуру и свойства технически чистого титана	
Н. А. Шурыгина, А. М. Глезер, Д. Л. Дьяконов, Р. В. Сундеев	997
Формирование максимальной прочности дисперсно-упрочненных кристаллических сплавов на основе алюминия, содержащих некогерентные частицы	
Т. А. Ковалевская, О. И. Данейко	1002

Характер распределения полос сдвига по объему образца аморфного сплава на основе Zr при кручении под давлением в камере Бриджмена	
И. А. Хрипливец, А. М. Глезер, Р. В. Сундеев, Ю. С. Погожев, А. И. Базлов, С. О. Рогачев, А. А. Томчук	1008
Напряженно-деформированное состояние трубы из гетерофазного сплава под действием внутреннего давления в неоднородном температурном поле	
О. В. Матвиенко, О. И. Данейко, Т. А. Ковалевская	1017
Влияние частоты импульсного магнитного поля на старение алюминиевого сплава Al–Si–Cu–Fe	
Ю. В. Осинская, А. В. Покоев, С. Г. Магамедова	1025
Карбидные покрытия на металлических лентах	
В. П. Коржов	1031
Сверхпроводящая многослойная лента для медицинских MP-томографов, изготовленная по твердофазной технологии	
В. П. Коржов, В. Н. Зверев	1036
Фазовый состав, структура и свойства электровзрывного покрытия системы WC–Ag–N после электронно-пучковой обработки и азотирования	
Д. А. Романов, В. В. Почетуха, В. Е. Громов, Ю. Ф. Иванов, К. В. Соснин	1044
Компьютерное моделирование химической неоднородности в конструкционных сталях, полученных совмещением прокатки с непрерывным литьем (по технологии "strip-casting")	
В. П. Филиппова, Е. Н. Блинова, О. П. Жуков, Е. В. Пименов, А. А. Томчук	1053
Исследование деформированного состояния монокристаллов алюминия при знакопеременном нагружении	
М. М. Аракелян	1060

_

Vol. 85, No. 7, 2021

-

Phase Transformations and Strength of Crystals	
Methodology and results of studying the states of hydrogen in grapheme, graphite, and steels	
Yu. S. Nechaev, N. M. Alexandrova, N. A. Shurygina, A. O. Cheretaeva, E. A. Denisov, E. K. Kostikova	918
Mechanical and thermal physical properties of materials in micro- and nanoscale through the prism of straintronics (a review)	
Yu. I. Golovin, D. Yu. Golovin	927
Correlation between mechanical and thermal physical properties of common pine wood (<i>Pínus sylvéstris L</i>)	
Yu. I. Golovin, D. Yu. Golovin, A. A. Samodurov, A. I. Tyurin, D. A. Kabanov	942
Derivation of Morse pair potentials for nickel and cobalt on the basis of the Gruneisen parameter and the atomic compressibility values rectification	
M. Yu. Semenov, I. P. Korolev, V. Arestov	948
Application of EXAFS- and EELFS-spectroscopy for the analysis of the atomic structure of the bulk and surface regions of the $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ alloy upon extreme effects by the methods of severe plastic deformation and quenching from the melt	
R. V. Sundeev, A. M. Glezer, A. V. Shalimova, A. V. Krivoruchko, A. A. Veligzhanin, V. O. Vakhrushev	953
The secondary hydrogenation influence at the subsystem of defects in the alloy	
O. V. Akimova, I. S. Tereshina, R. D. Svetogorov, I. A. Karateev	962
Effect of electropulse treatment under tensile stress on the properties of rapidly quenched $Ti_{50}Ni_{20}Cu_{30}$ alloy	
A. V. Shelyakov, N. N. Sitnikov, I. A. Zaletova, K. A. Borodako	967
Surface energy at martensitic phase transition in microsize sample of Heusler Ni–Mn–Ga–Cu alloy	
A. V. Mashirov, A. P. Kamantsev, D. D. Kuznetsov, V. V. Koledov, V. G. Shavrov	974
Application of laser irradiation of amorphous alloys for the formation of amorphous-nanocrystalline composites	
I. E. Permyakova, A. A. Ivanov, A. V. Shelyakov	978
Effect of laser treatment on the strength characteristics of the γ -phase in alloys of the iron-chromium-nickel system	
E. N. Blinova, M. A. Libman, V. N. Petrovskiy, E. V. Pimenov, P. P. Umnov, V. P. Filippova, T. R. Chueva, N. A. Shurygina	984
Phase transformations at high pressures and temperatures in fullerenes with metal additives	
P. A. Borisova, M. S. Blanter, V. V. Brazhkin, S. G. Lyapin, V. P. Filonenko, E. V. Kukueva, O. A. Kondratev	990
Effect of annealing after deformation by torsion in Bridgman anvils on the structure and properties of technically pure titanium	
N. A. Shurygina, A. M. Glezer, D. L. D'yakonov, R. V. Sundeev	997
Formation of the maximum strength of disperse-hardened crystalline aluminum based alloys, containing incoherent particles	
T. A. Kovalevskaya, O. I. Daneyko	1002

The character of the distribution of the shear bands over the volume of the sample of Zr based amorphous alloy when torsion under pressure in Bridgeman anvils	
I. A. Khriplivets, A. M. Glezer, R. V. Sundeev, Yu. S. Pogozhev, A. I. Bazlov, S. O. Rogachev, A. A. Tomchuk	1008
Stress-strain state of the tube from heterophase alloy subjected to internal pressure in an inhomogeneous temperature field	
O. V. Matvienko, O. I. Daneyko, T. A. Kovalevskaya	1017
Influence of the pulsed magnetic field frequency on the aging of Al–Si–Cu–Fe aluminum alloy <i>J. V. Osinskaya, A. V. Pokoev, S. G. Magamedova</i>	1025
Solid phase carbide coating on metal strips	
V. P. Korzhov	1031
Superconductive multi-layer tape for medical MR-tomographs, manufactured by solid phase technology	
V. P. Korzhov, V. N. Zverev	1036
Phase composition, structure, and properties of electric explosive coating of WC–Ag–N system after electron-beam treatment and nitriding	
D. A. Romanov, V. V. Pochetukha, V. E. Gromov, Yu. F. Ivanov, K. V. Sosnin	1044
Computer simulation of chemical heterogeneity in structural steels obtained by combining rolling with continuous casting ("strip-casting" technology)	
V. P. Filippova, E. N. Blinova, O. P. Zhukov, E. V. Pimenov, A. A. Tomchuk	1053
Study of the deformed state of aluminum single crystals with alternating loading	
M. M. Arakelyan	1060

Фазовые превращения и прочность кристаллов

Редактор тематического выпуска докт. физ.-мат. наук А. М. Глезер

УДК 544.03

МЕТОДОЛОГИЯ И РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗУЧЕНИЯ СОСТОЯНИЙ ВОДОРОДА В ГРАФЕНЕ, ГРАФИТЕ И СТАЛЯХ

© 2021 г. Ю. С. Нечаев^{1,} *, Н. М. Александрова¹, Н. А. Шурыгина¹, А. О. Черетаева², Е. А. Денисов³, Е. К. Костикова⁴

¹Федеральное государственное унитарное предприятие

"Центральный научно-исследовательский институт черной металлургии имени И.П. Бардина", Научный центр металловедения и физики металлов, Москва, Россия

 $^2 \Phi$ едеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования

"Тольяттинский государственный университет", Научно-исследовательский институт прогрессивных технологий, Тольятти, Россия

³Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Санкт-Петербургский государственный университет", физический факультет, Санкт-Петербург, Россия

 $^4 \Phi$ едеральное государственное бюджетное учреждение науки

"Карельский научный центр Российской академии наук", Институт прикладных математических исследований, Петрозаводск, Россия

**E-mail: yuri1939@inbox.ru* Поступила в редакцию 25.01.2021 г. После доработки 25.02.2021 г. Принята к публикации 29.03.2021 г.

Разработана и апробирована для углеродных наноструктур, графитовых материалов и сталей методология эффективной аппроксимации гауссианами и обработки (в приближении реакций первого и второго порядка) спектров термодесорбции водорода, полученных с использованием одной скорости нагрева. Определены энергии активации и константы скорости процессов десорбции водорода.

DOI: 10.31857/S0367676521070164

введение

Как известно, проблема детального изучения состояний и характеристик водорода в углеродных структурах и сталях является весьма актуальной в связи с влиянием водорода на физические свойства и технологические процессы в таких функциональных и конструкционных материалах.

Основным общепринятым методом изучения данной проблемы является термодесорбционная спектроскопия (ТДС) водорода с использованием нескольких скоростей линейного нагрева образца, так называемый метод Киссинджера, описанный, например, в [1–4]. Однако этот метод, наряду с большой трудоемкостью, характеризуется жесткими ограничениями его применения, отмеченными в [1–5].

В этой связи представляется целесообразным дальнейшее развитие эффективной методологии [5–9] термодесорбционной спектроскопии водорода с использованием одной скорости линейного нагрева образца применительно к ряду представительных ТДС данных для углеродных структур [10, 11] и сталей [12–16], чему посвящена данная работа.

МЕТОДОЛОГИЯ И МАТЕРИАЛЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Нами была применена (для ряда углеродных структур [10, 11] и сталей [12–16]) и получила дальнейшее развитие эффективная методология [5–9] "обработки" (аппроксимации) и детального анализа ТДС данных, полученных с использованием одной скорости линейного нагрева образцов.

Разработанная методика [5—9] не менее информативна, но гораздо менее трудоемка в экспериментальном плане по сравнению с общепринятым методом Киссинджера, который требует использования нескольких скоростей линейного нагрева образцов и имеет жесткие пределы применимости, отмеченные в работах [1—5].

Развитый подход позволяет из ТДС данных для одной скорости нагрева определить энергии активации (Q) и предэкспоненциальные множители (K_0) констант скорости (K) процессов десорбции, соответствующих различным самопроявляющимся (в определенной мере) термодесорбционным пикам (состояниям) с различными

Таблица 1. Результаты обработки [5–9] термодесорбционных спектров (ТДС) водорода для эпитаксиального наводороженного графена [10] и пиролитического графита [11] в приближении реакций первого и второго порядка (Q, Q^* – энергия активации десорбционного процесса; T_{max} – температура наибольшей скорости десорбции; K_0 – предэкспоненциальный фактор константы скорости процесса; $K(T_{max})$ – константа скорости процесса при T_{max} ; γ – доля пика в спектре; (H/C) – средняя (по образцу) атомная доля водорода; θ_m – доля оставшегося водорода при T_{max} ; погрешность в определении величин Q и ln K_0 может достигать ~15%)

Пик #, (порядок реакции)	T_{max} , K	<i>Q</i> , кДж/моль	K_0, c^{-1}	$K(T_{max}), c^{-1}$	<i>Q</i> *, кДж/моль	γ	(H/C)	
Наводороженный графен [10]. Аппроксимация гауссианами ТДС из рис. 1а								
1 (1-ый)	543	24	$8.8\cdot 10^0$	$3.9\cdot10^{-2}$	32	0.15	0.06	
2 (1-ый)	640	72	$5.1 \cdot 10^{4}$	$6.4 \cdot 10^{-2}$	72	0.40	0.16	
3 (1-ый)	671	130	1.3 · 10 ⁹	$1.0 \cdot 10^{-1}$	129	0.30	0.12	
4 (1-ый)	733	224	$1.4 \cdot 10^{15}$	$1.5 \cdot 10^{-1}$	222	0.15	0.06	
Наводороженный графен [10]. Компьютерное моделирование ТДС (рис. 16)								
1 (1-ый)	545	12	$2.1 \cdot 10^{-1}$	$1.5 \cdot 10^{-2}$	0.55 (θ _m)	0.25	0.10	
2 (1-ый)	640	90	$1.8 \cdot 10^6$	$7.9 \cdot 10^{-2}$	0.41 (θ _m)	0.27	0.11	
3 (1-ый)	673	165	$8.4 \cdot 10^{11}$	$1.3 \cdot 10^{-1}$	0.40 (θ _m)	0.28	0.11	
4 (1-ый)	729	195	$1.2 \cdot 10^{14}$	$1.3 \cdot 10^{-1}$	0.39 (θ _m)	0.20	0.08	
Пи	иролитичеси	сий графит [11].	Аппроксима	щия гауссиана	ми ТДС из рис.	16;	1	
компьютерное моделирование ТДС (рис. 1г)								
1 (1-ый)	1001	163	$1.5 \cdot 10^{8}$	$4.7 \cdot 10^{-1}$	162	0.02	$5.0 \cdot 10^{-9}$	
2 (1-ый)	1145	201	$7.3 \cdot 10^{8}$	$4.9 \cdot 10^{-1}$	201	0.25	$6.0 \cdot 10^{-8}$	
3 (1-ый)	1226	373	$5.7 \cdot 10^{15}$	$7.3 \cdot 10^{-1}$	371	0.04	$1.0 \cdot 10^{-8}$	
4 (1-ый)	1300	227	$5.3 \cdot 10^{8}$	$4.0 \cdot 10^{-1}$	225	0.14	$3.5 \cdot 10^{-8}$	
5 (1-ый)	1389	441	$2.6 \cdot 10^{16}$	$6.8 \cdot 10^{-1}$	437	0.04	$1.0 \cdot 10^{-8}$	
6 (2-ой)	1538	377	$3.0 \cdot 10^{12}$	$4.7 \cdot 10^{-1}$	376	0.51	$1.3 \cdot 10^{-7}$	

температурами (*T_{max}*) максимальной скорости десорбции.

Кроме того, методология позволяет выявить атомные механизмы процессов десорбции (путем термодинамического анализа полученных характеристик пиков (состояний) и сравнения с соответствующими независимыми экспериментальными и теоретическими данными).

Основная цель такой методологии — дальнейшее раскрытие малоизученной физики различных состояний водорода в углеродных структурах и особенно в сталях, а не тщательное математическое описание и/или численное моделирование термодесорбционных спектров (ТДС). При этом учитывается как большая разница, так и большой разброс известных экспериментальных и теоретических значений термодинамических характеристик процессов десорбции в таких материалах.

Разработанная методология содержит несколько последовательных этапов ее реализации, включая использование нескольких сформулированных критериев достоверности и некоторой проверки результатов с помощью методов численного моделирования [9], что подробно описано в [7].

АНАЛИЗ РЯДА ТЕРМОДЕСОРБЦИОННЫХ СПЕКТРОВ ВОДОРОДА. РЕЗУЛЬТАТЫ ДЛЯ ГИДРИРОВАННОГО ЭПИТАКСИАЛЬНОГО ГРАФЕНА

В [10] изучали индуцированный адсорбцией водорода фазовый переход в эпитаксиальном графене, содержащем от 1 до 4 графеновых слоев на подложке Рt (111), к алмазоподобной структуре, близкой к структуре графана [17, 18]. При этом применяли несколько (в т. ч. ТДС) современных методов исследования. Однако свои ТДС данные, полученные с использованием одной скорости нагрева, авторы [10] практически не обрабатывали.

Результаты анализа [5–9] ТДС данных [10] для однослойного эпитаксиального графена с графаноподобной структурой и соответствующим содержанием хемосорбированного водорода представлены в табл. 1, на рис. 1*а* и 1*б*. Физика процессов, отвечающих четырем изученным термодесорбционным пикам (состояниям), детально описана в [7, 19].

Следует отметить, что полученные характеристики пика № 4 ($Q_4 \approx 224$ кДж/моль(H), $K_{04} \approx \approx 1.4 \cdot 10^{15} \text{ с}^{-1}$) близки к теоретическим [17] и экс-



Рис. 1. Анализ [5–9] термодесорбционных спектров (ТДС) водорода для ряда углеродных структур: *a*) аппроксимация гауссианами ТДС (скорость линейного нагрева $\beta = 3$ К/с) для гидрированного эпитаксиального (на Pt подложке) однослойного графена [10] с алмазоподобной структурой (из-за *sp*³-гибридизации), сопоставимой со структурой графана [17, 18]; *b*) компьютерное моделирование ТДС графена [10] в приближении реакций первого порядка; *b*) аппроксимация гауссианами ТДС ($\beta = 25$ K/c) для пиролитического графита [11], подвергнутого облучению атомарным водородом (2 ч при ~10⁻² торр и 873 K); *c*) компьютерное моделирование ТДС для пиролитического графита [11] в приближении реакций первого и второго порядка.

периментальным [18] значениям энергии отрыва атома водорода от графана и частоте колебаний атома водорода в графане, соответственно, что рассмотрено в [7, 19].

РЕЗУЛЬТАТЫ ДЛЯ ПИРОЛИТИЧЕСКОГО ГРАФИТА

В [11] методом термодесорбционной спектроскопии (ТДС) изучали взаимодействие атомарного водорода с пиролитическим графитом плотностью 2.186 г · см⁻³. Образцы подвергали 2 ч облучению атомарным водородом при ~10⁻² торр и 873 К. В термодесорбционных спектрах, получаемых с использованием трех скоростей нагрева (25, 10 и 100 К/с), рассматривали [11] только два пика (состояния).

Результаты анализа [5–9] ТДС данных [11] для пиролитического графита (6 термодесорбционных пиков) представлены в табл. 1, на рис. 1*в* и 1*г*.

Физику процессов, отвечающих шести термодесорбционным пикам (состояниям), можно раскрыть, как это сделано в [5–7].

Следует отметить, что полученные характеристики для одного из основных пика № 2 ($Q_2 \approx 201 \text{ кДж/моль}(\text{H}), K_{02} \approx 7.3 \cdot 10^8 \text{ c}^{-1}$) могут отвечать реакции первого порядка. Процесс может лимитироваться диффузией водорода с обратимым захватом диффузанта хемосорбционными "ловушками" (возможная модель "F*" в [20]), т.е. диффузионным процессом типа III, описанным в [19, 20]. Характеристический диффузионный размер для процесса, отвечающего пику № 2, можно оценить как $L_{\text{пик № 2}} \approx (D_{0111[20]}/K_{02})^{1/2} \approx 2 \cdot 10^{-6} \text{ см},$ где $D_{0111[20]} \approx 3 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ – предэкспоненциальный фактор соответствующего коэффициента диффузии [20].

Полученные характеристики для другого основного пика № 6 ($Q_6 \approx 377$ кДж/моль(2H), $K_{06} \approx$

Пик # (время сорбции)	T_{max} , K	Q, кДж/моль	K_0, c^{-1}	$K(T_{max}), c^{-1}$	Q^* , кДж/моль	γ	(H/Fe)
Сталь 12Х18Н10Т.							
Аппроксимация гауссианами ТДС из рис. 4 в [12], рис. 2 <i>а</i> и рис. 26							
1 (6 мин)	632	34.0	$3.3 \cdot 10^0$	$5.1 \cdot 10^{-3}$	33.9	0.27	$2.3\cdot 10^{-5}$
2 (6 мин)	891	68.7	$5.5 \cdot 10^1$	$5.2 \cdot 10^{-3}$	68.3	0.73	$6.2 \cdot 10^{-5}$
1 (20 мин)	639	38.1	$7.3 \cdot 10^{0}$	$5.6 \cdot 10^{-3}$	38.0	0.24	$2.2 \cdot 10^{-5}$
2 (20 мин)	890	77.3	$2.0 \cdot 10^{2}$	$5.8 \cdot 10^{-3}$	77.1	0.76	$7.0 \cdot 10^{-5}$
1 (30 мин)	637	34.7	$3.6 \cdot 10^{0}$	$5.1 \cdot 10^{-3}$	34.6	0.26	$2.8\cdot 10^{-5}$
2 (30 мин)	891	73.6	$1.1 \cdot 10^{2}$	$5.5 \cdot 10^{-3}$	73.2	0.74	$8.1 \cdot 10^{-5}$
1 (60 мин)	628	39.8	$1.2 \cdot 10^{1}$	$6.1 \cdot 10^{-3}$	39.7	0.25	$2.7 \cdot 10^{-5}$
2 (60 мин)	889	71.3	$8.3 \cdot 10^{2}$	$5.4 \cdot 10^{-3}$	70.9	0.75	$8.3 \cdot 10^{-5}$
	Сталь 12Х1	8H10T [12]. Ko	мпьютерное м	оделирование	ТДС из рис. 2 <i>а</i>		
1 (20 мин)	641	40	$1.1 \cdot 10^1$	$6.0 \cdot 10^{-3}$	$0.45(\theta_{\rm m})$	0.24	$2.2 \cdot 10^{-5}$
2 (20 мин)	902	86	$6.1 \cdot 10^{2}$	$6.4 \cdot 10^{-3}$	$0.42(\theta_{\rm m})$	0.76	$7.0 \cdot 10^{-5}$
		Сталь 12Х	18H10T (0.016	ат.% ³ Не) [12].	· ·	ľ	
	A	ппроксимация	я гауссианами	ТДС из рис. 2	ви 2г		
1 (30 мин)	612	32.2	$2.9\cdot 10^0$	$5.2 \cdot 10^{-3}$	32.1	0.06	$6 \cdot 10^{-6}$
2 (30 мин)	680	56.5	$1.6 \cdot 10^{2}$	$7.3 \cdot 10^{-3}$	56.4	0.08	$7 \cdot 10^{-6}$
3 (30 мин)	854	99.7	$1.0 \cdot 10^4$	$8.2 \cdot 10^{-3}$	99.4	0.11	$1.0 \cdot 10^{-5}$
4 (30 мин)	911	55.0	$5.7 \cdot 10^{0}$	$4.0 \cdot 10^{-3}$	54.9	0.75	$7 \cdot 10^{-5}$
	Сталь "7	RIP" [14]. Апг	проксимация г	ауссианами Т,	ДС из рис. 2∂		
1	374	33.8	$5.1 \cdot 10^{2}$	$9.6 \cdot 10^{-3}$	33.6	0.56	$7 \cdot 10^{-6}$
2	380	14.0	$3.2 \cdot 10^{-1}$	$3.9 \cdot 10^{-3}$	14.0	0.40	$5 \cdot 10^{-6}$
3	801	85.8	$2.1 \cdot 10^{3}$	$5.3 \cdot 10^{-3}$	85.5	0.04	$6 \cdot 10^{-7}$
Сталь "FB" [14]. Аппроксимация гауссианами ТДС из рис. 2e							
1	374	32.6	$3.3 \cdot 10^{2}$	$9.3 \cdot 10^{-3}$	32.6	0.56	$1.2 \cdot 10^{-5}$
2	394	14.9	$3.6 \cdot 10^{-1}$	$3.8 \cdot 10^{-3}$	14.9	0.44	$9 \cdot 10^{-6}$
	Железо. Ан	проксимация	гауссианами 7	ГДС из рис. 5b	(after 1h) в [14]		
1	348	26.6	$2.9\cdot 10^1$	$2.9 \cdot 10^{-3}$	26.5	0.84	$4 \cdot 10^{-6}$
2	425	33.6	$3.3 \cdot 10^{1}$	$2.5 \cdot 10^{-3}$	33.5	0.16	$8 \cdot 10^{-7}$

Таблица 2. Результаты обработки [5–9] термодесорбционных спектров (ТДС) водорода для аустенитной нержавеющей стали 12X18H10T [12, 13], многофазной "ТRIР" (ТРИП или ПНП) стали [14], ферритно-бейнитной "FB" стали [14] и железа [14] в приближении реакций первого порядка ((H/Fe) – средняя (по образцу) атомная доля водорода; погрешность в определении величин Q и ln K_0 может достигать ~15%)

≈ $3.0 \cdot 10^{12} \text{ c}^{-1}$) могут отвечать реакции второго порядка. При этом могут лимитировать процессы рекомбинации атомов водорода в молекулы и их десорбции из обратимых хемосорбционных "ловушек" водорода (модели "G" и/или "F" в [19, 20]) на свободной поверхности образца, что описывается кинетическим уравнением Поляни–Вигнера для реакций второго порядка.

РЕЗУЛЬТАТЫ ДЛЯ АУСТЕНИТНОЙ НЕРЖАВЕЮЩЕЙ СТАЛИ 12X18Н10Т

В [12] изучали термодесорбцию водорода из образцов стали 12Х18Н10Т, подвергнутых экспо-

зиции (зарядке) различной длительности в газообразном молекулярном водороде при давлении 20 торр и температуре 770 К. Термодесорбционные спектры получали [12] с использованием одной скорости нагрева (30 К/мин) и детально не обрабатывали.

Результаты анализа [5–9] ТДС данных [12] представлены в табл. 2, на рис. 2a-2a. Обработка ТДС данных (рис. 2e и 2a) для образцов, подвергнутых зарядке различной длительности в H₂ при 20 торр и 770 K, показывает, что процессы сорбции водорода из газа (H₂) в сталь, до предельного насыщения (Z_1 , Z_2 , Z_3 , Z_4) обратимых водородных "ловушек" различного типа в стали [8], оче-



Рис. 2. Анализ [5–9] ТДС водорода для ряда сталей: *a*) аппроксимация гауссианами ТДС ($\beta = 30$ К/мин) для стали 12X18H10T [12], подвергнутой 20 мин экспозиции (зарядке) в газообразном H₂ при 20 торр и 770 К; *b*) обработка ТДС для стали 12X18H10T [12], подвергнутой зарядке различной длительности в газообразном H₂ при 20 торр и 770 К; *b*) аппроксимация гауссианами ТДС ($\beta = 30$ К/мин) для стали 12X18H10T (0.016 ат. % ³He) [12], подвергнутой 30 мин зарядке в газообразном H₂ при 20 торр и 770 К; *c*) обработка ТДС для стали 12X18H10T [12] (0.016 ат. % ³He), подвергнутой 30 мин зарядке в газообразном H₂ при 20 торр и 770 К; *c*) обработка ТДС для стали 12X18H10T [12] (0.016 ат. % ³He), подвергнутой зарядке в газообразном H₂ при 20 торр и 770 К; *d*) аппроксимация гауссианами ТДС ($\beta = 20$ К/мин) для многофазной "TRIP" (ТРИП или ПНП) стали [14], подвергнутой 1 ч электрохимической зарядке (при плотности тока 0.8 мА · см⁻²); *e*) аппроксимация гауссианами ТДС ($\beta = 20$ К/мин) для ферритно-бейнитной "FB" стали [14], подвергнутой 1 ч электрохимической зарядке (при 0.8 мА · см⁻²).

видно, отвечающего в определенной мере изотерме сорбции Ленгмюра, протекают как реакции первого порядка. Константы скорости этих процессов близки к полученным значениям констант скорости (табл. 2) для аналогичных диффузионных процессов десорбции водорода из тех же обратимых "ловушек" в стали (при пересчете для 770 К).

Пик #	T_{max} , K	<i>Q</i> , кДж/моль	K_0, c^{-1}	$K(T_{max}), c^{-1}$	<i>Q</i> *, кДж/моль	γ	(H/Fe)	
Сталь "AISI 310" [15]. Аппроксимация гауссианами ТДС из рис. За и Зб								
1	513	36.3	$8.0\cdot 10^0$	$1.6 \cdot 10^{-3}$	36.1	0.80	$1.1 \cdot 10^{-3}$	
2	711	27.8	$7.3 \cdot 10^{-2}$	$1.0 \cdot 10^{-3}$	27.7	0.20	$2.7\cdot 10^{-4}$	
	Ста	аль "DSS" (4 К/ми	ин) [16]. Аппрон	симация гаусс	ианами ТДС из р	оис. 3 <i>в</i> ;		
		КОМПЬ	ютерное модел	ирование ТДС	(рис. 3г)			
1	321	48.6	$2.7 \cdot 10^{5}$	$3.6 \cdot 10^{-3}$	46.2	0.14	$5.3 \cdot 10^{-2}$	
2	357	90.7	$9.4 \cdot 10^{10}$	$5.6 \cdot 10^{-3}$	88.9	0.13	$5.0 \cdot 10^{-2}$	
3	387	84.3	$9.5 \cdot 10^{8}$	$4.4 \cdot 10^{-3}$	82.1	0.21	$8.1 \cdot 10^{-2}$	
4	420	67.8	$7.7 \cdot 10^5$	$3.0 \cdot 10^{-3}$	65.9	0.13	$5.2 \cdot 10^{-2}$	
5	456	27.7	$1.5 \cdot 10^0$	$1.1 \cdot 10^{-3}$	28.5	0.29	$1.1\cdot 10^{-1}$	
6	604	31.7	$3.8 \cdot 10^{-1}$	$7.0 \cdot 10^{-4}$	31.8	0.10	$3.9 \cdot 10^{-2}$	
Сталь "DSS" (4 К/мин) [16]. Аппроксимация гауссианами ТДС из рис. 3∂;								
компьютерное моделирование ТДС (рис. 3е)								
1	307	50.2	$1.4 \cdot 10^{6}$	$4.3 \cdot 10^{-3}$	50.5	0.02	$9 \cdot 10^{-4}$	
2	356	86.5	$2.5\cdot 10^{10}$	$5.3 \cdot 10^{-3}$	83.7	0.01	$4 \cdot 10^{-4}$	
3	609	36.6	$1.0 \cdot 10^0$	$8.0\cdot 10^{-4}$	37.0	0.76	$3.8 \cdot 10^{-2}$	
4	661	99.5	$1.2 \cdot 10^{5}$	$1.8 \cdot 10^{-3}$	97.9	0.21	$1.1 \cdot 10^{-2}$	

Таблица 3. Результаты обработки [5–9] термодесорбционных спектров водорода для аустенитной нержавеющей стали "AISI 310" [15] и для двухфазной нержавеющей стали "DSS" [16] в приближении реакций первого порядка

РЕЗУЛЬТАТЫ ДЛЯ ТРИП СТАЛИ И ФЕРРИТНО-БЕЙНИТНОЙ "FB" СТАЛИ

В [14] изучали термодесорбцию водорода из образцов многофазной "ТРИП" стали и ферритно-бейнитной стали "FB", подвергнутых 1 ч электрохимической зарядке (при плотности тока $0.8 \text{ мA} \cdot \text{см}^{-2}$). Термодесорбционные спектры получали с использованием четырех скоростей нагрева (20, 13.3, 6.7 и 3.3 К/мин), энергии активации (для 3 пиков для ТРИП стали и 2 пиков для стали "FB") определяли [14] при помощи метода Киссинджера.

Результаты анализа [5–9] ТДС данных [14] представлены в табл. 2, на рис. 2∂ и 2е. Полученные значения (табл. 2) энергии активации для пика № 1 для ТРИП стали ($Q_{1ТРИП} \approx 33.8 \text{ кДж/моль}(H)$) и стали "FB" ($Q_{1FB} \approx 32.6 \text{ кДж/моль}(H)$) близки (в пределах погрешностей) к значениям ($Q_{1ТРИП[14]} = 33 \pm 5 \text{ кДж/моль}, Q_{1FB[14]} = 35 \pm 5 \text{ кДж/моль}$, полученным в [14] при помощи метода Киссинджера. Аналогичная ситуация имеет место и для небольшого, отдельно расположенного пика № 3 в ТРИП стали ($Q_{3ТРИП} \approx 86 \text{ кДж/моль}(H)$, табл. 2, рис. 2d; $Q_{3ТРИП[14]} = 90 \pm 25 \text{ кДж/моль}, в [14]$).

Вместе с тем, полученные значения (табл. 2) энергии активации для пика № 2 (перекрывающегося с пиком №1 и несколько его меньшего по площади, см. рис. 2∂ и 2е) для ТРИП стали $(Q_{2\text{ТРИП}} \approx 14 \text{ кДж/моль}(\text{H}))$ и стали "FB" $(Q_{2\text{FB}} \approx 15 \text{ кДж/моль}(\text{H}))$ существенно (за пределами погрешностей) отличаются от значений $(Q_{2\text{ТРИП}[14]} = 28 \pm 5 \text{ кДж/моль}, Q_{2\text{FB}[14]} = 27 \pm 5 \text{ кДж/моль}),$ полученных в [14] при помощи метода Киссинджера. Это, очевидно, связано с отмеченными выше ограничениями применимости метода Киссинджера.

РЕЗУЛЬТАТЫ ДЛЯ АУСТЕНИТНОЙ НЕРЖАВЕЮЩЕЙ СТАЛИ "AISI 310"

В [15] изучали термодесорбцию водорода из образцов аустенитной нержавеющей стали "AISI 310", подвергнутых электрохимической зарядке различной длительности (1, 3, 19 и 52 ч) в потенциостатическом режиме при 545 мВ и 323 К. Термодесорбционные спектры получали [15] с использованием одной скорости нагрева (6 К/мин), для описания и интерпретации ТДС решали соответствующую диффузионную задачу.

Результаты анализа [5–9] ТДС данных [15] представлены в табл. 3, на рис. За и Зб. Полученное таким образом значение энергии активации для десорбционного процесса, отвечающего основному преобладающему пику № 1 ($Q_{1AISI310} \approx 36$ кДж/моль(H)), близко к отмеченным выше (табл. 2) значениям для пика № 1 для ТРИП стали ($Q_{1ТРИП} \approx 34$ кДж/моль(H)) и стали



Puc. 3. Анализ [5–9] ТДС водорода для ряда сталей: *a*) аппроксимация гауссианами ТДС ($\beta = 6$ К/мин) для аустенитной нержавеющей стали "AISI 310" [15], подвергнутой 19 ч электрохимической зарядке в потенциостатическом режиме при 545 мВ и 323 К; *b*) обработка ТДС ($\beta = 6$ К/мин, рис. 4 в [15]) для аустенитной нержавеющей стали "AISI 310", подвергнутой электрохимической зарядке различной длительности (1, 3, 19 и 52 ч) в потенциостатическом режиме при 545 мВ и 323 К; *b*) аппроксимация гауссианами ТДС ($\beta = 4$ К/мин) для стали "DSS" [16], подвергнутой 24 ч катодной зарядке (при 50 мА · см⁻²); *c*) компьютерное моделирование в приближении реакций первого порядка ТДС ($\beta = 4$ К/мин) для стали "DSS" [16], подвергнутой 24 ч катодной зарядке (при 50 мА · см⁻²); *d*) аппроксимация гауссианами ТДС ($\beta = 4$ К/мин) для стали "DSS" [16], подвергнутой 5 ч зарядке в газообразном H₂ при 50 МПа и 573 К; *e*) компьютерное моделирование в приближении реакций первого порядка ТДС ($\beta = 4$ К/мин) для стали "DSS" [16], подвергнутой 5 ч зарядке в газообразном H₂ при 50 МПа и 573 К;

"FB" ($Q_{1FB} \approx 33 \text{ кДж/моль}(H)$), а также для двух пиков в железе ($Q_{1Fe} \approx 27 \text{ кДж/моль}(H)$, $Q_{2Fe} \approx 34 \text{ кДж/моль}(H)$), но существенно отличается от значения энергии активации диффузии ($Q_{D[15]} \approx 52 \text{ кДж/моль}(H)$), приведенного в [15].

Обработка ТДС данных (рис. 3δ) для образцов, подвергнутых зарядке различной длительности, показывает, что процессы сорбции водорода, до предельного насыщения (Z_1 и Z_2) обратимых водородных "ловушек" в стали [15], протекают как реакции первого порядка. Константы скорости этих процессов близки к полученным значениям констант скорости (табл. 3) для аналогичных диффузионных процессов десорбции водорода из тех же обратимых "ловушек" в стали (при пересчете для 323 K).

РЕЗУЛЬТАТЫ ДЛЯ ДВУХФАЗНОЙ НЕРЖАВЕЮЩЕЙ СТАЛИ "DSS"

В [16] изучали термодесорбцию водорода из образцов нержавеющей стали "DSS", подвергнутых катодной зарядке различной длительности (при 50 мА \cdot см⁻²), а также 5 ч зарядке в газе (H₂) при 50 МПа и 573 К. Термодесорбционные спектры получали с использованием трех скоростей нагрева (6, 4 и 2 К/мин), энергии активации (для необоснованно заниженного количества пиков) определяли [1] при помощи метода Киссинджера (при этом неправомерно использовали градусы Цельсия).

Результаты анализа [5–9] ТДС данных [16] представлены в табл. 3, на рис. 3e-3e. В образцах, подвергнутых катодной зарядке (при 50 мА · см⁻²), проявляются 6 или 7 пиков (состояний) с различной (но вполне "физичной") энергией активации, а также с "физичными" значениями K_0 . Такое количество различных состояний водорода может быть связано с одновременным протеканием пластической деформации образца при такой высокой плотности тока, отвечающей высокому химическому потенциалу (и соответственно, высокому давлению) водорода.

В образцах, подвергнутых зарядке в газе (H₂), проявляются 4 пика, при этом преобладает пик № 3, занимающий 76% площади спектра (рис. 3*д*). Следует отметить, что энергия активации для пика № 3 ($Q_{3DSS} \approx 37 \text{ кДж/моль}$ (H), табл. 3) близка (в пределах погрешности) к энергиям активации для пика № 1 в стали "AISI 310", в стали "FB" и в ТРИП стали (табл. 2).

К ИНТЕРПРЕТАЦИИ РЕЗУЛЬТАТОВ ПО СТАЛЯМ

При интерпретации [8] результатов по сталям представляется целесообразным принять во внимание ряд исследований возможных эффективных обратимых водородных "ловушек", в качестве которых могут служить различные фазоподобные (карбидоподобные, нитридоподобные, интерметаллидоподобные и др.) наносегрегации на дислокациях и границах зерен, поскольку содержание "захваченного" водорода в таких наносегрегациях может достигать гидридных (в т.ч карбогидридных) значений, а эффективная энергия связи может быть порядка 30–100 кДж/моль [21–24].

В дальнейших исследованиях по сталям представляется целесообразным анализировать ТДС данные [25–36].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные результаты могут способствовать более глубокому пониманию атомных механизмов взаимодействия водорода с углеродными структурами и сталями, относящимися к материалам водородной и термоядерной энергетики.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 18-29-19149-мк).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Wei F.-G., Enomoto M., Tsuzaki K. // Comput. Mater. Sci. 2012. V. 51. P. 322.
- Atsumi H., Kondo Y. // Fusion Engin. Des. 2018. V. 131. P. 49.
- 3. Legrand E., Oudriss A., Savall C. et al. // Int. J. Hydrogen. Energy. 2015. V. 40. P. 2871.
- Ebihara K.-I., Kaburaki H., Suzudo T., Takai K. // ISIJ Int. 2009. V. 49. P. 1907.
- Nechaev Yu.S., Alexandrova N.M., Shurygina N.A. et al. // J. Nucl. Mater. 2020. V. 535. Art. No. 52162.
- Nechaev Yu.S., Alexandrova N.M., Shurygina N.A. et al. // Fuller. Nanotub. Carb. Nanostruct. 2020. V. 28. No. 2. P. 147.
- Nechaev Yu.S., Alexandrova N.M., Cheretaeva A.O. et al. // Int. J. Hydrogen. Energy. 2020. V. 45. No. 46. Art. No. 25030.
- 8. *Нечаев Ю.С., Родионова И.Г., Удод К.А. и др.* // Пробл. черн. металл. и материаловед. 2013. № 4. С. 5.
- Заика Ю.В., Костикова Е.К., Нечаев Ю.С. // ЖТФ. 2021. Т. 91. № 2. С. 232; Zaika Yu.V., Kostikova E.K., Nechaev Yu.S. // Tech. Phys. Russ. J. Appl. Phys. 2021. V. 66. No. 2. P. 210.
- Rajasekaran S, Abilid-Pedersen F, Ogasawara H. et al. // Phys. Rev. Lett. 2013. V. 111. No. 8. Art. No. 085503.
- 11. Денисов Е.А., Компаниец Т.Н. // ЖТФ. 2001. Т. 71. № 2. С. 111; Denisov E.A., Kompaniets T.N. // Tech. Phys. Russ. J. Appl. Phys. 2001. V. 46. P. 240.
- Денисов Е.А., Компаниец Т.Н., Юхимчук А.А. и др. // ЖТФ. 2013. Т. 83. № 6. С. 3; Denisov E.A., Kompaniets T.N., Yukhimchuk А.А. et al. // Tech. Phys. Russ. J. Appl. Phys. 2013. V. 58. Р. 779.
- 13. *Компаниец Т.Н.* // ВАНТ. Сер. термояд. синтез. 2009. № 3. С. 16.
- Escobar D.P., Verbeken K., Duprez L., Verhaege M. // Mater. Sci. Eng. A. 2012. V. 551. P. 50.

- 15. Yagodzinskyy Y., Todoshchenko O., Papula S., Häanninen H. // Steel Res. Int. 2010. V. 82. No. 1. P. 20.
- Silverstein R., Eliezer D., Tal-Gutelmacher E. // J. Alloys. Comp. 2018. V. 747. P. 511.
- Sofo J.O., Chaudhari A.S., Barber G.D. // Phys. Rev. B. 2007. V. 75. Art. No. 153401.
- Elias D.C., Nair R.R., Mohiuddin T.M.G. et al. // Science. 2009. V. 323. P. 610.
- Nechaev Yu.S., Veziroglu T.N. // Int. J. Phys. Sci. 2015. V. 10. P. 54.
- 20. Нечаев Ю.С. // УФН. 2006. Т. 176. № 6. С. 581; Nechaev Yu.S. // Phys. Usp. 2006. V. 49. No. 6. P. 563.
- 21. Nechaev Yu.S., Öchsner A. // DDF. 2019. V. 391. P. 246.
- 22. Нечаев Ю.С. // УФН. 2008. Т. 178. № 7. С. 709; Nechaev Yu.S. // Phys. Usp. 2008. V. 51. No. 7. P. 681.
- 23. Nechaev Yu.S. // Sol. St. Phenom. 2008. V. 138. P. 91.
- Nechaev Yu.S., Filippov G.A. // DDF. 2001. V. 194–199. P. 1099.
- 25. *Escobar D.P., Depover T., Duprez L. et al.* // Acta Mater. 2012. V. 60. P. 2593.
- Frappart S., Oudriss A., Feaugas X. et al. // Scr. Mater. 2011. V. 65. P. 859.

- 27. Ebihara K.-I., Kaburaki H. // ISIJ Int. 2012. V. 52. No. 2. P. 181.
- 28. *Enomoto M., Hirakami D., Tarui T. //* Metallurg. Mater. Trans. A. 2012. V. 43. No. 2. P. 572.
- 29. Bergers K., De Souza E.C., Thomas I. et al. // Steel Res. Int. 2010. V. 81. No. 7. P. 499.
- Enomoto M., Hirakami D., Tarui T. // ISIJ Int. 2006. V. 46. No. 9. P. 1381.
- 31. Wei F.G., Hara T., Tsuzaki K. // Metallurg. Mater. Trans. B. 2004. V. 35. No. 3. P. 587.
- Bar R., Dabah E., Eliezer D. et al. // Proc. Engin. 2011. V. 10. P. 3668.
- 33. *Ogorodnikova O.V., Zhou Z, Sugiyama K. et al.* // Nucl. Fusion. 2017. V. 57. Art. No. 036010.
- 34. *Alimov V., Hatano Y., Sugiyama K. et al.* // Fusion Engin. Des. 2016. V. 113. P. 336.
- 35. Ryabtsev S.A., Gasparyan Yu.M., Harutyunyan Z.R. et al. // Phys. Scr. 2017. V. 170. Art. No. 014016.
- 36. Рябцев С.А., Гаспарян Ю.М., Огородникова О.В. и др. // Поверхность. 2018. № 10. С. 96; Ryabtsev S.A., Gasparyan Yu.M., Ogorodnikova O.V. et al. // J. Surf. Invest. X-ray. Synchrotr. Neutr. Tech. 2018. V. 12. No. 5. P. 1032.

Methodology and results of studying the states of hydrogen in graphene, graphite, and steels

Yu. S. Nechaev^{a, *}, N. M. Alexandrova^a, N. A. Shurygina^a, A. O. Cheretaeva^b, E. A. Denisov^c, E. K. Kostikova^d

^aBardin Central Research Institute for Ferrous Metallurgy, Scientific Center of metals science and physics, Moscow, 105005 Russia

^bTogliatti State University, Research Institute of Progressive Technologies, Togliatti, 445020 Russia

^cSt. Petersburg State University, Physics Department, St. Petersburg, 198904 Russia

^dKarelian Research Centre of RAS, Institute of Applied Mathematical Research, Petrozavodsk, 185910 Russia *e-mail: yuri1939@inbox.ru

A methodology for effective approximation by Gaussians and processing (under the approximation of first and second order reactions) of hydrogen thermal desorption spectra, obtained using a single heating rate, has been developed and applied for carbon nanostructures, graphite materials and steels. The activation energies and rate constants of hydrogen desorption processes have been determined. УДК 536.2:539.3:539.4

МЕХАНИЧЕСКИЕ И ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МАТЕРИАЛОВ В МИКРО- И НАНОШКАЛЕ ЧЕРЕЗ ПРИЗМУ СТРЕЙНТРОНИКИ (ОБЗОР)

© 2021 г. Ю. И. Головин^{1, 2, *}, Д. Ю. Головин¹

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Тамбовский государственный университет имени Г.Р. Державина", Научно-исследовательский институт "Нанотехнологии и наноматериалы", Тамбов, Россия

²Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова", химический факультет, Москва, Россия

*E-mail: yugolovin@yandex.ru

Поступила в редакцию 25.01.2021 г. После доработки 25.02.2021 г. Принята к публикации 29.03.2021 г.

Специфика механических и теплофизических свойств (в частности, теплопроводности) кристаллических, аморфных и композитных материалов в микро- и наношкале исследована с позиций стрейнтроники — подхода к управлению физическими свойствами твердых тел посредством их контролируемой упругой деформации.

DOI: 10.31857/S0367676521070085

введение

Успехи в создании новых наноструктурированных материалов и изделий [1-3] вызвали большой поток публикаций, посвященных изучению, описанию и предсказанию всего комплекса их свойств. Специфика механических характеристик и их возможная природа в субмикро- и наношкале, размерные эффекты (РЭ) обсуждалась в последние годы в ряде монографий [4-9] и обзоров [10-15]. Установлена определяющая роль внешних и внутренних границ в динамике основных носителей деформации – точечных дефектов и дислокаций в формировании РЭ. С некоторым лагом во времени произошел большой всплеск интереса к теплофизическим характеристикам (ТФХ) наноматериалов и отклонениям от законов Фурье в них, отраженный в ряде публикаций последних лет [16-26].

Специфику ТФХ в наноразмерной области можно использовать, как минимум, в двух направлениях: а) для повышения теплопроводности путем перехода в баллистический режим или создания композитов с высокопроводящими наполнителями (например, углеродными нанотрубками, графенами и другими низкоразмерными компонентами); б) для понижения теплопроводности в материалах теплоизоляционного назначения путем введения большого числа центров рассеяния фононов (вакансий, чужеродных атомов и их кластеров, нано- или микропор, границ зерен и фаз) и уменьшения размеров морфологических единиц.

Важно отметить, что механические и тепловые свойства твердых тел в значительной мере определяются одним и тем же набором факторов - типом и энергией межатомной связи, потенциалом взаимодействия, спецификой атомного порядка, фононным спектром, дефектами атомной структуры, влиянием свободных и внутренних границ, температурой. Поэтому можно усмотреть некоторые параллели между природой этих свойств и ожидать той или иной степени корреляции между ними, по крайней мере, внутри одной группы материалов. В частности, представляет интерес роль следующих факторов в формировании этих свойств: характерных размеров наноструктуры, внешних и внутренних границ, атомарных дефектов структуры, спектра и характера движения носителей, перехода кинетических процессов в баллистический режим.

Хорошо известно, какую большую роль может играть пластическая деформация в формировании различных физических и механических свойств материалов [3–9]. В последние годы большой интерес стал проявляться к возможностям целенаправленного изменения ТФХ с помощью упругой, термоупругой или остаточной микроструктурной деформации [27–30]. Такой подход можно рассматривать как ветвь стрейнтроники – концепции управления свойствами твердых тел путем их контролируемой упругой деформации [31–35].

Из общих соображений ясно, что эффект деформационного воздействия будет тем больше, чем выше уровень напряжений и упругих деформаций, которые можно создать в материале без его повреждения. Верхний возможный предел напряжений ограничивает теоретическая прочность на растяжение σ_{th} или на сдвиг τ_{th} . Их величина определяется типом межатомных связей, атомным порядком и характером деформации (сжатие, растяжение, сдвиг). Как классические, так и квантовые модели дают значения $\sigma_{th} \sim 0.1 E$ и $\tau_{th} \sim 0.1 G$, где E модуль Юнга, G – модуль сдвига. Как известно, реальные технические материалы характеризуются на порядки меньшими значениями прочности, чем теоретическая. Один из возможных подходов к ее достижению – уменьшение внешних или внутренних структурных размеров в наномасштабную область размеров и использование РЭ. Максимальная упругая деформация лимитируется пределом упругости/прочности и при заданных напряжениях зависит от Е. Все они могут значительно отличаться от макроскопических, хотя, как правило, величина Е подвержена меньшему влиянию размерных факторов, чем пластические и прочностные характеристики.

Таким образом, улучшение механических характеристик материалов путем наноструктурирования имеет как самостоятельное принципиальное значение, так и дополнительное, в контексте анализа возможностей деформационного управления всем комплексом физических свойств, в том числе и ТФХ. Целью обзора было рассмотрение специфики механических характеристик (предела текучести, прочности, вязкости разрушения и др.) и ТФХ (в частности, теплопроводности) кристаллических, аморфных и композитных материалов в микро- и наношкале с позиций стрейнтроники подхода к управлению физическими свойствами твердых тел посредством их контролируемой упругой деформации.

НАНОМЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МАТЕРИАЛОВ

В настоящее время многие изделия и компоненты электронной, фотонной, сенсорной техники, трибо- и микро- или наноэлектромеханических систем (МЭМС/НЭМС), нанобиомедицины и нанотераностики имеют микронные, субмикронные и наномасштабные характерные размеры. И процесс их миниатюризации непрерывно продолжается (в наноэлектронике — в течение нескольких десятков лет в соответствии с эмпирическим законом Мура). Важно также отметить, что ряд новых материалов синтезируется в очень небольших количествах, и из них невозможно изготовить образцы стандартных макроразмеров для механических испытаний. Во всех этих и многих других подобных случаях новые, нетрадиционные методы микро- и наномеханических испытаний становятся единственно возможными. Наконец, для выяснения атомарной природы прочности и пластичности необходимо исследовать их на масштабах, как можно более близких к элементарным актам пластической деформации и разрушения, т.е. атомарных и нанометровых.

Первоначально для исследования и характеризации физико-механических свойств материалов в наношкале был разработан ряд методов, наиболее распространенные из которых объединены общим условным названием "наноиндентирование" (НИ) [4, 5, 8, 10, 13, 14]. В последние 10–15 лет на базе НИ был развит большой комплекс частных методик нано- и микромеханических испытаний (НММИ), адаптированных к различным ситуациям и задачам [36–41]. Они позволяют проводить исследования механических свойств на микро- и наномасштабных уровнях как массивных образцов, так и тонких пленок, волокон, микрочастиц, отдельных фаз многофазных материалов и композитов.

С помощью НММИ решают множество разнообразных задач, большинство из которых можно объединить в три основных группы:

1. Характеризация наномасштабных физикомеханических свойств материалов и изделий при создании технологий их синтеза и обработки, неразрушающем контроле качества, диагностике состояния, оптимизации условий применения;

2. Выявление РЭ и областей их полезного практического использования, а также вскрытие атомных механизмов размерных зависимостей механических характеристик твердых тел (пределов текучести и прочности, твердости, модуля Юнга, вязкости разрушения, их скоростной и температурной чувствительности) от внутренних (микроструктурных) и внешних (геометрических или морфологических) факторов;

3. Выяснение атомарной природы механических свойств и их специфики в наноструктурных материалах и наноразмерных объектах с целью углубления понимания механизмов формирования и описания пластичности, прочности, усталости, твердости в физических терминах.

В настоящем обзоре основное внимание уделено развитию в течение последних нескольких лет новых подходов к НММИ, имеющих своими корнями НИ. Наиболее современным и информативным из них является комплекс методов, включающий прецизионное механическое деформирование нано- и микрообразцов с регистрацией диаграммы нагружения *in situ* в колонне сканирующего или просвечивающего электронного микроскопа, дополненный электронной или микрорентгеновской дифракцией. Как и в макроиспытаниях, при этом используют разнообразные схемы нагружения (рис. 1). Микрообразцы для этих исследований приготавливают как методами "снизу-вверх" (физическим или химическим и электрохимическим осаждением), так и методами "сверху-вниз" (электроформованием из жидкой фазы – электроспиннингованием, химическим и электрохимическим травлением или вырезкой из массива сфокусированным ионным пучком – ФИП [42–44]). Последний позволяет сформировать из любого материала микрообразцы необходимой формы для испытаний сжатием, растяжением, изгибом, сдвигом, расщеплением. Новые возможности in situ методам микромеханических и сопутствующих микроструктурных исследований придало соединение техники скоррелированной электронной микроскопии и атомной зондовой томографии [45-47] с разрешением близким к атомарному. Рассмотрим кратко основные результаты, полученные этим современным комплексом методов.

В обзорах последних лет [13, 48–50] обобщены результаты in situ нано- и микромеханических исследований деформационного поведения различных кристаллических, аморфных и нанокомпозитных материалов. В [8] представлены результаты мультимасштабных исследований физико-механических свойств широкого спектра твердых тел и материалов в размерной шкале от нано- до макро-.

Наибольший интерес обычно вызывают размерные зависимости пределов текучести и прочности, смена мод пластического течения при уменьшении объема деформируемой области, параметры скачкообразной деформации при переходе в наноразмерную область, условия вязко-хрупкого перехода, динамика структурных и фазовых превращений. В многочисленных публикациях [13, 42-44, 48–52] показано, что зависимость приведенных напряжений сдвига τ/G от поперечного размера образца *D*, нормированного на вектор Бюргерса b, может быть аппроксимирована выражением $\tau/G = A(D/b)^n$, где A — константа. Для широкого спектра материалов и условий нагружения величина *n* при D > 100 нм может меняться в диапазоне от 0 до -1. Она зависит от типа кристаллической решетки и исходной микроструктуры, а также характера напряженного состояния и температуры. Усредненное значение n для ГЦК-кристаллов Си, Al, Au и Ni по данным многих авторов [13, 42, 43, 49–52] составляет $\langle n \rangle = -0.66 \pm 0.15$ (рис. 2*a*). Для ОЦК металлов показатель степени *n* варьируется значительно сильнее – от -0.32 для W до -0.82 для V и Nb (рис. 26) [52]. При этом наблюдается тенденция: чем меньше высота барьеров Пайерлса в материале, тем больше *n* (по модулю). Для сферических наночастиц Fe диаметром D от 50 до 500 нм в области D < 210 нм наблюдалось насыщение роста прочности в связи с ее прибли-



Рис. 1. Схемы нетрадиционных нано-/микромеханических испытаний, проводимых с помощью наноиндентометров или атомно-силовых микроскопов. Испытания нормальной силой P_N нано-/микро-столбика, вырезанного из массива с помощью ФИП, локальной нагрузкой (*a*), одноосным сжатием (*б*) и одноосным растяжением (*в*); консольной микробалочки на изгиб (*г*); испытания микрообразцов, волокон, нитевидных кристаллов, нанотрубок на трехточечный изгиб латеральной силой P_L (*d*); испытания нановолокон, нанопроволок, наноремней на изгиб (*e*).

жением к теоретическому пределу [53]. Величина *n* также зависит от характера приложенной нагрузки. Так, например, в Та при растяжении $n = -0.8 \pm 0.03$, а при сжатии $n = -0.43 \pm 0.03$ [54].

В металлах и сплавах с ГПУ решеткой величина *n* варьируется еще сильнее – от нуля для сплава TiAl, деформируемого дислокационным скольжением по плоскости [0001] до n = -0.64 для Mg, тоже деформирующегося скольжением дислокаций (рис. 2*в*) [52]. При призматическом скольжении величина *n* тяготеет к $n \approx -0.44$, как в ОЦК металлах, а при базисном скольжении – к $n \approx -0.6$, как в ГЦК металлах.

В металлических стеклах типично отсутствие размерных эффектов в пределах точности измерений (рис. 2*г*) [55]. В некоторых аморфных сплавах на основе Pd, Zr и Al регистрировали слабую зависимость n(D) [56–58]. Так, в сплаве Al₈₈Fe₇Gd₅ она наблюдалась только при $D \ll 1000$ нм и имела n < 0.2 [58]. В высокоэнтропийных сплавах CrMnFeCoNi и FeCoNiCuPd величина n составляла n = -0.48 и n = -0.31 соответственно [59], что близко к n для некоторых металлов с ОЦК решеткой.

С понижением температуры испытания T от комнатной T_R до T = -80°С в ОЦК металлах происходит падение n (по модулю) в 1.5 – 2.5 раза (в Fe – с 0.63 до 0.25, в Nb – с 0.58 до 0.31, в V – с 0.56 до 0.39) [60]. И, наоборот, при повышении Tматериалы, которые при T_R обладают очень низкой пластичностью, начинают деформироваться посредством зарождения и движения дислокаций, что приводит к сильному росту величины n,

б a 🔷 Ni O Au 0.02 10^{-1} V, Nb 🗆 Cu ∆ Al -0.820.01 10 0.005 τ_y/G τ_{ν}/G -0.32 10^{-3} Mo, Ta 10^{-4} $\langle n \rangle = -0.66$ n = -0.42ГЦК ОЦК 10^{-1} 10^{3} 10^{4} $5 \cdot 10^{2}$ $2 \cdot 10^{3}$ $5 \cdot 10^{3}$ $2 \cdot 10^4$ D/bD/bв г 10^{-1} 3.0 Металлическое стекло TiAl [0001] TiAI [0001] (двойникование) 2.5 на основе Си (скольжение) Δ 2.0TiAl [1121] о_______ (двойникование) σ_γ, ГПа (скольжение 1.5 ⁶/_№ 10⁻². R Металлическое стекло 1.0 Mg [0001] на основе Zr (скольжение) Mg [3-964] 0.5 $n \approx 0$ ГПУ (скольжение) Аморфные сплавы 10^{-3} 0 10^{4} $5 \cdot 10^{2}$ $2 \cdot 10^{3}$ $5 \cdot 10^{4}$ 100 300 500 700 D/b*D*, нм

Рис. 2. Зависимости напряжений течения металлов и сплавов (сдвигового τ_y , нормированного на модуль сдвига *G*, и нормального σ_y) с различным атомным строением от диаметра микрообразцов *D*, нормированного на вектор Бюргерса *b* (кроме рис. 2*e*, где такая нормировка отсутствует). Все испытание проведены при комнатной температуре. *a* – ГЦК кристаллы [52] (на врезке внешний вид продеформированных микрообразцов монокристаллического Ni диаметром *D* = 30 и *D* = 2 мкм [42], *б* – ОЦК кристаллы [52], *e* – ГПУ кристаллы [52], *e* – аморфные сплавы [55]. Разные по форме значки относятся к разным материалам. Значки одинаковой формы, но с разной степенью заполнения – данные разных авторов из статей, процитированных в [52, 55].

как и активационного объема V_a . Величина V_a характеризует тип носителей и процессов, определяющих кинетику течения. Так, макрообразцы монокристаллического Si демонстрируют хрупкое поведение при $T < 500^{\circ}$ С, но в микрообразцах, вырезанных из того же массива с помощью ФИП, можно наблюдать пластическую деформацию и при T_R [61]. При этом с ростом температуры в указанном диапазоне величина n росла от практически нулевого значения до 0.2, а V_a от $< b^3$ до $(5-20) \cdot b^3$, в зависимости от диаметра образца (варьировавшегося в диапазоне 0.8–16.2 мкм) и способа его приготовления. Качественно схожий рост V_a от единиц до десятков b^3 при увеличении

диаметра в диапазоне от 250 нм до 2 мкм для образцов высокоэнтропийных многокомпонентных сплавов с ГЦК решеткой наблюдали в [62].

В [63, 64] сопоставлены результаты исследования скоростных зависимостей на микрообразцах при разном напряженном состоянии. Интерметаллид Al—Cu характеризовали в [50] комплексно четырьмя методами НИ. Это позволило получить данные о модуле Юнга, твердости, пределах текучести и прочности, особенностях пластического течения и вязкости разрушения всех фаз интерметаллида по отдельности.

Важно учитывать, что в дополнение к внешним причинам РЭ, обусловленным близко располо-

женными друг к другу наружными поверхностями микрообразца, одновременно и конкурентно могут действовать и внутренние, обусловленные микроструктурными факторами [52, 65]. Роль первых нарастает по мере уменьшения габаритов образца и, начиная с некоторых критических размеров, они могут стать доминирующими. В частности, в бездислокационных ГЦК монокристаллах, кинетический процесс дислокационного скольжения может перейти в баллистический режим, когда носители леформации беспрепятственно и весьма быстро перемещаются с одной стороны образца, где они зарождаются вблизи поверхности, на другую, где они аннигилируют с противоположной поверхностью [13, 52, 66]. В этом необычном для пластической деформации режиме напряжения и скорость течения определяются не средней скоростью движения подвижных дислокаций, а скоростью их генерации на поверхности. Такой режим получил название "дислокационного голодания" (dislocation starvation).

Наряду с особенностями пластического течения большой интерес представляет также и специфика разрушения в субмикро- и наношкале. Помимо того, что эти данные имеют большое принципиальное и практическое значение, зачастую количество имеющегося материала или размеры образцов, объектов, их составных частей слишком малы для проведения стандартных макротестов на разрушение. Во всех этих случаях используют одну из четырех альтернативных схем испытания: 1) старейшая из них – микроиндентирование гладкой поверхности в выбранной области и последующее измерение длины с радиальных трещин, которые образуются в вершинах отпечатка, создаваемых индентором Виккерса, Берковича или Бирнбаума (угол куба) при заданной величине P (рис. 3a); 2) разрушение изгибом надрезанной консольной микробалки сечением *WB* силой, перпендикулярной к ее длинной стороне L (рис. 3б) и определение критической нагрузки *Р_{тах}* для роста трещины; 3) методом измерения критической нагрузки *Р_{max}*, которая приводит к образованию трещин в цилиндрическом микростолбике при укалывании его острым индентором Берковича или Бирнбаума в свободный торец (рис. 3в); 4) путем определения Р_{тах} при расшеплении образца в виде двойной консольной балки (рис. 3г). Детальное описание этих методов можно найти в [13, 67-72].

Наибольший интерес вызывают размерные, скоростные и температурные зависимости прочности и вязкости разрушения, условия перехода от вязкого к хрупкому разрушению и их атомные механизмы (см., например, несколько недавних работ [73–75]). Коротко опишем и сравним наиболее популярные методы разрушающих наноме-



Рис. 3. Образцы для определения вязкости разрушения методами макро-, микро- и субмикро-механических испытаний. a — Микрофотография отпечатка индентора "угол куба" после испытания на вязкость разрушения [75]; δ — СЭМ-изображение консольной микробалочки после испытания на разрушение изгибом [71]; ϵ — СЭМ-изображение микростолбика после испытания на расщепление острым индентором [70]; СЭМ-изображение наномасштабного образца Si, изготовленного методом ФИП для испытаний на расщепление [92].

ханических испытаний и полученные с их помощью результаты.

Локальную величину вязкости разрушения, определяемую методом индентирования, обычно находят по формуле $K_c = \alpha P E^{1/2} H^{-1/2} c^{-3/2}$, где α — эмпирическая константа, которая зависит от типа образующихся трещин [76] (рис. 3*a*). Иногда используют и другие, менее популярные эмпирические соотношения с аналогичной структурой.

Испытания в микрометровой шкале размеров нагруженной области часто проводят на образцах в виде консольной или двухпролетной микробалочки, вырезанной из массива с помощью ФИП [77–80]. Величину K_{1c} вычисляют по соотношению $K_{1c} = P_{max}LB^{-1}W^{-3/2}f(a/W)$ [80]. Здесь $P_{max} -$ критическая сила разрушения балки, L -ее длина (от надреза с трещиной до точки приложения силы), B - ширина, W - толщина (рис. 36); a - глубина исходной трещины; f(a/W) - формфактор, определяемый по формуле $f(a/W) = 1.46 + 24.36(a/W) - 47.21(a/W)^2 + 75.18(a/W)^3$. Для снижения рассеяния результатов рекомендуется соблюдать соотношения L > 4W и 0.45 < (a/W) < < 0.55.

Метод "расщепления" микростолбиков с аспектным отношением >2 (рис. 3*6*), предложенный в [69, 81], позволяет миниатюризовать тест еще сильнее и проводить испытания в образцах размерами ~1 мкм и менее. Величину K_{1c} находят при этом из выражения $K_{1c} = \gamma P_c / R^{3/2}$, здесь R –



Рис. 4. Размерные зависимости вязкости разрушения K_{1c} в хрупком монокристаллическом кремнии (*a*) [92] и вязкой меди (*б*) [93] от толщины пленки δ .

радиус микростолбика, γ – константа для данного соотношения E/H, определяемая эмпирически или методом конечных элементов. Метод расщепления микростолбиков с успехом применяется не только на однородных образцах, например, на монокристаллическом кремнии [82–84]), но и на керамиках [85], композитах [86], на различных покрытиях, в частности, термобарьерных [87, 88], единичных зернах [89], границах отдельных зерен в поликристаллах [90] и межфазных интерфейсах [13]. Различные возможности этого метода описаны в обзоре [71].

Особенности вязко-хрупкого перехода в микрообразцах монокристаллического вольфрама изучены в [91] в функции от размеров консольных микробалочек, температуры (в диапазоне от -90 до 500°C и скорости нагружения. При наименьшей температуре испытания (-90°С) наблюдалось абсолютно хрупкое разрушение, которое характеризовалось величиной $K_{1c} = 3.2 \text{ M}\Pi a \cdot M^{1/2}$, близкой к теоретическому значению для системы трещин (100)[001] при полном отсутствии пластичности. С ростом температуры вязкость разрушения увеличивалась и при температуре от 0 до 75°С (в зависимости от скорости нагружения) происходил переход к вязкому разрушению. В макрообразцах W вязко-хрупкий переход происходит приблизительно на 200°С выше этой температуры. При этом энергия активации в области вязко-хрупкого перехода составляла около 1 эВ, что было втрое больше, чем у микрообразцов (0.36 эВ).

Образцы, сформированные с помощью ФИП в виде надрезанной вдоль длинной оси пластины (рис. 3*г*), используют для исследования вязкости разрушения в размерной области <100–200 нм [92].

В [82] проводится тщательное сравнение данных, полученных разными методами при определении K_{1c} в монокристаллическом Si. Обсуждаются и устанавливаются условия испытаний, дающие согласующиеся между собой результаты в разных методах. В целом типичными можно считать следующие размерные особенности при разрушении: хрупкие материалы оказываются мало чувствительными к размерному фактору (рис. 4а) [92], а при наличии существенной пластичности в вершине трещины уменьшение размеров образца приводит к снижению K_{1c} (рис. 4б) [93]. Такое поведение можно объяснить тем, что в первом случае процессы разрушения имеют атомные масштабы, и корреляционный радиус определяющих событий намного меньшие размеров, обычно используемых нано- и тем более микро-образцов, так что изменение последних не отражается на трещиностойкости [92, 94]. Во втором случае характерный масштаб процессов – это размеры дислокационных скоплений (сотни-тысячи нанометров), сопоставимые с размерами образца. При уменьшении последних пластическая деформация происходит во все более ограниченных условиях, ее роль падает, что влечет за собой снижение K_{1c} .

Качественно иные закономерности выявлены теоретически при разрушении графена и других 2D структур [95–98]. В [99, 100] из первых принципов (с помощью теории функционала плотности) рассчитаны зависимости деформации от приложенных напряжений в ориентации "кресло" и "зигзаг", а также зависимость удельной энергии разрушения γ от длины исходной трещины *с*. Ввиду рекордно высокой прочности в графене возможны большие обратимые нелинейные деформации (рис. 5*a*), а величина γ растет с уменьшением длинны трещины *с* в области нелинейной упругости (рис. 5*b*) [100]. При *с* > 15–20 нм величина γ перестает зависеть от *с*. Таким обра-



Рис. 5. Нелинейная зависимость напряжений σ от обратимой деформации ε (*a*) и энергоемкости разрушения γ от длины трещины *c* (*d*) в графене (рассчитано с помощью теории функционала плотности) [100]. Кружками обозначены данные, относящиеся к приложению напряжения растяжения в конфигурации "зигзаг", а квадратиками – в конфигурации "кресло" (см. врезку).

зом, в графенах можно рассчитывать на достижение очень высоких обратимых деформаций (>10%) и повышенных значений вязкости разрушения. Эти обстоятельства благоприятно сказываются на перспективах управления ТФХ в наноуглеродных материалах с позиций стрейнтроники, где глубоких изменений транспортных свойств можно ожидать лишь при высоких значениях деформации и прочности.

ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ НАНОМАТЕРИАЛОВ

Теплофизические характеристики (ТФХ) материалов и изделий необходимо учитывать как при проектировании и создании различных объектов (зданий и сооружений, новой техники, в том числе в таких значимых отраслях, как металлургия, машиностроение, энергетика, электроника, фотоника, нанобиомедицина, нефтехимия, аэрокосмические аппараты, мощные лазеры), так и их последующей эксплуатации. Более того, в ряде случаев желательно иметь возможность управлять ими с помощью внешних воздействий. Важнейшими транспортными (кинетическими) ТФХ материалов являются коэффициенты теплопроводности λ и температуропроводности (КТП) *а*. Как известно, величина λ характеризует плотность теплового потока в стационарных условиях теплопередачи, а КТП – скорость выравнивания температуры в неоднородно нагретом теле в нестационарных условиях. В задачах, где необходимо добиться быстрого теплоотвода (например, в авиационных и ракетных двигателях, мощных энергетических и технологических установках, теплообменниках, быстродействующей электронике, силовой оптике и т.п.), целесообразно использовать материалы с высокими значениями λ и *a*. В другой, столь же обширной группе приложений необходимо обеспечить, напротив, наилучшую теплоизоляцию (жилые и промышленные здания и установки, высокотемпературные печи, химическая аппаратура, трубопроводы, средства защиты персонала и электроники от высоких или низких температур. Традиционные материалы и технологии в значительной мере исчерпали свои возможности к улучшению ТФХ. Наноструктурирование имеет большой потенциал совершенствования ТФХ материалов [101-106]. Зачастую стоит задача независимого управления теплопроводностью λ и электропроводностью σ, которую трудно решить традиционными методами. Рассмотрим кратко возможности как повышения, так и понижения λ и а методами нанотехнологий и стрейнтроники.

С физической точки зрения теплоперенос в твердых телах обеспечивается наличием фононного (решеточная теплопроводность) и электронного газа (в металлах и сплавах), которые ведут себя по-разному при изменении температуры, давления, характерных размеров системы [101, 103, 105, 106]. По отношению к теплопередаче следует различать три типа нано- и микро-структуры твердых тел - однородные (изотропные и анизотропные), неоднородные монолитные (поликристаллы. многофазные материалы, композиты) и неоднородные пористые материалы. В первых определяющую роль играет рассеяние фононов на атомарных дефектах структуры и свободных поверхностях, во вторых – необходимо учитывать роль внутренних границ (контактное сопротивление, рассеяние носителей, характер и степень когезии или адгезии), в третьих – конкуренцию теплопроводности матрицы, конвективного и радиационного теплообмена в микропорах и зазорах между отдельными компонентами.

По нелому рялу причин теплоперенос в низкоразмерных и наномасштабных структурах может сильно отличаться от диффузионного, описываемого законом Фурье [17, 103, 107–109]. По мере уменьшения характерных размеров системы длина свободного пробега Λ все большего числа фононов становится сравнимой или большей. чем расстояние между свободными границами, и теплоперенос все в большей степени становится не диффузионным, а баллистическим (фононы движутся от одной внешней границы к другой без какого-либо рассеяния). В чисто баллистическом режиме интенсивность теплопереноса перестает зависеть от размера вдоль потока энергии, и закон Фурье перестает выполняться. Понижение температуры способствует росту Λ , что расширяет режим баллистического теплопереноса в область структур все с большими характерными размерами.

Размерные эффекты в ТФХ, наблюдаемые в материалах современной полупроводниковой микроэлектроники, неоднократно описывались в литературе [17, 100–103, 106]. Особенности ТФХ перспективных наноуглеродных материалов проанализированы также во многих работах (см., например, недавние обзоры [110–115].

Кратко опишем теорию теплопередачи в наношкале и приведем несколько характерных экспериментальных результатов, а также данных математического моделирования. В классической равновесной термодинамике тепловой поток \vec{q} в точке \vec{r} определяется соотношением $\vec{q}(\vec{r},t) = -\lambda \nabla T(\vec{r},t)$, а уравнение теплопроводности, известное как закон Фурье, записывается в виде $\rho c_v \partial T(\vec{r},t) / \partial t = \nabla (\lambda \nabla T(\vec{r},t)) + Q(\vec{r},t)$, где ρ и *с*_v – плотность и удельная теплоемкость материала соответственно, $Q(\vec{r}, t)$ – плотность источников тепла. Оно имеет несколько недостатков, вытекающих из принятых при его формулировке допущений, а именно, континуальности распространения тепла и равновесности. Самый очевидный - это дальнодействие, т.е. бесконечная скорость распространения отклика на локальное выделение тепла. Другой обусловлен возможным наличием в системе отдельных слабо связанных друг с другом подсистем, каждая из которых обладает собственными тепловыми константами. Слабая связанность означает, что существует отличное от нуля время установления локального теплового равновесия между ними, так что при достаточно большой скорости изменения локальной температуры в одной подсистеме, температура другой в этой же точке может быть существенно иной. Большая группа эффектов, связанная с дискретностью носителей, выходит за рамки континуальной модели и рассматривается ниже.

Конечная скорость распространения тепловой энергии и ее перераспределения между подсистемами в рамках континуальной модели рассматривается в неравновесной термодинамике. В зависимость для теплового потока в разных вариантах вводятся характерные времена задержки откликов. В общем случае уравнение теплопроводности представляется в виде $\rho c_v \partial T(\vec{r}, t) / \partial t =$ $= \nabla(\lambda \nabla T(\vec{r}, t + \tau)) + O(\vec{r}, t)$. При его практическом использовании могут вводиться несколько различных характерных времен τ_i и применяться различные разложения по ним. Исторически первым соотношением такого типа для теплового потока было уравнение Каттанео, $\tau \partial \vec{q} / \partial t + \vec{q} (\vec{r}, t) =$ $= -\lambda \nabla T(\vec{r}, t)$, в котором вводится одно характерное время задержки τ для теплового потока \vec{q} и производится разложение по т до первой степени. Часто используют два характерных времени и разложения до второй степени по т_і. В таком случае уравнение теплопроводности становится гиперболическим, и v него появляются принципиально новые решения. Типичные характерные времена, возникающие при таком рассмотрении, обычно составляют единицы пикосекунд. Подробнее эти вопросы рассмотрены в обзорах [17, 102, 108].

При уменьшении линейных масштабов задачи для ее корректного рассмотрения необходимо выйти за рамки континуальных моделей и рассматривать распространение тепла как движение совокупности отдельных носителей энергии. В материалах с низкой электропроводностью такими носителями являются возбуждения отдельных мод колебаний решетки – фононы. Наиболее глубоко фононная теория теплопроводности разработана для кристаллических материалов. С некоторыми оговорками она может быть применена и для низкомолекулярных аморфных материалов. Высокомолекулярные материалы (полимеры) обладают существенно более сложной и хуже определенной структурой, так что описание распространения тепла в них на основе стандартной фононной теории затруднительно. Фононы рассматриваются как слабовзаимодействующие друг с другом и дефектами структуры квазичастицы, образующие подобие газа. Однако, в отличие от обычного газа, квазичастицы имеют квантовую природу, а вид зависимости энергии от импульса частицы гораздо сложнее, чем для реальных частиц в газе, что приводит к появлению множества новых эффектов.

Изменение распределения квазичастиц $f(\vec{r}, \vec{k}, t)$ в реальном и импульсном пространствах во времени описывается тем же транспортным уравнением Больцмана $\partial [f(\vec{r}, \vec{k}, t)]/\partial t + \vec{v}\nabla f(\vec{r}, \vec{k}, t) = I_{coll}$, что и соответствующие изменения в реальном газе, но столкновительный интеграл I_{coll} , описывающий

взаимодействие частиц друг с другом, имеет гораздо более сложную структуру. В связи с этим точное решение уравнения Больцмана обычно невозможно, так что приходится использовать различные приближенные модели. В простейшей из них всем фононам приписывается одинаковая длина свободного пробега Л, тогда основным безразмерным критерием, характеризующим тип теплопереноса, становится отношение длины свободного пробега к характерному размеру системы L, называемое числом Кнудсена $Kn = \Lambda/L$ (по аналогии с классической молекулярно-кинетической теорией газов). Вследствие этого появляются экспериментально обнаруженные РЭ в теплопроводности вдоль и поперек тонких пленок. и вдоль длинных одномерных волокон. При распространении тепла вдоль границы раздела существенную роль может играть ее шероховатость, так как при малых углах падения на границу с низкой шероховатостью возможно недиффузное отражение фононов от границы, что уменьшает величину РЭ. В [17] учитывались высшие моменты распределения частиц по скоростям, и в приближении независимости длины свободного пробега от скорости получены результаты, хорошо согласующиеся с экспериментом (см. рис. 6а).

Поскольку сечение взаимодействия фононов, а с ним и Λ , сильно зависят от волнового вектора, часто фононы разбивают на классы в соответствии с этими параметрами. Для рассмотрения размерных эффектов наиболее интересна та часть фононов, у которых большая длина свободного пробега и заметный вклад в общий теплоперенос. В [106, 116, 117] предлагаются различные варианты классификации фононов, актуальные для изучения теплопереноса в системах малых размеров. В [116] агрегированы экспериментальные зависимости теплопроводности аморфных пленок от толщины, полученных разными авторами (рис. 66).

Рассеяние фононов может происходить не только на внешних поверхностях образца, но и на различных точечных дефектах структуры, границах зерен или слоев в многослойной пленке, что открывает возможности для управления тепловыми свойствами материала посредством наноструктурирования и введения различных дефектов в материал. Так, введение в пленку точечных дефектов приводит к уменьшению теплопроводности в несколько раз при небольших концентрациях, зависящих от типа дефекта. Для межслоевых ковалентных связей это происходит при концентрации порядка 3-5%, для окисления кислородсодержащими группами – 1–2%, для вакансий 0.5-1% [112]. На рис. 6в показаны температурные зависимости теплопроводности титаната стронция при различных размерах зерен d, начиная от монокристалла вплоть до d = 55 нм [101].

Отдельным случаем теплопереноса на малых пространственных масштабах является радиационная передача тепловой энергии через тонкий вакуумный или газовый промежуток (например, при контакте микрошероховатых тел, в порах высокопористых материалов и др.). Такой процесс называется ближнепольным и обычно рассматривается с привлечением формализма флуктуаций в классической электродинамике и комплексной диэлектрической проницаемости. На рис. 6г показаны экспериментальные данные по измерению коэффициента теплопередачи через тонкий вакуумный промежуток для различных материалов [101].

Повышение эффективности многих устройств выдвигает специфические и зачастую противоречивые требования к транспортным свойствам используемых материалов. Так, для создания высокоэффективных термоэлектрических преобразователей требуются материалы, характеризующиеся высокими значениями электропроводности σ и вместе с тем низкими значениями λ. Путем создания на поверхности кремния слоя наносфер из Si и Ge диаметром 3-4 нм авторам [118] удалось понизить λ на 2 порядка (от 150 Вт · м⁻¹ · К⁻¹, типичных для чистого монокристаллического Si до 1-1.5 Вт · м⁻¹ · К⁻¹, что даже ниже, чем в аморфном Si) в то время как о умешьшилась всего в 1.3-1.5 раза (в зависимости от концентрации носителей).

В [117] представлены агрегированные результаты из большого количества работ, относящиеся к теплопроводности аморфной пленки кремния в зависимости от ее толщины. Способы получения пленок, применяемые методика и геометрия эксперимента в оригинальных работах существенно различались, что приводит к некоторым расхождениям данных, однако, несмотря на это, наличие размерного эффекта несомненно.

Фононный транспорт в двумерных и квазидвумерных системах имеет свои особенности. Так, в листах графена толщиной в один атом, средняя длина свободного пробега фононов может составлять сотни нанометров, кроме того имеются теоретические и экспериментальные свидетельства логарифмической расходимости теплопроводности при размерах листа, существенно превышающих это значение [119]. Зависимости теплопроводности от латеральных размеров листа показаны на рис. 7а (диапазон больших по сравнению с Л размеров) и 76 (диапазон размеров порядка Λ). На рис. 76 показан нормированный коэффициент теплопередачи, более адекватно отражающий интенсивность теплопереноса в баллистическом режиме, чем λ.

Теплопроводность модифицированного или взаимодействующего с окружением графенового листа (например, с подложкой или жидкостью), как и многослойных графеновых пленок, значи-



Puc. 6. Влияние размеров и температуры на TΦX наноструктурных материалов. (*a*) Влияние размера образца *L* монокристаллического кремния в направлении теплового потока на величину коэффициента теплопроводности λ , различные значки – данные разных авторов [17]; (*b*) влияние толщины пленки δ аморфных диэлектриков на величину коэффициента теплопроводности λ в нормальном к ней направлении [116]. Кружочки – SiO₂ (пустые и полные – данные разных авторов), треугольники – Si (по разному ориентированные – данные разных авторов), квадраты – SiN, ромбы – Ge. (*b*) Температурная зависимость коэффициента теплопроводности λ объемного кристалла SrTiO₃ в функции среднего размера зерен *d* [101]. *1* – Монокристалл, *2* – *d* = 20 мкм, *3* – *d* = 85 нм, *4* – *d* = 55 нм. (*c*) Зависимость коэффициента радиационной теплопередачи *k* при комнатной температуре от величины зазора между телами [101]. Цифрами от 1 до 10 обозначены данные, относящиеся к теплообмену в различных парах: *1* – микрошарики SiO₂–SiO₂ диаметром 20 мкм; *2* – микрошарики SiO₂–SiO₂ диаметром 50 мкм; *4* – микрошарики Si диаметром 100 мкм на подложке из SiO₂; *5* – золотые микрошарики диаметром 50 мкм; *8* – пара сапфировых пластин; *9* – пара пластин из Cr; *10* – пара пластин из SiO₂ (разными значками обозначены данные различных авторов).

тельно ниже, чем у идеального двумерного однослойного чистого графена со свободными границами [112, 120]. Причиной такого эффекта является существенное изменение фононного спектра (особенно для фононов, у которых перемещение атомов перпендикулярно слою). При этом происходит снятие запрета на фонон-фононное рассеяние с перебросом (U-процесс), а также появление фононов с ненулевой нормальной проекцией волнового вектора и их рассеяние при переходе из слоя в слой. Экспериментально [121] и с помощью моделирования методами молекулярной динамики [112] показано, что в двухслойном листе теплопроводность падает примерно вдвое по сравнению с однослойным, а при увеличении числа слоев до 4—5 еще примерно в 2 раза и приближается к таковой у качественного графита.

ДЕФОРМАЦИОННОЕ УПРАВЛЕНИЕ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ

Стрейнтроника — новое направление в управлении свойствами материала посредством механических напряжений. Такой подход получил наибольшее развитие в приложении к материалам с магнитным упорядочением и/или пьезо-



Рис. 7. Тепловые транспортные характеристик однослойного графена в функции характерного размера L [119]. (*a*) Коэффициент теплопроводности λ ; (*б*) Относительная тепловая проводимость Ψ/Ψ_0 . Пунктиром обозначен баллистический предел. Пустые символы — результаты моделирования методом молекулярной динамики, полные — результаты эксперимента.



Рис. 8. Теплопроводность λ кремния и алмаза в функции размеров, формы и относительной деформации ε [123]. *S* – сечение нанопроволоки, δ – толщина пленки.

электрическим эффектом, однако этот круг материалов и вопросов выходит за рамки настоящего обзора. Детальный анализ достигнутых в этой области результатов приведен в обзоре [32]. В контексте обсуждаемой проблемы важно отметить, что в ряде случаев изменение электронных и фононных спектров материалов под действием деформации открывает новые возможности и для управления их транспортными тепловыми свойствами. Наиболее выражены такие эффекты в теплопроводности структур толщиной в один атомный слой, в частности, в графене, химически модифицированном графене, других графеноподобных пленках, однослойных нанотрубках [122–124] и т.п.

Для изучения теплопереноса в низкоразмерных системах часто применяются различные методы компьютерного моделирования. Ввиду своей простоты наиболее распространены методы равновесной и неравновесной молекулярной динамики. Иногда также применяют методы динамики решетки и функционала плотности, как по отдельности, так и в совокупности с методами молекулярной динамики. Так, в [123] методом равновесной молекулярной динамики изучено влияние деформации на теплопроводность различных материалов, в том числе, объемных кремния и алмаза, пленок и нановолокон из этих материалов (рис. 8), а также одностенных углеродных нанотрубок и одноатомных листов графена (рис. 9). Как следует из приведенных графиков, относительное изменение λ на 1% деформации составляет для кремния около 2%, а для алмаза 5-10% и близко к линейному, как в области растяжения, так и сжатия. Деформация углеродных нанотрубок растяжением также дает эффект падения λ около 5% на 1% деформации (рис. 9а), а при сжа-



Рис. 9. Влияние деформации на теплопроводность наноуглеродных материалов [123]. (*a*) Одностенные углеродные нанотрубки с различной ориентацией гексагональной структуры – кружки – "кресло", треугольники – "зигзаг", квадраты – хиральные. Цифрами на кривых обозначен диаметр нанотрубок в нанометрах. (*б*) Однослойный графен.

тии наблюдается сложное поведение с максимумом. Для графена величина эффекта также составляла около 5% на 1% деформации, но теплопроводность падала как при растяжении, так и при сжатии (рис. 96). На практике сжатие двумерных объектов одноатомной толщины без контакта с подложкой приводит к появлению изгибов и складок, вызывающих сложные изменения транспортных свойств. Такие эффекты не учитывались в данном моделировании. Влияние деформации сдвига на теплопроводность узкой однослойной ленты графена изучали в [124] методами неравновесной молекулярной динамики. При $\varepsilon = 20\%$ наблюдали уменьшение λ от 5 до 20% для разной ориентации графена.

В завершение этого раздела приведем несколько показательных результатов, полученных экспериментально. В [125] исследовали зависимость от деформации тепло- и электропроводности алюминиевой пленки толщиной 125 нм с размером зерна 50 нм, выращенной на подложке из диоксида кремния. При столь малых размерах зерна дислокации внутри зерен практически отсутствовали, и основным механизмом деформации являлось движение границ зерен. Показано, что при є 0.25% теплопроводность пленки падает почти вдвое (рис. 10*a*). Влияние деформации на теплопроводность аморфной пленки нитрида кремния толщиной 50 нм изучено в [126]. Полученная зависимость показана на рис. 106. Изменения λ в несколько раз при деформациях ~1% авторы объясняют особенностями фононного спектра аморфного материала и его высокой чувствительностью к леформации. В экспериментальном исследовании [127] зависимости теплопроводности пленки диоксида кремния толщиной 300 нм на кремниевой подложке наблюдались изменения теплопроводности пленки около 10% при $\varepsilon = 7 \cdot 10^{-4}$ (см. врезку на рис. 106), т.е. изменения λ составили 140% на 1% деформации.

В последние годы появилось и активно развивается новое направление развития теплопередачи, связанное с использованием существенно нелинейных терморезистивных элементов, являющихся тепловыми аналогами электрических диодов, варисторов и управляемых выключате-



Рис. 10. Влияние относительной деформации ε на тепловые и электрические свойства некоторых материалов. (*a*) Алюминиевая пленка [125]. *1* – Удельное сопротивление ρ_e , *2* – теплопроводность λ ; (*б*) теплопроводность в пленке Si₃N₄ [126]. На врезке – теплопроводность в пленке SiO₂ [127].

лей [128]). В [129] предложена схема конструирования теплового диода на основе ленты графена, управляемого механическими напряжениями. Расчетное отношение тепловых сопротивлений в прямом и обратном направлении составляет 1.2–1.3.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Наноструктурирование традиционных материалов и создание новых наноструктур имеют большой и пока не использованный в полной мере потенциал для управления их механическими и теплофизическими характеристиками. Причем, последние по желанию можно менять как в сторону роста, так и уменьшения. Наноструктурирование и размерные эффекты позволяют кратно улучшать многие механические и тепловые характеристики материалов. Отдельное перспективное направление – обратимое динамическое управление теплофизическими свойствами путем создание деформаций, не превышающих пределов текучести и прочности. В некоторых аморфных материалах изменения теплопроводности превышают 100% на один процент деформации. Задача состоит в поиске и создании материалов с наибольшими коэффициентами чувствительности свойств к деформации и повышении предельных деформаций, при которых сохраняется их работоспособность.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 20-19-00602) с привлечением ресурсов МГУ им. М.В. Ломоносова и оборудования Центра коллективного пользования Тамбовского государственного университета им. Г.Р. Державина.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Bhushan B.* Springer handbook of nanotechnology. Springer, 2010. 1964 p.

- 2. Головин Ю.И. Основы нанотехнологий. М.: Ма-шиностроение, 2012. 656 с.
- 3. *Vajtai R*. Springer handbook of nanomaterials. Springer, 2013. 1222 p.
- Chuang T., Anderson P.M., Wu M.-K., Hsieh S. Nanomechanics of materials and structures. Dordrecht. Springer, 2006. 323 p.
- 5. Головин Ю.И. Наноиндентирование и его возможности. М.: Машиностроение, 2009. 312 с.
- 6. Козлов Э.В., Глезер А.М., Конева Н.А. и др. Основы пластической деформации наноструктурных материалов. М.: Физматлит, 2016. 304 с.
- Сабиров И., Еникеев Н.А., Мурашкин М.Ю., Валиев Р.З. Объемные наноструктурные материалы с многофункциональными свойствами. СПб: Эко-Вектор, 2018. 135 с.
- 8. *Hsueh C.-H., Schmauder S., Chen C.-S. et al.* Handbook of mechanics of materials. Springer, 2019. 2431 p.
- 9. *Voyiadjis G.Z., Yaghoobi M.* Size effects in plasticity: from macro to nano. Academic Press, 2019. 408 p.
- Головин Ю.И. // ФТТ. 2008. Т. 50. № 12. С. 2113; Golovin Yu.I. // Phys. Sol. St. 2008. V. 50. No. 12. P. 2205.
- Андриевский Р.А., Глезер А.М. // УФН. 2009. Т. 179. № 4. С. 337; Andrievski R.A., Glezer A.M. // Phys. Usp. 2009. V. 52. P. 315.
- Todd C., Hufnagel T.C., Schuh C.A. et al. // Acta Mater. 2016. V. 109. P. 375.
- Dehm G., Jaya B.N., Raghavan R. et al. // Acta Mater. 2018. V. 142. P. 248.
- 14. Бражкин В.В. // УФН. 2020. Т. 190. № 6. С. 561; Brazhkin V.V. // Phys. Usp. 2020. V. 63. Р. 523.
- 15. Головин Ю.И. // ФТТ. 2021. № 1. С. 3.
- 16. Bao H., Chen J., Gu X. et al. // ESEE. 2018. V. 1. P. 16.
- 17. Lebon G.J. // JNET. 2014. V. 39. No. 1. P. 35.
- Malheiros F.C., Nascimento J.G., Fernandes A.P. et al. // Rev. Sci. Instrum. 2020. V. 91. Art. No. 014902.
- Feng T., He J., Rai A. et al. // Phys. Rev. Appl. 2020.
 V. 14(4). Art. № 44023.
- 20. *Yao Y., Sun J., Zeng X. et al.* // Small. 2018. V. 14. Art. No. 1704044.

ИЗВЕСТИЯ РАН. СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ том 85 № 7 2021

- 21. Hu Y., Zeng L., Minnich A.J. // Nat. Nanotechnol. 2015. V. 10. P. 701.
- Braun J.L., Baker C.H., Giri A. et al. // Phys. Rev. B. 2016. V. 93. Art. No. 140201.
- 23. *Kaiser J., Feng T., Maassen J. et al.* // J. Appl. Phys. 2017. V. 121. Art. No. 044302.
- 24. Ferrando-Villalba P., Lopeandia A.F., Abad L. et al. // Nanotechnol. 2014. V. 5. Art. No. 185402.
- Wingert M.C., Zheng J., Kwon S. et al. // Semicond. Sci. Technol. 2016. V. 31. Art. No. 113003.
- 26. *Zhang Z.M.* Nano/microscale heat transfer. Springer, 2020. 761 p.
- Lee H.-F., Kumar S., Haque M.A. // Acta Mater. 2010. V. 58. P. 6619.
- Liu J., Yang R. // Phys. Rev. B. 2010. V. 81. Art. No. 174122.
- 29. Alam M.T., Manoharan M.P., Haque M.A. et al. // J. Micromech. Microeng. 2012. V. 22. Art. No. 045001.
- Li Z., Wang H., Zhao H. et al. // Rev. Sci. Instrum. 2020. V. 91. Art. No. 084901.
- 31. *Liu J., Yang R. //* Phys. Rev. B. 2010. V. 81. Art. No. 174122.
- Бухараев А.А., Звездин А.К., Пятаков А.П. и др. // УФН. 2018. Т. 188. № 12. С. 1288; Bukharaev А.А., Zvezdin А.К., Pyatakov A.P. et al. // Phys. Usp. 2018. V. 61. P. 1175.
- He J., Kim K., Wang Y., Liu J. // Appl. Phys. Lett. 2018. V. 112. Art. No. 051907.
- Duan X., Li Z., Liu J. // J. Appl. Phys. 2019. V. 125. Art. No. 164303.
- Головин Ю.И., Жигачев А.О., Головин Д.Ю. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2020. Т. 84. № 7. С. 1004; Golovin Yu.I., Zhigachev A.O., Golovin D.Y. et al. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2020. V. 84. No. 7. P. 815.
- Jaya B.N., Alam M.Z. // Curr. Sci. 2013. V. 105. No. 8. P. 1073.
- Hosemann P., Shin C., Kiener D.J. // J. Mater. Res. 2015. V. 30. No. 9. P. 1231.
- 38. Hosemann P. // Scr. Mater. 2018. V. 143. P. 161.
- Muskeri S., Hasannaeimi V., Salloom R. et al. // Sci. Rep. 2020. V. 10. Art. No. 2669.
- Hasannaeimi V., Muskeri S., Gwalani B. et al. // Mater Today. 2020. V. 24. Art. No. 101237.
- 41. Vo H.T., Still E.K., Lam K. et al. // Mater. Sci. Engin. A. 2021. V. 779. Art. No. 140124.
- 42. *Dimiduk D.M., Uchic M.D., Parthasarathy T.A.* // Acta Mater. 2005. V. 53. P. 4065.
- 43. Uchic M.D., Dimiduk D.M., Wheeler R. et al. // Scr. Mater. 2006. V. 54. P. 759.
- 44. *Yao N*. Focused ion beam systems: basics and applications. Cambridge Univ. Press, 2007. 395 p.
- 45. Babinsky K., De Kloe R., Clemens H., Primig S. // Ultramicroscopy. 2014. V. 144. No. 9. P. 9.
- 46. *Herbig M., Choi P., Raabe D. //* Ultramicroscopy. 2015. V. 153. P. 32.
- Povstugar I., Weber J., Naumenko D. et al. // Microsc. Microanal. 2019. V. 25. P. 11.
- 48. Jang D., Li X., Gao H., Greer J.R. // Nat. Nanotech. 2012. V. 7. P. 594.
- 49. *Kabel J., Hosemann P., Zayachuk Y. et al.* // J. Mater. Res. 2018. V. 33. P. 424.
- 50. Xiao Y., Besharatloo H., Gan B. et al. // J. Alloys. Comp. 2020. V. 822. Art. No. 153536.

- 51. Uchic M.D., Shade P.A., Dimiduk D.M. // Annu. Rev. Mater. Res. 2009. V. 39. P. 361.
- 52. *Greer J.R., De Hosson J.T.M.* // Progr. Mater. Sci. 2011. V. 56. P. 654.
- 53. Han W.-Z., Huang L., Ogata S. et al. // Adv. Mater. 2015. V. 27. P. 3385.
- 54. *Kim J.-Y., Jang D., Greer J.R.* // Acta Mater. 2010. V. 58. P. 2355.
- Chen C.Q., Pei Y.T., De Hosson J.T.M. // Acta Mater. 2010. V. 58. P. 189.
- Volkert C.A., Donohue A., Spaepen F. // J. Appl. Phys. 2008. V. 103. Art. No. 083539.
- 57. Jang D., Greer J.R. // Nat. Mater. 2010. V. 9. P. 215.
- Wang C.-C., Ding J., Cheng Y.-Q. et al. // Acta Mater. 2012. V. 60. No. 13–14. P. 5370.
- Xiao Y., Kozak R., Hach M.J.R. et al. // Mater. Sci. Engin. A. 2020. V. 790. Art. No. 139429.
- 60. *Yilmaz H., Williams C.J., Risan J. et al.* // Mater. 2019. V. 7. Art. № 100424.
- 61. Chen M., Wehrs J., Sologubenko A.S. et al. // Mater. Des. 2020. V. 189. Art. No. 108506.
- Xiao Y., Zou Y., Sologubenko A.S. et al. // Mater. Des. 2020. V. 193. Art. No. 108786.
- 63. Wehrs J., Mohanty G., Guillonneau G. et al. // JOM. 2015. V. 67(8). P. 1684.
- 64. Zamanzade M., Velayarce J.R., Abad O.T. et al. // Mater. Sci. Engin. 2016. V. 652. P. 370.
- Wharry J.P., Yano K.H., Patki P.V. // Scr. Mater. 2019.
 V. 162. P. 63.
- 66. Bagheripoor M., Klassen R. // Rev. Adv. Mater. Sci. 2018. V. 56. P. 21.
- 67. Lee H., Huen W.Y., Vimonsatit V. et al. // Sci. Rep. 2019. V. 9. Art. No. 13189.
- 68. Barnoush A., Hosemann P., Molina-Aldareguia J. et al. // Mater. Today. 2019. V. 44. P. 471.
- Sebastiani M., Johanns K.E., Herbert E.G. et al. // Curr. Opin. Sol. St. Mater. Sci. 2015. V. 19. No. 6. P. 324.
- Xiao Y., Besharatloo H., Gan B. et al. // J. Alloys. Comp. 2020. V. 822. Art. No. 153536.
- 71. Ast J., Ghidelli M., Durst K. // Mater Des. 2019. V. 173. Art. No. 107762.
- 72. Clark R.N., Burrows R., Patel R. et al. // Heliyon. 2020. V. 6. Art. № e03448.
- Du D., Wu Y., Zhao Y. et al. // Mater. Charact. 2020. V. 164. Art. No. 110302.
- 74. Beake B.D., Ctvrtlik R., Harris A.J. et al. // Mater. Sci. Engin. A. 2020. V. 780. Art. No. 139159.
- 75. Bruns S., Petho L., Minnert C. et al. // Mater. Des. 2020. V. 186. Art. № 108311.
- 76. *Lee J.H., Gao Y.F., Johanns K.E. et al.* // Acta Mater. 2012. V. 60. P. 5448.
- 77. *Maio D.D., Roberts S.G.* // J. Mater. Res. 2005. V. 20. P. 299.
- 78. Halford T.P., Takashima K., Higo Y. et al. // Fatigue Fract. Eng. Mater. Struct. 2005. V. 28. P. 695.
- 79. Liu H., Falzon B.G., Catalanotti G. et al. // Aeronaut. J. 2018. V. 122. No. 1255. P. 1352.
- Matoy K., Schoenherr H., Detzel T. et al. // Thin Sol. Films. 2009. V. 518. P. 247.
- Sebastiani M., Johanns K.E., Herbert E.G. et al. // Phil. Mag. 2015. V. 95. P. 1928.

- Jaya B.N., Kirchlechner C., Dehm G. // J. Mater. Res. 2015. V. 30. No. 5. P. 686.
- Lauener C.M., Petho L., Chen M. et al. // Mater. Des. 2018. V. 142. P. 340.
- Gallo P., Sumigawa T., Kitamura T. // Frat. ed Integrita Strutt. 2019. V. 47. P. 408.
- 85. Wang A.-N., Nonemacher J.F., Yan G. // J. Eur. Ceram. Soc. 2018. V. 38. P. 3201.
- Liu H.T., Yang L.W., Han S. et al. // J. Eur. Ceram. Soc. 2017. V. 37. P. 883.
- 87. Bolelli G., Righi M.G., Mughal M.Z. et al. // Mater. Des. 2019. V. 166. Art. No. 107615.
- Best J.P., Wehrs J., Polyakov M. et al. // Scr. Mater. 2019. V. 162. P. 190.
- Nonemacher J.F., Arinicheva Y., Yan G. et al. // J. Eur. Ceram. Soc. 2020. V. 40. No. 8. P. 3057.
- Heller M., Gibson J.S.K.-L., Pei R. et al. // Acta Mater. 2020. V. 194. P. 452.
- Ast J., Schwiedrzik J.J., Wehrs J. et al. // Mater. Des. 2018. V. 152. P. 168.
- 92. Sumigawa T., Shimada T., Tanaka S. et al. // ACS Nano. 2017. V. 11. P. 6271.
- Kitamura T., Sumigawa T., Shimada T., Van Lich L. // Eng. Fract. Mech. 2018. V. 187. P. 33.
- Gallo P., Sapora A. // Appl. Sci. 2020. V. 10. Art. No. 1640.
- 95. Akinwande D., Brennan C.J., Bunch J.S. et al. // Extreme Mech. Lett. 2017. V. 13. P. 42.
- 96. Gao W., Huang R. // J. Mech. Phys. Sol. 2014. V. 66. P. 42.
- 97. Jang B., Magisa A.E., Kim J.-H. et al. // Extreme Mech. Lett. 2017. V. 14. P. 10.
- 98. Liu K., Wu J. // J. Mater. Res. 2016. V. 31. P. 832.
- 99. Pippan R., Wurster S., Kiener D. // Mater Des. 2018. V. 159. P. 252.
- 100. Shimada T., Huang K., Van Lich L. et al. // Nanoscale. 2020. V. 12. Art. No. 18363.
- 101. Cahill D.G., Braun P.V., Chen G. et al. // Appl. Phys. Rev. 2014. V. 1. Art. No. 011305.
- 102. *Shao C., Yu X., Yang N. et al.* // Nanosc. Microsc. Thermophys. Engin. 2017. V. 21. P. 201.
- 103. *Rebay M., Kakaç S., Cotta R.M.* Microscale & nanoscale heat transfer: analysis, design, and applications. CRC Press, 2016. 487 p.
- 104. *Дмитриев А.С.* Введение в нанотеплофизику. М.: БИНОМ, 2019. 790 с.
- 105. *Guo Z.* // J. Enhanced. Heat. Transf. 2019. V. 26. No. 5. P. 429.
- 106. *Zhang Z.M.* Nano/microscale heat transfer. Springer Nature Switzerland AG, 2020. 761 p.

- 107. *Lepri S.* Thermal transport in low dimensions: from statistical physics to nanoscale heat transfer. Springer, 2016. 407 p.
- 108. Жмакин А.И. // ЖТФ. 2021. Т. 91. № 1. С. 5.
- 109. Torres P., Royo M., López-Suárez M. // Phys. Rev. B. 2020. V. 102. Art. № 144305.
- Ferrari A.C., Bonaccorso F., Fal'ko V. et al. // Nanoscale. 2015. V. 7. P. 4598.
- 111. Gong F., Li H., Wang W. et al. // Coatings. 2018. V. 8. P. 63.
- 112. *Huang P., Li Y., Yang G. et al.* // Nano Mat. Sci. 2021. V. 3. No. 1. P. 1.
- 113. Zhang Z., Ouyang Y., Cheng Y. et al. // Phys. Rep. 2020. V. 860. P. 1.
- 114. Chen X.-K., Zeng Y.-J., Chen K.-Q. // Front Mater. 2020. V. 7. Art. No. 578791.
- 115. *Fu Y., Hansson J., Liu Y. //* 2D Mater. 2020. V. 7. Art. No. 012001.
- 116. DeAngelis F., Muraleedharan M.G., Moon J. et al. // Nanosc. Microsc. Thermophys. Engin. 2018. V. 23. № 2. P. 81.
- Wingert M.C., Zheng J., Kwon S., Chen R. // Semicond. Sci. Technol. 2016. V. 31. Art. No. 113003.
- Nakamura Y. // Sci. Technol. Adv. Mater. 2018. V. 19. No. 1. P. 31.
- 119. Xu X., Pereira L.F.C., Wang Y. et al. // Nat. Commun. 2014. V. 5. Art. No. 3689.
- 120. *Nika D.L., Balandin A.A.* In: Thermal transport in low dimensions. from statistical physics to nanoscale heat transfer. Springer, 2016. P. 339.
- 121. Ghosh S., Bao W., Balandin A.A. et al. // Nat. Mater. 2010. V. 9. P. 555.
- 122. Kuang Y., Lindsay L., Huang B. // Nano Lett. 2015. V. 15. No. 9. P. 6121.
- 123. *Li X., Maute K., Dunn M.L., Yang R. //* Phys. Rev. B. 2010. V. 81. Art. No. 245318.
- 124. Zhang C., Hao X.-L., Wang C.-X. et al. // Sci. Rep. 2017. V. 7. Art. No. 41398.
- 125. *Lee H.-F., Kumar S., Haque M.A.* // Acta Mater. 2010. V. 58. P. 6619.
- 126. Alam M.T., Manoharan M.P., Haque M.A. et al. // J. Micromech. Microengin. 2012. V. 22. Art. No. 045001.
- 127. *Li Z., Wang H., Zhao H. et al.* // Rev. Sci. Instrum. 2020. V. 91. Art. No. 084901.
- 128. Wehmeyer G., Yabuki T., Monachon C. et al. // Appl. Phys. Rev. 2017. V. 4. Art. No. 041304.
- Carlomagno I., Cimmelli V.A., Jou D. // Phys. Lett. A. 2020. V. 384. Art. No. 126905.

Mechanical and thermal physical properties of materials in microand nanoscale through the prism of straintronics (a review)

Yu. I. Golovin^{*a*, *b*, * and D. Yu. Golovin^{*a*}}

^aNanotechnology and Nanomaterials Research Institute, Tambov State University, Tambov, 392000 Russia ^bChemical department, Moscow State University, Moscow, 119991 Russia *e-mail: yugolovin@yandex.ru

Distinctive features of mechanical and thermal physical properties and thermal conductivity in particular of crystalline, amorphous and composite materials in micro- and nano-scales have been discussed from the standpoint of straintronics which is an approach to controlling physical properties of solids by means of controlled mechanical deformations.

УДК 536.2:539.3:539.4

КОРРЕЛЯЦИИ МЕХАНИЧЕСКИХ И ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ДРЕВЕСИНЫ СОСНЫ ОБЫКНОВЕННОЙ (*Pínus sylvéstris L*)

© 2021 г. Ю. И. Головин^{1, 2, *}, Д. Ю. Головин¹, А. А. Самодуров¹, А. И. Тюрин¹, Д. А. Кабанов¹

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Тамбовский государственный университет имени Г.Р. Державина", Научно-исследовательский институт "Нанотехнологии и наноматериалы", Тамбов, Россия

²Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова", химический факультет, Москва, Россия

> **E-mail: yugolovin@yandex.ru* Поступила в редакцию 25.01.2021 г. После доработки 25.02.2021 г. Принята к публикации 29.03.2021 г.

Выявлены корреляции между механическими и теплофизическими характеристиками анизотропии древесины сосны обыкновенной с различным содержанием влаги, что дает возможность проводить экспресс-оценку механических свойств, требующих в норме трудоемких и материалоемких разрушающих испытаний, методами неразрушающего определения теплофизических характеристик с помощью бесконтактной динамической термографии.

DOI: 10.31857/S0367676521070097

Древесина и композиты на ее основе – широко используемые природные материалы, характеризующиеся достаточно высокой удельной прочностью, низкой теплопроводностью, экологичностью и выраженной анизотропией большинства физических свойств (особенно у хвойных пород) [1-3]. В связи с последней особенностью хвойную древесину можно рассматривать в качестве репрезентативного представителя более широкого класса волокнистых композитных материалов как природного, так и искусственного происхождения [4-7]. К недостаткам древесины как конструкционного материала можно отнести большую вариативность механических свойств и их сильную зависимость от влажности [8] и различных дефектов строения [9]. Отсюда вытекает необходимость контроля механических свойств деловой древесины и сортировки ее по сортности с целью рационального последующего использования. Определение механических характеристик осуществляют, как правило, трудоемкими и материалоемкими методами разрушающих испытаний. Поэтому весьма актуальной является задача замены разрушающих испытаний неразрушающими (как минимум, с целью снижения объема первых за счет увеличения доли вторых). Широко используемые в физике и материаловедении методы диагностики и характеризации трудно применимы к древесине по ряду причин. В основе

новых методов технической диагностики древесины могут лежать новые физические идеи, в частности, использование малоизученных пока связей между механическими и другими физическими характеристиками композитных материалов. Имеются следующие предпосылки и физические основания к их существованию. Вследствие схожей чувствительности к микроструктуре различные механические свойства материалов могут быть связаны простыми соотношениями. Так, в пластичных металлах твердость Н зависит от предела текучести σ_v как $H \approx 3\sigma_v$; а в твердых и сверхтвердых — от модуля сдвига G как $H \approx 0.15G$ [3]. Известны связи между различными транспортными свойствами, а также между ними и механическими характеристиками [10]. Учитывая существование подобных зависимостей, можно предположить, что подобные связи или корреляции можно обнаружить также между механическими и теплофизическими характеристиками (ТФХ) различных материалов, в частности, анизотропных композиционных. При выявлении подобных корреляций их можно будет использовать в более широком круге материалов, в частности, для контроля синтетических полимерных композитов, армированных волокнами (в том числе, и растительными). Первые результаты такого рода представлены в [11]. Располагая подобными зависимостями, можно заменить трудоемкие и матери-



Рис. 1. Диаграммы нагружения древесины сосны при испытаниях трехточечным изгибом (*a*) и индентировании керамическим шариком диаметром 12.7 мм (*б*) при различной влажности *w*: 1 - 10, 2 - 25.5, 3 - 65.5%, 4 -образец, 5 -верхняя опора, 6 -нижние опоры, 7 -индентор (шарик).

алоемкие разрушающие механические испытания (например, в целях экспресс-оценки механических свойств, сортировки, разбраковки материалов и готовых изделий) на определение их ТФХ неразрушающими бесконтактными экспресс-методами, например, описанными в [12, 13]. Последние в среднем требуют ~1 мин на одно измерение и не нуждаются в вырезке из массива образцов определенной формы и размеров. Целью работы было установление корреляций между несколькими механическими характеристиками (прочностью на изгиб σ_b и скол F_c , модулем Юнга E, твердостью H) древесины сосны обыкновенной (Pínus sylvéstris L) с одной стороны и компонентами тензора коэффициента температуропроводности a_{ii} – с другой.

В качестве образцов служили бруски сосновой древесины (ксилемы). не имеющие вилимых макроскопических пороков и дефектов структуры по ГОСТ 2140-81 (сучков, трещин, биологических повреждений и др.), различной влажности w (в диапазоне от 10 до 60%). Прочность определяли методами трехточечного изгиба на образцах размерами 20 × 30 × 350 мм³ и раскалывания образцов размерами 20 × 30 × 100 вдоль волокон, перпендикулярных стороне 20 × 30 мм². Твердость по Бринеллю НВ измеряли методом непрерывного вдавливания керамического шарика диаметром 12.7 мм с одновременной записью диаграммы нагружения. Все механические испытания проводили на испытательной машине MTS 870 Landmark (USA). В каждом виде теста было испытано по 10 образцов. Диаграммы нагружения нескольких типичных образцов, протестированных трехточечным изгибом и непрерывным индентированием, представлены на рис. 1.

Измерение компонент тензора температуропроводности $a_{ii} = \lambda_{ii} / \rho C_p$, (здесь λ_{ii} – компоненты тензора теплопроводности, р – плотность материала, C_n – удельная теплоемкость при постоянном давлении) было проведено запатентованными нами неразрушающими термографическими методами [14, 15], подробно описанными в [12, 13, 16]. Определение главных компонент тензора a_{ii} осуществляли путем анализа динамических термограмм на поперечном и двух продольных - латеральном и радиальном срезах (рис. 2а) образцов различной влажности. "Точечный" нагрев избранной грани образца осуществляли сфокусированным пучком твердотельного лазера с диодной накачкой LSR445CP-FC-10W (гауссов радиус пучка на нагреваемой поверхности составлял $r_0 = 0.1 - 0.3$ мм). Прямоугольный импульс излучения имел длительность 20–60 с, а регулируемая мощность составляла 1-10 Вт. Динамическое температурное поле на поверхности образца в области радиусом $(10-20)r_0$, в которой происходило распространение тепла от пятна нагрева (размеры образцов во всех трех измерениях намного превосходили радиус этой области и не влияли на результаты измерений), кинофильмировали с частотой 10-20 кадров в секунду с помощью тепловизора FLIR-А35sc. Затем каждый кадр динамической термограммы (примеры обработанных термограмм на трех протестированных поверхностях по данным отдельных выбранных кадров показаны на рис. 26-2r) подвергали компьютерной обработке по разработанным оригинальным моделям и алгоритмам [13]. Их особенностью является учет всего



Рис. 2. Схема измерения тензора температуропроводности методом динамической термографии (*a*) и картины характерных изотерм на гранях A, B и C (*б*-*г*). Цифры на рисунке (*в*) обозначают величину локального перегрева в градусах Цельсия.

объема информации, содержащегося в каждом пикселе отснятого фильма. Математическая модель и алгоритм извлечения данных о компонентах тензора a_{ij} из термограмм принципиально не отличались от описанных в [12, 13], разработанных для изотропных тел. Анизотропию материала учитывали в ортотропном приближении путем замены скалярных коэффициентов теплопереноса на диагональные компоненты тензора 2-го ранга.

Обработку данных, полученных методом бесконтактной динамической термографии, проводили с учетом следующих соображений. Для ортотропного материала уравнение теплопроводности в декартовых координатах, связанных с главными осями тензора теплопроводности λ_{*ii*}, записывается

в виде
$$\lambda_{xx} \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \lambda_{yy} \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \lambda_{zz} \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} + q_v = \rho C_p \frac{\partial T}{\partial t}$$
, где q_v – объемная плотность тепловыделения.

Переходя в систему координат, в которой оси x, y, z, перемасштабированы в отношении $(\lambda_{xx}/\lambda_{zz})^{1/2} : (\lambda_{yy}/\lambda_{zz})^{1/2} : 1$ и обозначены x*, y*, z*, получаем уравнение теплопроводности в виде $\lambda_{zz} \frac{\partial^2 T}{\partial x^{*2}} + \lambda_{zz} \frac{\partial^2 T}{\partial y^{*2}} + \lambda_{zz} \frac{\partial^2 T}{\partial z^{*2}} + q_v^* = \rho^* C_p \frac{\partial T}{\partial t}$, аналогичном таковому для изотропного материала с учетом перемасштабирования плотности источ-



Рис. 3. Влияние влажности w на механические и теплопроводящие характеристики древесины. 1 – Модуль Юнга Е при изгибе, 2 – твердость H_C, на грани C, 3 – твердость H_A на грани A, 4 – твердость H_B на грани B (a). 5 – Предел прочности σ_b при трехточечном изгибе, 6 – максимальная сила $F_{c max}$ при расколе древесины и компоненты тензора КТП: $7 - a_{zz}, 8 - a_{xx}, 9 - a_{yy}$ (6).

ников тепла q_{v}^{*} и плотности материала ρ^{*} . Отсюда следует, что извлечение компонент температуропроводности анизотропного материала из экспериментальных данных можно проводить на основе принципов и моделей, разработанных для обработки данных, получаемых на изотропном материале [6], с учетом такого перемасштабирования.

Разработанный алгоритм обработки первичных экспериментальных данных, содержащихся в полученном фильме, записанном тепловизором, состоял из следующих процедур:

1) преобразование нативного формата хранения данных тепловизора в покадровый набор двумерных массивов температур;

2) установление точного момента времени начала подвода тепла;

3) попиксельное усреднение всех кадров до этого момента и получения базового усредненного кадра;

4) попиксельное вычитание этого базового кадра из последующих кадров для компенсации локальных неоднородностей оптических свойств поверхности образца;

5) установление координат центра пятна нагрева;

6) вычитание из температуры каждого пикселя температуры "на бесконечности" для уменьшения влияния дрейфов камеры и однородной засветки поверхности;

7) определение пространственного распределения температуры в каждом кадре. Из уравнения теплопроводности следует, что в приближении точечного нагрева изотермы на поверхности представляют собой эллипсы с центрами, совпадающими с центром нагрева. Для построения координатных зависимостей T(x, y) применялся следующий подход: все пиксели с температурами, лежащими в интервале $0.6T_{max} > T > 0.2T_{max}$, сортировались по температуре и разбивались на блоки по 50 штук. В каждом таком блоке вычислялась средняя температура и проводилась линейная регрессия в координатах (x^2 , y^2) с целью определения полуосей эллипса изотермы;

8) аппроксимация полученного экспериментального пространственного распределения температуры вдоль главных осей эллипса $T(x_i)$ функцией

вида
$$T(x_i,t) = \frac{B}{x_i} erfc\left(\frac{x_i}{2\sqrt{a_i^*t}}\right), erfc(y) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_y^{\infty} e^{-z^2} dz$$

путем минимизации суммы квадратов отклонений симплекс методом Нелдера-Мида. Вычисленные таким способом величины a_i^* , представляющие собой температуропроводности вдоль главных осей *i*, вычисленные согласно модели, разработанной для изотропного материала, усреднялись для всех кадров в некотором интервале времени с наименьшими вариациями значений a_i^* ;

9) исходя из величин a_i^* , полученных при точечном нагреве на разных поверхностях изучаемого образца, вычислялись истинные значения a_{ii}

по формулам
$$a_{xx} = a_x^{*3/5} a_y^{*1/5} a_z^{*1/5}; a_{yy} = a_y^{*3/5} a_x^{*1/5} a_z^{*1/5};$$

 $a_{zz} = a_z^{*3/5} a_x^{*1/5} a_y^{*1/5}.$

Обработанные результаты механических и тепловых испытаний показаны на рис. 3. Из них следует, что изменение влажности w в интервале от 10 до 45% существенно влияет на все регистрировавшиеся механические характеристики, но



Рис. 4. Связь механических свойств древесины и компонент тензора КТП. a_{xx}/a_{ii} (i = y, z) – Отношение температуропроводности вдоль волокон к температуропроводности поперек. 1 – Твердость H_m , 2 – модуль Юнга E, 3 – предел прочности σ_b , 4 – максимальная сила F_{cmax} при раскалывании.

несколько по-разному. Наибольшее влияние изменение w оказывало на H_A и σ_b , а наименьшее – на H_B и H_C . В диапазоне w от 45 до 65% вариации механических характеристик не превышали случайной погрешности. В целом эти результаты совпадают с известными из литературы [1, 3, 7–9].

Абсолютные и относительные значения a_{ii} поразному зависели от w на различных срезах и направлениях в образце. Так, компонента тензора a_{ii} вдоль волокон существенно зависела от w. а компоненты тензора поперек волокон были практически независимы от влажности (рис. 36), что позволяет использовать последние для калибровки метода. Еще более очевидно эти особенности проявляются для относительных значений главных компонент тензора *a*_{ij}. На рис. 4 показаны зависимости $\sigma_b, F_c, E, и H_m$ от компонент тензора температуропроводности a_{ij} . Здесь $H_m = (H_A + H_B)/2 - усред$ ненные по двум боковым граням значения твердости (они были статистически неразличимы). Из представленных графиков следует, что между механическими и тепловыми характеристиками имеется динамическая связь.

Таким образом, в работе представлены результаты комплексного исследования теплофизических и механических характеристик древесины сосны различной влажности с учетом анизотропии этих свойств. Эти результаты доказывают, что имеется принципиальная возможность установить достоверную и надежную взаимосвязь ряда механических характеристик древесины с температуропроводностью, бесконтактно измеряемой разработанными нами экспресс-методами (в среднем они требуют ~1 мин на измерение). Развитые подходы и полученные данные позволяют сделать характеризацию древесины более полной и проводить оценку механических свойств путем бесконтактного неразрушающего определения ТФХ без вырезки образцов определенных размеров и формы. В перспективе это позволит разрабатывать технические средства для дистанционной неразрушающей оценки механических характеристик, как изотропных, так и анизотропных материалов путем бесконтактного определения ТФХ.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 20-19-00602) с привлечением ресурсов МГУ им. М.В. Ломоносова и оборудования ЦКП Тамбовского государственного университета им. Г.Р. Державина.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Meyers M.A., Chen P.-Y., Lin A.Y.-M., Seki Y. // Progr. Mater. Sci. 2008. V. 53. P. 1.
- Pickering K.L., Efendy M.G.A., Le T.M. // Compos. A. 2016. V. 83. P. 98.
- Hsueh C.-H., Schmauder S., Chen C.-S., Chawla K.K. Handbook of mechanics of materials. Springer Nature. Singapore Pte. Ltd., 2019. 2431 p.
- 4. *Hull D., Clyne T.W.* An introduction to composite materials. Cambridge: Cambridge Univ. Press, 2019. 346 p.
- 5. *Luan C., Movva S., Wang K. et al.* // Funct. Compos. Struct. 2019. V. 1. Art. No. 042002.
- Rajak D.K., Pagar D.D., Menezes P.L., Linul E. // Polymers. 2019. V. 11. Art. No. 1667.
- Pickering K.L., Efendy M.G.A., Le T.M. // Compos. A. 2016. V. 83. P. 98.
- Mvondo R.R.N., Meukam P., Jeong J. et al. // Res. Phys. 2017. V. 7. P. 2096.
- Kretschmann D.E. In: General technical report FPL– GTR–190. Ch. 5. Madison: U.S. Dep. of Agriculture, Forest Service, Forest Prod. Lab., 2010. P. 5.1.
- Fournier M., Dlouha J., Jaouen G., Almeras T. // J. Exp. Bot. 2013. V. 64. No. 15. P. 4793.
- 11. Головин Ю.И., Тюрин А.И., Головин Д.Ю. и др. // ПЖТФ. 2021. Т. 47. № 2. С. 45; Golovin Y.I., Tyurin A.I.,

№ 7

2021

Golovin D. Yu. et al. // Tech. Phys. Lett. 2021. V. 47. No. 1. P. 92.

- 12. Головин Д.Ю., Тюрин А.И., Самодуров А.А., Дивин А.Г., Головин Ю.И. Динамические термографические методы неразрушающего экспресс-контроля. М.: Техносфера, 2019. 214 с.
- 13. *Golovin D.Yu., Divin A.G., Samodurov A.A. et al.* Failure analysis. London: InTech, 2019. P. 124.
- 14. Головин Ю.И., Тюрин А.И., Головин Д.Ю., Самодуров А.А. Способ определения кинетических тепло-

физических свойств твердых материалов. Пат. РФ № 2701775. 2019.

- Головин Ю.И., Самодуров А.А., Тюрин А.И. и др. Устройство для бесконтактного определения теплофизических свойств твердых тел. Пат. РФ № 2701881. 2019.
- 16. Головин Д.Ю., Дивин А.Г., Самодуров А.А. и др. // Инж.физ. журн. 2020. Т. 93. № 1. С. 240. Golovin D.Yu., Divin A.G., Samodurov A.A. et al. // J. Engin. Phys. Thermophys. V. 93. No. 1. P. 234.

Correlation between mechanical and thermal physical properties of common pine wood (*Pínus sylvéstris L*)

Yu. I. Golovin^{a, b, *}, D. Yu. Golovin^a, A. A. Samodurov^a, A. I. Tyurin^a, D. A. Kabanov^a

^aNanotechnology and Nanomaterials Research Institute, Tambov State University, Tambov, 392000 Russia ^bChemical department, Moscow State University, Moscow, 119991 Russia *e-mail: vugolovin@vandex.ru

Correlations between mechanical properties and anisotropy of thermal physical properties of common pine (*Pínus sylvéstris L*) wood with various humidity have been found. It renders possible to substitute the evaluation of material's mechanical properties typically requiring labor and material consuming destructive testing with express non-destructive measurement of its thermal properties using remote technique of transient thermal imaging.

УДК 538.95:544.344.015.4

ПОСТРОЕНИЕ ПАРНЫХ ПОТЕНЦИАЛОВ МОРЗЕ ДЛЯ НИКЕЛЯ И КОБАЛЬТА НА ОСНОВЕ УТОЧНЕНИЯ ЗНАЧЕНИЙ ПАРАМЕТРА ГРЮНАЙЗЕНА И АТОМНОЙ СЖИМАЕМОСТИ

© 2021 г. М. Ю. Семенов^{1,} *, И. П. Королев¹, В. Арестов¹

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Московский государственный технический университет имени Н.Э. Баумана (национальный исследовательский университет)", Москва, Россия

> **E-mail: Semenov.m.yu@bmstu.ru* Поступила в редакцию 25.01.2021 г. После доработки 25.02.2021 г. Принята к публикации 29.03.2021 г.

Для атомистических расчетов фазовых превращений разработаны парные потенциалы Морзе никеля и кобальта. Для построения парных потенциалов использованы значения равновесных межатомных расстояний, а также энергий сублимации. Построены парные потенциалы, адекватные значениям объемного модуля упругости при различных температурах, при значениях параметра Грюнайзена никеля приблизительно равным 1.72 для никеля и 1.85 для кобальта.

DOI: 10.31857/S0367676521070206

введение

Несмотря на то, что некоторыми исследователями разрабатываются парные потенциалы вида Ми-Леннарда-Джонса (например, для золота и ряда переходных металлов с решеткой ОЦК [1]), согласно [2] именно парный потенциал в форме Морзе в наибольшей мере отражает физическую природу межатомных взаимодействийв переходных металлах и их сплавах.

Парные потенциалы Морзе использовали для оценки энергетического порога полиморфного превращения железа из феррита в аустенит [3]. Элементарный акт фазового превращения был ранее атомистически рассмотрен как двумерное преобразование в кластере, состоящем из четырех атомов железа, согласно которому превращение заключается в переброске диагонали ромба, составленного из двух треугольников. В вершинах треугольников расположены атомы металла, а при полиморфном превращении перебрасывается общее ребро (становится из короткой диагонали длинной диагональю ромба). В момент преодоления энергетического порога превращения ромб становится квадратом, а диагонали, соответственно, равными. Значение энергетического порога может быть рассчитано при помощи парных потенциалов по изменению межатомных расстояний.

Численные параметры функции, аппроксимирующей парный потенциал в форме Морзе [4], были калиброваны по экспериментальным значениям энергий сублимации и температурным зависимостям упругих констант железа. В результате атомистических расчетов при помощи потенциала Морзе получили значение энергетического порога превращения аустенита в феррит при температуре 1184 К, равное 162.1 кДж · моль⁻¹ [5]. Эта численная оценка близка к экспериментальному определению энтальпии активации превращения феррита в аустенит, которая равна 166.4 кДж · моль⁻¹ [6].

Такой подход применили к оценке энергетического порога полиморфного превращения в чистом железе, хроме, марганце, а также сплавах систем Fe–Cr и Fe–Mn [3]. При разработке парных потенциалов в форме Морзе использовали значения атомной сжимаемости железа, хрома и марганца из работы [7]. Адекватность парных потенциалов подтверждается удовлетворительным совпадением температурных зависимостей объемного модуля упругости, полученных расчетным путем из парного потенциала, с известными экспериментальными зависимостями. При этом, согласно выполненным расчетам, значение энергетического порога превращения феррит-аустенит в системе Fe-Cr составило 196 кДж · моль-1, что удовлетворительно соотносится со значением энергии соответствующего превращения в низкоуглеродистой стали 005Х9, экспериментально определенным как 199-212 кДж · моль-1 [8].
Целью настоящей работы явилось построение адекватных парных потенциалов никеля и кобальта, необходимых для выполнения атомистических расчетов атомных кластеров в системах Fe–Ni, Fe–Co, Ni–Cr, Ni–Co и других для изучения фазовых превращений, а также диффузионных процессов в сплавах указанных систем легирования.

МЕТОДИКА РАЗРАБОТКИ Парных потенциалов и проверка их адекватности

В [3, 5], применяли выражение парного потенциала Морзе в виде [2]:

$$U = U_b + U_r = -\alpha \exp\left(-\frac{\lambda d}{2}\right) + \beta \exp\left(-\lambda d\right), \quad (1)$$

где U_b — энергия взаимного притяжения атомов (энергия электронной связи); U_r — энергия взаимного отталкивания атомов (энергия взаимодействия одинаково заряженных ионных остовов и электронов), d — межатомное расстояние; λ атомная сжимаемость (никеля λ = 3.912 Å⁻¹, кобальта λ = 3.553 Å⁻¹ [7]); α и β — некоторые коэффициенты.

Минимум межатомного потенциала $U = U_0$ при равновесном межатомном расстоянии $d = d_0 = 2r_0$ равен энергии сублимации металла:

$$U_0 = -U_s. \tag{2}$$

Температурная зависимость энергии сублимации представляет собой сумму:

$$U_s = H_s + S_s T; \tag{3}$$

где H_s — энтальпия сублимации; S_s — энтропия сублимации при 450—1250 К; T — температура.

Энтальпию сублимации никеля при комнатной температуре приняли равной 421 кДж · моль⁻¹ [9], кобальта — 389 кДж · моль⁻¹ [10].

Величину *S_s* определяли аналогично энтропии активации диффузии по формуле [11, 12]:

$$S_s = \frac{H_s}{G_0} \frac{\partial G}{\partial T},\tag{4}$$

где G — модуль сдвига; G_0 — модуль сдвига при T = 0 K.

Калибровку энергии сублимации проводили при помощи формулы (4) по температурной зависимости модуля сдвига:

$$G = G(T) = G_0 + \zeta T, \tag{5}$$

где ζ — коэффициент пропорциональности, который находили путем регрессионного анализа экспериментальных данных.

В результате регрессионного анализа экспериментальных данных из работы [13], выражение (5) для никеля приобрело вид:

$$G = 85.80 - 0.0221T.$$
 (6)

Используя данные [14] для кобальта выражение (5) преобразовали в:

$$G = 81.12 - 0.0247T. \tag{7}$$

Проверку адекватности выражения парного потенциала выполняли путем сравнения с экспериментальными данными расчетного значения объемного модуля упругости при равновесном межатомном расстоянии:

$$B(d = d_0) = \Omega \frac{\partial^2 U}{\partial \Omega^2}, \qquad (8)$$

где Ω – атомный объем.

Рассчитанное на основе парного потенциала (1) значение объемного модуля упругости никеля при температурах 500–1000°С превосходит экспериментальные значения почти вдвое. Также к неудовлетворительным результатам приводит парный потенциал (1) для кобальта (расчетное и эмпирическое значения объемного модуля упругости при 700°С соотносятся как 272 и 171 ГПа, соответственно). Отклонение от экспериментальных данных возрастает при применении потенциала Ми–Леннарда-Джонса.

В этой связи приняли парный потенциал Морзе в форме:

$$U = U_b + U_r = U_s \times \left\{ \exp\left[-2\varphi\left(\frac{d}{d_0} - 1\right)\right] - 2\exp\left[-\varphi\left(\frac{d}{d_0} - 1\right)\right] \right\}, \quad (9)$$

где ϕ — константа, равная: $\phi = 2\gamma$, где γ — параметр Грюнайзена.

Равновесное межатомное расстояние d_0 в никеле и кобальте принято равным 0.248 и 0.250 нм, соответственно.

Значения параметра Грюнайзена для выражения (9) подбирали итерационным методом таким образом, чтобы обеспечить максимальную сходимость расчетных и экспериментальных значений объемного модуля упругости. Получили для никеля $\gamma = 1.72 \pm 0.05$, а для кобальта $\gamma = 1.85 \pm 0.05$.

Расхождение между расчётными экспериментальными значениями объемного модуля упругости Ni и Co при 500—900°С минимально (табл. 1). Таким образом достигнута удовлетворительная адекватность парного потенциала (9) для никеля и кобальта.

Полученные при помощи выражения (9) значения энергий взаимного притяжения и отталкивания атомов легирующих элементов, а также железа [3] использовали для решения асимметричной задачи, т.е. расчета энергий взаимного

ИЗВЕСТИЯ РАН. СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ том 85 № 7 2021

	Объемный модуль упругости, ГПа				
Температура, °С	никель		кобальт		
	расчет эксперимент расчет		эксперимент		
500	185	183	184	186	
700	173	171	169	171	
900	162	160	154	156	

Таблица 1. Расчетные и экспериментальные значения объемного модуля упругости никеля и кобальта при 500-900°С

притяжения и отталкивания пары атомов Fe и X (Ni или Co) ($U_b^{\text{Fe-X}}(d)$ и $U_r^{\text{Fe-X}}(d)$, соответственно) при произвольном межатомном расстоянии *d*согласно выражению [2]:

$$U_{b}^{\text{Fe-X}}(d) = -W^{\text{Fe-X}}(d) N_{d}^{\text{Fe-X}}(10 - N_{d}^{\text{Fe-X}})/20, (10)$$

где $N_d^{\text{Fe-X}}$ — среднее количество валентных *d*-электронов в атомах железа и легирующего элемента; $W^{\text{Fe-X}}(d)$ — средняя ширина валентной зоны атомов железа и легирующего элемента при межатомном расстоянии *d*. Эта характеристика определяется уравнением:

$$W^{\text{Fe-X}}(d) = \left\{ 0.5 \left[W^{\text{Fe}}(d)^2 + W^{X}(d)^2 \right] \right\}^{0.5}, \quad (11)$$

где $W^{\text{Fe}}(d)$ и $W^{X}(d)$ (далее $W^{\text{Me}}(d)$) — соответственно ширина валентной зоны атомов железа и легирующего элемента при межатомном расстоянии d. Ширина валентной зоны легирующего элемента описывается уравнением:

$$W^{\rm Me}(d) = \frac{20}{N_d} U_b^{\rm Me}(d) (1 - N_d), \qquad (12)$$

где $U_b^{\text{Me}}(d)$ — рассчитанная ранее энергия взаимного притяжения атомов данного металла Ме на расстоянии d; N_d — количество валентных d-электронов. При этом

$$U_{r}^{\text{Fe-X}}(d) = W^{\text{Fe-X}}(d) N_{d}^{\text{Fe-X}}(10 - N_{d}^{\text{Fe-X}}) / 40, \quad (13)$$

где $N_d^{\text{Fe}-X}$ — среднее арифметическое количества *d*-электронов в атомах Fe и легирующего элемента XN_d .

Тогда межатомный потенциал кластера железо – легирующий элемент при межатомном расстоянии *d* может быть определен по уравнению [2]:

$$U^{\text{Fe-X}}(d) = U_b^{\text{Fe-X}}(d) + U_r^{\text{Fe-X}}(d).$$
(14)

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Определенное в настоящей работе значение параметра Грюнайзена Ni (1.72) сопоставили с литературными данными, в соответствии с которыми у никеля принимает значения от 1.3 до 1.9. Так, согласно [15] параметр Грюнайзена Ni равен 1.3; согласно [16] – 1.73; согласно [17] – 1.87. Значение параметра Грюнайзена Со по нашим данным (1.85) заметно отличается от данных [17], согласно которым у кобальта равен 2.15. В [18] параметр Грюнайзена определяли экспериментально по акустическим данным, при этом у никеля определили как 1.70; а у кобальта – как 1.85.

Таким образом, полученное нами значение параметра Грюнайзена никеля, в целом, находится в удовлетворительном согласии с литературными данными. Определенное в настоящей работе значение параметра Грюнайзена кобальта существенно уточняет данные [17], при этом совпадает с результатами анализа акустических данных, представленными в [18]. Найденным значениям параметра Грюнайзена соответствуют значения атомной сжимаемости из выражения (1) никеля $\lambda = 2.78 \text{ Å}^{-1}$ и кобальта $\lambda = 2.96 \text{ Å}^{-1}$, которые существенно отличаются от предложенных Петтифором в [7].

Расчетные и экспериментальные температурные зависимости объемного модуля упругости в системах Fe—Ni и Fe—Co, установленные при помощи парных потенциалов железа [3], а также никеля, кобальта и асимметричных потенциалов атомов Fe и Ni, Fe и Co, полученных в настоящей работе, показывают наличие наиболее сильной химической связи между атомами железа и никеля (рис. 1), а также железа и кобальта (рис. 2) по сравнению со связями между атомами одного сорта (Fe, Ni, Co).

Расчетное и экспериментальное значение объемного модуля упругости в системе железо-никель при 1000°С составляет около 175 ГПа (см. рис. 1). Для сравнения объемный модуль упругости в системе железо—хром при 1000°С составляет менее 150 ГПа [3], что указывает на значительно меньшую энергию связи. Действительно, как показывает анализ выражений коэффициента диффузии хрома и никеля в аустените [19], коэффициент диффузии хрома в ГЦК железе при 1000°С почти в 5 раз выше, чем никеля.



Рис. 1. Расчетные(сплошные) и экспериментальные (пунктирные) температурные зависимости объемного модуля упругости в системе железо—никель.



Рис. 2. Расчетные(сплошные) и экспериментальные (пунктирные) температурные зависимости объемного модуля упругости в системе железо-кобальт.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе анализа температурных зависимостей объемного модуля упругости и парного потенциала Морзе уточнены значения параметра Грюнайзена никеля и кобальта, которые равны 1.72 ± 0.05 и 1.85 ± 0.05 , соответственно. При этом, они удовлетворительно соотносятся с результатами других исследователей. Определены значения атомной сжимаемости для никеля и для кобальта, равные 2.78 и 2.96 Å⁻¹, соответственно, обеспечивающие при их применении в парных потенциалах Морзе хорошее совпадение с экспериментальными температурными зависимостями упругих констант. Разработаны ассиметричные парные потенциалы для атомов железа и никеля, а также железа и кобальта, которые показывают сильную химическую связь между атомами Fe и Ni, а также Fe и Co, которая обуславливает заметно более низкое значение коэффициента диффузии никеля в железе по сравнению коэффициентом диффузии хрома в железе (меньшее в 5 раз при температуре 1000°С). Полученные парные потенциалы могут быть использованы при атомистических расчетах фазовых превращений, а также элементарных актов диффузии легирующих элементов замещения в сплавах на базе железа и никеля.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Магомедов М.Н. // ФТТ. 2020. Т. 62. № 7. С. 998; Magomedov M.N. // Phys. Sol. St. 2020. V. 62. No. 7. P. 1126.
- 2. *Pettifor D.G.* Bonding and structure of molecules and solids. Oxford, 1996. 296 p.
- 3. Семенов М.Ю., Крапошин В.С., Талис А.Л., Симич-Лафицкий Н.Д. // МиТОМ. 2020. № 2. С. 776. С. 8; Semenov M.Yu., Kraposhin V.S., Talis A.L., Simich-Lafitskii N.D. // Met. Sci. Heat Treat. 2020. V. 62. Nos. 1–2. P. 109.
- 4. Morse P.M. // Phys. Rev. 1929. V. 34. No. 1. P. 57.
- Kraposhin V.S., Simich-Lafitskiy N.D., Talis A.L. et al. // Acta Cryst. B. 2019. V. B75. P. 325.
- 6. Caballero F.G., Capdevila C., García de Andrés C. // Mater. Sci. Technol. 2001. V. 17. P. 1114.
- Pettifor D.G. In: Physical metallurgy. V. 1. Amsterdam, Lausanne, N.Y., Oxford, Shannon, Tokyo, North-Holland, 1996. P. 47.
- Мирзаев Д.А., Окишев К.Ю., Счастливцев В.М. и др. // Изв. ЧНЦ. 1998. № 2. С. 27.
- 9. Kant A. // Chem. Phys. 1964. V. 41. No. 6. P. 1872.
- Kant A., Strauss B. // Chem. Phys. 1964. V. 41. No. 12. P. 3806.
- 11. Zener C. // J. Appl. Phys. 1951. V. 22. No. 4. P. 372.
- 12. *Christian J.W.* The theory of transformations in metals and alloys. Amsterdam, Boston, London, N.Y., Oxford, Paris, 2002.
- Ledbetter H.M., Reed R.P. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1973. V. 2. No. 3. P. 531.

- Nadal M.H., Hubert C., Oltra R. // J. Appl. Phys. 2009. V. 106. No. 2. Art. No. 024906.
- Wang X., Nie S., Li J. et al. // Appl. Phys. Lett. 2008. V. 92. No. 12. Art. No. 121918.
- 16. Urzendowski R., Guenther A.H. // AIP Conf. Proc. 1974. V. 17. No. 1. P. 256.
- 17. White G.K. // Proc. Phys. Soc. 1965. V. 86. No. 1. P. 159.
- Беломестных В.Н. // Письма ЖТФ. 2004. Т. 30. № 3. С. 14; Belomestnykh V.N. // Tech. Phys. Lett. 2004. V. 30. No. 2. P. 91.
- 19. Le Claire A.D., Neumann G. In: Diffusion in solid metals and alloys. Berlin, Heidelberg, 1990. P. 85.

Derivation of Morse pair potentials for nickel and cobalt on the basis of the Gruneisen parameter and the atomic compressibility values rectification

M. Yu. Semenov^{a, *}, I. P. Korolev^a, V. Arestov^a

^aBauman Moscow State Technical University, Moscow, 105005 Russia *e-mail: Semenov.m.yu@bmstu.ru

Morse pair potentials of nickel and cobalt were developed for atomistic calculations of phase transformations. During pair potentials design the values of the equilibrium interatomic distances, as well as the energies of sublimation were used. Pair potentials were obtained, adequate to the values of the bulk modulus of elasticity at different temperatures, with the Grüneisen parameter of nickel equal to about 1.72, and cobalt equal to about 1.85.

УДК 539.264

Светлой памяти выдающегося российского физика Владимира Евгеньевича Фортова посвящается

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДОВ EXAFS- И EELFS-СПЕКТРОСКОПИИ ДЛЯ АНАЛИЗА АТОМНОЙ СТРУКТУРЫ ОБЪЕМНЫХ И ПОВЕРХНОСТНЫХ ОБЛАСТЕЙ СПЛАВА Ті₅₀Ni₂₅Cu₂₅ ПОСЛЕ ЭКСТРЕМАЛЬНЫХ ВОЗДЕЙСТВИЙ МЕТОДАМИ МЕГАПЛАСТИЧЕСКИХ ДЕФОРМАЦИЙ И ЗАКАЛКИ ИЗ РАСПЛАВА

© 2021 г. Р. В. Сундеев^{1, *}, А. М. Глезер^{2, 3}, А. В. Шалимова², А. В. Криворучко³, А. А. Велигжанин⁴, О. В. Вахрушев²

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "МИРЭА – Российский технологический университет", Москва, Россия

²Федеральное государственное унитарное предприятие

"Центральный научно-исследовательский институт черной металлургии имени И.П. Бардина", Москва, Россия ³Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования

"Национальный исследовательский технологический университет "МИСиС", Москва, Россия

⁴Федеральное государственное бюджетное учреждение "Национальный исследовательский центр "Курчатовский институт", Москва, Россия

*E-mail: sundeev55@vandex.ru

Поступила в редакцию 25.01.2021 г. После доработки 25.02.2021 г. Принята к публикации 29.03.2021 г.

Методами EXAFS-спектроскопии (Extended X-Ray Absorption Fine Structure) с синхротронным возбуждением сигнала и EELFS-спектроскопии (Extended Energy-Loss Fine Structure) на атомном уровне изучена локальная кристаллическая и аморфная структура сплава $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ после экстремальных воздействий (мегапластическая деформация в камере Бриджмена и закалка из жидкого состояния со скоростью 10^6 K/c). Проведено сопоставление эволюции атомной структуры в кристаллическом состоянии сплава в ходе мегапластической деформации на поверхности образца (EELFS-спектроскопия) и в объеме образца (EXAFS-спектроскопия). Показано, что в объеме материала происходит постепенная аморфизация атомной структуры, которая в меньшей степени реализуется в приповерхностных областях.

DOI: 10.31857/S0367676521070243

ВВЕДЕНИЕ

Проблема установления атомных координаций и локального химического состава в аморфных и нанокристаллических материалах в процессе экстремальных воздействиях на твердое тело является одной из важнейших задач современной физики конденсированного состояния [1]. Она существенно усложняется при расширении методов внешних воздействий на такие материалы. По этим причинам особое значение приобретают эффективные инструментальные средства оценки структурного состояния и химической неоднородности в атомных масштабах. Для рассматриваемой группы материалов за последние годы все шире начинают использоваться новые методы определения ближайшего атомного окружения. К ним, в первую очередь, относятся метод EXAFS-спектроскопии (Extended X-Ray Absorption Fine Structure) с синхротронным возбуждением сигнала, который характеризует объемное состояние вещества [2], и метод EELFS-спектроскопии (Extended Energy-Loss Fine Structure), позволяющий определять атомное размещение в тончайших слоях на поверхности и на границах раздела фаз [3]. Метод EELFS основан на Фурье-анализе протяженной тонкой структуры спектров потери энергии рассеянных электронов и позволяет получать функции радиального распределения, характеризующие обобщенную картину атомного размещения и индивидуальное окружение атомов каждого из химических элементов на исследуемой поверхности. Локальное пространственное разрешение метода соответствует области диаметром 1–2 нм, а разрешение по глубине сопоставимо с глубиной выхода электронов порядка нескольких атомных слоев. Теория и практика применения этого уникального метода разработана и реализована в лаборатории физики поверхности Института металловедения и физики металлов им. Г.В. Курдюмова в составе ГНЦ РФ "ЦНИИЧермет им. И.П. Бардина".

При экстремальном воздействии с помощью больших (мегапластических) леформаций (МПД) трансформация атомно-кристаллической структуры материалов реализуется в условиях неравновесной термодинамики и специфики протекания релаксационных процессов (особенно при низких температурах) [4]. Это приводит к появлению необычных структурных состояний с особыми характеристиками химической и топологической неоднородности. В этих условиях совместное применение методов EXAFS и EELFS является крайне необходимым и эффективным, позволяя представить эволюцию преобразований атомной системы как в объеме, так и на поверхности сплавов по мере варьирования величины МПД в условиях комнатных и криогенных температур. Отметим, что многие физико-химические свойства материалов зависят главным образом от специфики атомной структуры не только в объеме, но и на поверхности материалов, прошедших МПД.

В научной литературе имеется лишь отрывочная и весьма противоречивая информация об эволюции локальной атомной структуры, играющей определяющую роль при формировании физикохимических и механических свойств материалов, при экстремальном воздействии МПД [5]. Обнаружены новые эффекты структурных превращений, выявлены нетривиальные закономерности изменения магнитных, механических и электрохимических свойств [6]. Наиболее сложно установить особенности структуры под воздействием МПД в аморфных сплавах, где могут возникать локальные неоднородности атомной структуры. Именно метод EXAFS-спектроскопии при использовании синхротронного рентгеновского излучения способен, с нашей точки зрения, решить существующие проблемы идентификации атомной структуры в этих сплавах под воздействием МПД и выявить влияние структурных параметров на комплекс свойств.

Особое место среди функциональных сплавов, обладающих эффектом памяти формы [7], занимает сплав $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$, который может быть, получен в аморфном состоянии с помощью двух различных методов экстремальных воздействий

(закалкой из расплава и МПД) [8]. В этой связи целью данного исследования послужил детальный структурный анализ после МПД и закалки из расплава именно этого уникального материала. Для сравнительного анализа характеристик локальной атомной структуры в объемных и поверхностных областях сплава $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ в аморфном и нанокристаллическом состоянии после экстремальных воздействий методом МПД был выбран комплекс методов EXAFS-спектроскопии и EELFS-спектроскопии.

МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве материала для исследования был выбран сплав $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$, который был получен в аморфном состоянии методом вакуумной закалки из жидкого состояния (ЗЖС) со скоростью охлаждения 10^6 К/с в виде ленты толщиной 47 мкм и шириной 8 мм. Кристаллическое состояние сплава было получено путем отжига исходной аморфной ленты по режиму $500^{\circ}C - 30$ мин. Материал в кристаллическом состоянии был деформирован в камере Браджмена кручением под высоким квазигидростатическом давлении (КВД) при температуре 293 К, давлении 6 ГПа и скорости вращения подвижной наковальни 1 об./мин до величины деформации, соответствующей полному числу оборотов подвижной наковальни n = 1, 4 и 6.

Исследования локальной атомной структуры исходного аморфного состояния, полученного методом ЗЖС, и вторичного аморфного состояния, полученного КВД, проводилось с помощью метода EXAFS-спектроскопии с использованием синхротронного излучения и метода EELFS-спектроскопии. Чтобы учесть неоднородность деформации при КВД вдоль радиуса образца, все исследования локальной атомной структуры материала проводились на краю образцов.

Локальную атомную структуру исследовали методом EXAFS на экспериментальной станции "Структурное материаловедение" НИЦ Курчатовского источника синхротронного излучения. В режиме пропускания при комнатной температуре были измерены EXAFS-спектры выше *K*-краев поглощения Ni (E = 8333 эВ) и Cu (E = 8979 эВ) до значений импульса фотоэлектрона 12 и 14 Å⁻¹ соответственно. В работе использовано синхротронное излучение с длиной волны $\lambda = 0.688862$ Å и с размером пучка 350 × 350 мкм². Время экспозиции в точке – 10 мин. Экспериментальные спектры обрабатывали с помощью программного пакета IFEFFIT [9] Моделирование EXAFS-функций проводилось в гармоническом приближении в соответствии со стандартной формулой (1):

$$\chi(k) = -S_0^2 \sum_n \frac{1}{kR_n^2} N_n |f_n(\pi, k)| \exp\left(-2k^2 \sigma_n^2\right) \times \\ \times \sin(2kR_n + 2\delta_l(k) + \varphi_n(\pi, k)),$$
(1)

где N_n — координационное число, R_n — средний радиус *n*-й координационной сферы, σ_n^2 — среднеквадратичное отклонение межатомного расстояния от его среднего значения (фактор Де-

бая—Валлера). Масштабный множитель S_0^2 учитывает влияние многоэлектронных эффектов. Амплитуды $f_n(\pi,k)$ и фазы обратного рассеяния $2\delta_l(k) + \varphi_n(\pi,k)$ рассчитывались с использованием программы FEFF-8.20 [10].

Исследования химического состава поверхности образцов и атомной структуры методом **EELFS** проводили на электронном спектрометре ESCALAB MK2 (VG) в условиях глубокого вакуума порядка 10⁻⁸ Па, как в подготовительной, так и в рабочей камерах спектрометра. Электронный спектрометр снабжен анализатором энергии типа полусферический конденсатор, что позволяет достигать высочайшего энергетического разрешения при записи вибрационных спектров порядка 17.0 мэВ и 0.6 эВ при регистрации фотоэлектронной линии Ag 4f, используя монохроматизированное рентгеновское излучение AlK_{α} источника ($hv = 1486.6 \ \text{эB}$). Для Оже-электронной спектроскопии и микроскопии использовали сканирующую электронную пушку LEG200. Поверхность образцов предварительно подвергалась ионной очистке в подготовительной камере спектрометра в течение 30 мин при силе тока пучка ионов аргона порядка 50 мА и ускоряющем напряжении 8.0 кэВ при давлении аргона $3 \cdot 10^{-6}$ Па. Завершение очистки поверхности образца от случайных адсорбированных примесей контролировали по исчезновению пика кислорода О KLL на контрольных Оже-электроных спектрах.

Оже-электронная спектроскопия в режиме отражения позволяла определить химический состав поверхности образцов на глубине около 1 нм. Энергия первичных электронов соответствовала 1500 эВ. Все полученные спектры нормировали на интенсивность линии упруго рассеянных электронов.

Атомную структуру поверхности исследовали на основе метода EELFS-спектроскопии [3]. По аналогии с методом EXAFS, тонкая структура электронного спектра содержит информацию о ближайшем атомном окружении в поверхностных слоях толщиной в единицы Å. Математическая обработка спектров позволяет их реконструировать и рассчитать фурье-трансформанты близкие по своему физическому смыслу к функциям радиального распределения в методе EXAFS-спектроскопии, на основании которых можно определить длины межатомных связей в нескольких координационных сферах радиусом до 8.5 Å. Для исследования анализировали спектр потери энергии электронов в диапазоне 250 эВ от линии упруго-рассеянных электронов (1500 эВ) E_0 . Электронные спектры регистрировали со скоростью записи 0.4 эВ/с в интегральном виде при накоплении сигнала за 10 сканов.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование методом EXAFS-спектроскопии

Для обработки данных EXAFS-спектров выше *К*-краев поглощения Ni и Cu представлена модель, позволяющая осуществить определение не только расстояние между возбудимым атомом и его ближайшими соседями (R), но также и количество атомов в первой и второй координационных сферах (N). Модель базируется на *B*2 кристаллической структуре TiNi [11]. В отличие от предыдущих исследований [12] нами была предпринята попытка приблизить модель к исследованию аморфного состояния. Для чего фактор

обратного рассеяния S_0^2 был представлен как

$$S_0^2 = amp \cdot |N_t - |N_2||.$$
 (2)

где *атр* — амплитуда, N_t — теоретическая величина количества атомов координационной сферы (KC) для кристаллической структуры данного материала, N_2 — варьируемая величина координационной сферы для атомов одного типа в одной KC.

В такой интерпретации S₀² не ограничен еди-ничной корреляцией. Другими словами, предполагается, что в случае аморфного состояния координационная сфера состоит из нескольких слоев, где расположены атомы, на которых происходит рассеяние электрона возбуждаемого атома. В предложенной модели предполагается наличие двух "подсфер", как в первой КС, так и во второй. Расстояние между двумя атомами, центральным (возбуждаемом) и одним из двух атомов, на которых происходит рассеяние электрона центрального атома, в дальнейшем, определяется как путь. В случае, если для образца не было подобрано второго пути рассеяния того же типа в той же координационной сфере, то величина N_t принималась равной нулю, а N_2 становилась основной, рассчитываемой величиной КС в рамках минимизации *R*-фактора (фактор соответствия модели эксперименту). Аналогично и в случае рассмотрения второго пути из двух атомов одинакового типа в одной координационной сфере.

Таким образом, в рамках нашего исследования имеем КС, содержащую две "подсферы" с различным количеством атомов: одна содержит 8 атомов титана, а другая 6 атомов меди или никеля. Соответственно, для титана $N_t = 8$, а для меди или никеля $N_{2 \text{ Cu/Ni}} = 6$. Для сплава $\text{Ti}_{50} \text{Ni}_{25} \text{Cu}_{25}$ атомы Ni и Си не различимы в локальном окружении, поскольку разница в атомном номере для них равна всего лишь единице. Поэтому при моделировании спектра на краю атомов меди рассеивающий атом в позиции атома никеля может заменяться на атом меди. При моделировании выше края никеля может существовать такая же рокировка атомов меди и никеля. Важно отметить, что в принятой модели использовано независимое определение величин фактора Дебая-Валлера σ^2 для каждого из путей одинакового типа в одной координационной сфере, поскольку предполагалось, что в случае аморфного состояния, координационные "подсферы", могут различаться разупорядоченностью (фактор Дебая-Валлера в табл. 1), для атомов одинакового типа.

На рис. 1 представлены модули фурье-преобразования и экспериментальных EXAFS-функций, измеренные выше края поглощения K-Си и K-Ni, для сплава Ti₅₀Ni₂₅Cu₂₅ после различных обработок.

Численные параметры локальной атомной структуры исследуемых состояний представлены в табл. 1. Из нее следует, что для K-края Cu в сплаве после ЗЖС суммарная величина N соответствует экспериментально определенной величине для кристаллической B2-сверхструктуры в этом сплаве. Хотя величина R в первой КС приблизительно соответствуют таким же величинам, как и в кристаллическом состоянии, но во второй КС эти же величины заметно превышают значения в кристалле (на 14%), что указывает на значительное разуплотнение структуры.

Для сплава после КВД (n = 1) отмечается как бы "уплотнение" локальной атомной структуры фазы по сравнению с параметрами ЗЖС состояния, поскольку как суммарное N, так и R практически соответствуют величинам для кристаллического состояния. Этот факт неудивителен, поскольку он отражает картину начальной деформации закристаллизованного состояния сплава $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$.

С ростом величины деформации при КВД до n = 4, величина R первой КС коррелирует с соответствующим значением для КВД при n = 1. Однако во второй КС наблюдается увеличение значения R. Иными словами, материал еще более разуплотняется.

После КВД при n = 6 материал продолжает разуплотняться, что заметно по значениям R как для первой, так и для второй КС. Эти значения стремятся к значениям R для состояния материала после ЗЖС. Таким образом, локальная атомная структура сплава $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ после КВД n = 6 практически приближается к локальной атомной структуре сплава при ЗЖС.

Аналогичная тенденция наблюдается и при обработке экспериментальных EXAFS-спектров, полученных при съемке выше К-края поглощения Ni. Однако, видно, что связи с участием атомов Ni для сплава $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ имеют наибольшую степень разупорядоченности. Действительно, как это следует, из табл. 1, меньшая степень ближнего порядка отмечается вокруг атома Ni (величина σ^2 заметно выше, чем для связей с участием атомов Cu). В связи с вышеизложенным, следует отметить, что наиболее четко различия в параметрах локальной атомной структуры фиксируются выше края поглощения К-Си. Ранее было показано, что и в кристаллическом состоянии сплава Ti₅₀Ni₂₅Cu₂₅ [13] существует различная степень ближнего порядка для окружения атомов Cu и Ni.

Таким образом, анализ EXAFS спектров, проведенный с применением уточненной модели обработки данных, снятых выше *К*-краев поглощения Ni и Cu показал, что локальная атомная структура сплава $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ после KBД n = 6 приближается к локальной атомной структуре сплава после ЗЖС.

Исследования методом EELFS-спектроскопии

На рис. 2 показана тонкая структура спектров потери энергии электронов в диапазоне 250 эВ вблизи лини упругого рассеяния для образцов сплава $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ в двух состояниях: после ЗЖС и в кристаллическом состоянии, полученном после отжига (500°С, 30 мин) исходной аморфной ленты. Математическая обработка этих спектров по методике [3] позволила получить фурье-трансформанты, характеризующие ближайшее атомное окружение на поверхности образцов.

На рис. 3 представлены фурье-трансформанты для образцов в кристаллическом состоянии, после ЗЖС и КВД сплава $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$. Графики представляют собой подобие обобщенных функций радиального распределения. Каждый пик характеризуется интенсивностью и положением по шкале межатомных расстояний R, выраженных в Å. По положению пиков можно определить межатомные расстояния в первых КС. Такие функции интерпретируют, опираясь на кристаллоструктурные данные для искомых фаз, а в отсутствии таковых, комбинируя сочетания ионных или атомных радиусов отдельных химических элементов.

При сравнении фурье-трансформант спектров EELFS на рис. 3, видно, что для образца в кристаллическом состоянии интенсивность пиков в ближайшем атомном окружении до 4.80 Å значительно выше, чем после ЗЖС. В образцах после ЗЖС уже на расстояниях более чем 2.4 Å не на-

<i>К</i> -край Си							
Образец	КС Путь N		<i>R</i> , Å	σ^2 , 10^{-3} Å ²			
	1	Cu-Ti ₁	6.6 ± 0.3	2.528 ± 0.081	7.7 ± 6		
2WC	1	Cu–Ti ₂	1.4 ± 0.3	2.556 ± 0.054	10 ± 7		
ЗЖС	2	Cu–(Ni/Cu) ₁	5.0 ± 0.2	3.422 ± 0.409	3 ± 2		
	2	Cu–(Ni/Cu) ₂	1.0 ± 0.2	3.513 ± 0.500	34 ± 28		
	1	Cu–Ti ₁	4.0 ± 0.2	2.485 ± 0.125	0.2 ± 0.08		
КВД <i>n</i> = 1	1	Cu–Ti ₂	4.0 ± 0.2	2.624 ± 0.145	1.1 ± 0.6		
	2	Cu-(Ni/Cu)	2.8 ± 1.8	3.045 ± 0.032	9 ± 5		
	1	Cu–Ti ₁	2 ± 1	2.427 ± 0.083	3 ± 1		
$V D \Pi u = 4$	1	Cu-Ti ₂	6 ± 1	2.572 ± 0.036	1 ± 1		
КВД n = 4	2	Cu–(Ni/Cu) ₁	5 ± 1	3.471 ± 0.158	8 ± 4		
	2	Cu–(Ni/Cu) ₂	1 ± 1	3.652 ± 0.086	4 ± 2		
КВД <i>n</i> = 6	1	Cu–Ti ₁	7 ± 1	2.512 ± 0.097	4 ± 1		
	1	Cu-Ti ₂	1 ± 1	2.653 ± 0.043	1 ± 1		
	2	Cu–(Ni/Cu) ₁	5 ± 1	3.457 ± 0.044	14 ± 9		
	2	Cu–(Ni/Cu) ₂	1 ± 1	3.615 ± 0.092	2 ± 1		
<i>К</i> -край Ni							
Образец КС		Путь	Ν	<i>R</i> , Å	σ^2 , 10^{-3} Å ²		
ЗЖС	1	Ni-Ti	1.7 ± 0.3	2.518 ± 0.092	11 ± 1		
2		Ni–(Ni/Cu)	6.3 ± 0.3	3.544 ± 0.131	4.9 ± 1		
КВД <i>n</i> = 1	1	Ni-Ti	2.0 ± 1.1	2.528 ± 0.081	14 ± 12		
	2	Ni–(Ni/Cu)	6.0 ± 1.1	3.497 ± 0.484	15 ± 9		
КВД <i>n</i> = 4 —	1	Ni-Ti ₁	7 ± 1	2.432 ± 0.069	11 ± 2		
	ĩ	Ni-Ti ₂	1 ± 1	2.539 ± 0.177	6 ± 1		
	2	Ni–(Ni/Cu) ₁	4 ± 1	3.417 ± 0.104	14 ± 8		
	2	Ni–(Ni/Cu) ₂	2 ± 1	3.587 ± 0.274	6 ± 5		
	1	Ni–Ti ₁	6 ± 1	2.497 ± 0.033	8 ± 2		
$KB\Pi n = 6$	1	Ni–Ti ₂	2 ± 1	2.643 ± 0.092	8 ± 1		
n = 0	2	$Ni-(Ni/Cu)_1$	5 ± 1	3.459 ± 0.147	$1\overline{8\pm 6}$		
	2	Ni–(Ni/Cu) ₂	1 ± 1	3.619 ± 0.206	4 ± 3		

Таблица 1. Характеристики координационных сфер для сплава $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ после ЗЖС и КВД, полученные методом EXAFS-спектроскопии



Рис. 1. Модули фурье-преобразования (показаны отдельными точками) экспериментальных EXAFS-функций (показаны сплошными линиями) образцов сплава Ti₅₀Ni₂₅Cu₂₅.



Рис. 2. Тонкая структура спектров потери энергии электронов в диапазоне 250 эВ вблизи лини упругого рассеяния для образцов сплава $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$: 3ЖС + отжиг (500°С, 30 мин) (*a*), 3ЖС (*б*).



Рис. 3. Фурье-трансформанты спектра EELFS для образца сплава $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$: аморфное состояние (*a*), кристаллическое состояние (*б*), КВД при *n* = 1 (*в*), КВД при *n* = 4; *E*₀ = 1450.0 эВ (*в*).

блюдаются значимые по своей интенсивности пики. На начальных этапах деформации при КВД n = 1 и 4 на фурье-трансформантах еще наблюдаются признаки кристаллической фазы. Сравнивая рис. 3*a* и 3*b*, 3*c*, получаем, что на межатомных расстояниях порядка 4.0 Å существенно увеличивается интенсивность пиков на фурье-трансформантах по сравнению со спектром для образца в исходном аморфном состоянии.

На основании полученных фурье-трансформант EELFS спектров, была получена информация о локальной атомной структуре поверхности

Таблица 2. Межатомные расстояния для сплава $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ в исходно аморфном, в исходно кристаллическом состоянии и после КВД

Пара атомов	$R \pm 0.1$, Å		
Аморфное сос	тояние (ЗЖС)		
Ti–Ti	1.0		
Ni–Ti	1.6		
Ni–Ni	2.5		
Ti–Cu	3.4		

Кристаллическое состояние

	$R \pm 0.1$, Å
Ti–Ti	1.0
Ti–O	2.1
Ti–Cu	3.1
Ti–Ni	3.8

КВД при *n* = 1

Ti–Ti	0.9
Ti–O	1.9
Ti–Cu	3.0
Ti–Ni	3.8

код при п

Ti–Ti	1.0
Ti–O	2.0
Ti–Cu	3.1
Ti–Ni	3.9

сплава $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ в исходно аморфном и кристаллическом состоянии, а также после КВД кристаллического состояния.

Анализируя данные табл. 2, можно предполагать, что поверхностный слой образцов после КВД, согласно результатам сравнения локальных атомных структур, остается близким к кристаллическому состоянию. Также можно отметить наличие повышенной концентрации в поверхности атомов кислорода, проникновение которых возможно при отжиге исходного аморфного состояния.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Сопоставление изменений локальной атомной структуры кристаллического сплава $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ в ходе KBД на поверхности образца (методом EELFS) и в объеме образца (методом EXAFS) по-казало, что: 1) в объеме материала происходит постепенная аморфизация исследуемого кристаллического сплава $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$. Локальная атомная структура этого сплава после KBД (n = 6) приближается к локальной атомной структуре сплава после ЗЖС; 2) на поверхности изученный сплав после КВД остается, по всей видимости, в состоянии, близком к кристаллическому состоянию и заметно пересыщен атомами кислорода.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 19-72-20066).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Фортов В.Е. Экстремальные состояния вещества. М.: Физматлит, 2009. 303 с.
- 2. Вагнер К.Н.Дж. В кн.: Аморфные металлические сплавы. М.: Металлургия, 1987. С. 74.
- Wainstein D.L., Kovalev A.I. // Surf. Interface Anal. 2002. V. 34. P. 230.
- Glezer A.M., Metlov L.S. // Phys. Sol. State. 2010. V. 52. No. 6. P. 1162.
- 5. Gunderov D., Astanin V. // Metals. 2020. V. 10. P. 415.
- 6. *Glezer A.M., Kozlov T.V., Koneva N.A. et al.* Plastic deformation of nanostructured materials. Boca Raton: CRC Press, Taylor&Francis Group, 2017. 320 p.
- Shelyakov A.V., Larin S.G., Ivanov V.P., Sokolovski V.V. // J. Phys. IV. France. 2003. V. 112. P. 1169.
- 8. *Сундеев Р.В., Глезер А.М., Шалимова А.В. др. //* Изв. РАН. Сер. физ. 2012. Т. 76. № 11. С. 1370; *Sundeev R.V., Glezer A.M., Shalimova A.V. et al. //* Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2012. V. 76. No. 11. Р. 1226.
- 9. Newville M. // J. Synchrotron Rad. 2001. No. 8. P. 96.
- 10. Ankudinov A.L., Rave B.L., Rehr J.J., Conradson S.D. // Phys. Rev. B. 1998. V. 58. № 12. Art. No. 7565.
- 11. Sitepu H. // Powder Diffr. 2009. V. 24. No. 4. P. 315.
- Sundeev R.V., Shalimova A.V., Veligzhanin A.A. et al. // Mater. Lett. 2018. V. 214. P. 115.
- Menushenkov A., Grishina O., Shelyakov A. et al. // J. Alloys Comp. 2014. V. 585. P. 428.

Application of EXAFS- and EELFS-spectroscopy for the analysis of the atomic structure of the bulk and surface regions of the Ti₅₀Ni₂₅Cu₂₅ alloy upon extreme effects by the methods of severe plastic deformation and quenching from the melt

R. V. Sundeev^{*a*, *}, A. M. Glezer^{*b*, *c*}, A. V. Shalimova^{*b*}, A. V. Krivoruchko^{*c*}, A. A. Veligzhanin^{*d*}, O. V. Vakhrushev^{*b*}

^a "MIREA – Russian Technological University", Moscow, 119454 Russia
 ^bBardin Science Institute for Ferrous Metallurgy, Moscow, 105005 Russia
 ^cNational University of Science and Technology "MISIS", Moscow, 119049 Russia
 ^dNational Research Centre "Kurchatov Institute", Moscow, 123098 Russia
 *e-mail: sundeev55@yandex.ru

The local crystal and amorphous structure of $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ alloy upon extreme effects (severe plastic deformation in the Bridgman anvils and quenching from liquid state at a rate of 10^6 K/s). The evolution of the atomic structure in the crystalline state of the alloy during severe plastic deformation on the sample surface (EELFS-spectroscopy) and in the bulk of the sample (EXAFS-spectroscopy) is compared. It was shown, that in the bulk of the material there is a gradual amorphization of the atomic structure, which is realized to a lesser extent in the near-surface regions.

УДК 538.91

ВЛИЯНИЕ ПОВТОРНОГО ГИДРИРОВАНИЯ НА ПОДСИСТЕМУ ДЕФЕКТОВ СПЛАВА

© 2021 г. О. В. Акимова^{1, *}, И. С. Терешина¹, Р. Д. Светогоров², И. А. Каратеев²

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова", Москва, Россия ²Федеральное государственное бюджетное учреждение

"Национальный исследовательский центр "Курчатовский институт", Москва, Россия

**E-mail: akimova@physics.msu.ru* Поступила в редакцию 25.01.2021 г. После доработки 25.02.2021 г. Принята к публикации 29.03.2021 г.

Выполнено комплексное исследование релаксационных процессов структуры, фазового состава и топологии поверхности мембранного сплава Pd₉₃Y₇ после повторного гидрирования из газовой среды. Для получения информации о структуре применены методы электронной микроскопии и рентгеновской дифракции с использованием синхротронного излучения.

DOI: 10.31857/S0367676521070036

введение

Влияние водорода на структуру и структурочувствительные свойства металлов и сплавов известно давно [1], но механизмы управления таким влиянием до настоящего времени не развиты. Развитие возможностей управления воздействием окклюдированного водорода на структурочувствительные свойства — актуальная задача, выполнение которой невозможно без исследования кинетики деформационных процессов в гидрированных материалах.

Металлическая система, изученная в настоящей работе, интересна по целому ряду качеств, но мы выделим два основных аспекта: а) палладий обладает избирательной водородопроницаемостью и сплавы на его основе наследуют данную характеристику, позволяя осуществить получение высокочистого водорода [2]; б) исследуемый сплав входит в триаду металлических систем с наиболее высокими показателями водородопроницаемости [3].

При первичном гидрировании сплава $Pd_{93}Y_7$ в нем сформировалась область $\beta \leftrightarrow \alpha$ превращений [4] и были отмечены особенности в распределении диффузного фона, уточнение которых решено было провести при повторном гидрировании. Настоящая работа посвящена изучению процессов деформации поверхности мембранного сплава $Pd_{93}Y_7$ при повторном гидрировании из газовой среды, а также изучению флуктуаций фазового состава и анализу рентгенограмм диффузного рассеяния, полученных при съемке картин дифракции в широком угловом диапазоне.

ЭКСПЕРИМЕНТ И МЕТОДИКА ОБРАБОТКИ ДИФРАКЦИОННЫХ ДАННЫХ

Мембранный сплав состава $Pd_{93}Y_7$ и фольга из него толщиной 50 мкм получены научно—исследовательской группой под руководством Г.С. Бурханова Института металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук (ИМЕТ РАН) в высоком вакууме электродуговой печи из палладия чистотой 99.95% и иттрия двойной дистилляции (99.98%). Основное назначение сплава — производство плотных диффузионных фильтров-мембран с высокой водородной селективностью и возможностями стабильной долгосрочной работы. Подробное описание методики изготовления диффузионных фильтровмембран для получения водорода высокой степени чистоты приведено в [2].

До гидрирования для металлической системы была определена матричная фаза, две дополнительные к ней малого объемного содержания с частично когерентными границами и домены дальнего упорядочения [5]. Индицирование снятых дифрактограмм определило принадлежность фаз сплава к кубической сингонии, а именно гранецентрированные кубические (ГЦК) элементарные ячейки. Исходное состояние металлической системы, гидрированной дважды в установке типа Сивертса при 300°С и давлении водорода 16 атм, достаточно подробно описано в [5]. После гидрирования релаксация сплава [4, 6] проходила при комнатной температуре и внешнем атмосферном давлении (далее по тексту эти условия будем на-

Состояние	а _{о.} , нм	<i>а</i> _{д.1} , нм	<i>а</i> _{д.2} , нм	$\Delta a_{\text{oд.1}}$, нм	$\Delta a_{\text{oд.2}}$, нм	$\Delta a_{\rm д.1-д.2}$, нм
Перед 1 гидр.	0.39536 ± 0.00007	0.39447 ± 0.00007	0.39396 ± 0.00089	0.009	0.014	0.005
Перед 2 гидр. (2592 ч)	0.39451 ± 0.00001	0.390614 ± 0.00004	0.38972 ± 0.00022	0.039	0.048	0.009
Итоговое (9912 ч)	0.394013 ± 0.00001	0.39056 ± 0.00013	0.38967 ± 0.00023	0.034	0.043	0.009

Таблица 1. Характеристики структурно-фазового состояния сплава перед гидрированием

зывать нормальными). Рентгенографическое исследование изменений структурного состояния в результате водородной обработки материала выполнено на уникальном оборудовании станции "Белок" источника синхротронного излучения НИЦ "Курчатовский институт" [7]. Условия регистрации картины рентгеновской дифракции подробно описаны в [5]. Зависимости интенсивности дифрагированного пучка (I) от двойного угла дифракции (20) получены по двумерным картинам дифракции с использованием программного обеспечения "Dionis" [8].

Рентгеновские данные анализировались согласно кинематической теории дифракции [9]. По угловым положениям дифракционных максимумов рассчитывались параметры элементарных ячеек (а) фаз. Изменение этих параметров (Δa) позволяет определение по нижеприведенным формулам (см. ссылку [1]) содержания водорода в кристаллической решетке – по формуле (1), а также сверхизбыточных вакансий – по формуле (2). Образование последних энергетически выгодно металлическим системам при гидрировании [10, 11]. Следует отметить, что в случае многокомпонентной металлической системы выявление в ней вакансий наиболее достоверно при определении из рентгеновских данных параметра элементарной ячейки меньшего по величине, чем параметр элементарной ячейки металла-растворителя. В остальных случаях возможна лишь оценка превалирующего влияния перемещения вакансий либо атомов легирования.

$$\frac{n_H}{n_M} = 4.22\Delta a,\tag{1}$$

$$n_{vac} = \frac{3(\Delta a)}{0.22a}.$$
 (2)

Здесь 4.22 — коэффициент, связывающий концентрацию водорода в структуре и расширение элементарной ячейки поликристаллической системы, 0.22 — это коэффициент объемного сжатия элементарной ячейки, приходящегося на одну вакансию [1].

Исследования микроструктуры и топологии поверхности проведены на растровом электронно-ионном микроскопе Versa 3D LowVac. Изображения поверхности получены при ускоряющем напряжении 10 кВ в режимах регистрации вторичных и обратно рассеянных электронов с площади образца 92.7 × 125.5 мкм. Максимальное разрешение изображений составило 5 нм/пиксель.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рассмотрение изменений структурно-фазового состояния диффузионных фильтров-мембран при гидрировании из газовой среды и последующей релаксации начнем со сравнения исходного состояния сплава и его дефектной системы перед первым [5] и повторным гидрированием (см. табл. 1). В скобках в первом столбце указано время релаксации сплава после гидрирования.

Для трех фаз, формирующих основные структурные максимумы [4–6]; определены следующие результаты первого гидрирования и релаксации в течение 2592 ч (табл. 1): (а) – уменьшение параметров элементарных ячеек, обусловленное обогащением сплава при гидрировании и дальнейших релаксационных процессах вакансиями, (б) – уменьшение когерентности кристаллических решеток фаз, обусловленное последствиями развития в результате гидрирования сложной иерархической подсистемы дефектов в сплаве [11–13].

Перед повторным гидрирование сплав уже был обогащен избыточными, внесенными первичным гидрированием, вакансиями [11, 14]. Концентрация таких избыточных вакансий может превышать равновесную до 10⁴ раз [14, 15]. В нашем случае обогащение основной фазы вакансиями по сравнению с исходным состоянием составило 3%, дополнительных к ней малой доли включений 13 и 15%.

Выявленный после вторичного гидрирования сдвиг основных структурных максимумов в сторону уменьшения угла дифракции (рис. 1) свидетельствовал о расширении кристаллической решетки сплава в результате входа в нее водорода. Съемка была проведена спустя 72 ч после гидрирования и для этого состояния сплава установлен параметр кристаллической решетки основной фазы 0.395460 ± 0.000004 нм и для дополнительных к ней 0.391215 ± 0.00008 нм; 0.39043 ± 0.00015 нм.

Полученные величины свидетельствуют о содержании атомов водорода по отношению к атомам металла в основной фазе 0.04, в дополнительных 0.03 и 0.04. Полученный результат свидетельствует о существенных изменениях дефектной структуры сплава в результате первичного гидри-



Рис. 1. Дифракционные отражения с индексами интерференции 220; 311; 222, снятые с повторно гидрированного сплава в процессе его релаксации.

рования [6]. Несомненно, что в сплав внесено и дополнительное содержание избыточных вакансий, повлиявшее на занижение определяемых рентгенографически параметров кристаллических решеток фаз, и, следовательно, и концентрации водорода в структуре.

На рис. 2 отмечен период решетки основной фазы сплава после первого гидрирования (крупные квадраты), по прошествии 2995 ч (перед повторным гидрированием) и спустя 72 ч после повторного гидрирования (крупные окружности). Эта область взаимодействия сплава с водородом при легировании иттрием порядка 9 ат. % мало исследована. Авторы [16] справедливо пишут о значительных неточностях фазовых диаграмм именно в области состыкования границ β и α фаз. Немаловажным фактором таких неточностей полагаем отсутствие рассмотрения в [16] вакансионного насыщения сплавов при гидрировании. Впервые обнаружение необходимости рассмотрения появления сверхизбыточных вакансий показано в [14].

Результат по возникновению двухфазной области $\beta \leftrightarrow \alpha$ превращений в системе Pd–Y–H при концентрации иттрия 9.1 ат. % обоснован в [6]. Причиной полученного расширения фазовой диаграммы системы Pd-Y-H полагаем прежде всего применение в рентгеноструктурном анализе синхротронного излучения, что существенно повысило точность определения параметров элементарных ячеек кристаллических решеток [7, 17, 18]. Если рассмотреть первое гидрирование, где выявлено возможное обогащение сплава в α фазе вакансиями до 30%, то при учете такого насыщения вакансиями параметр решетки после повторного гидрирования сплава покажет нахождение в "краевой" области α-фазы (рис. 3 – заштрихованный белый внутри кружок).



Рис. 2. Фазовая диаграмма системы Pd–Y–H и зависимость Вегарда для твердого раствора Pd–Y [16] с отмеченными экспериментальными результатами.

Далее мы будем рассматривать обогащение сплава вакансиями по отношению к первоначальному состоянию перед повторным гидрированием, так как такой подход будет более точным.

Для времени релаксации 408 ч дифракционные отражения начали перемещение в сторону увеличения угла дифракции и здесь проявляется влияние вакансий, продолжающееся вплоть до 9912 ч релаксации (рис. 2). Так, если для состояния 408 ч релаксации их содержание определено порядка 9% по сравнению с состоянием до гидрирования, то для 4948 ч релаксации – порядка 3%.

Дольше всего влияние вакансий на дифракционную картину определяется в основной фазе. Так, для состояния 8808 ч релаксации дополнительные фазы восстановили свое состояние перед повторным гидрированием, а вот в основной фазе отмечено сжатие кристаллической решетки и обогащение вакансиями определено порядка 1.7%. Представляет интерес тот факт, что повторное гидрирование не продолжило расслоение сплава (табл. 1).

На рис. 3 на примере угловой области $24^{\circ}-30^{\circ}$ показаны флуктуации интенсивности диффузного фона, обнаруженные в угловых промежутках между структурными максимумами. Подобные осцилляциям Киссига, выявленные флуктуации интенсивности определили дифракцию на слоях по 7 \pm 2 нм [5]. Полагаем, что наблюдается дифракция на сверхструктурных доменах. Здесь следует отметить, что для исходного состояния сплава такие слои выделения. на которые приходится четыре параметра элементарной ячейки сверхструктурных доменов, менее отделены от основной фазы (рис. 3a - исходное состояние), чем после водородного воздействия (рис. 3a, 3б). На рис. Зб осцилляции диффузного фона исходного состояния, которое соответствует 2592 ч релаксации после первого гидрирования, показы-



Рис. 3. Флуктуации диффузного фона в области дифрактограмм $24^\circ - 30^\circ$: после первого (*a*) и после повторного (*б*) гидрирования. Надписи над линиями обозначают время релаксации после гидрирования.



Рис. 4. Электронно-микроскопические изображения поверхности образца в обратно-рассеянных электронах: после первичного гидрирования и релаксации в течение 14112 ч (а); после повторного гидрирования и релаксации в течение 11520 ч (б).

вают более глубокое выделение послойных образований в матрице сплава.

Исследования микроструктуры и топологии поверхности проведены на растровом электронно-ионном микроскопе Versa 3D LoVac. Изображения поверхности получены при ускоряющем напряжении 10 кВ в режимах регистрации вторичных и обратно рассеянных электронов. На рис. 4*a* показана поверхность сплава после первого гидрирования и 14112 ч релаксации; на рис. 4 δ – после повторного гидрирования и времени релаксации 11520 ч. На обоих снимках поверхности видны границы зерен. Зерна имеют вытянутую форму и в их структуре наблюдаются вакансионные микрополости и петли Орована, выделившие микровключения повышенной твердости в матрице сплава [13]. Контраст полученных изображений подтверждает результаты рентгеновской дифракции, а именно обогащение этих включений иттрием в результате энергетически выгодного для сплава ближнего и дальнего порядка [19].

После повторного гидрирования и релаксации (рис. 4*б*) в сплаве проявились микротрещины по границам зерен, значительно возросло количество вакансионных воронок и областей дальнегоближнего упорядочения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследовано влияние водорода на дилатационные процессы в мембранном сплаве Pd₉₃Y₇. Выявлены области дальнего и ближнего упорядочения атомов сплава. Получены данные о сохранении в процессах гидрирования и последующей релаксации слоистой структуры с параметром 7 ± 2 нм. Установлено более глубокое выделение границ фазовых компонент сплава при повторном гидрировании и изменение поверхности мембранного фильтра.

Авторы благодарят ресурсные центры зондовой и электронной микроскопии НИЦ "Курчатовский Институт", где частично выполнена работа, и сотрудников исследовательской группы ИМЕТ РАН за предоставленные для исследования образцы мембранного сплава.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Алефельд Г., Фелькл И. Водород в металлах. М.: Мир, 1981. 430 с.
- Burkhanov G.S., Gorina N.B., Kolchugina N.B., Roshan N.R. // Platinum Met. Rev. 2011. V. 55. No. 1. P. 3.
- Al-Mufachi N.A., Rees N.V., Steinberger-Wilkens R. // Renew Sustain. Energy Rev. 2015. V. 47. P. 540.
- Акимова О.В., Велигжанин А.А., Светогоров Р.Д. // Поверхн. Рентг., синхротр., нейтр. иссл. 2020. № 9. С. 3; Akimova O.V., Veligzhanin A.A., Svetogorov R.D. // J. Surf. Invest. X-Ray Synchrotr. Neutr. Tech. 2020. V. 14. No. 5. P. 867.
- 5. Акимова О.В., Велигжанин А.А. // Физ. мет. и металловед. 2019. Т. 120. № 10. С. 1050; Akimova O.V., Veligzhanin A.A. // Phys. Met. Metallogr. 2019. V. 120. No. 10. P. 962.
- Акимова О.В., Велигжанин А.А., Светогоров Р.Д. и др. // Физ. мет. и металловед. 2020. Т. 121. № 2. С. 172; Akimova O.V., Veligzhanin A.A., Svetogorov R.D.

et al. // Phys. Met. Metallogr. 2020. V. 121. No. 2. P. 172.

- Svetogorov R.D., Dorovatovskii P.V., Lazarenko V.A. // Cryst. Res. Technol. 2020. V. 55. No. 5. Art. No. 1900184.
- 8. Светогоров Р.Д. Dionis diffraction open integration software. Свид. о гос. рег. прогр. ЭВМ № 2018660965.
- 9. Иверонова В.И., Ревкевич Г.П. Теория рассеяния рентгеновских лучей. Москва, 1978. 278 с.
- 10. Peters T.A., Carvalho P.A., van Wees J.F. et al. // J. Membr. Sci. 2018. V. 563. P. 398.
- Nazarov R., Hickel T., Neugebauer J. // Phys. Rev. B. 2014. V. 89. Art. No. 144108.
- Авдюхина В.М., Анищенко А.А., Кацнельсон А.А. и др. // ФТТ. 2004. Т. 46. № 3. С. 401; Avdyukhina V.M., Anishchenko А.А., Katsnel'son А.А. et al. // Phys. Sol. St. 2004. V. 46. No. 3. P. 411.
- 13. *Queyreau S., Monnet G., Devincre B.* // Acta Mater. 2010. V. 58. P. 5586.
- 14. *Fukai Y., Okuma N. //* Japan. J. Appl. Phys. 1993. V. 32. P. L 1256.
- Fukai Y., Okuma N. // Phys. Rev. Lett. 1994. V. 73. No. 12. P. 1640.
- 16. Wise M.L.H., Farr J.P.J. // JLCM. 1975. V. 41. P. 115.
- 17. *Акимова О.В., Велигжанин А.А.* // Поверхн. Рентг., синхротр., нейтр. иссл. 2018. № 2. С. 29; *Akimova O.V., Veligzhanin А.А.* // J. Surf. Invest. X-ray. Synchrotr. Neutr. Techn. 2018. V. 12. No. 1. Р. 111.
- 18. Фетисов Г.В. Синхротронное излучение. Методы исследования структуры веществ. М.: Физматлит. 2007. 672 с.
- Doyle M.L., Harris I.R. // Platinum Met. Rev. 1988.
 V. 32. No. 3. P. 130.

The secondary hydrogenation influence at the subsystem of defects in the alloy

O. V. Akimova^a, *, I. S. Tereshina^a, R. D. Svetogorov^b, I. A. Karateev^b

^aMoscow State University, Moscow, 119991 Russia ^bNational Research Center Kurchatov Institute, Moscow, 123182 Russia *e-mail: akimova@physics.msu.ru

A comprehensive study of the relaxation processes of the structure, phase composition and surface topology of the $Pd_{93}Y_7$ membrane alloy have performed after its repeated hydrogenation from the gas medium. We have used electron microscopy and X-ray diffraction with application of the synchrotron radiation to obtain information about the structure.

УДК 53-09:538.91:54-11

ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОИМПУЛЬСНОЙ ОБРАБОТКИ ПРИ РАСТЯГИВАЮЩЕМ НАПРЯЖЕНИИ НА СВОЙСТВА БЫСТРОЗАКАЛЕННОГО СПЛАВА Ті₅₀Ni₂₀Cu₃₀

© 2021 г. А. В. Шеляков^{1, *}, Н. Н. Ситников^{1, 2}, И. А. Залетова^{1, 2}, К. А. Бородако¹

¹Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Национальный исследовательский ядерный университет "МИФИ", Москва, Россия ²Государственный научный центр Российской Федерации — федеральное государственное унитарное предприятие "Исследовательский центр имени М.В. Келдыша", Москва, Россия

> **E-mail: alex-shel@mail.ru* Поступила в редакцию 25.01.2021 г. После доработки 25.02.2021 г. Принята к публикации 29.03.2021 г.

Аморфные ленты из быстрозакаленного сплава квазибинарной системы TiNi–TiCu с содержанием меди 30 ат. % были кристаллизованы методом электроимпульсной обработки с варьируемой длительностью воздействия в диапазоне от 1 до 100 мс при внешнем растягивающем напряжении до 250 МПа. Показано, что формируемая биморфная структура из столбчатых и крупных кристаллов имеет значительные отличия по сравнению с быстрозакаленным сплавом с 25 ат. % меди. Увеличение растягивающего напряжения практически не влияет на фазовый состав и микроструктуру сплава, но в то же время вызывает уменьшение критических температур мартенситного превращения.

DOI: 10.31857/S0367676521070218

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что сплавы системы Ti-Ni с близким к эквиатомному составом обладают наилучшими характеристиками эффектов памяти формы (ЭПФ) и сверхупругости, благодаря чему нашли широкое применение в таких областях техники как приборостроение, аэрокосмическая техника, энергетика биомедицина, робототехника [1-4]. С целью миниатюризации устройств, создания быстродействующих микро- и, возможно, наноустройств на основе сплавов с ЭПФ, становится актуальным получение тонкомерных микро- и нанокристаллических материалов с узким температурным гистерезисом. Однако относительно широкий гистерезис (около 30°С) мартенситного превращения (МП) в сплаве Ti-Ni и плохая деформируемость этого сплава стимулирует его легирование третьим элементом. Замена никеля медью (более 10 ат. %) существенно сужает гистерезис МП, ширина которого уменьшается с увеличением содержания меди [5-7], а технология быстрой закалки из расплава позволяет получать сразу же в одном акте тонкие ленты из сплавов квазибинарной системы TiNi-TiCu [8], благодаря чему эти сплавы являются привлекательным материалом для создания микроактюаторов [9, 10].

Ранее было установлено, что наилучшими характеристиками обладают сплавы TiNiCu, кристаллизованные из аморфного состояния, причем аморфизация достигается в сплавах с высоким содержанием меди (более 20 ат. %) при скорости охлаждения расплава около 106 К/с [4, 8, 11]. Для использования аморфных сплавов в качестве функциональных материалов с ЭПФ необходимо кристаллизовать сплавы с помощью термообработки. Кристаллизация аморфного состояния сопровождается конкуренцией механизмов зарождения и роста различных кристаллических фаз при постоянно изменяющихся условиях химического окружения атомов в зоне превращения. В последнее время многими исследованиями показано, что фазовый состав, морфология и средний размер зерна кристаллизованных из аморфного состояния сплавов сильно зависит от условий кристаллизации. Отжиг со сверхвысокой скоростью нагрева (например, электроимпульсная обработка) показал значительные преимущества по сравнению с тралишионной изотермической термообработкой во многих аспектах [12]. Электрические импульсы высокой плотности вызывают структурные перестройки в металлах и сплавах, такие как динамическая рекристаллизация, перемещения дислокаций, измельчение зерна и образование ориентированных микроструктур, что может приводить к значительному улучшению физико-механических свойств материалов. В част-

ности, показано, что электроимпульсная обработка способствует улучшению характеристик ЭПФ и сверхупругости в сплавах на основе TiNi [13-16]. Недавно было установлено [17], что высокоскоростной электроимпульсный отжиг с длительностью воздействия 10 мс обеспечивает яркое проявление ЭПФ в сплавах системы TiNi-TiCu с содержанием меди до 38 ат. %, которые после изотермического отжига становятся хрупкими и не способны проявлять ЭПФ. Кроме того, сочетание пропускания импульсов тока высокой плотности с дополнительными внешними воздействиями, например, с приложением к образцу внешней нагрузки, дает возможность формировать структуры с необычными свойствами за счет активации процессов нуклеации и роста кристаллов. В [18] показано, что электроимпульсная обработка с растягивающим напряжением быстрозакаленного сплава системы TiNi-TiCu с содержанием меди 25 ат. % приводит к созданию кристаллических структур, значительно отличающихся от структуры, формируемой изотермическим или электроимпульсным отжигом без нагрузки. В данной работе рассматривается влияние увеличения содержания меди на эти процессы. С этой целью проведено исследование структуры и мартенситных превращений в сплаве TiNiCu с 30 ат. % Си в зависимости от длительности электроимпульсной термообработки и величины внешнего растягивающего напряжения.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Сплав квазибинарной интерметаллической системы TiNi—TiCu с содержанием меди 30 ат. %, соответствующим пределу растворимости меди в TiNi, был получен быстрой закалкой из расплава при скорости охлаждения 10⁶ К/с в виде ленты со средней толщиной около 40 мкм [19, 20].

Образцы сплава подвергались высокоскоростной электроимпульсной термообработке, заключающейся в пропускании через образец короткого импульса электрического тока с заданными значениями длительности и амплитуды, обеспечивающими нагрев образца до температуры кристаллизации за счет выделения джоулева тепла [21]. Обработка лент проводилась с помощью специальной лабораторной электроимпульсной установки, как в свободном состоянии, так и в присутствии внешнего растягивающего напряжения, величина которого могла прецизионно варьироваться. Таким образом была получена серия экспериментальных образцов быстрозакаленного сплава Ti₅₀Ni₂₀Cu₃₀ с временами воздействия в диапазоне от 1 до 100 мс и при растягивающем напряжении от 0 до 250 МПа.

Рентгеноструктурный анализ проводился по фокусировке Брэгга—Брентано с использованием гибридного монохроматора на дифрактометре PANalytical Empyrean в Cu K_{α} излучении.

Микроструктуру поперечного сечения лент изучали с использованием сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) FEI Quanta 600 FEG. Металлографические поперечные шлифы лент были изготовлены на оборудовании Buehler [21] Последнюю ступень полировки проводили с использованием суспензии с абразивом зернистостью 50 нм. Для дополнительного проявления структуры использовалось травление полированной поверхности раствором $HF(10\%) + H_2NO_3(20\%) + H_2O(70\%)$.

Определение температурных интервалов фазовых превращений в образцах осуществляли методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) с использованием калориметра STA 449 F1 Jupiter.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Электронно-микроскопические исследования поперечного сечения образцов в исходном состоянии после закалки не выявили в пределах разрешения СЭМ присутствия каких-либо структурных элементов, в том числе кристаллитов, ни на поверхности, ни в объеме ленты (рис. 1*a*), т.е. СЭМ-изображения демонстрируют полностью аморфную структуру. На рентгеновских дифрактограммах ленты наблюдается размытое аморфное гало в области $2\theta = 38-45$ градусов (рис. 16), что свидетельствует о рентгеноаморфном состоянии сплава. При нагреве в ДСК калориметре вплоть до температуры 400°С в образцах не обнаружено каких-либо пиков фазовых превращений (рис. 1в). Дальнейший нагрев выше температуры расстеклования (406.5°С) приводит к одностадийной кристаллизации сплава при температуре 428.0° С с выделением теплоты $30.2 \, \text{Дж} \cdot \text{г}^{-1}$. Полученные данные находятся в хорошем согласии с результатами работ [19-21].

Результаты рентгеноструктурного фазового анализа показали, что после электроимпульсной кристаллизации как в свободном состоянии (без внешней нагрузки), так и в случае приложения растягивающего напряжения, все образцы сплава при комнатной температуре находятся полностью в мартенситном состоянии с орторомбической структурой *B*19 (типа AuCd), что следует из полученных рентгеновских дифрактограмм, на которых наблюдаются только рефлексы фазы *B*19 (рис. 2). Варьирование длительности электроимпульсной обработки в диапазоне от 1 до 100 мс и рост величины напряжения до 250 МПа не приводит к заметному изменению фазового состава сплавов. Установлено, что при нагреве выше тем-



Рис. 1. Типичные СЭМ-изображение поперечного сечения (*a*), рентгеновская дифрактограмма (δ) и ДСК-кривая кристаллизации (*в*) быстрозакаленного сплава Ti₅₀Ni₂₀Cu₃₀ в исходном состоянии после закалки.



Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы образцов сплава $Ti_{50}Ni_{20}Cu_{30}$ после электроимпульсной кристаллизации с разной длительностью (1, 10, 100 мс) при разном напряжении растяжения (50, 150, 250 МПа) в мартенситном ($T < M_k$) и аустенитном состоянии ($T > A_k$).

пературы конца обратного МП Ак сплавы переходят в аустенитное состояние, характеризуемое интенсивными пиками кубической фазы В2 (типа CsCl), а при охлаждении ниже температуры прямого МП M_{κ} возвращаются в мартенситное состояние, т.е. в них происходит МП $B19 \leftrightarrow B2$. В то же время следует отметить, что увеличение напряжения растяжения более 250 МПа приводит к разрушению (разрыву) ленты в процессе термообработки. Это может быть связано с тем, что, вопервых, при достижении определенной температуры наступает сильное охрупчивание образцов, приводящее к их разрушению, не достигнув предела текучести, а, во-вторых, образцы могут иметь неоднородную геометрию (неравномерная толщина и ширина, неровные края, продольное коробление), которая формируется в процессе закалки из расплава.

СЭМ-исследования микроструктуры образцов сплава в поперечном сечении после электроимпульсной кристаллизации в свободном состоянии выявило биморфную структуру из столбчатых кристаллов вблизи поверхности и крупных кристаллов в объеме ленты со средним размером 5-7 мкм (рис. 3а). Столбчатые кристаллы с обеих сторон ленты прорастают внутрь на разную глубину, при этом формируется неровная граница раздела с кристаллами из внутренней части ленты. Аналогичная неоднородная структура в результате электроимпульсного воздействия наблюдалась в быстрозакаленном сплаве системы TiNi-TiCu с 25 ат. % меди [18], однако высота столбчатых кристаллов, также как и размер крупных кристаллов, была в несколько раз больше. Эта разница может объясняться различной структурой аморфного состояния, в частности, количества де-



Рис. 3. Микроструктура поперечного сечения образцов сплава $Ti_{50}Ni_{20}Cu_{30}$ после электроимпульсной кристаллизации в течение 10 мс в свободном состоянии (*a*) и при растягивающем напряжении 50 (*b*), 150 (*b*), 250 МПа (*c*), а также при одинаковом напряжении растяжения 150 МПа в течение 1 (*d*) и 100 мс (*e*).

фектов, "вмороженных" центров кристаллизации, в зависимости от содержания меди.

Приложение к образцам растягивающего напряжения до 250 МПа в процессе термообработки не приводит к заметным изменениям в структуре сплава с содержанием меди 30 ат. % (рис. 36-3e). Это резко контрастирует с результатами, полученными для сплава с 25 ат. % меди [18], когда рост величины растягивающего напряжения вызывал увеличение высоты столбчатых кристаллов настолько, что это приводило к формированию областей, в которых отсутствовали внутренние кристаллы, а столбчатые кристаллы соприкасались в центральной части ленты. Таким образом, напряжение растяжения при электроимпульсной обработке сплава с 25 ат. % меди в большей степени стимулирует зарождение и рост столбчатых кристаллов от поверхностей, чем образование зародышей во внутренней части ленты. Отсутствие этого эффекта в сплаве с 30 ат. % меди может быть связано с тем, что увеличение содержания меди способствует большей степени аморфизации сплавов. в том числе в приповерхностных областях ленты, по сравнению со сплавом с 25 ат. % меди происходит выравнивание аморфной структуры сплавов. Поэтому можно считать, что скорость зарождения кристаллов, также как и скорость роста кристаллической фазы, практически не отличаются вблизи поверхности и в объеме ленты. Этим же обстоятельством объясняется и слабое влияние длительности электроимпульсной обработки на процессы структурообразования в сплаве с 30 ат. % меди (рис. 3∂ , 3e).

Изучение характера МП, а также определение характеристических температур и энтальпии МП в полученных образцах проводилось методом ДСК. Для этого были выполнены ДСК измерения в циклах нагрева и охлаждения в температурном интервале от 20 до 100°С со скоростью 2.5°С/мин. После электроимпульсной кристаллизации в присутствии внешнего растягивающего напряжения в образцах всех сплавов в температурном интервале от 50 до 75°С наблюдаются характерные пики поглощения (при нагреве) и выделения (при охлаждении) тепла, характеризующие полиморфное МП $B2 \leftrightarrow B19$ (рис. 4). ДСК-кривые получены с варьированием длительности воздействия импульса тока и величины напряжения растяжения, определенные из них значения температур начала и конца прямого и обратного МП ($M_{\rm H}, M_{\rm K}, A_{\rm H}$ и $A_{\rm K}$, соответственно) и энтальпии превращения Н представлены в табл. 1.

Как можно видеть, в основном сплавы демонстрируют одностадийные пики выделения и поглощения тепла, что подтверждает протекание обратимых МП в сформировавшейся практически однородной структуре. Однако в некоторых образцах наблюдаются двухстадийные пики выделения и



Рис. 4. Кривые ДСК при нагреве и охлаждении сплава Ti₅₀Ni₂₀Cu₃₀ после электроимпульсной кристаллизации длительностью 1 и 10 мс при разных растягивающих напряжениях: 0, 50, 150 и 250 МПа.

поглощения тепла после кристаллизации как в свободном состоянии, так и под нагрузкой. Такой характер протекания МП, очевидно, является следствием существования кристаллов разной морфологии в структуре образцов (рис. 3). Наиболее заметное бимодальное разделение пиков наблюда-

Таблица 1. Характеристические температуры и энтальпия мартенситных превращений в образцах сплава Ti₅₀Ni₂₀Cu₃₀, кристаллизованных электроимпульсной обработкой в течение 1, 10 и 100 мс при внешнем растягивающем напряжении 0, 50, 150 и 250 МПа

Режим кристаллизации	$M_{\rm H}, ^{\circ}{ m C}$	$M_{\rm K}$, °C	$A_{\rm H}$, °C	$A_{\rm K}$, °C	H_M , Дж · г ⁻¹	H_A , Дж · г ⁻¹
1 мс, 0 МПа	65.6	51.9	59.0	71.0	9.7	-10.0
1 мс, 50 МПа	62.4	54.3	59.0	68.0	10.1	-10.2
1 мс, 150 МПа	66.0	54.6	60.3	70.8	9.4	-10.1
1 мс, 250 МПа	65.1	56.5	61.5	69.7	9.8	-9.6
10 мс, 0 МПа	66.7	58.8	64.2	72.4	9.8	-10.1
10 мс, 50 МПа	63.5	53.2	56.5	68.0	9.2	-10.0
10 мс, 150 МПа	62.0	53.2	56.5	67.3	9.0	-10.2
10 мс, 250 МПа	59.5	53.5	54.3	65.3	8.0	-10.0
100 мс, 0 МПа	63.1	53.0	56.2	68.0	7.0	-8.1
100 мс, 50 МПа	65.1	57.3	61.8	70.2	10.1	-10.2
100 мс, 150 МПа	65.2	53.8	58.8	69.7	9.6	-9.6

ется в образцах после режимов обработки: 10 мс, 50 МПа; 1 мс, 150 МПа; 100 мс, 150 МПа. Обращает на себя внимание смещение интервалов МП в область более низких температур и, соответственно, уменьшение критических температур МП на несколько градусов после кристаллизации под нагрузкой по сравнению с кристаллизацией в свободном состоянии, которое, вероятно, связано с тем, что растяжение вызывает заметные сдвиговые напряжения в сплавах и способствует формированию преимущественной ориентации мартенситных вариантов. В то же время, следует отметить, что не выявлено однозначного влияния длительности электроимпульсной обработки на значения критических температур МП. Кроме того, заслуживает внимания тот факт, что энтальпия превращения достигает 10 Дж · г⁻¹ и практически не зависит от режима термомеханической обработки. Такое значение энтальпии преврашения свидетельствует о высоком потенциале полученных образцов сплавов как функциональных материалов с эффектом памяти формы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Образцы сплава квазибинарной системы TiNi-TiCu с содержанием меди 30 ат. %, полученного методом быстрой закалки из расплава в виде аморфных лент толщиной около 40 мкм, были подвергнуты электроимпульсной кристаллизации с варьируемой длительностью воздействия в диапазоне от 1 до 100 мс. Термообработка проводилась в свободном состоянии и при внешнем растягивающем напряжении до 250 МПа. Для исследования структуры и фазовых превращений в сплаве использовались методы сканирующей электронной микроскопии, рентгеноструктурного анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии.

Установлено, что во всех образцах формируется однофазная кристаллическая структура с аустенитной фазой *B*2, которая при охлаждении превращается в мартенситную фазу *B*19 в результате мартенситного превращения (МП) *B*19 \leftrightarrow *B*2. Варьирование длительности электроимпульсной обработки и величины растягивающего напряжения не приводит к заметному изменению фазового состава сплавов.

Показано, что формируемая микроструктура образцов сплава в поперечном сечении является биморфной, состоящей из столбчатых кристаллов вблизи поверхности и крупных кристаллов в объеме ленты, как это было установлено ранее в сплаве с 25 ат. % меди, однако высота столбчатых кристаллов, также как и размер крупных кристаллов, в несколько раз меньше. Кроме того, в отличие от сплава с 25 ат. % меди, увеличение растягивающего напряжения и изменение длительности электроимпульсной обработки практически не влияет на микроструктуру образцов, что, по-видимому, связано с большей степенью аморфизации, обуславливающей близость скоростей зарождения и роста кристаллической фазы около поверхности и в объеме ленты.

При термоциклировании образцов, в температурном интервале от 50 до 75°С наблюдается полиморфное мартенситное превращение $B2 \leftrightarrow B19$. При этом в некоторых образцах выявлены двухстадийные пики выделения и поглощения тепла, что является следствием существования кристаллов разной морфологии в структуре сплава. Растягивающее напряжение вызывает уменьшение критических температур мартенситного превращения на несколько градусов. Энтальпия превращения достигает 10 Дж · r^{-1} , что свидетельствует о высоком потенциале полученных образцов сплавов как функциональных материалов с эффектом памяти формы.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 19-12-00327).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Kohl M., Ossmer H., Gueltig M. et al. // SMST. 2018. V. 4. P. 127.
- Sun L., Huang W.M., Ding Z. et al. // Mater. Design. 2012. V. 33. P. 577.
- 3. Otsuka K., Ren X. // Prog. Mater. Sci. 2005. V. 50. P. 511.
- Jani J.M., Leary M., Subic A., Gibson M.A. // Mater. Des. 2014. V. 56. P. 1078.
- Kang S.W., Lim Y.M., Lee Y.H. et al. // Scr. Mater. 2010. V. 62. P. 71.
- 6. *Chang S.H., Wu S.K., Kimura H. //* Intermetallics. 2007. V. 15. P. 233.
- 7. *Nam T.H., Saburi T., Kawamura Y. et al.* // Mater. Trans. JIM. 1990. V. 31. P. 959.
- 8. *Shelyakov A.V., Matveeva N.M., Larin S.G.* In: Shape memory alloys: fundamentals, modeling and industrial applications. Canadian Inst. of Mining, Metallurgy and Petrolium, 1999. P. 295.
- Morgiel J., Cesari E., Pons J. et al. // J. Mater. Sci. 2002. V. 37. P. 5319.
- Nespoli A., Besseghini S., Pittaccio S. et al. // Sens. Actuat. 2010. V. A 158. P. 149.
- Senkovskiy B.V., Usachov D.Yu., Fedorov A.V. et al. // J. Alloys Comp. 2012. V. 537. P. 190.
- Sheng Y., Hua Y., Wang X. et al. // Materials. 2018.
 V. 11. Art. No. 185.
- Zhu R.F., Tang G.Y., Shi S.Q. et al. // Appl. Phys. A. 2013. V. 111. P. 1195.
- Delville R., Malard B., Pilch J. et al. // Acta Mater. 2010. V. 58. P. 4503.
- Cao W.H., Zhang J.L., Shek C.H. // Mater. Sci. Technol. 2013. V. 29. P. 1135.

973

- 16. *Zhu R.F., Liu J.N., Tang G.Y. et al.* // J. Alloys Comp. 2014. V. 584. P. 225.
- 17. Shelyakov A., Sitnikov N., Khabibullina I. et al. // Mater. Lett. 2019. V. 248. P. 48.
- Хабибуллина И.А., Шеляков А.В., Ашмарин А.А. и др. // МиТОМ. 2021. № 5.
- Шеляков А.В., Ситников Н.Н., Хабибуллина И.А. и др. // ФТТ. 2020. Т. 62. № 6. С. 829; Shelyakov A.V., Sit-

nikov N.N., Khabibullina I.A. et al. // Phys. Sol. St. 2020. V. 62. No. 6. P. 937.

- Shelyakov A.V., Sevryukov O.N., Sitnikov N.N. et al. // J. Phys. Conf. Ser. 2020. V. 1686. Art. No. 012056.
- Sitnikov N.N., Shelyakov A.V., Khabibullina I.A. et al. // IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Engin. 2020. V. 770. Art. No. 012088.

Effect of electropulse treatment under tensile stress on the properties of rapidly quenched $Ti_{50}Ni_{20}Cu_{30}$ alloy

A. V. Shelyakov^{a, *}, N. N. Sitnikov^{a, b}, I. A. Zaletova^{a, b}, K. A. Borodako^a

^aNational Research Nuclear University MEPhI (Moscow Engineering Physics Institute), Moscow, 115409 Russia ^bKeldysh Research Center, Moscow, 125438 Russia *e-mail: alex-shel@mail.ru

Amorphous ribbons of a rapidly quenched alloy of the TiNi–TiCu quasi-binary system with a copper content of 30 at % were crystallized by the method of electropulse treatment with a variable duration of exposure in the range from 1 to 100 ms under an external tensile stress of up to 250 MPa. It is shown that the formed bimorph structure of columnar and large crystals has significant differences in comparison with the rapidly quenched alloy with 25 at % copper. An increase in tensile stress has practically no effect on the phase composition and microstructure of the alloy, but at the same time causes a decrease in the critical temperatures of martensitic transformation. УДК 544.344.015.4:538.971

ПОВЕРХНОСТНАЯ ЭНЕРГИЯ ПРИ МАРТЕНСИТНОМ ФАЗОВОМ ПЕРЕХОДЕ В МИКРОРАЗМЕРНОМ ОБРАЗЦЕ СПЛАВА ГЕЙСЛЕРА Ni-Mn-Ga-Cu

© 2021 г. А. В. Маширов^{1, 2,} *, А. П. Каманцев¹, Д. Д. Кузнецов¹, В. В. Коледов¹, В. Г. Шавров¹

 $^1 \Phi$ едеральное государственное бюджетное учреждение науки

Институт радиотехники и электроники имени В.А. Котельникова Российской академии наук, Москва, Россия

²Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования

"Балтийский федеральный университет имени Иммануила Канта", Калининград, Россия

**E-mail: a.v.mashirov@mail.ru* Поступила в редакцию 25.01.2021 г. После доработки 25.02.2021 г. Принята к публикации 29.03.2021 г.

С использованием метода термодинамических потенциалов описано смещение характерных температур магнитоструктурного фазового перехода при уменьшении толщины образца до микро- и нанометров. С учетом значения поверхностного натяжения металла показано, что уменьшение толщины образца до 50 нм может увеличивать характерные температуры на 18 градусов.

DOI: 10.31857/S0367676521070140

введение

При рассмотрении термодинамики поверхностных свойств твердых тел Дж. В. Гиббсом было выделено два основных способа формирования новой поверхности: образование новой поверхности идентичной по своей природе (например, при расколе) и образование новой поверхности при растяжении [1]. В рассматриваемом нами случае не реализуются вышеназванные способы. Мы предлагаем рассмотреть термоупругий мартенситный переход как третий способ формирования новой поверхности в твердом теле, то есть при охлаждении зарождение мартенсита (новой фазы тетрагональной сингонии) в аустените (материнской фазе кубической сингонии). При зарождении новой фазы происходит рост границы раздела фаз от нуля до поверхности всего объемного образца через максимум. Вышесказанное справедливо для монокристаллов, мы же будем рассматривать поликристаллические сплавы, у которых свойства представляют собой средние значения свойств монокристаллических зерен, из которых они состоят.

Целью данной работы является феноменологическое описание смещения характерных температур магнитоструктурного фазового перехода в поликристаллических образцах Ni₅₀Mn_{18.5}Ga₂₅Cu_{6.5}, имеющих нано- и микроразмерное значения толщины, экспериментально наблюдаемое авторами в работе [2]. Рассматривается два различных участка образца: один тонкий, с достаточным влиянием поверхностной энергии для перехода из аустенита в мартенсит, другой – с недостаточным влиянием, когда фазовый переход (ФП) под действием поверхностного натяжения не индуцируется. Каждый участок имеет различное значение поверхностной энергии.

В экспериментальных работах [2, 3], показывающих влияния размеров образца на температуру мартенситного превращения, используются объекты исследования с переменной монотонной толщиной от 2 мкм до 10 нм, в виде клинообразной ламелли [2] или диска, монотонно сужающегося к центру [3]. Теоретическое описание проявления мартенситного перехода на наномасштабе было предпринято авторами работы [4], которые показали, что мартенситное превращение в сплаве Ni-Ti-Cu подавляется, если размер вещества меньше 16 нм. В свою очередь исследователями в [5], с использованием модели молекулярной динамики, была построена теоретическая зависимость смешения температур перехода при уменьшении образца до нанометров, которая ими подтверждена экспериментально. Результатов описывающих смещение температур в сплавах Гейслера в литературе нет, и как следует из эксперимента [2], при уменьшении размеров образца сплава Гейслера Ni-Mn-Ga-Cu характерные температуры ФП увеличиваются.

ДОПУЩЕНИЯ ПРИ ОПИСАНИИ МАГНИТОСТРУКТУРНОГО ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА В МИКРО- И НАНООБЪЕМАХ СПЛАВОВ ГЕЙСЛЕРА

Первое лопушение связано с тем, что тверлое тело в свете поверхностной энергии согласно [6] принято рассматривать, когда физико-химические константы поликристаллического агрегата соответствуют не определенным точкам температуры, давления и т.д., а некоторым интервалам этих величин: свойства реального кристалла. представляюшего собой поликристаллический агрегат. являются всегда средним от свойств зерен, из которых он состоит.

Вторым допущением является то, что поверхностная энергия в более плотноупакованной высокотемпературной фазе (аустените) выше, чем в менее плотноупакованной низкотемпературной фазе (мартенсите). Используя эмпирическую формулу Л.Л. Кунина для поверхностного натяжения металлов [6]:

$$\sigma = 444.5 \frac{\Psi}{R^2} - 110 \frac{\Im pr}{cM^2},\tag{1}$$

где Ψ — работа выхода электрона, R — радиус атомов металла, можно вычислить поверхностное натяжение сплава Ni₅₀Mn_{18.5}Ga₂₅Cu_{6.5} (состав по ЭДС-анализу Ni_{50.22}Mn_{18.44}Ga_{24.92}Cu_{6.42}), для которого экспериментально было показано влияние размерного эффекта на магнитоструктурный фазовый переход [2].

Из [7] известно, что значения работы выхода для аустенитной фазы и мартенситной при термоупругом мартенситном превращении различны и могут составлять $\psi_A = 3.86 \ \Im B = 6.18 \cdot 10^{-12} \ \Im pr$ и $\psi_M = 3.79 \ \Im B = 6.07 \cdot 10^{-12} \ \Im pr$, соответственно. Тогда, если радиус атомов вычислить как весовое среднее значение радиусов атомов сплава $Ni_{50.22}Mn_{18.44}Ga_{24.92}Cu_{6.42}$ и он будет равен 129.05 пм, то $\sigma_A = 1.540$ H/м, $\sigma_M = 1.511$ H/м, $\Delta \sigma = 0.029$ H/м.

Третьим допущением является то, что эксперимент и его теоретическое описание проводятся в условиях глубокого вакуума, поэтому влияние адсорбции не учитывается.

МЕТОЛ ТЕРМОЛИНАМИЧЕСКИХ ПОТЕНЦИАЛОВ И УРАВНЕНИЕ КЛАПЕЙРОНА-КЛАУЗИУСА

Необходимым условием реализации любого фазового перехода является равенство термодинамических потенциалов фаз [8] при некоторой температуре. В условиях наблюдения перехода при заданных температурах и размерах для расчета равновесия фаз должен быть выбран термодинамический потенциал свободной энергии *F* магнетика [9–11].

$$F = U - TS - MH - \sigma s. \tag{2}$$

Здесь σs – поверхностная энергия в Дж; σ – поверхностное натяжение в Дж · M^{-2} ; *s* – единица площади в м². Учитывая, что рассматривается фазовый переход первого рода в твердом теле с условием отсутствия обмена вещества с окружающей средой и без сублимации, то химический потенциал не учитывается.

Запишем уравнение изменения свободной энергии для данных образцов.

$$dF = TdS - PdV - TdS - - SdT - MdH + \sigma ds + sd\sigma.$$
 (3)

Член TdS сокращается, членом - PdV можно пренебречь, т.к. он на два порядка меньше значения члена sdo (уменьшение объема при прямом мартенситном фазовом переходе составляет 1% [10]), член – *MdH* в отсутствие приложения внешнего магнитного поля равен нулю.

Под значением *s* подразумевается поверхность границы образца с окружающей средой, на которой возможно достижение поверхностного натяжения сдвигающего температуры мартенситного превращения и ее изменение - ds, равное нулю (новых поверхностей не образуется). Поэтому член *ods* равен нулю. В дальнейшем рассматривается член $sd\sigma$, который не равен нулю, в котором подразумевается, что од поверхности аустенита и σ_м поверхности мартенсита различны, что и обуславливает смещение температуры мартенситного превращения при уменьшении толщины образца до десятков нанометров. С учетов вышеназванных допущений имеем:

$$dF = -SdT + sd\sigma. \tag{4}$$

Минимум F задает условие термодинамического равновесия магнетика с ФП при обратимом процессе, протекающем в условиях постоянных температуры и поверхностного натяжения.

Пусть равенство свободной энергии фаз аустенита – $F_{\rm A}$ и мартенсита – $F_{\rm M}$ магнетика с $\Phi\Pi$ 1-го рода без внешнего поля (магнитного, механических напряжений и др.) наблюдается при температуре $T_0: F_A(0) = F_M(0) = F_0$, тогда при уменьшении размеров образца до нанометров точка равновесия фаз будет смещаться от начальной температуры T_0 до некоторой температуры $T_t =$ $= T_{t}(H)$, которую можно рассчитать в первом приближении, переходя в дифференциальном равенстве (4) к конечным разностям:

$$F_{\rm A} - F_0 = -S_{\rm A}(T_t - T_0) + \sigma_{\rm A}s, \tag{5}$$

$$F_{\rm M} - F_0 = -S_{\rm M}(T_t - T_0) + \sigma_{\rm M}s.$$
 (6)

975

ИЗВЕСТИЯ РАН. СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ том 85 Nº 7 2021



Рис. 1. Площадь тонкого клинообразного участка, в котором аустенит по данным ПЭМ [2] под действием поверхностного натяжения переходит в мартенсит.

Вычитая (4) из (5), получаем:

$$(S_{\rm A} - S_{\rm M})(T_t - T_0) - (\sigma_{\rm A} - \sigma_{\rm M})s = 0,$$
(7)

$$(T_t - T_0) = s(\sigma_A - \sigma_M) / (S_A - S_M) = 0,$$
 (8)

если $\lambda_0 = T_0(S_A - S_M)$ – скрытая теплота магнитоструктурного ФП 1-го рода, то уравнение Клапейрона—Клаузиуса будет иметь вид:

$$(T_t - T_0)/T_0 = \Delta T(\sigma)/T_0 = s\Delta\sigma/\lambda_0.$$
⁽⁹⁾

Проверим количественно данное уравнение при помощи эксперимента, описанного в работе [2]. Для этого рассмотрим уравнение Клапейрона-Клаузиуса для тонкого клинообразного участка, в котором при температуре 310 К наблюдались рефлексы моноклинной мартенситной фазы несмотря на то, что температура 310 К выше температуры начала термоупругого мартенситного превращения в объёмных образцах. Площадь тонкого клинообразного участка согласно данным светлопольного ПЭМ-изображения рис. 1 составляет две площади равнобедренного треугольника *ABC* клинообразной "тонкой" поверхности и две площади треугольного сечения *ABC* клина s_{ABC} + $+ s_{ABC} + s_{ABC} + s_{ABC} = 5.66 \cdot 10^5$ нм² = 5.66 $\cdot 10^{-13}$ м². Значение λ_0 известно по данным дифференциальной сканирующей калориметрии, которое для сплава Ni₅₀Mn_{18.5}Ga₂₅Cu_{6.5} составляет 7200 Дж · кг⁻¹ при охлаждении [3]. Если объем тонкого клинообразного участка на рис. 1 при уменьшении толщины треугольного клина от 50 до 0 нм v =



Рис. 2. Смещения характерных температур $\Delta T = f(L)$ согласно уравнению Клапейрона–Клаузиуса для образца Ni₅₀Mn_{18.5}Ga₂₅Cu_{6.5} в виде куба со стороной $L = 10^{-8} - 10^{-6}$ м.

= $4.5 \cdot 10^6$ нм³ = $4.5 \cdot 10^{-21}$ м³, а плотность сплавов семейства Ni–Mn–Ga–Cu составляет ρ = $8.39 \cdot 10^3$ кг · м⁻³, масса тонкого клинообразного участка будет равна $m = 37.76 \cdot 10^{-18}$ кг. Тогда смещение характерных температур по уравнению Клапейрона–Клаузиуса будет равно

$$\Delta T(\sigma) = \frac{T_0 s \Delta \sigma}{\lambda_0 m} =$$

$$= \frac{310K \cdot 5.66 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2 \cdot 0.029 \text{ H/m}}{7200 \text{ Дж}/37.76 \cdot 10^{-18} \text{ Kr}} = 18.65 \text{ K}.$$
(10)

Количественная проверка уравнения Клапейрона—Клаузиуса показала, что при уменьшении толщины образца меньше 50 нм, поверхностное натяжение может увеличивать температуру прямого термоупругого мартенситного перехода вплоть до 18 К. Что, вероятно, и наблюдалось в работе [2]. Известно исследование [13], в которой говорится, что характерные температуры мартенситного превращения в приповерхностном слое и в объеме в сплавах Гейслера семейства Ni—Mn—Co—In могут отличаться на значения около 40—50 К, но в ней делается предположение о различии химического состава или микроструктуры в зависимости от характерного размера образца.

На рис. 2 построены зависимости смещения характерных температур $\Delta T = f(L)$, рассчитанных по формуле (9), для образца сплава Гейслера состава Ni₅₀Mn_{18.5}Ga₂₅Cu_{6.5} в виде куба со стороной *L* в диапазоне 10⁻⁶-10⁻⁸ м. Здесь видно, что образец размером 1 мкм будет испытывать увеличение характерных температур на 0.9 градуса, размером 100 нм – 8.9 градуса, 10 нм – 91 градус. Уменьше-

ние размера образца до 50 нм смещает характерные температуры до 17.9 K, а до 1 нм – до 893 K.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Сплавы Гейслера системы Ni-Mn-Ga pacсматривают как канлилаты для применения в качестве рабочих тел в магнитных холодильниках и исполнительных элементах магнитоуправляемых микроэлектромеханических систем. Например. максимально эффективно использовать магнитокалорические свойства твердого рабочего тела можно, если его изготовить в виде тонкой ленты или пленки. Однако магнитные свойства, как и магнитокалорические, в тонких лентах и пленках отличны от объемных образцов. В лентах и пленках сплавов Гейслера с метамагнитоструктурным или магнитоструктурным фазовым переходом происходит увеличение их ширины температурного гистерезиса [14]. Если толщина лент и тонких пленок или микрокантилеверов может достигать порядка 1 мкм. то как было показано смешение характерных температур различных участков тонких пленок, согласно уравнению Клапейрона-Клаузиуса может достигать порядка 10 К. Это свойство окажет влияние при миниатюризации композитов из сплавов с ФП первого рода в магнитном охлаждении и в микроэлектромеханических системах.

Экспериментальные результаты были получены за счет средств субсидии, выделенной на реализацию Программы повышения конкурентоспособности БФУ им. И. Канта, теоретическая часть работы выполнена при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Москвы (проект № 19-37-70012).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Мамонова М.В., Прудников В.В., Прудникова И.А. Физика поверхности. Теоретические модели и экспериментальные методы. М.: Физматлит, 2011. 400 с.
- 2. *Mashirov A.V., Irzhak A.V., Tabachkova N.Y. et al. //* IEEE Magn. Lett. 2019. V. 10. Art. No. 6107404
- Li H.X., Mao S.C., Zang K.T. et al. // J. Alloys Comp. 2014. V. 588. P. 337.
- Glezer A.M., Blinova E.N., Pozdnyakov V.A., Shelyakov A.V. // J. Nanopart. Res. 2003. V. 5. P. 551.
- Zhang Z., Ding X., Deng J. et al. // J. Phys. Chem. C. 2013. V. 117. P. 7895.
- 6. Семенченко В.К. Поверхностные явления в металлах и сплавах. М.: Гос. изд. техн.-теор. лит-ры, 1957.
- Cai M., Langford S.C., Dickinson J.T. et al. // J. Nucl. Mater. 2007. V. 361. Nos. 2–3. P. 306.
- 8. Белов К.П. Магнитные превращения. М.: Физматлит, 1959.
- 9. Базаров И.П. Термодинамика. М.: Высшая школа, 1991.
- Вонсовский С.В. Магнетизм. Магнитные свойства диа-, пара-, ферро-, антиферро- и ферромагнетиков. М.: Наука, 1971.
- 11. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Статистическая физика. Ч. 1. М.: Физматлит, 2005.
- 12. *Fabbrici S., Albertini F., Paoluzi A. et al.* // Appl. Phys. Lett. 2009. V. 95. Art. No. 022508.
- 13. *Gan'shina E., Novikov A., Chernenko V. et al.* // Sol. St. Phenom. 2015. V. 233. P. 225.
- Shevyrtalov S., Miki H., Ohtsuka M. et al. // J. Alloys Comp. 2018. V. 741. P. 1098.

Surface energy at martensitic phase transition in microsize sample of Heusler Ni-Mn-Ga-Cu alloy

A. V. Mashirov^{a, b, *}, A. P. Kamantsev^a, D. D. Kuznetsov^a, V. V. Koledov^a, V. G. Shavrov^a

^aKotelnikov Institute of Radioengineering and Electronics of Russian academy of science, Moscow, 125009 Russia ^bImmanuel Kant Baltic Federal University, Kaliningrad, 236016 Russia *e-mail: a.v.mashirov@mail.ru

Using the method of thermodynamic potentials, the shift of the characteristic temperatures of the magnetostructural phase transition is described with a decrease in the sample thickness to micro- and nanometers. Taking into account the value of the surface tension of the metal, it is shown that a decrease in the sample thickness to 50 nm can shift the characteristic temperatures to values of the order of 18 degrees. УДК 538.97:539:213:620.3:621.373.826

ПРИМЕНЕНИЕ ЛАЗЕРНОГО ОБЛУЧЕНИЯ АМОРФНЫХ СПЛАВОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ АМОРФНО-НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ КОМПОЗИТОВ

© 2021 г. И. Е. Пермякова^{1, *}, А. А. Иванов², А. В. Шеляков²

¹Федеральное государственное унитарное предприятие

"Центральный научно-исследовательский институт черной металлургии имени И.П. Бардина", Москва, Россия ²Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Национальный исследовательский ядерный университет "МИФИ", Москва, Россия

> **E-mail: inga_perm@mail.ru* Поступила в редакцию 25.01.2021 г. После доработки 25.02.2021 г. Принята к публикации 29.03.2021 г.

С помощью эксимерного KrF лазера, согласно специально разработанным режимам облучения, реализована различная степень кристаллизации поверхности и объема быстрозакаленных лент аморфного сплава на основе кобальта и железа. Изучено влияние геометрии облучения и параметров лазерного воздействия на механическое поведение исследованного аморфного сплава и аморфно-кристаллических композитов в сопоставлении с эволюцией их структуры.

DOI: 10.31857/S0367676521070188

ВВЕДЕНИЕ

Как известно, аморфные сплавы (АС), обладая необычным комплексом свойств (магнитных, механических, коррозионных, электрических) относятся к классу неупорядоченных материалов [1, 2]. При воздействии внешних факторов возможны их переходы к более равновесному состоянию как с сохранением аморфности при структурной релаксации, так и с упорядочением в структуре, т.е. с выделением кристаллических фаз в процессе кристаллизации [3–5]. Использование лазерных технологий имеет огромный потенциал применительно к АС [6-8]. Задавая при лазерном отжиге закон распределения температурных полей в быстрозакаленных лентах, можно получать аморфно-кристаллические композиты. Грамотное использование лазерного излучения становится полезным для локального улучшения магнитных свойств АС, целенаправленного воздействия на механизмы их кристаллизации и порядок фазообразования, а также для повышения прочности [9]. Однако существует необходимость в комплексном исследовании влияния лазерного излучения на АС с целью контролируемой модификации их поверхности и объема, формирования аморфно-нанокристаллических композитов с повышенной термической стабильностью, ненулевой пластичностью, оптимальной твердостью, удовлетворительной коррозионностойкостью и улучшенными магнитно-мягкими характеристиками. Комбинирование аморфного и кристаллического состояний, образование градиентных структур даст новый импульс в создании так называемых "интеллектуальных" материалов, функционирующих с соответствующей реакцией на изменение внешних условий.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Объектом исследования выбран AC $Co_{28.2}Fe_{38.9}Cr_{15.4}Si_{0.3}B_{17.2}$, полученный закалкой из расплава в виде ленты, толщиной ~25 мкм и шириной ~1 см. Облучение блестящей (неконтактной к закалочному барабану при получении) стороны ленты AC осуществляли эксимерным ультрафиолетовым KrF лазером серии CL-7100 (OptoSystems) с длиной волны $\lambda = 248$ нм и длительностью импульса $\tau = 20$ нс по следующим режимам:

1) путем создания локальных облученных зон на поверхности аморфных лент через диафрагму с круговыми отверстиями (рис. 1). Данные зоны были распределены по трем вариантам, в строго заданном геометрическом порядке (рис. 2). Параметры лазерного излучения для каждой зоны подобраны с учетом проведенного ранее в работе [10] числового моделирования температурных полей в АС: частота следования f = 2 Гц, количество импульсов n = 500, энергия импульса $E_i = 150$ мДж, плотность энергии W = 0.6 Дж/см², площадь кру-



Рис. 1. Внешний вид образцов АС, подвергнутых лазерному дизайну.

гового пятна $S = 7 \text{ мм}^2$. Совокупность указанных значений позволяет перевести зону облучение в нанокристаллическое состояние на глубину не менее половины толщины ленты.

2) Количество импульсов *n* изменялось от 1 до 1000 (с шагом 100), а другие параметры лазерной установки оставались постоянными ($f = 2 \Gamma \mu$, $E_i = 150 \text{ мДж}$, $W = 0.6 \text{ Дж/см}^2$).

3) Частота *f* варьировалась 2, 10, 20 и 50 Гц при *n* = 100, *E_i* = 150 мДж, *W* = 0.6 Дж/см².

Пластичность аморфно-нанокристаллических композитов определяли на изгиб: образец помещали между двумя параллельными пластинами специального устройства при условии, что блестящая сторона лент всегда была в растянутом состоянии. После сближения пластин с постоянной скоростью пластичность ε оценивали по формуле:

$$\varepsilon = h/(d-h), \tag{1}$$

где h — толщина ленты AC; d — расстояние между пластинами в момент разрушения образца. Из уравнения (1) следует, что при $\varepsilon = 1$ образец не ломается, сохраняя максимальную пластичность на изгиб, а при $\varepsilon \to 0$ материал становится хрупким. Прочностные характеристики композитов определяли из кривых растяжения, полученных с помощью электромеханической универсальной испытательной машины (Instron-5565) со скоростью 0.1 мм/мин. Микротвердость *HV* образцов измеряли при индентировании пирамидой Виккерса с использованием твердомера ПМТ-3М (Lomo).

Аморфную и кристаллические фазы в сплаве идентифицировали с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на микроскопе JEM 2100 (JEOL).

Морфологию поверхности облученных AC и их фрактографию изучали с привлечением растровой электронной микроскопии на установках JSM 35C (JEOL) и Versa 3D (FEI).



Рис. 2. Варианты избирательного облучения поверхности лент АС: плотно покрываемый (*a*), полосовой (*б*), шахматный (*в*). *1* – Аморфная матрица, *2* – зона лазерного воздействия.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В быстрозакаленных АС отсутствует механизм деформационного упрочнения [11]. Деформация АС при комнатной температуре происходит путем формирования и распространения сильнолокализованных полос сдвига. Так, понижение вязкости материала в полосах сдвига приводит к неконтролируемому их прохождению и разрушению образца при растяжении. В связи с этим, в настоящее время активно разрабатываются подходы повышения пластичности АС: например, путем оптимизации химического состава или создания аморфно-кристаллических композитов. В данной работе нами предприняты попытка сформировать аморфно-нанокристаллический материал на базе АС, применяя широкие возможности лазерного дизайна (селективность воздействия, высокие скорости нагрева или охлаждения, большая интенсивность и монохроматичность пучка, регулировка и оптимизация параметров излучения).

На основании экспериментальных данных по механическим испытаниям (табл. 1) установлено, что аморфно-нанокристаллические композиты, созданные по первому режиму лазерной обработки AC Co_{28.2}Fe_{38.9}Cr_{15.4}Si_{0.3}B_{17.2}, с расположением в "шахматном" порядке аморфных и облученных зон (рис. 2*a*), демонстрируют наилучшее сопротивление при одноосном растяжении и пластичность на изгиб в сравнении с композитами, полученными по иной геометрии облучения (рис. 2*a* и 26). Обсудим причины такого поведения. Разрушение исходных закаленных лент AC происходит

Анзание поверлюєни не Созд. 1 сзв. 964 [5.450,330]/.2Вариант облучения АСσ, ГПаε, отн. ед.Необлученный (исходный)2.941Плотно покрываемый1.130.01Полосовой2.060.09Шахматный2.350.28

Таблица 1. Механические характеристики (прочность, пластичность) композитов, полученных при лазерном дизайне поверхности лент AC Co_{28.2}Fe_{38.9}Cr_{15.4}Si_{0.3}B_{17.2}

вследствие проскальзывания после начала макроскопического течения вдоль плоскостей максимальных сдвиговых напряжений, которые располагаются под углом 45°-55° к направлению приложения нагрузки (рис. 3). Такая преимущественная ориентация полос сдвига и распространяющихся по ним трещин относительно оси образца может нарушаться при растяжении облученных композитов на основе АС. По-видимому, полосы сдвига и возникающие из них трещины, встречая на своей траектории определенное "препятствие" в виде селективных зон облучения с повышенными значениями твердости и модуля Юнга, тормозятся на них или вынужденно меняют направление движения. В связи с этим, могут наблюдаться признаки нестабильного разрушения по причине прерывистого распространения трещины. Следует отметить, что множественные пересечения под разными углами отклонившихся от своего первоначального направления полос сдвига, способствуют упрочнению [12]. Именно для этого в наших композитах наряду с облученными зонами сохранены протяженные участки аморфной фазы. Кроме того, на характер деформации и разрушения композитов из АС могут влиять переходные области, которые формируются между аморфной матри-



Рис. 3. Схема сдвигового разрушения AC при растяжении и соответствующая данному механическому испытанию ориентация полос сдвига в необлученном сплаве $Co_{28,2}Fe_{38,9}Cr_{15,4}Si_{0,3}B_{17,2}$.

цей и зонами лазерного воздействия. Именно в них активно проходят диффузионные процессы, постепенная смена ближнего порядка на дальний, миграция областей свободного объема, изменение концентраций легирующих элементов (бора и кремния).

Вариант композитного материала, представленный на рис. 2*a*, разрушается макроскопически хрупко ниже предела упругости из-за слишком большой по площади и объему кристаллической составляющей в AC, которая вызывает блокировку пластического сдвига всего композита. Трещины в данном случае прямые и перпендикулярны оси растяжения.

Таким образом, сочетание в композите чередующихся в шахматном порядке аморфных (~83%) и нанокристаллических (~17%) областей, полученных в ходе лазерного отжига AC $Co_{28.2}Fe_{38.9}Cr_{15.4}Si_{0.3}B_{17.2}$, обеспечивает как достаточно высокую прочность, так и ненулевую пластичность исследуемого материала.

Изучая морфологию картин разрушения при растяжении вдоль всей ширины ленточных композитов, представленных на рис. 26 и 2в, можно заметить, что необработанные лазером зоны характеризуются рваными и крупнозубчатыми краями излома с большим количеством полос сдвига на поверхности (рис. 4*a*). В свою очередь области, подверженные облучению, если и ломаются, то более ровно и прямолинейно, высота зубцов, сформированных вследствие отколов, мала (рис. 4б). Кроме того, проведен анализ микрофрактограмм, полученных с поверхностей разрушения аморфно-кристаллических композитов. На изломе аморфной зоны композита присутствуют как гладкие участки скола, так и "венный" узор (рис. 5а). Структура излома по мере продвижения к области лазерного отжига может существенно видоизменяться. Так, например, на рис. 56 продемонстрирован достаточно равномерный ямочный узор, образованный сеткой утонченных вен, а на рис. 5в – чешуйчатый излом. Вязкость материала сохраняется, но в меньших микромасштабах. Очевидно, что кристаллографический дальний порядок начинает постепенно устанавливаться, подобно тому, как это происходит и при печном нагреве АС [13, 14].

После лазерного воздействия на исследуемые быстрозакаленные ленты AC по второму и третьему режиму перед нами стояла задача выяснить как меняется микротвердость облученных зон в зависимости от одного выбранного параметра облучения (количества импульсов *n* или их частоты *f*) при сохранении постоянными других параметров (рис. 6). На рис. 6*a* показано, что поведение *HV* носит нелинейный характер при увеличении *n* (рис. 6*a*). На начальной стадии лазерной обработки значения микротвердости постепенно плавно



Рис. 4. Морфология картин разрушения аморфно-нанокристаллического композита на основе AC $Co_{28.2}Fe_{38.9}Cr_{15.4}Si_{0.3}B_{17.2}$: фрагмент необлученной поверхности (*a*), облученный участок (*б*).

возрастают. Вероятно, в структуре происходят атомные перестройки без диффузии на дальние расстояния. Вплоть до 300 импульсов сохраняется аморфное состояния сплава, что подтверждено контрастом типа "соль-перец", не меняющимся при переходе от светлопольного изображения к темнопольному при исследованиях ПЭМ. Далее, при $n \ge 400$, с выделением в аморфной матрице первых нанкристаллов α-Fe и α-Co со средним размером от 5 до 30 нм (рис. 7a) и увеличении их объемной доли при лазерном отжиге следует заметный рост микротвердости. Максимум НУсоответствует n = 500. После обработки свыше 600 импульсов отмечается резкое снижение HV, связанное выделением боридов, полной кристаллизацией сплава и ростом зерен (рис. 76 и 7в).

Обратимся к результатам, полученным после третьего режима лазерной обработки лент AC. Изучено влияния частоты следования импульсов на твердость AC Co_{28.2}Fe_{38.9}Cr_{15.4}Si_{0.3}B_{17.2}. На рис. 66 представлен ход данной зависимости. Видно, что импульсное облучение в частотном диапазоне от 2 до 10 Гц способно повысить твердость материала. При f = 50 Гц *HV* снижается на 14.4% относи-



Рис. 5. Фрактограммы композита: *a* – необлученная (аморфная) область; *б*, *в* – области вблизи зоны лазерного воздействия.



Рис. 6. Зависимость микротвердости AC $Co_{28.2}Fe_{38.9}Cr_{15.4}Si_{0.3}B_{17.2}$ от параметров облучения: числа импульсов (*a*) при втором режиме лазерной обработки и частоты следования импульсов (*b*) при третьем режиме. Пунктиром показано значение *HV* исходных лент AC и необлученных зон, соответственно.

ИЗВЕСТИЯ РАН. СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ том 85 № 7 2021



Рис. 7. Эволюция структуры сплава $Co_{28.2}Fe_{38.9}Cr_{15.4}Si_{0.3}B_{17.2}$ при лазерной обработке по второму режиму (ПЭМ-изображения): n = 300 (a), n = 600 (b), n = 800 (b).



Рис. 8. Поверхностная кристаллизация AC $Co_{28.2}Fe_{38.9}Cr_{15.4}Si_{0.3}B_{17.2}$ после лазерной обработки по третьему режиму при *f* = 50 Гц.

тельно первоначального значения, т.е. до обработки. Таким образом, увеличение f > 20 Гц приводит к стремительному разупрочнению, вызванному агрессивным влиянием тепловых процессов на AC при данном режиме лазерного отжига. На краях зон лазерного воздействия встречаются области со следами оплавления и дендритной кристаллизации (рис. 8).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе исследования получены три вида композитных материалов (плотно покрытые, полосовые, "шахматные") представляющих собой аморфную матрицу, армированную кристаллическими областями, которые были сформированы в строго заданных технологических позициях по поверхности и в объеме быстрозакаленных лент АС за счет селективного воздействия эксимерного ультрафиолетового лазера. Установлено, что чередование в композите в шахматном порядке кристаллических и аморфных зон в соотношении приблизительно 1:5 по объемной доле, является оптимальным для сочетания высоких значений прочности и удовлетворительной пластичности. Показано, что зависимость микротвердости AC Co_{28.2}Fe_{38.9}Cr_{15.4}Si_{0.3}B_{17.2} от числа импульсов лазерного воздействия является немонотонной функцией. Данное поведение обусловлено последовательной сменой структурной релаксации в АС (с изменением локального композиционного и топологического упорядочения) на процесс кристаллизации (с зарождением и выделением кристаллических фаз, ростом зерен) при лазерной обработке. Показано, что режим облучения с частотой следования импульсов 2 Гц $\leq f \leq 20$ Гц (при $n = 100, E_i = 150$ мДж, $W = 0.6 \, \text{Дж/см}^2$) улучшает и эффективно поддерживает высокие значения микротвердости АС Со_{28.2}Fe_{38.9}Cr_{15.4}Si_{0.3}B_{17.2} при сохранении аморфности в структуре.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 20-08-00341а). Авторы выражают благодарность доценту Т.Н. Плужниковой (Тамбовский государственный университет им. Г.Р. Державина) за помощь и консультирование в испытаниях на растяжение.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Greer A.L.* In: Physical metallurgy. V. 1. Netherlands, Amsterdam: Elsevier, 2014. P. 305.
- 2. *Glezer A.M., Permyakova I.E.* Melt-Quenched Nanocrystals. Boca Raton: CRC Press, 2013. 369 p.
- Egami T., Iwashita T., Dmowski W. // Metals. 2013. V. 3. No. 1. P. 77.
- 4. Aronin A., Abrosimova G. // Metals. 2020. V. 10. No. 3. Art. No. 358.
- 5. *Glezer A.M., Potekaev A.I., Cheretaeva A.O.* Thermal and time stability of amorphous alloys. Boca Raton: CRC Press, 2017. 180 p.

- Borodako K.A., Shelyakov A.V., Sitnikov N.N. et al. // J. Phys. Conf. Ser. 2020. V. 1461. № 1. Art. No. 012018.
- Jiao Y., Brousseau E., Shen X. et al. // J. Mater. Process. Technol. 2020. V. 283. Art. No. 116714.
- Шлыкова А.А., Федоров В.А., Гасанов М.Ф. и др. // Вектор науки ТГУ. 2018. Т. 43. № 1. С. 90.
- Пермякова И.Е. // Изв. РАН. Сер. физ. 2018. Т. 82. № 9. С. 1197; *Permyakova I.E.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2018. V. 82. No. 9. Р. 1086.
- 10. Пермякова И.Е. // Изв. РАН. Сер. физ. 2020. Т. 84. № 7. С. 1014; *Permyakova I.E.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2020. V. 84. No. 7. P. 839.
- 11. Глезер А.М., Пермякова И.Е., Громов В.В. и др. Механическое поведение аморфных сплавов. Новокузнецк: Изд-во СибГИУ, 2006. 416 с.
- Пермякова И.Е., Глезер А.М., Григорович К.В. // Изв. РАН. Сер. физ. 2014. Т. 78. № 10. С. 1246; Permyakova I.E., Glezer A.M., Grigorovich K.V. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2014. V. 78. No. 10. Р. 996.
- 13. Wetzig K., Pompe W., Fiedler H. et al. // Cryst. Res. Technol. 1983. V. 18. No. 9. P. 1181.
- 14. Алехин В.П., Хоник В.А. Структура и физические закономерности деформации аморфных сплавов. М.: Металлургия, 1992. 248 с.

Application of laser irradiation of amorphous alloys for the formation of amorphous-nanocrystalline composites

I. E. Permyakova^{*a*}, *, A. A. Ivanov^{*b*}, A. V. Shelyakov^{*b*}

^aBardin Central Research Institute of Ferrous Metallurgy, Moscow, 105005 Russia ^bNational Research Nuclear University MEPhI (Moscow Engineering Physics Institute), Moscow, 115409 Russia *e-mail: inga_perm@mail.ru

Using an excimer KrF laser, according to specially developed irradiation regimes, various degrees of surface crystallization and volume of melt-quenched ribbons of cobalt- and iron-based amorphous alloy are realized. The influence of the geometry of irradiation and the parameters of laser action on the mechanical behavior of the studied amorphous alloy and amorphous-crystalline composites was studied in comparison with the evolution of their structure.

УДК 669.018.058

ВЛИЯНИЕ ЛАЗЕРНОЙ ОБРАБОТКИ НА ПРОЧНОСТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ у-ФАЗЫ В СПЛАВАХ СИСТЕМЫ ЖЕЛЕЗО–ХРОМ–НИКЕЛЬ

© 2021 г. Е. Н. Блинова^{1,} *, М. А. Либман¹, В. Н. Петровский², Е. В. Пименов¹, П. П. Умнов³, В. П. Филиппова¹, Т. Р. Чуева³, Н. А. Шурыгина¹

¹Федеральное государственное унитарное предприятие

"Центральный научно-исследовательский институт черной металлургии имени И.П. Бардина", Научный центр металловедения и физики металлов, Москва, Россия

учный центр металловебения и физики металлов, тоско

 $^2\Phi$ едеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования

"Национальный исследовательский ядерный университет "Московский инженерно-физический институт", Москва, Россия

 $^{3}\Phi$ едеральное государственное бюджетное учреждение науки

"Институт металлургии и материаловедения имени А.А. Байкова Российской академии наук", Москва, Россия *E-mail: blinova_en@rambler.ru

> Поступила в редакцию 30.12.2020 г. После доработки 25.02.2021 г. Принята к публикации 29.03.2021 г.

Исследовано влияние интенсивного нагрева лазерным излучением на прочностные характеристики γ -фазы в славах системы железо-хром-никель. Показано, что применение лазерного излучения для нагрева исходной α -фазы до температуры окончания $\alpha \rightarrow \gamma$ превращения приводит к образованию γ -фазы с существенно более высокими значениями микротвердости и предела текучести, чем у равновесной γ -фазы. Обсуждается возможный механизм этого явления.

DOI: 10.31857/S036767652107005X

введение

Одной из важнейших проблем, стоящих перед современным материаловедением, является проблема создания металлических материалов, сочетающих высокие значения прочностных и пластических характеристик. Решение этой задачи может быть достигнуто путем реализации в металлических сплавах фазовых превращений, приводящих к образованию метастабильных фаз с механическими характеристиками, существенно отличающимися от этих характеристик, полученных в равновесном состоянии.

Одним из способов получения таких метастабильных фаз является применение термической обработки с использованием лазерного излучения, которое характеризуется двумя факторами — локальностью воздействия и скоростью нагрева. Обработка с использованием лазерного излучения применяется для создания градиентных материалов — материалов, которые представляют собой определенное сочетание макроскопических областей с существенно различающимися по физическим и механическим свойствам.

В работах [1–6] была продемонстрирована возможность создания магнитных градиентных материалов на основе сплавов железа, представляющих собой распределение по заданному закону макроскопических парамагнитных областей γ-фазы в ферромагнитной α-матрице. Для создания таких материалов использовалось сочетание холодной пластической деформации и последующего нагрева лазерным излучением. Локальность последнего позволяло получать парамагнитные области необходимой формы и размера.

Между тем, второй важнейший фактор лазерного нагрева — его скорость, практически не был изучен. А именно этот фактор открывает путь к созданию метастабильных фаз с необычными физическими и механическими свойствами.

В связи с этим, целью настоящей работы было исследование влияния нагрева интенсивным лазерным излучением на механические свойства, в частности, прочностные характеристики сплавов на основе железа.
Мо сплава	Содержание элементов, % (остальное – железо)						
	углерод	кремний	марганец	фосфор	cepa	хром	никель
1	< 0.02	0.30	0.33	0.004	0.006	18.31	9.65
2	< 0.02	0.29	0.34	0.004	0.006	17.36	8.50
3	< 0.02	0.33	0.36	0.004	0.006	15.82	6.85

Таблица 1. Химические составы исследованных сплавов

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ФАЗОВЫЙ СОСТАВ ИССЛЕДОВАННЫХ СПЛАВОВ

В настоящей работе исследовалось влияние нагрева интенсивным лазерным излучением на прочностные характеристики у-фазы в аустенитно-мартенситных сплавах системы железо-хромникель. Выбор этой системы обусловлен тем обстоятельством, что, варьируя содержание и соотношение в сплаве хрома и никеля, можно существенным образом изменять температуру начала $\gamma \rightarrow \alpha$ превращения, а также тем, что различие между температурами начала $\gamma \rightarrow \alpha$ и $\alpha \rightarrow \gamma$ составляет сотни градусов, что позволяет в полной мере использовать возможности интенсивного нагрева лазерным излучением. Кроме того, в сплавах выбранной для исследований системы α и γ фаза существенно различаются по магнитным свойствам – α-фаза обладает ферромагнитными характеристиками, а *ү*-фаза – парамагнитными. Это делает данные сплавы очень удобным объектом для анализа влияния лазерного воздействия на фазовый состав.

Для проведения исследований были выбраны сплавы, химический состав которых приведен в табл. 1. Сплавы были выплавлены в вакуумной индукционной печи объемом 5 кг из чистых шихтовых материалов и разлиты в атмосфере аргона на слитки, которые были прокованы при температуре 1150°С с дальнейшей осадкой вдоль и поперек волокон, на сутунку с габаритами $20 \times 100 \times 300$ мм. Горячую прокатку сутунок проводили с предварительным подогревом при температуре 1150°С на размер 2.6-2.7 мм. Горячедеформированные листы отжигались при температуре 1150°С и охлаждались с печью. После зачистки горячедеформированные листы толщиной 2.5 мм были подвергнуты холодной деформации с различными степенями обжатия. Важно отметить, что в процессе холодной деформации промежуточные отжиги не проводились.

Для исследований были отобраны образцы сплавов различных составов после горячей и холодной деформации с различной степенью обжатия. В табл. 2 приведены результаты измерений магнитных свойств, температур прямого $\gamma \rightarrow \alpha$ и обратного $\alpha \rightarrow \gamma$ превращений и фазового состава сплавов после горячей и холодной деформации.

Для определения фазового состава и доли ферромагнитной α -фазы в исследованных сплавах после различных видов деформации использовалось сочетание методов рентгеноструктурного анализа и измерения намагниченности насыщения. Измерение интервала температур $\alpha \rightarrow \gamma$ превращения проводилось методом калориметрии путем нагрева со скоростью 180°С/мин в интервале температур от комнатной до 1000°С. Температуры $\gamma \rightarrow \alpha$ превращения рассчитывались на основании данных по химическому составу по известным формулам [7].

Анализируя результаты, приведенные в табл. 2, можно сделать следующие выводы. Сплавы 1 и 2 в горячедеформированном состоянии содержат у-фазу, применение последующей холодной деформации инициирует $\gamma \rightarrow \alpha$ превращение тем интенсивней, чем выше степень обжатия. Так, в сплаве 1 после обжатия в 73% по данным рентгеноструктурного анализа образуется 90% α-фазы, намагниченность насыщения составляет 0.92 Тл. Сплав 2 после обжатия в 75% также содержит 95% α-фазы и имеет намагниченность насыщения 1.17 Тл. Различие в интенсивности образования α-фазы в сплавах 1 и 2 связано с положением температуры начала $\gamma \rightarrow \alpha$ превращения, в сплаве 2 она, очевидно, несколько выше. Сплав 3 испытывает $\gamma \rightarrow \alpha$ превращение при температурах выше комнатной. Соответственно, в состоянии после горячей деформации он содержит только α-фазу, величина намагниченности насыщения составляет 1.24 Тл и практически не изменяется при применении холодной деформации с различными степенями обжатия.

Данные, приведенные в табл. 2, свидетельствуют о том, что реализация $\alpha \rightarrow \gamma$ превращения с помощью интенсивного нагрева лазерным излучением возможна в сплавах 1 и 2 всех выбранных составов. В сплаве 3, у которого образование α -фазы начинается выше комнатной температуры, не представляется возможным зафиксировать образующуюся при лазерном нагреве γ -фазу при комнатной и более низких температурах. Вообще говоря, чем ниже температура $\gamma \rightarrow \alpha$ превращения, тем образующаяся при нагреве лазерным излучением γ -фаза, будет стабильной в более широкой области температур.

БЛИНОВА и др.

1		, 1,11	1	111 (*)1			
№ сплава	Состояние сплава	ε,%	4π <i>I_s</i> , Тл	Фазовый состав	n, %	T_0 , °C	ΔT , °C
1	ГД	_	0	γ	0	-120	
	ГД + ХД	17.3	0.09	$\alpha + \gamma$	10	_	500-700
		32.7	0.18	$\alpha + \gamma$	20	_	
		48.0	0.60	$\alpha + \gamma$	50	_	
		57.7	0.86	$\alpha + \gamma$	80	_	
		73.1	0.92	α	90	_	
2	ГД	_	0	γ	0	-30	
	ГД + ХД	17.3	0.63	$\alpha + \gamma$	50	_	500-700
		32.7	0.87	$\alpha + \gamma$	70	-	
		46.1	1.08	$\alpha + \gamma$	80	-	
		61.5	1.15	α	95	-	
		75.0	1.17	α	95	-	
3	ГД	_	1.24	α	~100	100	
	ГД + ХД	17.3	1.24	α	~100	-	-
		23.0	1.23	α	~100	-	
		34.6	1.23	α	~100	_	
		50.0	1.23	α	~100	_	Ī
		65.4	1.24	α	~100	—	Ī

Таблица 2. Магнитные свойства, температуры $\gamma \to \alpha$ и $\alpha \to \gamma$ превращений, фазовый состав исследованных сплавов

Обозначения: ГД – после горячей деформации; ГД + ХД – после горячей и холодной деформации; ε – степень обжатия; $4\pi I_s$ – намагниченность насыщения; n – доля α -фазы; T_0 – температура $\gamma \rightarrow \alpha$ превращения; ΔT – температурный интервал $\alpha \rightarrow \gamma$ превращения.

Термическая обработка с использованием лазерного излучения, необходимая для образования γ -фазы, проводилась путем сверхбыстрого нагрева выше температуры окончания $\alpha \rightarrow \gamma$ превращения, которая в случае выбранных нами сплавов 1 и 2 превышает 700°С (табл. 2). Термической обработке подвергались холоднодеформированные образцы сплавов 1 и 2 после максимального обжатия (табл. 2). Толщина таких образцов составляла ~0.65 мм.

ТЕХНОЛОГИЯ НАГРЕВА С ПОМОЩЬЮ ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

Для проведения нагрева лазерным излучением использовался роботизированный комплекс Black-Bird, оснащенный роботом фирмы ABB, волоконным иттербиевым непрерывным лазером модели ЛС – 2 с максимальной средней мощностью 2 кВт с длиной волны 1.07 мкм (производство IPG Photonics) и сканирующей оптической системой Line-scan LK690F (производство IPG Photonics).

Процесс лазерной термообработки заключался в сканировании поверхности образца размерами 30 × 60 мм, размещенного в специальной оправе, расфокусированными лазерными дорожка-

ми шириной 1.5-2 мм. При проведении экспериментов по лазерной термообработке варьировались три основных параметра: количество лазерных дорожек, скорость движения лазерного пучка и расстояния между фокусом лазера и поверхностью образца. Для того, чтобы нагревание образца посредством облучения лазером было эффективным, но не приводило к разрушению поверхности образца, в схеме эксперимента использовалось расфокусированное излучение - плоскость фокусировки была поднята выше поверхности образца. Мощность лазерного излучения в ходе эксперимента не варьировалась и составляла 2 кВт. Высокое значение мошности позволяло прогреть с наибольшей скоростью достаточно широкую зону образца до температуры, необходимой для осуществления фазового перехода в обрабатываемой области.

В целях предотвращения термических деформаций во время обработки, образец жестко фиксировался в оправе из сплава ДТ-16, толщиной 5 мм. После обработки образец остывал в оправе до комнатной температуры.

На рис. 1 схематично показан процесс лазерной термической обработки образцов выбранных сплавов. В табл. 3 приведены параметры лазерно-



Рис. 1. Схема эксперимента по лазерной термической обработке: *1* – лазер, *2* – тепловизор, *3* – обработанная область образца, *4* – расфокусированное излучение.

го воздействия при термической обработке железо-хром-никелевых сплавов в толщине ~0.65 мм. Измерение температуры на поверхности образца производилось дистанционно с помощью тепловизора FLIR 650 SC. Обработанные участки обладали излучательной способностью отличной от чистой поверхности металла, поэтому дополнительно была проведена калибровка коэффициента излучательной способности. Особенностью лазерного излучения является его нестационарный характер. Поэтому как основной параметр измерения была выбрана максимальная температура, достигаемая образцом в точке измерения. Области измерения температуры образца сплава 1 в толщине 0.65 мм. подвергнутого интенсивному лазерному нагреву по режиму 1 (табл. 3) при средней температуре ~900°С, показаны на рис. 2 линиями.

Так как лазерное излучение приводит к достаточно неоднородному температурному полю по поверхности образца (рис. 2), указанную темпе-



Рис. 2. Образец сплава 1, обработанный лазерным излучением при температуре ~950°С; прямые линии – области измерения температуры.

ратуру следует рассматривать как некоторое среднее значение. Важно отметить, что, реализация $\alpha \rightarrow \gamma$ превращения произошла лишь в тех местах поверхности образца, где температура была выше 700°С (табл. 2).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Рассмотрим влияние нагрева лазерным излучением на макроскопическую структуру выбранного для экспериментов сплава. В центре термически обработанного образца сплава отчетливо видно пятно, которое образовалось при нагреве лазерным излучением. Так как α и γ-фаза существенно отличаются по магнитным характеристикам, качественное определение фазового состава областей, подвергнутых лазерному нагреву и свободных от него, может быть проведено при помощи сильного постоянного магнита. В нашем случае для этого использовался магнит, изготовленный из сплава КС-37. Проведенные измерения показали, что в области пятна практически отсутствует взаимодействие магнита и образца сплава. Это свидетельствует о том, что сплав в местах лазерной обработки является парамагнитным, то есть содержит преимущественно у-фазу. Области, не затронутые лазерным нагревом, наоборот, очень сильно взаимодействуют с постоянным магнитом,

№ режима	Количество лазерных дорожек	Скорость обработки, м/мин	Мощность, кВт	Расстояние между фокусом лазера и поверхностью образца, мм		
1		30		300		
2		32.5				
3	3 10 линий на 10 мм 4 5	35	2			
4		25	2	250		
5		55		275		
6	10 линий на 14 мм	26		250		

Таблица 3. Параметры лазерного воздействия при термической обработке холоднодеформированных железохром-никелевых сплавов



Рис. 3. Распределение микротвердости образца из сплава 1 подвергнутого интенсивному нагреву лазерным излучением.

то есть имеют структуру ферромагнитной α -фазы. Полученные результаты, несмотря на их качественный характер, свидетельствуют о том, что в процессе термической обработки реализовалось фазовое $\alpha \rightarrow \gamma$ превращение с образованием устойчивой до комнатной температуры γ -фазы.

Для исследования прочностных характеристик γ -фазы, образовавшейся в результате термообработки с использованием лазерного излучения, нами применялся метод измерения микротвердости по Виккерсу. Хотя микротвердость определяется в поверхностном слое образца, ее величина в сплавах, выбранных для исследований, однозначно связана с пределом текучести $\sigma_{0.2}$ простым эмпирическим соотношением $\sigma_{0.2} \approx 0.33$ *HV* (*HV* – твердость по Виккерсу) [7].

На рис. 3 приведены результаты измерения микротвердости в поперечном направлении образца сплава 1, подвергнутого лазерной термической обработке. Зависимость микротвердости для образца сплава 1, подвергнутого лазерному излучению, имеет немонотонный вид, характеризующийся довольно широкой площадкой протяженностью ~8 мм в центре пятна (рис. 2 и 3). В пределах этой площадки образец является парамагнитным, то есть содержит в основном, γ -фазу. Области вне пятна на рис. 2 имеют ферромагнитные свойства, что свидетельствует о наличии в этих областях α -фазы. Таким образом, в результате локального лазерного воздействия в образце сформировалась двухфазная макроструктура, со-



Рис. 4. Распределение температур поперек образца сплава 1 при нагреве лазерным излучением.

стоящая из γ и α -фаз, а также переходной $\alpha + \gamma$ области, ширина которой достигает ~5–6 мм.

Весьма интересно сравнить распределение микротвердости, измеренной поперек образца и распределение температур, возникающих в образце при нагреве лазерным излучением (рис. 4). Сопоставляя кривые, приведенные на рис. 3 и 4, видим, что площадка, характеризующая наличие γ -фазы в образце, совпадает с областью температур, находящихся выше температуры $\alpha \rightarrow \gamma$ превращения (табл. 2). Это еще один аргумент в пользу того, что лазерный нагрев действительно привел к образованию γ -фазы.

Для областей образца, содержащих γ -фазу, величина микротвердости составляет ~2.3–2.4 ГПа, что в переводе в величину предела текучести дает величину ~0.8 ГПа. Таким образом, можно констатировать важный факт, который, по нашему мнению, является основным результатом настоящей работы: высокоскоростной нагрев лазерным излучением исходной α -фазы при температурах выше температуры $\alpha \rightarrow \gamma$ превращения приводит к образованию метастабильной γ -фазы с прочностными характеристиками, по меньшей мере, в два раза превосходящей эти характеристики в стабильном состоянии [7].

Природа этого явления не достаточно изучена. Однако, можно высказать предположение, что такой рост прочностных характеристик γ -фазы в сплавах системы железо—хром—никель обусловлен эффектом сверхбыстрого нагрева, при котором образующаяся γ -фаза "запоминает" дефектную структуру, характерную для исходной сильнодеформированной α -фазы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованы магнитные свойства, фазовый состав, измерены температуры $\alpha \rightarrow \gamma \, u \, \gamma \rightarrow \alpha$ превращений в сплавах системы железо-хром-никель различных составов. Определены составы сплавов,

наиболее чувствительные к воздействию нагрева с использованием лазерного излучения. Установлено, что влияние интенсивного нагрева лазерным излучением на $\alpha \rightarrow \gamma$ превращение приводит к образованию метастабильной γ -фазы с прочностными характеристиками существенно превышающими эти характеристики в стабильном состоянии. Сформулированы предположения о механизме влияния нагрева лазерным излучением на природу повышения прочностных характеристик γ -фазы.

Авторы выражают благодарность Д.В. Панову за участие в проведении экспериментов по лазерной термической обработке. Работа выполенена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 20-08-00591а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Галкин М.П., Либман М.А., Эстрин Э.И. // Материаловедение. 2014. № 3. С. 25.
- 2. Андреев А.О., Галкин М.П., Либман М.А. и др. // Ми-ТОМ. 2014. № 1. С. 50.
- 3. *Блинова Е.Н., Глезер А.М., Либман М.А., Эстрин Э.И.* // Изв. вузов. Физ. 2014. Т. 57. № 4. С. 8.
- Andreev A.O., Bykovskiy D.P., Osintsev A.V. et al. // J. Phys. Conf. Ser. 2017. V. 941. Art. No. 012027.
- 5. Андреев А.О., Блинова Е.Н., Либман М.А., Макушев С.Ю. // Материаловедение. 2016. № 10. С. 37.
- Andreev A.O., Brovin M.A., Petrovskii V.N., Protasov E.A. // Russ. J. Appl. Phys. 2016. V. 61. No. 4. P. 591.
- 7. Гудремон Э. Специальные стали. Т. 1. М.: Металлургиздат, 1959. 952 с.

Effect of laser treatment on the strength characteristics of the γ-phase in alloys of the iron–chromium–nickel system

E. N. Blinova^{*a*, *}, M. A. Libman^{*a*}, V. N. Petrovskij^{*b*}, E. V. Pimenov^{*a*}, P. P. Umnov^{*c*}, V. P. Filippova^{*a*}, T. R. Chueva^{*c*}, N. A. Shurygina^{*a*}

^a Bardin Central Research Institute of Ferrous Metallurgy, Moscow, 105005 Russia ^bNational Research Nuclear University "MEPhI", Moscow, 115409 Russia ^cInstitute of Metallurgy and Material Science of RAS, Moscow, 119334 Russia *e-mail: blinova_en@rambler.ru

The effect of intense heating by laser radiation on the strength characteristics of the γ -phase in alloys of the iron-chromium-nickel system is studied. It is shown that the use of laser radiation to heat the initial α -phase to the end temperature of the $\alpha \rightarrow \gamma$ transformation leads to the formation of a γ -phase with significantly higher values of microhardness and yield strength than that of the equilibrium γ -phase. The possible mechanism of this phenomenon is discussed.

УДК 539.219.1

ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ И ТЕМПЕРАТУРАХ В ФУЛЛЕРЕНАХ С ДОБАВКАМИ МЕТАЛЛОВ

© 2021 г. П. А. Борисова¹, М. С. Блантер^{2, *}, В. В. Бражкин³, С. Г. Ляпин³, В. П. Филоненко³, Е. В. Кукуева¹, О. А. Кондратьев¹

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки "Национальный исследовательский центр "Курчатовский институт", Москва, Россия

 $^2\Phi$ едеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования

"МИРЭА – Российский технологический университет", Москва, Россия

 $^{3}\Phi$ едеральное государственное бюджетное учреждение науки

Институт физики высоких давлений имени Л.Ф. Верещагина Российской академии наук, Москва, Россия

*E-mail: mike.blanter@gmail.com

Поступила в редакцию 25.01.2021 г. После доработки 25.02.2021 г.

Принята к публикации 29.03.2021 г.

Методами дифракции нейтронов и рентгеновских лучей и рамановской спектроскопии исследовано влияние металлических добавок (7 ат. %) на фазовые превращения при давлениях 2 и 8 ГПа в области температур $500-1100^{\circ}$ С в фуллеритах С₆₀ и С₇₀. Показано, что карбидообразующие элементы — Fe и Al — очень сильно (на сотни градусов) повышают температуру превращения фуллеренов в разориентированный графит, тогда как не карбидообразующий элемент — Ag — такого эффекта не оказывает. Объяснение эффекта стабилизации кристаллических фуллеренов дается на основе известных данных по взаимодействию металлических атомов с молекулами фуллерена и сравнения с процессами образования фуллеридов.

DOI: 10.31857/S0367676521070061

введение

Исследование взаимодействия металлов с фуллеренами представляет интерес, по крайней мере, в двух аспектах: 1) получение и исследование широкого спектра химических соединений с уникальными физическими свойствами – фуллеридов [1–4]; 2) синтез металл-матричных композиционных материалов, упрочняемых углеродными наноматериалами – фуллеренами, углеродными нанотрубками и графеном [5–11].

Фуллерены, будучи метастабильными модификациями углерода, обладают высокой химической активностью и при взаимодействии с металлами образуют разнообразные химические соединения-фуллериды [1–4], которые чаще всего получают совместным осаждением атомов металлов и молекул фуллерена в глубоком вакууме [12], химическими методами [13] и очень длительным отжигом порошков металла и фуллерена в высоком вакууме [14].

Металл-матричные композиционные материалы широко используются в авиации, железнодорожном транспорте, автостроении, судостроении и ряде других областей промышленности. С появлением углеродных наноматериалов (фуллеренов, углеродных нанотрубок, графена), обладающих уникальными механическими и физическими свойствами, малым удельным весом и высокими антифрикционными свойствами, начались интенсивные разработки металл-матричных композитов с этими углеродными наноматериалами [5-11]. Для создания композиций и технологий производства таких материалов необходимо изучение взаимодействия металлов с углеродными нанотрубками, графеном и фуллеренами, в том числе происходящих в них фазовых превращений при высоких температурах (ВТ) и высоких давлениях (ВД) [15-21]. Однако об образовании фуллеридов при производстве металл-матричных композитов в литературе не сообщалось. Несмотря на большое число исследований взаимодействия фуллеренов с металлами, структуры и свойств металл-матричных композиционных наноматериалов с фуллеренами, ряд вопросов изучен явно недостаточно. Это в первую очередь касается исследования фазовых превращений в фуллеренах, входящих в композиты. Ограниченное число таких исследований при высоких давлениях выполнено в области сравнительно низких температур, в которой такие превращения ограничиваются полимеризацией (см., например, [22]). Другая особенность исследования фазовых превращений в металл-матричных композитах с фуллеренами заключается в том, что такие исследования в основном проведены с малым содержанием фуллерена (1–5 об. % [10, 11, 20, 21, 23–26]), что затрудняет исследование фазовых превращений в фуллеренах при термобарическом воздействии, в том числе при изготовлении композитов в условиях ВТВД.

Недавно мы исследовали влияние небольших концентраций порошков Fe и Al (~7 ат. % по шихтовому составу) на фазовые превращения "аморфных" и кристаллических фуллеренов С₆₀ [28] и С₇₀ [29] при высоких давлениях 2 и 8 ГПа и высоких температурах 500-1100°С и показали, что эти карбидообразующие элементы существенно, на сотни градусов, повышают температуры превращения кристаллических фуллеренов в разориентированный графит. В тоже время в "аморфных" (подвергнутых длительной механоактивации) фуллеренах эффект отсутствует. Такие результаты требуют исследовать влияние на эти превращения также не карбидообразующих элементов, чтобы убедиться, что эффект связан с химическим взаимодействием атомов металлов с молекулами фуллеренов и на этом основании обсудить возможный механизм влияния металлических добавок на эти фазовые превращения.

В настоящей работе исследовано влияние порошка Ag (~7 ат. % по шихтовому составу) на фазовые превращения кристаллических фуллеренов C_{60} и C_{70} при давлениях 2 и 8 ГПа в области температур 500—1100°С.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для исследования были использованы порошки кристаллических фуллеренов C_{60} чистотой 99.95%. и C_{70} чистотой 99.7%. Фуллерен C_{60} имел ГЦК кристаллическую структуру, а $C_{70} - \Gamma\Pi Y$ с небольшой примесью ГЦК, что согласуется с известными литературными данными [16–18, 27]. Порошки кристаллических фуллеренов смешивали в шаровой мельнице типа Fritsch в течение 15 мин с порошками кристаллических металлов Al, Fe или Ag (7 ат. % по шихтовому составу).

До спекания порошковые композиции из фуллерена и металлической добавки запрессовывали в таблетки диаметром 5 мм и высотой 2.5–3 мм при давлении 600 МПа. Синтез образцов при высоких давлениях 2 и 8 ГПа и высоких температурах (500, 800 и 1100°С) проводили в ИФВД РАН на гидравлическом прессе с усилием до 9.8 МН в камере высокого давления типа "тороид" в квазигидростатических условиях [30, 31]. Передающей давление средой являлся литографский камень. Калибровку давления проводили по фиксации фазовых переходов в Вi (2.55 и 7.7 ГПа) при комнатной температуре. Погрешность определения давления была ± 0.2 ГПа. Образец нагревали со скоростью ~50°С/с до заданной температуры, выдерживали 180 с, охлаждали примерно с такой же скоростью до комнатной температуры и разгружали. Температурный градиент по высоте образца при выдержке не превышал 20°С. В результате термобарической обработки получали плоские цилиндрические образцы диаметром 5 мм и толщиной ~2 мм. Все дальнейшие исследования на этих образцах проводили при нормальном давлении и комнатной температуре (ex-situ).

Для оценки остаточной концентрации металла образцах проводили рентгеноспектральный в микроанализ при помощи электронно-ионного микроскопа Versa 3D (ThermoFisher Scientific, США), снабженного системой энерго-дисперсионного микроанализа (EDAX, США). Было показано, что после перемешивания фуллеренов с порошками Fe или Al и последующего спекания в образцах остается 4-6 ат. % металла. К этим цифрам нужно относиться осторожно, поскольку определение состава этим методом в неоднородном образце происходит в небольшом числе локальных мест. Однако они все же показывают. что значительная часть введенных в фуллерен количеств металлов сохраняется в образце после его спекания.

Для исследования структуры образцов были использованы методы дифракции нейтронов (фуллерены без добавок и с добавками Al и Fe) и рентгеновских лучей (фуллерены с добавками). Нейтронные дифракционные исследования проводили на многодетекторном (224 детектора) дифрактометре ДИСК [32] при мощности ядерного реактора 4–5.5 MBT, на длине волны монохроматических тепловых нейтронов $\lambda = 0.1668$ нм.

Исследование методом рентгено-фазового анализа проводилось на дифрактометре Rigaku Smart-Lab в геометрии расходящегося пучка, съемка по схеме Брэгга—Брентано. Использовалось характеристическое Си $K\alpha$ излучение с длиной волны $\lambda =$ = 0.154 нм. Измерение рентгеновских дифрактограмм проводилось без использования β фильтра для увеличения интенсивности пиков от углеродной фазы, поэтому на рентгенограмме присутствуют малоинтенсивные $K\beta$ -линии, положение которых соответствует этой характеристической линии.

Микро-рамановские исследования были проведены при комнатной температуре в конфигурации обратного рассеяния, используя спектрометр TriVista 555 с охлаждаемым жидким азотом CCD детектором и микроскоп Olympus BX51. Для возбуждения использовалась линия 488 нм аргонового лазера. Чтобы избежать перегрева образца, мы изучили влияние мощности лазера на спектры комбинационного рассеяния фуллерена.



Рис. 1. Дифракционные нейтронные (a, δ, s) и рентгеновский (ϵ) спектры фаз, полученных при давлении 8 ГПа и температурах 500 (1), 800 (2) и 1100°С (3) образцов кристаллического фуллерена С₆₀ без добавок (*a*) и с 7 ат. % Al (δ), с 7 ат. % Fe (s) и с 7 ат. % Ag (ϵ).

Уже при относительно умеренных мощностях лазера (>1 мВт на образце, объектив $50 \times (NA = 0.50)$, экспозиция более 10 мин) на месте лазерного пятна были видны изменения цвета, а спектр комбинационного рассеяния изменялся со временем, что свидетельствовало о протекании в исследуемом образце структурных превращений из-за его нагревания. Этого не наблюдалось, если мощность лазера составляла ~0.1 мВт на образце и использовался $10 \times$ объектив (NA = 0.25). При этом экспозиция была 60 мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Дифракционные исследования

На рис. 1 представлены дифракционные спектры кристаллического фуллерена C_{60} без добавок и с добавками Al, Fe и Ag. Поскольку представленные спектры фуллерена C_{60} без добавок и с добавками Al и Fe снимались на нейтронах, а с Ag — на рентгеновском излучении, т.е. при разных длинах волн, мы представили все спектры в координатах интенсивность — вектор рассеяния $q = 4\pi \sin\theta/\lambda$. Ранее мы

эти нейтронные спектры привели в публикации [28] в формате интенсивность — дифракционный угол и в более широком диапазоне этих углов. Спектры с Ад публикуются нами впервые.

На рис. 1а представлены нейтронограммы образцов кристаллического фуллерена С₆₀ без металлических добавок, синтезированных при давлении 8 ГПа и различных температурах. В нелегированном кристаллическом фуллерене при 500°С сохраняется кристаллический ГЦК фуллерен с наиболее интенсивными максимумами (111), (220) и (311) и существенно менее интенсивными – при больших дифракционных углах. При 800°С кристаллический фуллерен превращается в разориентированный графит, в спектре которого наблюдаются сильно уширенный максимум. характерный для разупорядоченного графита. Его центр располагаются при $q \approx 1.8 \ 1/\text{Å}$ и соответствует линии (002) графита. При 1100°С также получается разориентированный графит. Поскольку фуллерен является метастабильной модификацией, его превращение в графит при нагревании является необратимым и после охлаждения до комнатной

Добавка металла, 7 ат. %	Без до	бавки	A	Al I	F	е́е	А	g
<i>Р</i> , ГПа	2	8	2	8	2	8	2	8
C_{60}								
<i>T</i> , °C	500	500	800	800	1100	800	500	500
C ₇₀								
<i>T</i> , °C	500	500	800	800	800	800	500	500

Таблица 1. Верхняя температурная граница *T* сохранения структуры кристаллического фуллерена после спекания при высоких температурах и высоких давлениях *P*

температуры мы исследуем структуру, которая образовалась при высоких температурах. Изменение давления от 2 до 8 ГПа не оказывает принципиального влияние на эту схему фазовых превращений. Наблюдаемые в настоящей работе фазовые превращения кристаллического фуллерена C_{60} при высоких температурах и высоких давлениях хорошо согласуются с данными многочисленных работ (см., например, [19, 27]).

Присутствие Al (рис. 16), Fe (рис. 16) и Ag (рис. 1г) не изменяет описанную выше схему фазовых превращений, но Al и Fe существенно повышают устойчивость фуллерена к термобарическому воздействию, а Ад практически на нее не влияет. В кристаллическом фуллерене С₆₀ оба легирующих элемента – Al и Fe – существенно замедляют превращение фуллерена в разориентированный графит (повышают температуру превращения, см. табл. 1). Если в образцах с исходным кристаллическим фуллереном без добавок, синтезированных при 500°С (2 и 8 ГПа) частично (или полностью) остается ГЦК кристаллический фуллерен, а при 800°С образуется разориентированный графит, то в фуллерене с добавками Fe и Al кристаллический фуллерен с ГЦК решеткой сохраняется при температуре синтеза 800°С, т.е. температура превращения кристаллического фуллерена в разупорядоченный графит повышается не меньше, чем на 300°С. В кристаллическом фуллерене С₆₀ с Fe при 2 ГПа кристаллический фуллерен сохраняется даже при 1100°С, тогда как введение Ад такого эффекта не дает (табл. 1). Увеличение температуры превращения кристаллического фуллерена в разориентированный графит при уменьшении давления согласуется с данными [15].

Аналогичные эффекты наблюдаются и в кристаллическом фуллерене C_{70} : введение Fe и Al повышает температуру превращения кристаллического фуллерена в разориентированный графит не менее, чем на 300°С ([29], см. рис. 2 и табл. 1 в настоящей работе). В то же время введение Ag в кристаллический фуллерен C_{70} не влияет на эту температуру (рис. 2 и табл. 1), как и в случае фуллерена C_{60} . Сильное повышение температуры превращения кристаллических фуллеренов C_{60} и C_{70} в разориентированный графит при введении

небольших количеств Al и Fe — новый, интересный и необычный результат, не описанный в литературе (кроме наших недавних работ [28, 29]).

Различие между фуллеренами с алюминием и железом проявляется в том, что образующийся при 1100°С разориентированный графит в фуллерене с железом уже начинает превращаться в нанокристаллический графит, тогда как в фуллерене без добавок и в фуллерене с алюминием в дифракционном спектре наблюдаются широкие гало, типичные для разориентированного графита. Слабое различие во влиянии на превращения фуллерена при ВТВД двух металлов, различным образом взаимодействующих с углеродом – Al и Fe – является результатом, требующим дальнейшего исследования.

На дифракционных спектрах кроме рефлексов углеродных фаз — кристаллического фуллерена и



Рис. 2. Дифракционные нейтронные (a, δ, e) и рентгеновский (*г*) спектры фаз, полученных при давлении 8 ГПа и температуре 800°С образцов кристаллического фуллерена С₇₀ без добавок (a), с 7 ат. % Al (b), с 7 ат. % Fe (e) и с 7 ат. % Ag (r).



Рис. 3. Рамановские спектры образцов кристаллического фуллерена C_{60} , синтезированных при 500°С: I – без добавок, давление 2 ГПа; 2 – с 7 ат. % Fe, давление 2 ГПа; 3 – с 7 ат. % Al, давление 8 ГПа.

разупорядоченного графита, были также обнаружены линии металлов и карбидов, но не удалось обнаружить присутствие фуллеридов. Al и Fe образуют карбиды Al₄C₃, Fe₃C, Fe₇C₃ а Ag карбидов не образует. Различие фазовых превращений фуллеренов с карбидообразующими элементами и с не карбидообразующим элементом свидетельствует о том, что сильное повышение устойчивости кристаллических фуллеренов C₆₀ и C₇₀ при введении небольших концентраций Fe и Al связано с химическим взаимодействием металлов с углеродом.

Рамановские спектры

Рамановские спектры фуллеренов с добавками металлов могут дать информацию о влиянии этих добавок на химические связи в фуллеренах. На рис. 3 и 4 сравниваются такие спектры фуллеренов C_{60} и C_{70} без добавок (кривые *I*) и с добавками Fe (кривые *2*) и Al (кривые *3*), синтезированных при 500°C. Эти данные хорошо согласуются с результатами дифракции: на всех приведенных кривых наблюдаются спектры кристаллических фуллеренов [17, 33]. Введение Fe и Al заметно изменяет рамановские спектры фуллеренов, и эти изменения для двух металлов подобны.

Изменения спектров в фуллерене C_{60} сводится к следующему: исчезают или существенно уменьшаются полосы в районе частот 230, 980, 1430—1460 см⁻¹. В тоже время есть и некоторое различие во влиянии Al и Fe. Так, в фуллерене с Al появляется полоса при ~1450 см⁻¹. Описанные выше изменения Рамановского спектра фуллерена C_{60} в результате добавок Fe существенно отличаются от изменений этого спектра при образовании фуллерида Fe– C_{60} с той же концентра-



Рис. 4. Рамановские спектры образцов кристаллического фуллерена C_{70} , синтезированных при 500°С и давлении 8 ГПа: *1* – без добавок; *2* – с 7 ат. % Fe; *3* – с 7 ат. % Аl. Данные для построения этого рисунка взяты из [29].

цией Fe (7 ат. %). Если в нашем случае введение Fe уменьшает интенсивность или даже убирает некоторые зоны, то в фуллериде, наоборот, появляется значительное число новых зон [12], что подтверждает дифракционные данные об отсутствии в наших образцах заметных количеств фуллеридов.

В случае фуллерена C_{70} (рис. 4) суживаются полосы в районе 270 и 650–850 см⁻¹, появляется острый максимум при ~570 см⁻¹, пропадает широкая полоса в районе 850–950 см⁻¹, появляется максимум при 1510 см⁻¹. Различие между Al и Fe заключается в уменьшении полосы при 1470 см⁻¹ в случае Fe.

В целом различия в спектрах свидетельствуют о влиянии Fe и Al на межатомные связи в фуллеренах, однако на основе этих данных мы не можем сказать, какие конкретно изменения произошли.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Настоящая работа показала, что небольшие добавки (~4–6 ат. %) карбидообразующих элементов – Al и Fe – очень существенно повышают устойчивость порошков кристаллических фуллеренов против превращения их в разориентированный графит при кратковременном (3 мин) нагреве в условиях высокого давления. Не карбидообразующий элемент – Ag такого влияния не оказывает, т.е. эффект связан с химическим взаимодействием атомов металлов с фуллереном. При этом образования фуллеридов не обнаружено. В то же время Fe и Al не оказывают такого воздействия на разупорядоченные (механоактивированные, "аморфные") фуллерены C₆₀ и C₇₀ [28, 29].

Атомы металлов могут располагаться внутри или снаружи молекулы фуллерена [34]. Химическая связь осуществляется путем передачи электронов от металлического атома к молекуле фуллерена [35, 36]. В случае расположения металлических атомов внутри молекулы фуллерена металлические атомы стабилизируют молекулу фуллерена [3, 36]. Такие устойчивые химические соединения получаются при взаимодействии атомов металлов с молекулами фуллеренов, как это имеет место при их совместном осаждении в вакууме [12] или химическими методами [13]. При взаимодействии порошков металла в условиях высоких температур для получения фуллеридов требуется длительный отжиг [14]. В этом случае взаимодействие металла с фуллереном затрудняется наличием поверхностей порошинок, границ зерен внутри порошинок и большей длиной диффузионных путей для достижения атомами металла молекул фуллерена. В нашем случае, когда также взаимодействуют порошки фуллерена с порошками металлов и время синтеза ограничено 3 мин, можно ожидать, что будет интеркалирована лишь сравнительно ограниченная часть молекул фуллерена. Этого оказывается достаточным для стабилизации кристаллической решетки фуллерена, но недостаточно для превращения фуллерена в фуллерид. Однако согласно работе [14]. можно ожидать, что при достаточно длительных временах контакта порошков металла и фуллерена процесс интеркалирования пройдет достаточно далеко и образуются фуллериды. С точки зрения изложенного выше обнаруженное нами в [28, 29] сильное повышение устойчивости кристаллических фуллеренов С₆₀ и С₇₀ за счет небольших добавок Fe и Al есть результат стабилизации молекул фуллеренов за счет их интеркалирования на промежуточной стадии процесса образования фуллеридов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Обнаруженное ранее [28, 29] сильное повышение стабильности кристаллических фуллеренов С₆₀ и С₇₀ при добавлении небольших количеств карбидообразующих металлов Fe и Al, проявляющееся в сильном (на сотни градусов) повышении температуры превращения фуллерена в разориентированный (аморфный) графит при давлениях 2-8 ГПа, не наблюдается при добавлении не карбидообразующего металла – Ag. В порошках кристаллических фуллеренов C_{60} и C_{70} с добавками Fe и Al, синтезированных при высоких давлениях и высоких температурах не обнаружено методами дифракции рентгеновских лучей и нейтронов и рамановской спектроскопии образование фуллеридов. Наблюдаемое влияние металлов на устойчивость фуллеренов объясняется как результат промежуточного этапа образования фуллеридов.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ (проект № 19-02-00162-а; П.А. Борисова и М.С. Блантер; подготовка металл-углеродной смеси, дифракционные исследования) и РНФ (проект № 19-12-00111; В.В. Бражкин; эксперименты при высоких давлениях).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Cerón M.R., Maffeis V., Stevenson S. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2017. V. 468. P. 16.
- Balch A.L., Winkler K. // Chem. Rev. 2016. V. 116. P. 3812.
- Yang S., Wei T., Jin F. // Chem. Soc. Rev. 2017. V. 46. P. 5005.
- 4. *De Silva T.N.* // Phys. Rev. 2019. V. 100. Art. No. 55106.
- 5. Turan M.E. // J. Alloys Comp. 2019. V. 788. P. 352.
- 6. Sizonenko O., Prokhorenko A., Torpakov A. et al. // AIP Adv. 2018. V. 8. Art. No. 085317.
- Bakshi S.R., Lahiri D. Agarwal A. // Intern. Mater. Rev. 2010. V. 55. P. 41.
- 8. Tjong S.C. // Mater. Sci. Engin. 2013. V. 74. P. 281.
- Ojiyed T., Davaasambuu B.A. // Sol. St. Phenom. 2019. V. 288. P. 124.
- Shin J., Choi K., Shiko S. et al. // Compos. B. 2015. V. 77. P. 194.
- Chernogorova O., Drozdova E., Ovchinnikova. I. et al. // J. Appl. Phys. 2012. V. 111. Art. No. 112601.
- 12. *Talyzin A.V., Jansson U. //* Thin Sol. Films. 2003. V. 429. P. 96.
- Kowalska E. // J. Therm. Anal. Calorim. 2000. V. 60. P. 187.
- 14. *Chen X.H., Chi D.H., Sun Z. et al.* // J. Amer. Chem. Soc. 2000. V. 122. P. 5729.
- Borisova P.A., Blanter M.S., Brazhkin V.V. et al. // J. Phys. Chem. Sol. 2015. V. 83. P. 104.
- Blank V.D., Serebryanaya N.R., Dubitsky G.A. et al. // Phys. Lett. A. 1998. V. 248. P. 415.
- 17. Borisova P.A., Blanter M.S., Brazhkin V.V. et al. // Diamond Rel. Mater. 2018. V. 85. P. 74.
- Verheijen M.A., Meekes H., Meijer G. et al. // Chem. Phys. 1992. V. 166. P. 287.
- 19. Sundqvist B. // Adv. Phys. 1999. V. 48. P. 1.
- Lukina I.N., Chernogorova O.P., Drozdova E. I. et al. // IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng. 2020. V. 848. Art. No. 012050.
- 21. Ладьянов В.И., Никонова Р.М., Мерзлякова М.А. и др. // Персп. матер. 2010. № 9. С. 158.
- 22. Pei C., Wang L. // MRE. 2019. V. 4. Art. No. 028201.
- 23. Борисова П.А., Блантер М.С., Бражкин В.В., Филоненко В.П. // Изв. РАН. Сер. физ. 2016. Т. 80. С. 1417.
- 24. Борисова П.А., Блантер М.С., Соменков В.А. // Изв. РАН. Сер. физ. 2014. Т. 78. № 11. С. 1478; Borisova P.A., Blanter M.S., Somenkov V.A. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2014. V. 78. P. 1205.
- Borisova P.A., Blanter M.S., Brazhkin V.V. et al. // J. Alloys Comp. 2016. V. 656. P. 383.

- 26. *Chernogorova O., Potapova I., Drozdova E. et al.* // Appl. Phys. Lett. 2014. V. 104. Art. No. 043110.
- 27. Brazhkin V.V., Lyapin A.G. In: Comprehensive hard materials. Elsevier, 2014. P. 539.
- Борисова П.А., Блантер М.С., Бражкин В.В., Филоненко В.П. // Изв. РАН. Сер. физ. 2020. Т. 84. № 7. С. 1027; Borisova P.A., Blanter M.S., Brazhkin V.V., Filonenko V.P. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2020. V. 84. No. 7. P. 851.
- 29. Blanter M.S., Borisova P.A., Brazhkin V.V. et al. // Mater. Lett. 2020. V. 277. Art. No. 128307.
- Khvostantsev L.G., Slesarev V.N., Brazhkin V.V. // High Pres. Res. 2004. V. 24. P. 371.

- 31. Филоненко В.П., Зибров И.П., Антанович А.А. и др. // Персп. матер. 2012. № 3. С. 1; Filonenko V.P., Zibrov I.P., Antanovich A.A. et al. // Inorg. Mater. Appl. Res. 2012. V. 3. P. 356.
- 32. *Glazkov V.P., Naumov I.V., Somenkov V.A. et al.* // Nucl. Instrum. Meth. 1988. V. A264. P. 367.
- 33. *Kimbell J.B., Crittenden C.M., Steward W.J. et al.* // Nanosci. Meth. 2014. V. 3. P. 40.
- 34. *Lipiao Bao, Ping Peng, Xing Lu //* Acc. Chem. Res. 2018. V. 51. P. 810.
- 35. *Shen W., Hu S., Lu X. //* Chem. Eur. J. 2020. V. 26. P. 5748.
- 36. Caliskan S. // J. Claster. Sci. 2021. No. 1. P. 77.

Phase transformations at high pressures and temperatures in fullerenes with metal additives

P. A. Borisova^a, M. S. Blanter^{b, *}, V. V. Brazhkin^c, S. G. Lyapin^c, V. P. Filonenko^c, E. V. Kukueva^a, O. A. Kondratev^a

^aNational Research Center "Kurchatov Institute", Moscow, 123182 Russia ^bMIREA – Russian Technological University, Moscow, 119454 Russia ^cInstitute for High Pressure Physics, Russian Academy of Sciences, Moscow, 108840 Russia *e-mail: mike.blanter@gmail.com

The influence of metal additives (7 at %) on phase transformations at pressures of 2 and 8 GPa in the temperature range of 500–1100°C in fullerites C_{60} and C_{70} has been studied by neutron and X-ray diffraction and Raman spectroscopy. It is shown that carbide-forming elements—Fe and Al—very strongly (by hundreds of degrees) increase the temperature of transformation of fullerenes into disorientated graphite, while the non-carbide-forming element—Ag—does not have such an effect. The explanation of the stabilization effect of crystalline fullerenes is given on the basis of known data on the interaction of metal atoms with fullerene molecules and comparison with the processes of fulleride formation.

УДК 539.374

ВЛИЯНИЕ ОТЖИГА ПОСЛЕ ДЕФОРМАЦИИ КРУЧЕНИЕМ В КАМЕРЕ БРИДЖМЕНА НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ТЕХНИЧЕСКИ ЧИСТОГО ТИТАНА

© 2021 г. Н. А. Шурыгина^{1, *}, А. М. Глезер^{1, 2, 3}, Д. Л. Дьяконов¹, Р. В. Сундеев^{1, 4}

¹Федеральное государственное унитарное предприятие "Центральный научно-исследовательский институт черной металлургии имени И.П. Бардина", Научный центр металловедения и физики металлов, Москва, Россия

научный центр металловебения и физики металлов, москва, госсия

²Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования

Национальный исследовательский технологический университет "МИСиС", Москва, Россия

³Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Тольяттинский государственный университет", Научно-исследовательский институт прогрессивных технологий, Тольятти, Россия

⁴Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "МИРЭА – Российский технологический университет", Москва, Россия

**E-mail: shnadya@yandex.ru* Поступила в редакцию 25.01.2021 г. После доработки 25.02.2021 г. Принята к публикации 29.03.2021 г.

Проанализировано влияние отжига после деформационной обработки в камере Бриджмена путем больших пластических деформаций кручением при высоком квазигидростатическом давлении на структуру, механические характеристики, исследована термическая стабильность ω фазы высокого давления, образующаяся при кручении при высоком квазигидростатическом давлении технически чистом титане марки BT1-0.

DOI: 10.31857/S0367676521070231

введение

Одним из эффективных методов повышения прочностных характеристик чистого титана до уровня легированных сплавов является метод больших пластических деформаций, в частности, кручение под высоким квазигидростатическим давлением (КВД) в камере Бриджмена [1, 2].

Как было показано в статье [3], в результате КВД при 293 К в камере Бриджмена микроструктура технически чистого титана представляет собой смесь α- и ω-фаз. Для объяснения специфики структуры α-фазы, формирующейся при КВД, в работе [4] была предложена модель "двухфазной смеси". Ее суть заключается в том, что структура α-фазы титана состоит из смеси двух "фаз": первая включает в себя деформационные фрагменты $(\square \Phi)$, имеющие деформационное происхождение [5], а вторая состоит из группы рекристаллизованных зерен (РЗ), сформировавшихся в результате непрерывной динамической рекристаллизации [6]. Каждая из этих "фаз" характеризуется определенной объемной долей и собственным распределением по размерам.

В [7] описывается исследование влияния отжига на коммерчески чистый титан ВТ1-0 после большой пластической деформации кручением. Авторами было установлено, что после отжига в течение 10 мин при температуре 200°С видимых изменений структуры не наблюдалось, однако уже при 250°С дислокации переместились из внутренних областей зерен к границам. При анализе механических свойств наблюдалось увеличение прочности на 30% и повышение пластичности после отжига при температуре 300°С по сравнению с исходным образцом. Однако повышение температуры отжига до 350°С приводило к ухудшению этих свойств. Значения предела текучести и предела прочности на растяжение оказывались самыми высокими в промежутке от 250 до 300°С. Пластичность также увеличивалась в этом температурном диапазоне.

Авторами [8] изучено влияние нагрева после деформации на структуру и свойства сплава ВТ1-0 после КВД. Ими установлено, что путем КВД в сплаве можно получить структуру со средним размером зерна 100 нм при наличии областей, в которых размер зерна может составлять 20–30 нм. Авторами было выявлено два основных этапа структурных превращений при нагреве. Низкотемпературное превращение развивалось с достаточно большой скоростью и заключалось в перераспределении дислокаций и напряжений. При высокотемпературном превращении, начинающемся при 300-350°С, происходил рост зерен. Установлено, что деформированный ультрамелкозернистый титан обладал высокими значениями прочностных характеристик, но проявлял различие в температурных зависимостях предела текучести и микротвердости, что может быть связано с различием процессов деформационного упрочнения в деформированном и отожженном состояниях. Оптимальный комплекс свойств, соответствующий одновременно высокой прочности и пластичности, ультрамелкозернистый титан проявлял после отжига при 250°С.

Данная работа посвящена анализу влияния отжига после деформационной обработки в камере Бриджмена путем больших пластических деформаций кручением при высоком квазигидростатическом давлении (КВД) на структуру, механические характеристики технически чистого титана марки ВТ1-0.

МАТЕРИАЛ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ

В качестве материала для исследования был выбран технически чистый титан BT1-0 (α -фаза). Образцы в исходном состоянии представляли собой пластины толщиной 200 мкм, которые были отожжены при 800°С в течение 3 ч. В исходном состоянии материал имел равноосную структуру зерен со средним размером ≈150 мкм. Затем образцы были подвергнуты КВД ($P = 6 \Gamma \Pi a$) в камере Бриджмена при комнатной температуре со скоростью вращения и при числе полных оборотов подвижного бойка 1 об./мин и N = 1/4; 1/2; 1; 2; 3 и 4 соответственно. После КВД был проведен отжиг в вакуумной печи при температурах 100– 500°С в течение 30 мин.

Рентгеноструктурный анализ проводился на дифрактометре ДРОН-3 с использованием излучения Си K_{α} ($\lambda = 1.54178$ Å). Анализ производился интегрально со всей плоскости образца. Исследования микроструктуры проводили после КВД с помощью просвечивающего электронного микроскопа JEM 200CX при ускоряющем напряжении 160 кВ. Тонкие фольги для просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) получали методом струйной полировки на установке TenuPol-5. Состав электролита: 20% HClO₄ + 80% CH₃CO₂H.

Измерения микротвердости *HV* выполнялись на микротвердомере LECO M 400A при нагрузке 500 H и времени нагружения 5 с. Все исследования структуры и механических свойств проводились в областях, соответствующих половине радиуса дискообразных образцов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

По результатам рентгеноструктурного анализа было установлено, что в исходном состоянии материал имеет однофазную структуру α -Ti. После КВД обнаружено появление пиков, соответствующих линиям гексагональной ω -фазы титана: ω -фаза появляется уже при N = 1/4 в количестве $V_{\omega} = 0.08$ и ее относительный объем плавно увеличивается с увеличением N до $V_{\omega} = 0.23$ (N = 4) [9]. При отжиге ω -фаза сохраняется в материале при $T_{\text{отж}} = 100$ и 200°С, при температурах выше 250°С ω -фазы в материале не наблюдается. Иными словами, ω -фаза испытывает обратное превращение $\omega \rightarrow \alpha$ после отжига при температуре выше 250°С.

На рис. 1 представлена эволюция структуры с увеличением температуры отжига $T_{\text{отж}}$ после КВД (N = 2). При температурах отжига 100 и 200°С структура представляет собой смесь двух фаз α и ω . Начиная с температуры примерно 250°С, заметен рост старых и образование новых зерен. При температурах 300 и 350°С наблюдается фрагментированная структура, содержащая большое количество динамически рекристаллизованных зерен.

При отжиге при температуре 400°С в исходной фрагментированной структуре видны крупные совершенные рекристаллизованные зерна равноосной формы. При отжиге при температуре 500°С структура полностью однофазная α-Ті с размером зерна ≈2 мкм, внутри зерен наблюдаются выделения карбидов (рис. 2).

На рис. За представлена зависимость среднего размера деформационных фрагментов D_{Φ} и рекристаллизованных зерен D_{P3} от температуры отжига $T_{\text{отж}}$, а на рис. Зб – зависимость относительной доли деформационных фрагментов C_{Φ} и рекристаллизованных зерен C_{P3} с ростом $T_{\text{отж}}$. Зависимости были получены с помощью метода ПЭМ по методике, изложенной в [4]. Представленные результаты соответствуют деформации N = 2, но аналогичные зависимости были также получены для других значений N.

Как видно из рис. 36, после отжига при $T_{\text{отж}} < 300^{\circ}$ С заметных изменений в значениях D_{Φ} и D_{P3} не наблюдается.

Значительные изменения в структуре происходят после отжига при $T_{\text{отж}} = 350-500^{\circ}$ С: наблюдается резкое возрастание доли рекристаллизованных зерен и снижение доли деформационных фрагментов, что соответствует протеканию первичной рекристаллизации. На рис. За видно, что наблюдается резкое повышение значения $D_{\rm P3}$ от ≈ 120 до 380 нм. Это свидетельствует о том,



Рис. 1. Эволюция микроструктуры после КВД (N = 2) и последующего отжига при температурах: 100 (a, b), 200 (e, c), 300 (d, e), 350 (κ , 3) и 400 (u, κ) °С. a, e, d, κ , u – светлопольные изображения; b, c, e, 3, κ – темнопольные изображения в рефлексе [100]_{α}.

250 нм

ИЗВЕСТИЯ РАН. СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ том 85 № 7 2021



Рис. 2. Микроструктура после КВД (N = 2) и последующего отжига при температуре 500°С. Внутри зерен наблюдаются выделения карбидов (светлопольное изображение (*a*); темнопольное изображение (*б*) в рефлексе [100]_(*t*).



Рис. 3. Зависимости от температуры отжига $T_{\text{отж}}$: относительных долей фрагментов и рекристаллизованных зерен (*a*) и их средних размеров (*б*). N = 2.



Рис. 4. Зависимость микротвердости от температуры отжига. Цифрами указано значение *N*.

что в процессе отжига растут те зерна, которые возникли в результате динамической рекристаллизации в процессе КВД. Изменений в размерах деформационных фрагментов в процессе отжига практически не наблюдается. Последнее свидетельствует о низкой подвижности границ ДФ по сравнению с границами РЗ. В соответствии с современными подходами к природе фрагментации при больших пластических деформациях [1] в границах зерен ДФ существует высокая плотность частичных дисклинаций, подвижность которых действительно невелика.

На рис. 4 представлено изменение микротвердости *HV* после различных режимов КВД и температуры отжига. Видно, что с увеличением температуры отжига микротвердость *HV* плавно уменьшается для всех режимов деформации. Значительное снижение микротвердости при низких температурах отжига 100–300°С обусловлено, скорее всего, процессами релаксации упругих искажений, возникших при больших пластических деформациях.

ИЗВЕСТИЯ РАН. СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ

ВЛИЯНИЕ ОТЖИГА ПОСЛЕ ДЕФОРМАЦИИ КРУЧЕНИЕМ

При $T_{\text{отж}} > 300^{\circ}\text{C}$ значения микротвердости *HV* после всех режимов деформации практически совпадают и продолжают снижаться. При этих температурах начинаются процессы первичной рекристаллизации (рис. 3), которые приводят к увеличению размера и доли рекристаллизованных зерен.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследована термическая стабильность ω-фазы высокого давления, образующейся при КВД в технически чистом титане. Установлено, что обратный фазовый переход $\omega \to \alpha$ реализуется при $T_{\text{отж}} > 250^{\circ}$ С. С использованием ПЭМ установлено, что после отжига при 350-500°С наблюдается резкое возрастание доли рекристаллизованных зерен и снижение доли деформационных фрагментов, что соответствует протеканию первичной рекристаллизации. При этом резко возрастает значение D_{P3} от ≈120 до 380 нм, изменений в размерах деформационных фрагментов в процессе отжига практически не наблюдается. Показано, что с увеличением температуры отжига микротвердость плавно уменьшается для всех режимов деформации. За это, вероятнее всего, ответственны процессы первичной рекристаллизации, которые приводят к увеличению размера и доли рекристаллизованных зерен.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 18-08-00640а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Глезер А.М. // Сб. тр. ПРОСТ-2018. 2018. С. 7.
- 2. Латыш В.В., Бурлаков И.А., Забельян Д.М. и др. // Пробл. машиностр. Надежн. маш. 2018. № 6. С. 54.
- 3. Шурыгина Н.А., Глезер А.М., Дьяконов Д.Л. и др. // Письма в ЖТФ. 2018. Т. 44. № 20. С. 70; Shurygina N.A., Glezer A.M., D'yakonov D.L. et al. // Tech. Phys. Lett. 2018. V. 44. No. 10. Р. 934.
- 4. Glezer A.M., Tomchuk A.A., Sundeev R.V., Gorshenkov M.V. // Mater. Lett. 2015. V. 161. P. 360.
- 5. Валиев Р.З., Александров И.В. Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией. М.: Логос, 2000. 272 с.
- 6. *Утяшев* Ф.3. Деформационные методы получения и обработки ультрамелкозеренных материалов. Уфа: Гилем, 2013. 376 с.
- Valiev R.Z., Sergueeva A.V., Mukherjee A.K. // Scr. Mater. 2003. V. 49. P. 669.
- Попов А.А., Валиев Р.З., Пышминцев И.Ю. и др. // ФММ. 1997. Т. 83. № 5. С. 127.
- Шурыгина Н.А., Черетаева А.О., Глезер А.М. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2018. Т. 82. № 9. С. 1226; Shurygina N.A., Cheretaeva A.O., Glezer A.M. et al. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2018. V. 82. No. 9. P. 1113.

Effect of annealing after deformation by torsion in Bridgman anvils on the structure and properties of technically pure titanium

N. A. Shurygina^{*a*, *}, A. M. Glezer^{*a*, *b*, *c*}, D. L. D'yakonov^{*a*}, R. V. Sundeev^{*a*, *d*}

^aBardin Central Research Institute for Ferrous Metallurgy, Scientific Center of Metals Science and Physics, Moscow, 105005 Russia

^bNational University of Science and Technology MISIS, Moscow, 119049 Russia

^cTogliatti State University, Research Institute of Progressive Technologies, Togliatti, 445020 Russia

^dMIREA – Russian Technological University, Moscow, 119454 Russia

*e-mail: shnadya@yandex.ru

The effect of annealing after deformation processing in camera Bridgman by severe plastic deformation by torsion under high quasi-hydrostatic pressure on structure, mechanical properties was analyzed. We investigated thermal stability of high-pressure ω phase formed by torsion under high quasi-hydrostatic pressure of technically pure titanium grade 2.

Nº 7

том 85

2021

УДК 539.37

ФОРМИРОВАНИЕ МАКСИМАЛЬНОЙ ПРОЧНОСТИ ДИСПЕРСНО-УПРОЧНЕННЫХ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ АЛЮМИНИЯ, СОДЕРЖАЩИХ НЕКОГЕРЕНТНЫЕ ЧАСТИЦЫ

© 2021 г. Т. А. Ковалевская¹, О. И. Данейко^{1, *}

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования Томский государственный архитектурно-строительный университет, Томск, Россия

> **E-mail: olya_dan@mail.ru* Поступила в редакцию 25.01.2021 г. После доработки 25.02.2021 г. Принята к публикации 29.03.2021 г.

Проведено математическое моделирование пластической деформации дисперсно-упрочненных сплавов на основе алюминия с некогерентными частицами с учетом эволюции дефектной структуры. Установлено, что в материалах с наноразмерными частицами прочностные свойства значительно выше, чем в материалах с более крупными частицами при одной и той же объемной доле упрочняющей фазы. Появление дипольных дислокационных конфигураций в дефектной системе создает условия для значительного увеличения напряжения течения.

DOI: 10.31857/S0367676521070139

введение

Экспериментальные исследования процессов деформационного упрочнения гетерофазных сплавов, как правило, ограничиваются рассмотрением влияния только лишь какого-то одного размера частиц в рамках одной объемной доли. Этот размер частиц определяется технологией приготовления таких сложных систем [1, 2]. Математическое моделирование, учитывающее реальные физические процессы, которые протекают во время пластической деформации, позволяет варьировать различные параметры, влияющие на поведение кривых течения, изменение плотности дислокаций. Кроме того, математическое моделирование обеспечивает прогноз протекания этих процессов и выявление управляющих параметров, отвечающих за деформационное поведение гетерофазных сплавов и их максимальную прочность.

В данной работе методом математического моделирования проведен расчет кривых течения, характеристик деформационной дефектной структуры и параметров зоны сдвига гетерофазного кристаллического материала с некогерентными дисперсными частицами и алюминиевой матрицей. Были исследованы материалы с разными объемными долями упрочняющей фазы. В рамках каждой из трех рассмотренных объемных долей варьировался размер частиц от нано- до микроразмеров.

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

Модель пластической деформации монокристаллов гетерофазных материалов с недеформируемой упрочняющей фазой [3], развиваемая в данной работе, сформулирована на основе детального анализа последовательных дислокационных превращений в дисперсно-упрочненных материалах, сопровожлающихся формированием различных элементов дефектной структуры. Сдвигообразующая скользящая дислокационная петля, движущаяся от источника, многократно пересекается с порогообразующими дислокациями леса. В результате этого, помимо хорошо известных дислокационных структур, формирующихся в зоне сдвига при движении матричной (сдвигообразующей) дислокации, таких как кольца Орована, призматические петли [4-8], могут появляться протяженные диполи между частицами [3]. Такие диполи формируются в результате неполной аннигиляции ветвей дислокаций, огибающих недеформируемые частицы при их преодолении. Неполная аннигиляция ветвей дислокаций возможна лишь при достижении критической плотности дислокаций р_с [3]. При этом порогообразующие дислокации выводят участки скользящей дислокации на достаточно большие расстояния вверх и вниз от плоскости ее первоначального скольжения, лишая при этом дислокации, огибающие частицы, возможности аннигилировать.

При переходе через критическую плотность дислокаций р. изменяется характер дислокационной структуры зоны сдвига. При плотностях дислокаций ρ < ρ_c дислокации накапливаются на препятствиях дислокационной природы, ограничивающих зону сдвига, и на частицах (геометрически необходимые дислокации [9, 10]). Размер зоны сдвига при ρ < ρ, определяется междислокационными взаимодействиями. При плотности дислокаций больше критической ρ > ρ_c появляются дополнительные элементы дислокационной структуры — дипольные и мультипольные дислокационные конфигурации, вытянутые от частицы к частице. Такие конфигурации могут быть достаточно прочными протяженными барьерами, чтобы обеспечить накопление на них большого числа дислокаций. Появление сильных внутризонных барьеров существенно изменяет характер дислокационной структуры зоны сдвига, величину свободного пробега дислокаций и, следовательно, интенсивность их накопления [3, 11, 12].

Таким образом, математическая модель включает уравнения баланса сдвигообразующих дислокаций, призматических дислокационных петель межузельного и вакансионного типа, дислокаций в дипольных конфигурациях вакансионного и межузельного типа, межузельных атомов, моновакансий и бивакансий, а также уравнение, связывающее скорость деформации с дефектностью материала и приложенным воздействием [11, 13, 14]:

$$\begin{aligned} \frac{d\rho_{m}}{da} &= (1 - \omega_{s}P_{as})\frac{F}{Db} - \frac{2b}{a}((1 - \omega_{s})\rho_{m}^{2}\min\left(r_{a},\rho_{m}^{-1/2}\right) \times \\ &\times (c_{2\upsilon}Q_{2\upsilon} + c_{1\upsilon}Q_{1\upsilon} + c_{i}Q_{i}) + \alpha\sqrt{\rho}(\rho_{p}^{\upsilon}(c_{1\upsilon}Q_{1\upsilon} + c_{2\upsilon}Q_{2\upsilon}) + \\ &+ \rho_{p}^{i}c_{i}Q_{i}\right) + \frac{1}{r_{a}}\left(\rho_{d}^{i}c_{i}Q_{i} + \rho_{d}^{\upsilon}(c_{1\upsilon}Q_{1\upsilon} + c_{2\upsilon}Q_{2\upsilon}))\right), \\ \frac{d\rho_{p}^{i}}{da} &= \frac{\langle\chi\rangle\delta}{2\Lambda_{p}^{2}b} - \frac{2\alpha}{a}\sqrt{\rho}\rho_{p}^{i}b(2c_{2\upsilon}Q_{2\upsilon} + c_{i}Q_{i} + 2c_{1\upsilon}Q_{1\upsilon}), \\ \frac{d\rho_{d}^{\nu}}{da} &= \frac{1}{\Lambda_{p}b} - \frac{2\alpha}{a}\sqrt{\rho}\rho_{p}^{\upsilon}b(c_{2\upsilon}Q_{2\upsilon} + 2c_{i}Q_{i} + c_{1\upsilon}Q_{1\upsilon}), \\ \frac{d\rho_{d}^{u}}{da} &= \frac{1}{\Lambda_{p}b} - \frac{2b}{ar_{a}}\rho_{d}^{\upsilon}(c_{2\upsilon}Q_{2\upsilon} + c_{i}Q_{i} + c_{1\upsilon}Q_{1\upsilon}), \\ \frac{d\rho_{d}^{i}}{da} &= \frac{1}{\Lambda_{p}b} - \frac{2b}{ar_{a}}\rho_{d}^{i}(c_{2\upsilon}Q_{2\upsilon} + c_{i}Q_{i} + c_{1\upsilon}Q_{1\upsilon}), \\ \frac{dc_{i}}{da} &= q\frac{\tau_{dyn}}{G} - \frac{c_{i}}{a}[((1 - \omega_{s})\rho_{m} + \rho_{p} + \rho_{d})b^{2}Q_{i} + (1) \\ &+ Q_{1\upsilon}c_{1\upsilon} + Q_{2\upsilon}c_{2\upsilon} + Q_{i}(c_{1\upsilon} + c_{2\upsilon})], \\ \frac{dc_{i\upsilon}}{da} &= \frac{q\tau_{dyn}}{6G} - \frac{1}{a}[(((1 - \omega_{s})\rho_{m} + \rho_{p} + \rho_{d})b^{2} + (1))] \\ \end{bmatrix}$$

ИЗВЕСТИЯ РАН. СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ том 85 № 7 2021

$$+ c_{i} + c_{1\nu})Q_{1\nu}c_{1\nu} + Q_{i}c_{i}c_{1\nu} - (Q_{2\nu} + Q_{i})c_{i}c_{2\nu}],$$

$$\frac{dc_{2\nu}}{da} = \frac{5q\tau_{dyn}}{6G} - \frac{1}{a} \Big[(((1 - \omega_{s})\rho_{m} + \rho_{p} + \rho_{d})b^{2} + c_{i}) \times \\ \times Q_{2\nu}c_{2\nu} + Q_{i}c_{i}c_{2\nu} - Q_{1\nu}c_{1\nu}^{2} \Big], \quad \dot{a} = \frac{8}{\pi} \frac{v_{D}B\beta_{r}^{1/2}}{\xi^{1/6}F(1 - \beta_{r})} \times \\ \times \frac{\tau^{3}(((1 - \beta_{r})\rho_{m} + \rho_{p} + \rho_{d})(\tau - \tau_{a}))^{1/3}}{G^{4/3}b^{1/3}(\tau^{2} - G^{2}b^{2}\xi\beta_{r}\rho_{m})\rho_{m}^{1/2}} \times \\ \times \exp \Big[-\frac{0.2Gb^{3} - (\tau - \tau_{a})\Lambda b^{2}}{kT} \Big].$$

Здесь a – деформация сдвига; \dot{a} – скорость деформации, F-параметр, определяемый формой дислокационных петель и их распределением в зоне сдвига; *D* – диаметр зоны сдвига; *b* – модуль вектора Бюргерса; ω_s – доля винтовых дислокаций; P_{as} – вероятность аннигиляции винтовых дислокаций; r_a – критический радиус захвата, τ_{dyn} – напряжение, избыточное над статическим сопротивлением движению дислокаций; Q_j – кинетический коэффициент; v_D – частота Дебая; к – постоянная Больцмана; Т – температура деформирования; $\langle \chi \rangle$ – отношение средней длины дислокаций, накопившихся на частицах, к их размеру; Λ_p — расстояние между частицами второй фазы, δ — размер частиц; q — параметр, определяющий интенсивность генерации точечных дефектов; G – модуль сдвига; B – параметр, определяемый вероятностью образования дислокационных барьеров, ограничивающих зону сдвига; *р* – плотность дислокаций, ξ – множитель Смоллмэна, $\rho_p = \rho_p^i + \rho_p^v -$ плотность призматических дислокационных петель, $\rho_d = \rho_d^i + \rho_d^v - плотность дисло каций в дипольных конфигурациях; <math>\tau - сдвиго$ вое напряжение; Λ – длина свободного дислокационного сегмента; β_r – доля реагирующих дислокаций леса.

Атермическая составляющая сопротивления движению дислокаций τ_a в дисперсно-упрочненном сплаве с некогерентными частицами обусловлена напряжением трения τ_f , взаимодействием с реагирующими дислокациями леса τ_d и напряжением обхода частиц (напряжением Орована) τ_{Or} : $\tau_a = \tau_f + \tau_d + \tau_{Or}$.

Для решения системы обыкновенных дифференциальных уравнений, описывающих баланс деформационных линейных и точечных дефектов, необходимо задать начальные значения концентраций точечных дефектов и плотностей дислокаций. Начальная концентрация точечных дефектов соответствует концентрации термодинамически равновесных точечных дефектов при данной температуре, начальная плотность сдвигообразующих дислокаций со-



Рис. 1. Кривые деформационного упрочнения сплава на основе алюминия с некогерентными недеформируемыми частицами, объемная доля которых равна: $a - 10^{-4}$, $\delta - 0.01$, e - 0.1%. Размер упрочняющих частиц: 10 (1), 20 (2), 50 (3), 100 (4), 200 (5), 500 (6) нм.

ответствует состоянию недеформированного кристалла, предполагается отсутствие дислокационных призматических петель и дислокаций в дипольных конфигурациях при *a* = 0: $\rho_m^{(0)} = 10^{12} \text{ м}^{-2}, \ \rho_p^{(0)} = \rho_d^{(0)} = 0, \ c_i^{(0)} = \exp(-U_i^f/kT), \ c_v^{(0)} = \exp(-U_v^f/kT), \ c_{2v}^{(0)} = \exp(-U_{2v}^f/kT).$

Основные расчеты проведены при следующих значениях параметров для монокристаллов дисперсно-упрочненных сплавов с алюминиевой матрицей: $b = 2.5 \cdot 10^{-10}$ м, F = 4, $v_D = 10^{13}$ c⁻¹, $\beta_r = 0.14$, $\xi = 0.5$, $\tau_f = 1$ МПа, $\alpha_{dyn} \approx 0.33$, $k = 1.38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К, $\omega_s = 0.3$, $U_{\upsilon}^f = 0.73$ эВ, $U_{2\upsilon}^f = 1.37$ эВ, $U_i^f = 3.2$ эВ. Объемная доля упрочняющей фазы задавалась равной $f_1 = 10^{-4}\%$, $f_2 = 0.01\%$, $f_3 = 0.1\%$ для материалов с разными масштабными характеристиками упрочняющей фазы. Размеры упрочняющих частиц и расстояния между ними варьировались в физически реализуемых пределах.

Решение уравнений баланса элементов деформационной дефектной среды осуществлялось методом Рунге—Кутты—Мерсона четвертого порядка точности [15] с автоматическим выбором шага интегрирования, позволяющим решать умеренно и сильно жесткие системы обыкновенных дифференциальных уравнений. Автоматический выбор шага позволяет значительно сократить время вычислений.

АНАЛИЗ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

Решение системы (1) позволяет получить зависимости плотностей всех линейных и точечных дефектов от степени деформации, а также кривые течения $\tau(a)$. Модель позволяет анализировать влияние температуры деформации, размера упрочняющих частиц и расстояния между ними на механические характеристики материала.

Предел текучести дисперсно-упрочненных материалов с фиксированной объемной долей упрочняющей фазы зависит от дисперсности второй фазы: чем меньше размер упрочняющих частиц (при этом и расстояние между частицами меньше), тем выше предел текучести (рис. 1). Это утверждение справедливо для материалов с разными объемными долями упрочняющих частиц (рис. 1a-1e). Это объясняется тем, что в материалах с наноразмерными частицами и малым расстоянием между ними напряжение Орована больше, чем в материалах с меньшей степенью дисперсности. Именно напряжение Орована дает значимый вклад в предел текучести.

Рисунок 1 демонстрирует различие в форме кривых течения для материалов с разными масштабными характеристиками упрочняющей фазы. Видно, что в материале с размером частиц $\delta =$ = 10 нм и самой малой из исследуемых объемной доли упрочняющей фазы могут формироваться очень низкие напряжения (рис. 1*a*, кривая *1*). Для такого сплава упрочняющий эффект обеспечивают призматические петли, плотность которых достаточно низкая. В этом материале дипольные структуры не формируются, так как не достигается критическая плотность дислокаций. При увеличении размера частиц в 2 раза ($\delta = 20$ нм) уже при степени деформации a = 0.1 начинают формироваться дислокационные дипольные конфигурации (рис. 1*a*, кривая 2), которые вносят существенный вклад в упрочнение материала. Для материалов с более крупными упрочняющими частицами $\delta = 50-500$ нм выполняется следующая зависимость: чем крупнее частицы в пределах одной объемной доли упрочняющей фазы, тем меньшее напряжение течения достигается в ходе процесса пластической деформации (рис. 1a-1a).

В материале с размером частиц δ = 20 нм при появлении дислокационных диполей увеличивается плотность сдвигообразующих дислокаций ρ_m (рис. 2*a*, кривая *1*). Возрастание $\rho_m(\delta)$ происходит в интервале наноразмерных частиц, а в зоне микроразмерных частиц $\rho_m(\delta)$ уменьшается с увеличением размера частиц в материале. Максимальное значение как плотности сдвигообразующих дислокаций ρ_m, так и плотности дислокаций в дипольных конфигурациях ρ_d достигается в материале с размером упрочняющих частиц $\delta = 50$ нм (рис. 2а, кривые 1, 3). В материалах с микроразмерными частицами основной и сопоставимый вклад в упрочнение вносят сдвигообразующие и дипольные дислокации, причем плотность ρ_m немного превышает ρ_d .

Увеличение объемной доли некогерентных дисперсных частиц приводит к заметному увеличению прочностных свойств (напряжения течения, предела текучести и деформационного упрочнения) в материале либо с самыми мелкими из рассматриваемых частиц $\delta = 10$ нм (рис. 1a - 1e, кривая 1), либо с более крупными частицами $\delta =$ = 100-500 нм (рис. 1a-1e, кривые 4-6). Для материалов с размером упрочняющих частиц $\delta = 20 - 1000$ 50 нм уже нет такой однозначной зависимости (рис. 1, кривые 2, 3). Для данных материалов процесс пластической деформации может проходить по разному сценарию в зависимости от объемной доли упрочняющей фазы. Пластическая деформация протекает либо только в докритической области плотностей дислокаций, тогда в зоне сдвига генерируются сдвигообразующие дислокации и призматические петли, либо сначала в докритической области, а при достижении в материале критической плотности дислокаций начинают формироваться дислокационные диполи.

При появлении диполей их плотность существенно возрастает и вносит большой вклад в упрочнение материала. В этом случае может сложиться ситуация, когда в материале с меньшей объемной долей упрочняющей фазы напряжение течения будет больше, чем в материале большей объемной долей упрочняющей фазы (рис. 1a, 1b, кривая 2 со степени деформации 0.2, кривая 3 до деформации 0.23). На рис. 2 видно, что в материале с $\delta = 50$ нм дислокационные диполи уже присутствуют при деформации 0.2 в материале с объемной долей $f_1 = 10^{-4}$ % (рис. 2*a*, кривая 3), но не начали формироваться в материале с большей объемной долей $f_2 = 0.01\%$ (рис. 26, кривая 3). Это объясняет большую плотность дислокаций и большее напряжение течения в материале с меньшей объемной долей упрочняющей фазы до степени деформации 0.2. В материале с размером ча-



Рис. 2. Зависимость плотности сдвигообразующих дислокаций (1), призматических петель (2) и дислокаций в дипольных конфигурациях (3) от размера упрочняющих частиц. Степень деформации – 0.2. Объемная доля упрочняющей фазы: $a - 10^{-4}$, $\delta - 0.01\%$.

стиц $\delta = 20$ нм и объемной долей $f_1 = 10^{-4}$ % была достигнута критическая плотность дислокаций при деформации a = 0.1, после чего появились дислокационные диполи (рис. 2*a*, кривая 3), и их плотность начала резко расти, в отличие от материала с таким же размером частиц, но объемной долей $f_2 = 0.01$ %, где критическая плотность не была достигнута, и диполи не появились (рис. 2*b*, кривая 3).

Заметим, что рис. 2 иллюстрирует процесс перехода дислокационных диполей в разряд сдвигообразующих дислокаций: при наличии в материале дипольных конфигураций плотность сдвигообразующих дислокаций заметно выше (рис. 2a, 26, кривые 1, 3).

Теоретический расчет размера зоны сдвига D в зависимости от величины сдвига не выявляет резких отклонений в размере зоны сдвига (рис. 3) исследованных дисперсно-упрочненных сплавов. На рис. За-Зв продемонстрировано изменение размера зоны сдвига от степени пластической деформации для сплавов с разными объемными долями упрочняющих некогерентных частиц. Видно, что размер зоны сдвига в основном уменьшается с ростом величины деформации в пределах $30 \le D \le 350$ мкм при всех исследованных значениях объемных долей и размеров упрочняющих частиц. При этом кривые течения существенно отличаются при вариации масштабных характеристик упрочняющей фазы. Механические свойства материала определяются в основном размером частиц, типом дислокаций, формирующихся вблизи



Рис. 3. Зависимость диаметра зоны сдвига от величины деформации в сплаве с упрочняющими частицами размером, нм: 10 (*a*); 20 (δ); 50 (*b*). Объемная доля частиц: 10⁻⁴ (*I*), 0.01 (*2*), 0.1 (*3*) %.

частиц в зоне сдвига, и способностью трансформации дипольных дислокационных структур в сдвигообразующие дислокации.

Изменение максимальных прочностных свойств на кривой течения при разных значениях объемной доли и в зависимости от размера упрочняющих частиц показано на рис. 4. Видно, что при увеличении размера частиц в пределах одной объемной доли упрочняющей фазы наблюдается



Рис. 4. Зависимость наибольшего значения напряжения течения от размера частиц в сплавах с объемными долями упрочняющей фазы: 10⁻⁴ (*I*), 0.01 (*2*), 0.1 (*3*) %.

уменьшение максимальной прочности τ_{max} . Но в области наноразмерных частиц ($\delta = 10 - 100$ нм) такая монотонная зависимость нарушается (рис. 4, кривые 1, 2, 3). Кроме того, при большей объемной доле наноразмерных частиц упрочняющей фазы ($\delta = 20-50$ нм) теоретический расчет прогнозирует меньшую максимальную прочность τ_{max} (рис. 4, кривые 1, 2). Это обусловлено составом дислокационного ансамбля материалов с разной степенью дисперсности. При меньшей объемной доле частиц в процессе деформации начинают формироваться дипольные структуры (рис. 2*a*). Причем, чем позже в процессе пластической деформации начинается образование диполей, тем быстрее и значительнее растет их плотность, что вносит вклад в общую плотность дислокаций и, как следствие, в упрочнение материала (рис. 2a, 2b). В материале с большей объемной долей упрочняющей фазы критическая плотность дислокаций в процессе деформации не достигается, и диполи не формируются (рис. 2б). Поэтому плотность дислокаций в процессе деформации растет незначительно, оставаясь меньше, чем в материале

с тем же размером частиц, но с меньшей объемной долей упрочняющей фазы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе исследования выполнены математическое моделирование и теоретический расчет кривых течения дисперсно-упрочненных кристаллических сплавов с алюминиевой матрицей для трех объемных долей некогерентных дисперсных частиц при комнатной температуре с учетом вариации размеров частиц для каждой объемной доли в диапазоне от нано- до микроразмеров.

При малой объемной доле наноразмерных частиц максимальным прочностным свойствам кривых течения соответствует наличие в дислокационном ансамбле не только сдвигообразующих дислокаций и дислокационных призматических петель, но и дислокаций в дипольных конфигурациях. Диполи начинают формироваться только при достижении в материале критической плотности дислокаций в процессе пластической деформации. Чем больше степень деформации, при которой образовались дипольные конфигурации, тем быстрее их плотность возрастает в процессе пластической деформации. Появление дипольных дислокационных конфигураций создает условия для значительного увеличения напряжения течения.

В сплаве с микроразмерными частицами с самого начала пластической деформации в дислокационном ансамбле присутствуют сдвигообразующие дислокации, призматические петли и дипольные конфигурации. В этих материалах плотность дислокаций в процессе пластической деформации растет монотонно, как и напряжение течения. В материалах с микроразмерными частицами прочностные свойства существенно ниже, чем в материалах с наноразмерными частицами при одной и той же объемной доле упрочняющей фазы.

Максимальные величины напряжения течения в материалах с микроразмерными упрочняющими частицами возрастают при увеличении объемной доли частиц. В материалах с наноразмерными частицами при малых величинах объемной доли частиц возможны ситуации, когда в материалах с меньшей объемной долей упрочняющей фазы максимальная прочность больше, чем в материалах с большей объемной долей частиц. На наш взгляд, этот факт надо учитывать при изготовлении таких материалов. Математическая модель позволяет прогнозировать усиление прочностных свойств гетерофазных кристаллических материалов, упрочненных дисперсными некогерентными частицами от нано- до микроразмеров.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема № FEMN-2020-0004).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Vorozhtsov S.A., Eskin D.G., Tamayo J. et al. // Metall. Mater. Trans. 2015. V. 46A. P. 2870.
- Khrustalev A., Vorozhtsov A., Kazantseva L. et al. // MATEC Web Conf. 2018. V. 243. Art. No. 00020.
- Ковалевская Т.А., Виноградова И.В., Попов Л.Е. Математическое моделирование пластической деформации гетерофазных сплавов. Томск: Изд. ТГУ, 1992. 167 с.
- 4. Orowan E. Proc. of the Symp. on Intern. Stresses in Metalls. 1948. P. 451.
- 5. Ashby M.F. // Phil. Mag. 1966. V. 14. No. 132. P. 1157.
- 6. Эшби М.Ф. В кн.: Физика прочности и пластичности. М.: Металлургия, 1972. С. 88.
- Ebeling R., Ashby M.F. // Phil. Mag. 1966. V. 13. No. 124. P. 805.
- 8. *Хирш П.Б., Хэмпфри Ф.Дж.* В кн. Физика прочности и пластичности. М.: Металлургия, 1972. С. 158.
- Hazzledine P.M., Hirsch P.B. // Phil. Mag. 1974. V. 30. No. 6. P. 1331.
- 10. Stewart A.T., Martin J.W. // Acta Met. 1975. V. 23. P. 1.
- Данейко О.И., Ковалевская Т.А., Матвиенко О.В. // Изв. вузов. Физ. 2018. Т. 61. № 7. С. 40; Daneyko O.I., Kovalevskaya T.A., Matvienko O.V. // Russ. Phys. J. 2018. V. 61. No. 7. P. 1229.
- Данейко О.И., Ковалевская Т.А. // Изв. вузов. Физ. 2018. Т. 61. № 9. С. 120; Daneyko O.I., Kovalevskaya T.A. // Russ. Phys. J. 2018. V. 61. No. 9. P. 1687.
- Данейко О.И., Ковалевская Т.А., Кулаева Н.А. и др. // Изв. вузов. Физ. 2017. Т. 60. № 5. С. 69; Daneyko O.I., Kovalevskaya Т.А., Kulaeva N.A. et al.// Russ. Phys. J. 2017. V. 60. No. 5. P. 821.
- Matvienko O., Daneyko O., Kovalevskaya T. // Acta Metall. Sin. Engl. Lett. 2018. V. 31. No. 12. P. 1297.
- 15. Джонсон К. Численные методы в химии. М.: Мир, 1983.

Formation of the maximum strength of disperse-hardened crystalline aluminum based alloys, containing incoherent particles

T. A. Kovalevskaya^{*a*}, O. I. Daneyko^{*a*, *}

^aTomsk State University of Architecture and Building, Tomsk, 634003 Russia *e-mail: olva dan@mail.ru

Mathematical modeling of strain hardening of dispersion-hardened crystalline aluminum based alloys with incoherent particles has been carried out. It was found that in materials with nanosized particles, the strength properties are significantly higher than in materials with larger particles with the same volume fraction of the strengthening phase. The appearance of dipole dislocation configurations in a defect system of material creates conditions for a significant increase in the flow stress.

УДК 539.374

ХАРАКТЕР РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПОЛОС СДВИГА ПО ОБЪЕМУ ОБРАЗЦА АМОРФНОГО СПЛАВА НА ОСНОВЕ Zr ПРИ КРУЧЕНИИ ПОД ДАВЛЕНИЕМ В КАМЕРЕ БРИДЖМЕНА

© 2021 г. И. А. Хрипливец¹, А. М. Глезер^{1, 2, *}, Р. В. Сундеев⁴, Ю. С. Погожев¹, А. И. Базлов¹, С. О. Рогачев¹, А. А. Томчук^{2, 3, 5}

¹Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Национальный исследовательский технологический университет "МИСиС", Москва, Россия

²Федеральное государственное унитарное предприятие

"Центральный научно-исследовательский институт черной металлургии имени И.П. Бардина", Москва, Россия

³Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Московский государственный технический университет имени Н.Э. Баумана

(национальный исследовательский университет)", Москва, Россия

⁴Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "МИРЭА — Российский технологический университет", Москва, Россия

⁵Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева", Москва, Россия

*E-mail: a.glezer@mail.ru

Поступила в редакцию 25.01.2021 г. После доработки 25.02.2021 г. Принята к публикации 29.03.2021 г.

Изучен характер распределения количественных характеристик ступенек, образованных полосами сдвига на поверхности деформированных образцов массивного аморфного сплава $Zr_{60}Ti_2Nb_2Cu_{18.5}Ni_{7.5}Al_{10}$ после кручения под высоким квазигидростатическим давлением (КВД) в камере Бриджмена при комнатной температуре и различных величинах деформации. Получены гистограммы распределения основных характеристик полос сдвига (мощность и объемная плотность) в различных зонах дискообразных образцов (геометрический центр – зона 1, середина радиуса – зона 2 и край – зона 3) на торцевых поверхностях. Установлена зависимость характеристик полос сдвига от расположения зоны изучения ступенек скольжения.

DOI: 10.31857/S0367676521070103

введение

Аморфные сплавы на основе металлических компонентов демонстрируют уникальную способность реализовать пластическую деформацию под воздействием внешних механических напряжений [1]. При температурах ниже 0.8 T_{κ} (T_{κ} – температура кристаллизации) пластическое течение в аморфных сплавах осуществляется сильно локализованными полосами сдвига (ПС), являющихся по существу подобием дислокационной моды пластической деформации применительно к идеальному упруго-пластичному твердому телу [2, 3]. Показано, что ПС характеризуются очень высокой степенью локализации пластического сдвига (толщина ПС составляет порядка 30-70 нм [4]). Надежно установлено, что внутри областей ПС аморфное состояние обладает более низкими значениями плотности [4, 5], степени ближнего упорядочения [6] и модуля Юнга [7]. Дальнейшие исследования [8–13], включая in situ наблюдения в колонне высоковольтного электронного микроскопа, показали [14], что по аналогии с дислокационным течением в кристаллах при очень низких (криогенных) температурах [15], ПС в аморфных сплавах образуют на поверхности деформированных образцов систему ступенек сдвигового происхождения. В работе [16] ранее нами было установлено следующее:

– Основной характеристикой ПС в аморфных материалах является мощность которая определяется высотой ступеньки в области выхода ПС на поверхность образца, отнесенной к толщине ПС. Ее можно описать величиной истинной деформации внутри ПС с помощью выражения $e_{\Pi C} = \ln(h/t)$, где t – толщина ПС.

— Другой важной характеристикой ПС является их объемная плотность $V_{\Pi C}$, которая при определенных геометрических условиях может строго зависеть от среднего расстояния *r* между соседними поверхностными ступеньками. Обратное значение параметра *r*, по существу, характеризует величину объемной плотности ПС $V_{\Pi C}$ ($r \sim V_{\Pi C}^{-1}$).

— По аналогии с кристаллами ПС в аморфных сплавах формируют системы скольжения, которые имеют близкие значения $e_{\Pi C}$ и *r*, а также определенную ориентацию поверхности ПС относительно главных осей деформации при выбранной схеме напряженного состояния.

 Дизайн ПС в массивном аморфном сплаве Zr₆₀Ti₂Nb₂Cu_{18.5}Ni_{7.5}Al₁₀ зависит главным образом от способа деформирования.

 Величина деформации оказывает определяющее влияние на мощность ПС. В то же время объемная плотность ПС определяется, по-видимому, природой материала и условиями его деформирования.

 ПС в аморфной матрице по аналогии с дислокациями в кристаллах способны осуществлять пластический сдвиг в двух взаимно противоположных по знаку направлениях.

К сожалению, некоторые основополагаюшие проблемы, связанные с ПС, остаются пока нерешенными [2, 8, 17]. В частности, полностью отсутствует информация о том, насколько переход от обычной макроскопической деформации к большим мегапластическим деформациям (МПД) аморфных сплавов методом КВД влияет на основные характеристики ПС и на характер распределения пластических сдвигов по объему деформируемых цилиндрических образцов. Цель ланной работы состоит в детальной статистической оценке характера распределения основных параметров ПС при КВД по объему образца для аморфного сплава на основе Zr и в установлении влияния геометрических факторов (положения локальных областей формирования ступенек на торцевой поверхности дискообразных образцов относительно главной оси кручения при КВД) на количественные характеристики ПС.

МАТЕРИАЛ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ

В работе исследовался сплав Zr₆₀Ti₂Nb₂Cu₁₈₅Ni₇₅Al₁₀, полученный путем сплавления в вакуумной дуговой печи шихтовых материалов чистотой не менее 99.9%. Из слитков были изготовлены аморфные пластины (ширина 1 см, толщина 2.5 мм, длина 5 см) в результате быстрого охлаждения расплава на вращающемся медном диске. Из пластин вырезали диски толщиной 0.70 ± 0.05 мм и диаметром 8 мм, которые были разрезаны пополам по диаметру. Торцевая поверхность среза тщательно шлифовалась и полировалась. После этого на две подготовленные торцевые поверхности образца наносился защитный лак. Обе половинки образца помещали в камеру Бриджмена, нижняя наковальня, которой имела углубление диаметром 8.8 мм и высотой 0.55 ± 0.05 мм (рис. 1*a*).



Рис. 1. Схемы, демонстрирующие деформационные эксперименты в камере Бриджмена (a) и зоны изучения ступенек скольжения (δ). Заштрихованная область на рис. 1a – торцевая поверхность образца, где изучались ступеньки скольжения.

Образцы подвергали НРТ в камере Бриджмена при комнатной температуре, квазигидростатическом давлении 6 ГПа и скорости вращения подвижной наковальни 6.3 рад/мин. Эксперименты проводили только при приложении давления, а также при дополнительном кручении при n == 1/64 (e = 0.7), 1/32 (e = 1.3) и 1/8 (e = 2.6), где n число полных оборотов подвижной наковальни камеры Бриджмена; e - истинная деформация, определяемая с помощью соотношения [18]:

$$e = \ln\left(1 + \left(\frac{\Psi R}{H}\right)^2\right)^{0.5} + \ln\left(\frac{H_0}{H}\right).$$
(1)

В выражении (1) R и H – соответственно радиус и высота дискообразного образца, Ψ – угол поворота подвижного бойка камеры Бриджмена относительно неподвижного. Столь малые значения n были выбраны для наблюдения ранних стадий образования ПС.

Изучение торцевой поверхности образцов после КВД проводилось методом оптической профилометрии на приборе WYKO NT 1100, который позволяет проследить эволюцию формирования ступенек от ПС на поверхности образца при пластической деформации. В работе использовалась панорамная съемка вдоль плоскости торцевого среза образца. Разрешающая способность профилометра в режиме вертикальной сканирующей интерферометрии (VSI) составляла 0.1 нм. Дизайн ступенек на полированной поверхности образцов исследовался также с помощью световой микроскопии (микроскоп Micromet 5101). Количество измерений при оценке параметров ступенек ПС составило не менее 100 для каждого режима деформации и для выбранной зоны образца для изучения ступенек скольжения. Основные характеристики ПС анализировались с торцевого среза в трех областях дискообразных образцов после кручения в камере Бриджмена (рис. 16). Если рассматривать фронтальную поверхность образца в виде идеального круга, то эти области нахо-



Рис. 2. Панорамные картины ступенек ПС после НРТ при n = 0 (*a*); n = 1/64 (*b*); n = 1/32 (*b*); n = 1/8 (*b*); 1, 2 и 3 зоны наблюдения ПС. Световая микроскопия.

дились в геометрическом центре круга (область 1), на середине радиуса круга (область 2) и на краю образца на периметре круга (область 3).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 представлены в качестве примера панорамные изображения ступенек скольжения на поверхности образцов изученного сплава после КВД при комнатной температуре, соответствующие воздействию только квазигидростатического давления без кручения (*a*) и НРТ при n = 1/64 (*b*), n = 1/32 (*b*) и n = 1/8 (*c*) в различных зонах образца (1, 2 и 3). На рис. 2*a* наблюдается две системы ступенек ПС. Основная система ступенек (СС-I) представляет собой грубые волнистые линии почти параллельные горизонтальной кромке шлифа.

Вторая система ступенек (CC-II) соответствует двум взаимно перпендикулярным тонким "кристаллографическим" ступенькам ПС, расположенным под углом $\phi = 45^{\circ}$ и 135° к горизонтальной кромке шлифа. Природа сформировавшихся ступенек ПС на рис. 2а связана с возникновением одноосных сжимающих напряжений под воздействием высокого давления, которые привели к эффекту одноосного сжатия (e = 0.2). При КВД (n == 1/64) система ступенек СС-І не претерпевает ни качественных, ни количественных изменений, а система ступенек CC-II становится явно доминирующей (рис. 26). При n = 1/32 основной вклад в дислокационно-подобное скольжение также вносят ступеньки ПС СС-ІІ (рис. 2в). Наконец, в случае n = 1/8 наблюдаются эффекты многократного ветвления ступенек ПС обоих типов, сопровождающиеся появлением волнистых ступенек произвольной ориентации и возрастанием их интенсивности (рис. 2г). Следует отметить существенную особенность картин ПС, зафиксированных в различных зонах образцов, подвергнутых кручению: при переходе от центра образца (1) к середине радиуса образца (2) и далее к краю образца (3). Дизайн ПС качественно не меняется и фиксируются одни и те же системы скольжения (CC-I и CC-II в зависимости от воздействия только квазистатического давления или давления в сочетании с деформацией кручения.

На рис. 3 представлены в качестве примера профилограммы с поверхности образцов после деформационных воздействий с помощью КВД при n = 1/32 в различных зонах образца (1, 2 и 3). На профилограммах исходных образцов до деформации каких-либо ступенек практически не наблюдалось. Различия профилограмм, полученных после деформации, в различных зонах дискообразных образцов, при всех значениях *n* носят количественный характер, но качественно их различия являются незначительными. Как отмечалось нами ранее в работе [16], сдвиги, реализуемые в ПС, могут иметь противоположные знаки, при этом число ПС типа "+" и ПС типа "-" примерно одинаково (рис. 3). Наличие ПС с противоположным направлением сдвига существенно повышает степень аккомодации дальнодействующих полей напряжений и способствует более высокой пластичности аморфных сплавов.

На рис. 4 и 5 показаны измеренные с помощью полученных профилограмм распределения расстояний между соседними ступеньками r (рис. 4) и распределения по размерам высоты ступенек h (рис. 5) для всех реализованных режимов деформации в камере Бриджмена и для трех различных зон анализа дискообразных образцов (1, 2 и 3). Первый структурный параметр характеризует, по существу, при определенных геометрических допущениях объемную плотность ПС $V_{\Pi C}$, а второй –



Рис. 3. Примеры профилограмм, полученных с торцевой поверхности после КВД (n = 1/32) в различных зонах дискообразного образца (1, 2 и 3).

мощность ПС *е*_{ПС} в различных зонах образцов при варьируемых условиях деформации КВД.

В случае воздействия только высокого давления (рис. 2*a*) и в случае НРТ (рис. 2*б*-2*г*) количество ступенек типа CC-1 остается постоянным при различных режимах обработки, а для ступенек типа CC-II наблюдается заметный рост значения *h* и соответственно $e_{\Pi C}$. Гистограммы для образцов, где доминируют системы ступенек CC-I (рис. 4*a* и 5*a*), описываются распределениями, близкими к гауссовым, а для образцов, где доминируют системы ступенек CC-II, — близкими к логонормальным распределениям (рис. 4*б*-4*г* и 5*б*-5*г*) вне зависимости от того, с какой зоной образца (центр 1, середина 2 или край 3) мы имеем дело.

На рис. 6 и 7 представлены зависимости среднего и наиболее вероятного значения (моды) па-

ХРИПЛИВЕЦ и др.



Рис. 4. Гистограммы значений *r* для НРТ при n = 0 (*a*); n = 1/64 (*b*); n = 1/32 (*b*); n = 1/8 (*c*); 1, 2 и 3 – зоны наблюдения ПС.

раметров *r* (рис. 6) и *h* (рис. 7) для ступенек ПС, сформировавшихся только при воздействии квазигидростатического давления (*a*) в сравнении со ступеньками ПС, сформировавшимися при возрастающем значении *e* для КВД (δ -*e*) в камере Бриджмена. Можно с уверенностью констатировать (рис. 6*a* и 7*a*), что значения плотности и мощности ПС, сформировавшихся при одноосном сжатии без кручения, практически не зависят от характера расположения анализируемой зоны (1, 2 и 3) дискообразных образцов. Можно отметить, лишь значимое, но несущественное возрастание плотности ПС в краевых зонах 3. Несколько иной характер зависимости основных характеристик ПС от расположения локальной зоны анализируемых образцов имеет место в случае

1012



Рис. 5. Гистограммы значений *h* для HPT при n = 0 (*a*); n = 1/64 (*b*); n = 1/32 (*b*); n = 1/8 (*c*); 1, 2 и 3 – зоны наблюдения ПС.

КВД. Минимальное значение $V_{\Pi C}$ закономерно наблюдается при всех значениях *n* в зоне 2, расположенной на середине радиуса дискообразного образца (рис. $6\delta-6\epsilon$). Значение параметра $e_{\Pi C}$ монотонно возрастает со скоростью, зависящей от величины деформации *n* от зоны геометрического центра образца 1 к зоне на середине радиуса образца 2 и далее к краевой зоне 3 (рис. 76-7e). Максимальное значение моды значений высоты ступенек h = 1.1 мкм было получено нами после n = 1/8 в краевой зоне 3 дискообразного образца. Максимальное значение отдельных ступенек достигало

ИЗВЕСТИЯ РАН. СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ том 85 № 7 2021



Рис. 6. Зависимости средних значений (**■**) и значений моды (**▲**) для параметра *r* при КВД; n = 0 (*a*), n = 1/64 (*b*), n = 1/32 (*b*), n = 1/8 (*c*); 1, 2 и 3 – зоны наблюдения ПС.



Рис. 7. Зависимости средних значений (**■**) и значений моды (**▲**) для параметра *h* при КВД; n = 0 (*a*), n = 1/64 (*b*), n = 1/32 (*b*), n = 1/8 (*c*); 1, 2 и 3 – зоны наблюдения ПС.

при этих же условиях эксперимента значения h = 4.1 мкм. Если предположить в соответствии с многочисленными экспериментами [1, 3, 4], что толщина ПС $t \approx 50$ нм, то максимальное значение мощности пластической деформации внутри ПС

 $(e_{\Pi C})_{\text{макс}}$ находится в интервале 5.4—5.6. Это значение очень близко к тому, которое реализуется при НРТ в камере Бриджмена при $n \approx 1$ для геометрических размеров образцов, использованных в нашем эксперименте. Таким образом, в процес-

се НРТ образец претерпевает большую локальную пластическую деформацию, которая является следствием образования в аморфной матрице деформационных "зарядов" очень большой мощности, значительно (более, чем в 5 раз) превышающих макроскопические значения, усредненные по всему дискообразному образцу.

Наблюдаемые на поверхности продеформированных образцов ступеньки, безусловно, являются следствием локальных дислокационно – подобных сдвигов. В зависимости от характера пластического течения ПС могут быть количественно описаны с помощью различных структурных параметров. С нашей точки зрения, подобных основополагающих структурных параметров, характеризующих ПС, по существу, два. Это мощность ПС $e_{\Pi C}$ и объемная плотность ПС $V_{\Pi C}$. По всей видимости, этих параметров достаточно, чтобы строго и однозначно описывать основные закономерности процесса пластической деформации аморфных сплавов с помошью ПС в качестве элементарного носителя пластического течения по аналогии с дислокационным течением для кристаллов. С нашей точки зрения, нецелесообразно рассматривать элементарные акты пластической деформации на микроуровне внутри ПС. Некоторая неопределенность атомного строения аморфного состояния, включая флуктуации плотности и координационных чисел, заставляют нас рассматривать в качестве носителя сдвиговой деформации мезоскопический дефект, а именно ПС, не углубляясь в особенности его атомного строения на микроуровне.

Полученные нами результаты подтверждают изложенные ранее в [16] данные, свидетельствующие о том, что наблюдается очевидная тенденция к росту значений h по мере возрастания e. Однако для значений r тенденция к некоторому снижению (иными словами, к росту V_{ПС}) наблюдается только для деформаций в режиме КВД.

Как следует из (1), величина деформации е в экспериментах в камере Бриджмена определяется двумя независимыми слагаемыми. Первое из них определяет деформацию в процессе кручения, а второе – в процессе одноосного сжатия, обусловленного квазигидростатическим давлением. Деформация кручения в идеальном случае определяется радиусом локальной зоны дискообразного образца R_i . Чем больше R_i , тем больше деформация в выделенной зоне образца в соответствии с (1). Отсюда следует, что при кручении деформация образца в виде диска будет неравномерной: наибольшая величина деформации будет соответствовать крайним зонам, где $R_i \approx R$ (зона 3). С другой стороны, в геометрическом центре образца (зона 1) деформация кручения должна быть близка к нулю. Эксперименты, выполненные многочисленными авторами, показывают, что подобная идеальная схема процесса кручения является некорректной [18]. Деформация кручения образца в целом нарушает модельный и недостаточно корректный подход, выраженный уравнением (1). Кроме того, сложение двух видов деформации (кручения и сжатия), реализующийся при КВД, по-видимому, не является аддитивным. Деформация при одноосном сжатии, которая однородна по всему образцу должна стимулировать деформацию кручением в зоне 3, создавая дополнительную компоненту деформации.

В самом деле, проведенные нами эксперименты надежно показали, что в зоне 1 с самого начала активно развиваются процессы пластической деформации, и интенсивно формируются ПС. Более того, характер ПС, включая гистограммы распределения основных параметров ПС (рис. 4 и 5), демонстрируют подобие деформационных процессов как в центральных, так и в периферийных зонах дискообразных образцов. Безусловно, имеются количественные разлития в процессах КВД в различных областях деформируемого твердого тела, но они не носят глобального характера. В большинстве проводимых экспериментов структурные перестройки при КВД изучают в зонах аморфной матрицы, расположенных на середине радиуса дискообразного образца (зона 2). Наши наблюдения основных закономерностей формирования ПС в аморфных сплавах под воздействием КВД доказывают, что подобный подход является достаточно корректным, и наблюдающиеся эффекты являются представительными для всего объема деформируемых аморфных объектов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании детального статистического анализа определен характер распределения основных характеристик полос сдвига (ПС) по объему дискообразных образцов массивного аморфного сплава $Zr_{60}Ti_2Nb_2Cu_{18.5}Ni_{7.5}Al_{10}$ при кручении под высоким квазигидростатическом давлением в камере Бриджмена. Подтверждена ранее высказанная гипотеза о том, что основными характеристиками ПС являются: мощность ПС, зависящая от высоты ступеньки на поверхности деформированного образца и от толщины ПС, а также объемная плотность ПС, обратно пропорциональная при определенных геометрических допущениях расстоянию между соседними ПС.

Установлено, что при приложении только гидростатического давления без кручения в различных зонах дискообразного образца (геометрический центр – зона 1, середина радиуса – зона 2 и край – зона 3) на торцевых поверхностях формируются грубые волнистые ступеньки скольжения, почти параллельные горизонтальной кромке шлифа. Гистограммы распределения мощности и объемной плотности ПС практически одинаковы для трех различных зон дискообразных образцов и близки к гауссовому распределению.

1015

Обнаружено, что при реализации КВД с варьируемым значением величины деформации (n = 1/64; 1/32 и 1/8) формируется система скольжения, которая представляет собой две взаимно перпендикулярные "кристаллографические" ступеньки ПС, расположенные под углом $\phi = 45^{\circ}$ и 135° к горизонтальной кромке шлифа. Гистограммы распределения мощности и объемной плотности ПС носят исключительно логонормальный характер и качественно тождественны для различных зон анализа образца и для различных величин КВД деформации.

В случае КВД деформации наблюдается зависимость характеристик ПС от специфики зоны анализа деформации. Максимальное значение среднего расстояния между соседними ПС и соответствующей моды (минимальное значение $V_{\Pi C}$) наблюдается при всех значениях *n* в зоне 2. Значение средней высоты ступенек и соответствующей моды для ПС (мощности ПС $e_{\Pi C}$) монотонно возрастает со скоростью, зависящей от величины деформации *n*, от зоны 1 к зоне 2 и далее к зоне 3. Максимальное значение отдельных ступенек было зафиксировано при *n* = 1/8 в зоне 3 дискообразного образца ($h_{\text{макс}} = 4.1$ мкм), что соответствует мощности ПС, равной $e_{\Pi C} = 5.4-5.6$.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 19-72-20066) и РФФИ (проект № 20-32-90014; аспирантка НИТУ "МИСиС" Хрипливец И.А.).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Люборский Ф.Е. Аморфные металлические сплавы. М.: Металлургия, 1987. 583 с.
- Greer A.L., Cheng Y.Q., Ma E. // Mater. Sci. Eng. R. 2013. V. 74. P. 71.

- 3. Zhang Q.S., Zhang W., Xie G.Q. et al. // Acta Mater. 2010. V. 58. P. 904.
- Donovan P.E., Stobbs W.M. // Acta Met. 1981. V. 29. P. 1419.
- 5. Rösner H., Peterlechner M., Kübel C. et al. // Ultramicroscopy. 2014. V. 142. P. 1.
- 6. *Glezer A.M., Kozlov E.V., Koneva N.A. et al.* Plastic deformation of nanostructured materials. Boca Raton: CRC Press, Taylor&Francis Group, 2017. 320 p.
- Abrosimova G., Aronin A., Fokin D. et al. // Mater. Lett. 2019. V. 252. P.114.
- 8. Gunderov D., Astanin V. // Metals. 2020. V. 10. P. 415.
- Maaβ R., Samver K., Arnold W., Volkert C.F. // Appl. Phys. Lett. 2014. V. 105. Art. No. 171902.
- 10. *Mironchuk B., Abrosimova G., Bozhko S. et al.* // Mater. Lett. 2020. V. 273. Art. No. 127941.
- 11. Boltynjuk E., Ubyivovk E., Gunderov D. et al. // Defect Diffus. Forum. 2018. V. 385. P. 319.
- 12. Glezer A.M., Louzguine-Luzgin D.V., Khriplivets I.A. et al. // Mater. Lett. 2019. V. 256. Art. No. 126631.
- Глезер А.М., Плотникова М.Р., Сундеев Р.В., Шурыгина Н.А. // Изв. РАН. Сер. физ. 2013. Т. 77. С. 1687; Glezer A.M., Plotnikova M.R., Sundeev R.V., Shurygina N.A. // Bull. Russ Acad. Sci. Phys. 2013. V. 77. P. 1391.
- Глезер А.М., Утевская О.Л., Кантор М.М., Колотинскай В.М. // ДАН СССР. 1983. Т. 272. № 5. С. 1114.
- Старцев В.И., Ильичев В.Я., Пустовалов В.В. Пластичность и прочность металлов и сплавов при низких температурах. М.: Металлургия, 1975. 328 с.
- Glezer A.M., Khriplivets I.A., Sundeev R.V. et al. // Mater. Lett. 2020. V. 281. Art. No. 128659.
- 17. *Glezer A.M., Potekaev A.I., Cheretaeva A.O.* Thermal and time stability of amorphous alloys. Boca Raton: CRC Press, Taylor&Francis Group, 2017. 170 p.
- *Zhilyaev A., Langdon T. //* Prog. Mater. Sci. 2008. V. 53. P. 893.

The character of the distribution of the shear bands over the volume of the sample of Zr based amorphous alloy when torsion under pressure in Bridgeman anvils

I. A. Khriplivets^{*a*}, A. M. Glezer^{*a*, *b*, *}, R. V. Sundeev^{*d*}, Yu. S. Pogozhev^{*a*}, A. I. Bazlov^{*a*}, S. O. Rogachev^{*a*}, A. A. Tomchuk^{*b*, *c*, *e*}

^aNational University of Science and Technology "MISIS", Moscow, 119049 Russia
 ^bBardin Central Research Institute of Ferrous Metallurgy, Moscow, 105005 Russia
 ^cBauman State Technical University, Moscow, 105005 Russia
 ^dMIREA – Russian Technological University, Moscow, 119454 Russia
 ^eMendeleev University of Chemical Technology, Moscow, 125047 Russia
 *e-mail: a.glezer@mail.ru

The distribution of the quantitative characteristics of the steps formed by shear bands (SBs) on the surface of deformed samples of the massive amorphous alloy $Zr_{60}Ti_2Nb_2Cu_{18.5}Ni_{7.5}Al_{10}$ after torsion under high quasi-hydrostatic pressure (HPT) in the Bridgman chamber at room temperature and various deformation values is studied. The histograms of the distribution of the main characteristics of the SB (power and bulk density) in various zones of disk-shaped samples (geometric center – zone 1, middle of the radius – zone 2, and edge – zone 3) on the end surfaces were obtained. The dependence of the SB characteristics on the location of the study area of the sliding steps was established. The minimum value of the bulk density of the SB is observed for all values of n in zone 2. The SB power increases monotonically at a rate depending on the amount of deformation from zone 1 to zone 3. The maximum value of the height of individual steps was observed in zone 3 (4.1 μ m).

УДК 539.37:691.32

НАПРЯЖЕННО-ДЕФОРМИРОВАННОЕ СОСТОЯНИЕ ТРУБЫ ИЗ ГЕТЕРОФАЗНОГО СПЛАВА ПОД ДЕЙСТВИЕМ ВНУТРЕННЕГО ДАВЛЕНИЯ В НЕОДНОРОДНОМ ТЕМПЕРАТУРНОМ ПОЛЕ

© 2021 г. О. В. Матвиенко^{1, 2,} *, О. И. Данейко¹, Т. А. Ковалевская¹

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Томский государственный архитектурно-строительный университет", Томск, Россия

²Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Национальный исследовательский Томский государственный университет", Томск, Россия *E-mail: matvolegy@mail.ru

Поступила в редакцию 25.01.2021 г. После доработки 25.02.2021 г. Принята к публикации 29.03.2021 г.

Исследовано влияние распределения температуры на напряженно-деформированное состояние нагруженной внутренним давлением трубы из дисперсно-упрочненного алюминия. Напряженное состояние обогреваемой трубы характеризуется наибольшими значениями тангенциального и осевого напряжений на внутренней стенке, а охлаждаемой — на внешней. Абсолютные значения радиальных напряжений монотонно уменьшаются по мере удаления от внутренней стенки трубы.

DOI: 10.31857/S0367676521070152

введение

В настоящее время перед материаловедческими науками стоит задача создания новых материалов, обладающих не только повышенными прочностными и эксплуатационными характеристиками, но и обеспечивающих повышенную энергоэффективность и пониженную экологическую нагрузку на окружающую среду [1]. Одним из перспективных направлений в материаловедении в настоящее время является создание дисперсно-упрочненных сплавов и использование этих материалов в машиностроении, энергетике, авиационной и космической промышленности [2, 3].

В современной энергетике в качестве элементов теплообменных аппаратов широко применяются трубы, нагруженные внутренним и внешним давлением. Для определения надежности работы теплообменных аппаратов необходима информация о напряжениях и деформациях, возникающих в стенках теплообменных труб в результате приложенной нагрузки, а также в условиях неоднородного распределения температуры по толщине стенки трубы [4, 5].

Настоящая работа продолжает исследования воздействия поля давления на деформацию стенок трубы из сплава на основе алюминия, упрочненного некогерентными недеформируемыми наночастицами [6–8]. Целью работы является определение напряженно-деформированного состояния стенок трубы с учетом неоднородного распределения температуры.

Для определения напряжений в стенках трубы используется подход, подробно изложенный в работах [9–11]. В рамках этого подхода напряжения в стенках трубы находятся в результате решения уравнений механики деформируемого твердого тела [12, 13] с использованием условия упрочнения материала, выражающее связь между предельным напряжением сдвига и степенью деформации, которое получено на основе физической теории пластичности [14–17].

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ДЕФОРМАЦИОННОГО УПРОЧНЕНИЯ

В основе модели пластической деформации дисперсно-упрочненных материалов с ГЦК-матрицей, содержащих некогерентную дисперсную фазу [18, 19], лежит концепция упрочнения и отдыха. В дисперсно-упрочненных материалах дефектная структура зоны сдвига сложнее, чем в чистых металлах и однофазных сплавах. Взаимодействие дислокаций с частицами в процессе пластической деформации помимо упрочняющего эффекта приводит к появлению ряда новых элементов дислокационной структуры [20–23]. Вместе с генерацией сдвигообразующих дислока-



Рис. 1. Кривые упрочнения для сплава на основе алюминия при различных температурах: T = 293 К (кривые *I*, *4*), T = 393 К (кривые *2*, *5*), T = 493 К (кривые *3*, *6*). Расстояние между частицами $\Lambda_p = 100$ нм, диаметр частиц $\delta = 10$ нм (кривые *I*-*3*); $\Lambda_p = 200$ нм, $\delta = 20$ нм (кривые *4*-*6*).

ций в этом случае развиваются элементарные процессы, обусловленные взаимодействием дислокаций с частицами и порождающие кольца Орована [24-26], призматические петли [27-29], петли вторичного скольжения, дипольные конфигурации [30]. Между структурными элементами в ходе деформации и последующих релаксационных процессов возможны взаимные превращения. При этом характер и результат взаимодействий элементов дислокационной структуры с частицами может меняться с изменением соотношений масштабных характеристик упрочняющей фазы (размера частиц, расстояния между частицами) и расстояния между дислокациями [31]. Таким образом, при моделировании процесса пластической деформации и деформационного упрочнения предполагается, что в зоне сдвига образуются следующие типы деформационных дефектов: линейные - сдвигообразующие дислокации, призматические петли вакансионного и межузельного типа, дислокационные диполи вакансионного и межузельного типа, точечные деформационные дефекты – межузельные атомы, вакансии, бивакансии [14, 15].

Математическая модель включает уравнения баланса деформационных дефектов, в которых учтены следующие процессы: генерация и аннигиляция матричных сдвигообразующих дислокаций, генерация и аннигиляция призматических петель вакансионного и межузельного типа, а также генерация и аннигиляция дислокаций в дипольных конфигурациях [16]. Генерация и аннигиляция призматических петель происходит вблизи некогерентных упрочняющих частиц. В модели учтено, что при возрастании размера призматических петель в результате осаждения точечных дефектов соответствующего типа (например, в результате осаждения межузельных атомов на межузельные призматические петли) дислокации в призматических петлях могут терять устойчивость и переходить в разряд сдвигообразующих дислокаций. Учтено также, что при осаждении межузельных атомов на вакансионные призматические петли или вакансий и бивакансий на межузельные призматические петли размер призматических петель уменьшается вплоть до полной их аннигиляции.

МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МАТЕРИАЛА

Результаты экспериментальных исследований показывают, что упрочнение алюминиевых сплавов дисперсными частицами практически не влияет на величину модуля упругости и модуля сдвига [32, 33]. Однако упругие свойства сплава изменяются в зависимости температуры. Для описания температурной зависимости модуля сдвига можно использовать формулу Белла [34, 35]:

$$G = \begin{cases} G_0 & \text{при } T < 0.06T_m \\ G_1 \left(1 - \frac{T}{2T_m} \right) & \text{при } 0.06T_m < T < 0.57T_m. \end{cases}$$
(1)

В (1) $T_m = 933$ К — температура плавления, $G_0 = 35.017$ ГПа, $G_1 = 36.1$ ГПа — параметры, характеризующие упругие свойства алюминия.

Для определения предела текучести использовалась физико-математическая модель пластической деформации дисперсно-упрочненных сплавов с некогерентными частицами.

Результаты математического молелирования. полученные на основе решения системы уравнений, описывающей эволюцию дефектной структуры [14, 16], показывают, что деформационное упрочнение материалов на основе алюминия с некогерентной упрочняющей фазой при одной и той же объемной доле увеличивается с уменьшением размера частиц и расстояния между ними при всех температурах деформации. Исследование влияния масштабных характеристик упрочняющей фазы на деформационное упрочнение материалов на основе алюминия с некогерентной упрочняющей фазой показало, что дислокационные диполи не образуются на протяжении всего процесса пластической деформации в материале с наноразмерными частицами.

На рис. 1 представлены зависимости интенсивности сдвиговых напряжений τ от степени пластической деформации $a_{pl} = a - \tau_0/G$ материалов на основе алюминия с некогерентной упрочняющей фазой. Эти зависимости рассчитаны для различных значений масштабных характеристик упроч-

няющей фазы, а также различных температур материала.

Пластическая деформация начинается, когда интенсивность напряжений в материале становится равной предельному напряжению сдвига τ_0 . Кривые упрочнения характеризуются монотонной зависимостью предельного напряжения сдвига от степени деформации. При малых значениях степени пластической деформации a_{pl} наблюдается заметное увеличение τ .

Рассмотрение кривой упрочнения показывает, что в процессе пластического деформирования материал упрочняется, поскольку повышается предел пластичности. При больших пластических деформациях a_{pl} кривая упрочнения выходит на горизонтальную асимптоту, соответствующую площадке текучести при $\tau = \tau_{\infty}$.

Результаты моделирования показывают, что упрочнение материала наночастицами существенно изменяет прочностные характеристики материала. Уменьшение расстояния между частицами для одной и той же объемной доли упрочняющей фазы приводит к более интенсивному торможению дислокаций, что вызывает упрочнение материала, приводящее к росту значений напряжения течения т. С ростом температуры материал становится более пластичным, что сопровождается понижением напряжения течения материала:

$$\tau_s = \tau_0 + \tau_1 \frac{a - \tau_0/G}{a_* + a}.$$
 (2)

В корреляции (2) G — модуль сдвига матрицы, τ_0 — предел текучести, $\tau_1 = \tau_{\infty} - \tau_0$ — напряжение упрочнения, характеризующее максимальное увеличение напряжения течения в процессе упрочнения материала, a — деформация, a_* — эмпирический параметр, определяющий быстроту выхода кривой течения на асимптоту.

Результаты моделирования показывают, что с ростом температуры происходит уменьшение предела текучести и напряжения упрочнения. Это означает, что с ростом температуры пластическая деформация возникает при меньших напряжениях. Кроме того, уменьшение с ростом температуры τ_1 свидетельствует об ослаблении способности материала к пластическому упрочнению. В рассматриваемом диапазоне изменения температуры зависимости τ_0 и τ_1 могут быть аппроксимированы функциями:

$$\frac{\tau_0}{\tau_{0*}} = C_{00} + \frac{C_{01}}{T_0}T + \frac{C_{02}}{T_0^2}T^2,$$
(3)

$$\frac{\tau_1}{\tau_{1*}} = C_{10} + \frac{C_{11}}{T_0}T + \frac{C_{12}}{T_0^2}T^2.$$
 (4)

ИЗВЕСТИЯ РАН. СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ том 85 № 7 2021

Таблица 1. Материальные константы τ_{0*} , τ_{1*} , a_*

Параметры упрочняющей фазы	Материальные константы
$\Lambda_p = 100$ нм $\delta = 10$ нм	$τ_{0*} = 81.08$ ΜΠa $τ_{1*} = 143.1$ ΜΠa $a_* = 0.011$
$\Lambda_p = 200$ нм $\delta = 20$ нм	$τ_{0*} = 43.13$ ΜΠa $τ_{1*} = 110.13$ ΜΠa $a_* = 0.013$

В зависимостях (4), (5) τ_{0*} и τ_{1*} – предельное напряжение сдвига и упрочнения при температуре $T_0 = 293$ К. Параметры аппроксимации имеют следующие значения: $C_{00} = 0.8665$, $C_{01} =$ = 0.3479, $C_{02} = -0.2144$, $C_{10} = 2.9817$, $C_{11} = -2.7000$, $C_{12} = 0.7183$. Значения материальных констант τ_{0*} , τ_{1*} , a_* для различных размеров упрочняющих частиц δ , а также расстояний между частицами Λ_p представлены в табл. 1.

НАПРЯЖЕННОЕ СОСТОЯНИЕ В СТЕНКЕ ТРУБЫ

Рассмотрим напряженно-деформированное состояние трубы из дисперсно-упрочненного алюминиевого сплава, нагруженной равномерным внутренним давлением p_{in} и находящейся в неоднородном температурном поле (рис. 2).

Будем полагать, что внутренняя стенка трубы имеет постоянную температуру $T = T_{in}$, а внешняя – $T = T_{ex}$. Отметим, что если торцевые стенки трубы теплоизолированы, то распределение температуры не будет зависеть от осевой координаты *z*. Кроме того, вследствие осевой симметрии рассматриваемой задачи температура не будет зависеть от угловой координаты φ . Таким образом,



Рис. 2. Схема деформирования трубы.

уравнение стационарной теплопроводности может быть записано как [36]:

$$\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left(r\frac{\partial T}{\partial r}\right) = 0.$$
(5)

Граничные условия можно сформулировать в виде:

$$r = R_{in}$$
: $T = T_{in}$; $r = R_{ex}$: $T = T_{ex}$. (6)

Интегрирование уравнения (5) с граничными условиями (6) позволяет определить зависимость температуры от радиальной координаты

$$T = T_{in} + (T_{ex} - T_{in}) \frac{\ln r - \ln R_{in}}{\ln R_{ex} - \ln R_{in}}.$$
 (7)

В основе математической модели напряженного состояния лежат уравнения равновесия [37, 38]. Поскольку рассматривая задача является осесимметричной, нормальные напряжения не зависят от угловой координаты ϕ , касательное напряжение равно нулю $\sigma_{r\phi} = 0$. В случае плоской деформации компоненты вектора перемещения не зависят от координаты *z*. Следовательно будут равны нулю осевая деформация $\varepsilon_{zz} = 0$, сдвиговые компоненты тензора деформации $\varepsilon_{\phi z} = 0$, $\varepsilon_{rz} = 0$. Сдвиговые напряжения также будут равны нулю: $\sigma_{\phi z} = 0$, $\sigma_{rz} = 0$. При этих предположениях баланс напряжений описывается уравнением

$$\frac{d\sigma_{rr}}{dr} + \frac{\sigma_{rr} - \sigma_{\varphi\varphi}}{r} = 0.$$
(8)

Сформулируем граничные условия для уравнения (8). На внутреннюю поверхность трубы $r = R_{in}$ действует однородное поле давления. Давление на внешнюю стенку трубы $r = R_{ex}$ полагаем отсутствующим. Таким образом, условия на границах принимают вид:

$$\mathbf{r} = \mathbf{R}_{in}: \, \boldsymbol{\sigma}_{rr} = -p_{in}, \quad \mathbf{r} = \mathbf{R}_{ex}: \, \boldsymbol{\sigma}_{rr} = 0. \tag{9}$$

Характер деформации стенок трубы определяется величиной приложенного давления p_{in} . В рамках данного исследования будем рассматривать случай, когда достигнут предел пластического сопротивления ($p_{in} = p_{pl}$), т.е. деформация всей стенки трубы является пластической. Таким образом, анализ напряженно-деформированного состояния можно провести на основе уравнений деформационной теории пластичности [39, 40].

Известно, что при пластической деформации упрочняющейся среды дополнительным условием, связывающим компоненты тензора напряжений, является условие пластического упрочнения [37]:

$$\left|\sigma_{rr}-\sigma_{\varphi\varphi}\right|=\tau_{s}\left(a\right),\tag{10}$$

Определим закон изменения интенсивности деформаций по радиусу трубы. В основе дефор-

мационной теории пластичности лежат представления [41], что изменения объема за счет пластических деформаций не происходит. Объемная деформация возникает только в результате упругих и температурных напряжений. Таким образом, при пластической деформации в неоднородном температурном поле объемная деформация равна:

$$\varepsilon_V = 3\alpha_T \left(T - T_{in} \right). \tag{11}$$

При малых растяжениях или сжатиях и сдвигах величина объемной деформации равна:

$$\varepsilon_V = \varepsilon_{rr} + \varepsilon_{\varphi\varphi} + \varepsilon_{zz}.$$
 (12)

Компоненты тензора деформаций определяются соотношениями Коши и при наличии осевой симметрии и плоского деформированного состояния имеют вид:

$$\varepsilon_{rr} = \frac{du_r}{dr}, \ \varepsilon_{\varphi\varphi} = \frac{u_r}{r}, \ \varepsilon_{zz} = 0.$$
 (13)

В уравнении (13) *u_r* – радиальная составляющая вектора перемещения.

С учетом зависимостей (11)–(13) поле перемещения может быть найдено из решения уравнения:

$$\frac{\partial u_r}{\partial r} + \frac{u_r}{r} = 3\alpha_T \left(T - T_{in}\right). \tag{14}$$

Интенсивность сдвиговых деформаций, вызванная силовой нагрузкой, согласно [34, 37, 38] равна:

$$a = \sqrt{2\left(\left(\varepsilon_{rr}^{d}\right)^{2} + \left(\varepsilon_{\varphi\varphi}^{d}\right)^{2} + \left(\varepsilon_{\varphiz}^{d}\right)^{2}\right)},$$
(15)

где компоненты девиатора деформаций определяются из условий:

$$\varepsilon_{rr}^{d} = \varepsilon_{rr} - \frac{1}{3}\varepsilon_{V}, \quad \varepsilon_{\varphi\varphi}^{d} = \varepsilon_{\varphi\varphi} - \frac{1}{3}\varepsilon_{V}, \quad \varepsilon_{zz}^{d} = -\frac{1}{3}\varepsilon_{V}.$$
 (16)

АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ

Балансные уравнения для элементов дефектно-дислокационной структуры и механики деформируемого твердого тела решались численно с использованием метода пятого порядка Рунге— Кутта—Мерсона [42].

На рис. За показаны зависимости предела пластического сопротивления трубы p_{pl} от температуры внешней стенки трубы. При нагреве внешней стенки материал наружных слоев трубы становится более пластичным. В результате этого величина давления, необходимого для достижения пластической деформации внешней стенки, уменьшается. Охлаждение внешней стенки, напротив, приводит к росту предела пластического сопротивления. Отметим, что при фиксированном значении T_{in} варьирование температуры внешней


Рис. 3. Зависимость предела пластического сопротивления от температуры стенок трубы: *a* – от внешней стенки (кривые *I*, *4* – *T_{in}* = 293 K; кривые *2*, *5* – *T_{in}* = 393 K; кривые *3*, *6* – *T_{in}* = 493 K); *6* – от внутренней стенки (*I*, *4* – *T_{ex}* = 293 K, *2*, *5* – *T_{ex}* = 393 K, *3*, *6* – *T_{ex}* = 493 K). Радиусы трубы: *R_{in}* = 0.1 м, *R_{ex}* = 0.105 м. Масштабные характеристики упрочняющей фазы: Λ_p = 100 нм, δ = 10 нм (кривые *1*–*3*), Λ_p = 200 нм, δ = 20 нм (кривые *4*–*6*).

стенки в диапазоне 200 К приводит к значительному изменению предела пластического сопротивления (для рассматриваемой геометрии это изменение составляет около 15%). Таким образом, для расчета прочностных характеристик теплообменника необходимо учитывать неоднородность распределения температуры в его стенках.

Аналогичные зависимости, характеризующие влияние температуры внутренней стенки на пластическую деформацию трубы, иллюстрирует рис. 36. Увеличение температуры внутренней стенки при фиксированном значении T_{ex} уменьшает сопротивляемость пластической деформации внутренних слоев трубы, что вызывает уменьшение p_{pl} . При охлаждении внутренней стенки трубы предел пластического сопротивления увеличивается. Изменение p_{pl} при вариации T_{in} в диапазоне 200 К для рассматриваемых размеров трубы ($R_{in} = 0.1$ м, $R_{ex} = 0.105$ м) также составляет 15%. Таким образом, для расчета прочностных характеристик теплообменника необходимо учитывать неоднородность распределения температуры в его стенках.

В сплавах с меньшими расстояниями между упрочняющими частицами при одной и той же объемной доле частиц требуется существенно большее давление для достижения пластической деформации стенок трубы. Таким образом, уменьшение расстояния между частицами вызывает упрочнение материала, приводящее к росту предела пластического сопротивления. Отметим, что для сплавов с различными параметрами упрочняющейся фазы характер зависимостей предела пластического сопротивления от температуры стенки трубы не изменяется. На рис. 4 приведены зависимости радиального σ_{rr} , тангенциального $\sigma_{\phi\phi}$ и осевого σ_{zz} напряжений от радиальной координаты, рассчитанные при различных значениях температуры внешней и внутренней стенки.

На рис. 4*a* приведена зависимость напряжения σ_{rr} от радиальной координаты, рассчитанная для внутреннего давления, соответствующего пределу пластического сопротивления трубы $p_{in} = p_{pl}$. Абсолютные значения напряжения σ_{rr} монотонно уменьшаются от $|\sigma_{rr}| = p_{in}$ до 0 по мере удаления от внутренней стенки и приближении к внешней. Результаты проведенных исследований показывают, что распределение радиальных напряжений близко к линейному и может быть апроксимировано зависимостью

$$\sigma_{rr} = -p_{in} \frac{R_{ex} - r}{R_{ex} - R_{in}}.$$
(17)

Как уже отмечалось, увеличение температуры стенок трубы приводит к тому, что деформация стенки трубы по всей ее толщине становится пластической при меньшей величине приложенного давления. Таким образом, абсолютные значения радиальных напряжений при $p_{in} = p_{pl}$ с ростом температуры стенок трубы уменьшаются. Наиболее заметен этот эффект вблизи внутренней, нагруженной стенки трубы. Вблизи внешней стенки трубы этот эффект выражен слабо.

На рис. 46 представлено изменение напряжения $\sigma_{\varphi\varphi}$ по толщины стенки, рассчитанное для $p_{in} = p_{pl}$. Величина тангенциальных напряжений на внутренней стенке трубы равна $\sigma_{\varphi\varphi}(R_{in}) = \tau_s - p_{in}$, а на



Рис. 4. Распределение напряжений по стенке трубы: a – радиальных σ_{rr} , δ – тангенциальных $\sigma_{\phi\phi}$, e – осевых σ_{zz} . Радиусы трубы: $R_{in} = 0.1$ м, $R_{ex} = 0.105$ м. Масштабные характеристики упрочняющей фазы: $\Lambda_p = 100$ нм, $\delta = 10$ нм. Температура стенок трубы: I, 4, $7 - T_{in} = 493$ K; 2, 5, $e - T_{in} = 393$ K; 3, 6, $9 - T_{in} = 293$ K; I, 2, $3 - T_{ex} = 493$ K; 4, 5, $6 - T_{ex} = 393$ K; 7, 8, $9 - T_{ex} = 293$ K.

внешней стенке трубы соответствует пределу текучести при $T = T_{ex}$: $\sigma_{\varphi\varphi}(R_{ex}) = \tau_0(T_{ex})$.

Увеличение температуры внешней стенки приводит к уменьшению значений $\sigma_{\phi\phi}(R_{ex})$, а нагрев внутренней стенки к уменьшению $\sigma_{\phi\phi}(R_{in})$. Если температура внешней стенки превышает температуру внутренней, то $\sigma_{\phi\phi}(R_{in}) > \sigma_{\phi\phi}(R_{ex})$. При этом зависимость $\sigma_{\phi\phi}(r)$ является убывающей. При $T_{ex} \leq T_{in}$ зависимость $\sigma_{\phi\phi}(r)$ становится возрастающей. Результаты расчетов показывают, что тангенциальные напряжения при достижении предела пластического сопротивления с ростом температуры стенки трубы уменьшаются. Отметим, что напряжения, связанные с деформацией стенки трубы в тангенциальном направлении $\sigma_{\phi\phi}$, более чем на порядок превосходят по абсолютной величине напряжения сжатия в радиальном направлении σ_{rr} .

Радиальное распределение осевого напряжения σ_{zz} качественно повторяет распределение тангенциального напряжения $\sigma_{\phi\phi}$ (рис. 4*e*): при $T_{ex} \leq T_{in}$ зависимость $\sigma_{zz}(r)$ является возрастающей, а при $T_{in} < T_{ex}$ – убывающей. Таким образом, напряженное состояние обогреваемой трубы характеризуется наибольшими значениями осевого напряжения на внутренней стенке, а охлаждаемой – на внешней.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты математического моделирования показали, что охлаждение внешней стенки трубы приводит к росту предела пластического сопро-

ko O.V., Daneyko O.I., Kovalevskava T.A. // Russ. Phys.

10. Матвиенко О.В., Данейко О.И., Ковалевская Т.А. // Изв. вузов. Физ. 2019. Т. 62. № 4. С. 144; Matvienko O.V., Daneyko O.I., Kovalevskava T.A. // Russ. Phys. J. 2018. V. 62. No. 4. P. 720.

J. 2018. V. 61. No. 8. P. 1520.

- 11. Матвиенко О.В., Данейко О.И., Ковалевская Т.А. // Изв. вузов. Физ. 2019. Т. 62. № 10. С. 50; Matvienko O.V., Daneyko O.I., Kovalevskaya T.A. // Russ. Phys. J. 2020. V. 61. No. 8. P. 1805.
- 12. Matvienko O., Daneyko O., Kovalevskava T. // MATEC Web Conf. 2018. V. 243. Art. No. 00022.
- 13. Матвиенко О.В., Данейко О.И., Ковалевская Т.А. // Изв. вузов. Физ. 2020. Т. 63. № 5. С. 64; Matvienko O.V., Daneyko O.I., Kovalevskaya T.A. // Russ. Phys. J. 2020. V. 63. No. 5. P. 779.
- 14. Данейко О.И., Ковалевская Т.А., Матвиенко О.В. // Изв. вузов. Физ. 2018. Т. 61. № 7. С. 40; Daneyko O.I., Kovalevskaya T.A., Matvienko O.V. // Russ. Phys. J. 2018. V. 61. No. 7. P. 1229.
- 15. Данейко О.И., Ковалевская Т.А., Кулаева Н.А. // Изв. вузов. Физ. 2017. Т. 60. № 3. С. 116; Daneyko O.I., Kovalevskaya T.A., Kulaeva N.A. // Russ. Phys. J. 2017. V. 60. No. 3. P. 508.
- 16. Ланейко О.И., Ковалевская Т.А. // Изв. вузов. Физ. 2018. T. 61. № 9. C. 120; Daneyko O.I., Kovalevskaya T.A. // Russ. Phys. J. 2018. V. 61. No. 9. P. 1687.
- 17. Данейко О.И., Ковалевская Т.А., Кулаева Н.А. и др. // Изв. вузов. Физ. 2017. Т. 60. № 5. С. 69; Daneyko O.I., Kovalevskava T.A., Kulaeva N.A. et al. // Russ. Phys. J. 2017. V. 60. No. 5. P. 821.
- 18. Ковалевская Т.А., Данейко О.И. // Изв. вузов. Физ. 2019. T. 62. № 12(744). C. 81; Kovalevskava T.A., Daneyko O.I. // Russ. Phys. J. 2020. V. 62. No. 12. P. 2247.
- 19. Ковалевская Т.А., Данейко О.И., Шалыгина Т.А. // Изв. вузов. Физ. 2020. Т. 63. № 4(748). С. 139; Кочаlevskaya T.A., Daneyko O.I., Shalygina T.A. // Russ. Phys. J. 2020. V. 63. No. 4. P. 688.
- 20. Arnhold V., Hummert K. New materials by mechanical alloying techniques. Oberursel: DGM Inform. Verlag, 1989. P. 263.
- 21. Weber J.H., Schelleng R.D. Dispersion strengthened aluminum alloys. Warrendale: TMS, 1988. P. 468.
- 22. Ashby M.F., Johnson K. Materials and design: the art and science of materials selection in product design. Oxford: Butterworth Heinemann, 2002. 390 p.
- 23. Hymphreys F.J., Martin J.W. // Phil. Mag. 1967. V. 16. No. 143. P. 927.
- 24. Orowan E. In: Symposium on internal stresses in metals and alloys. London: Inst. of Metals, 1948. P. 451.
- 25. Ashby M.F. // Phil. Mag. 1966. V. 14. P. 1157.
- 26. Ebeling R., Ashby M.F. // Phil. Mag. 1966. V. 13. P. 805.
- 27. Hirsch P.B., Hymphreys F.J. // Scr. Met. 1973. V. 7. P. 259.
- 28. Hazzledine P.M., Hirsch P.B. // Phil. Mag. 1974. V. 30. P. 1331.
- 29. Humphreys F.J., Hirsch P.B. // Phil. Mag. 1976. V. 34. P. 373.
- 30. Ковалевская Т.А., Виноградова И.В., Попов Л.Е. Математическое моделирование пластической де-

тивления. Увеличение температуры внутренней стенки уменьшает сопротивляемость пластической деформации внутренних слоев трубы. При охлаждении внутренней стенки трубы предел пластического сопротивления увеличивается. Для одной и той же абсолютной разности температур внешней и внутренней стенок предел пластического сопротивления тем меньше, чем выше температура внутренней стенки трубы. Абсолютные значения напряжения σ_{rr} монотонно уменьшаются от $|\sigma_{rr}| = p_{in}$ до нуля по мере удаления от внутренней стенки и приближении к внешней. Абсолютные значения радиальных напряжений при $p_{in} = p_{pl}$ с ростом температуры стенок трубы уменьшаются. Тангенциальные напряжения при достижении предела пластического сопротивления с ростом температуры стенки трубы уменьшаются. Если температура внешней стенки превышает температуру внутренней, то зависимость тангенциальных напряжений от радиальной координаты является убывающей, в противном случае – возрастающей. Напряженное состояние обогреваемой трубы характеризуется наибольшими значениями осевого напряжения на внутренней стенке, а охлаждаемой — на внешней.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема № FEMN-2020-0004).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Березовский В.В., Шавнев А.А., Ломов С.Б., Курганова Ю.А. // Авиацион. матер. и технол. 2014. № 6. C. 17.
- 2. Карабасов Ю.С. Новые материалы. М.: МИСиС, 2002. 736 c.
- 3. Matvienko O., Daneyko O., Kovalevskaya T. // Acta Met. Sin. (Engl. Lett.). 2018. V. 31. No. 12. P. 1297.
- 4. Saunders E.A.D. Heat exchangers: selection, design and construction. N.Y.: Longman Sci. and Techn., 1988. 568 p.
- 5. Матвиенко О.В., Данейко О.И., Ковалевская Т.А. // Фунд. пробл. совр. материаловед. 2020. Т. 17. № 3. C. 330.
- 6. Матвиенко О.В., Данейко О.И., Ковалевская Т.А. // Изв. вузов. Физ. 2017. Т. 60. № 2. С. 35; Matvienko O.V., Daneiko O.I., Kovalevskaya T.A. // Russ. Phys. J. 2017. V. 60. No. 2. P. 236.
- 7. Матвиенко О.В., Данейко О.И., Ковалевская Т.А. // Изв. вузов. Физ. 2017. Т. 60. № 4. С. 7; Matvienko O.V., Daneyko O.I., Kovalevskaya T.A. // Russ. Phys. J. 2017. V. 60. No. 4. P. 562
- 8. Матвиенко О.В., Данейко О.И., Ковалевская Т.А. // Изв. вузов. Физ. 2017. Т. 60. № 7. С. 133; Matvienko O.V., Daneyko O I., Kovalevskaya T.A. // Russ. Phys. J. 2017. V. 60. No. 7. P. 1233.
- 9. Матвиенко О.В., Данейко О.И., Ковалевская Т.А. // Изв. вузов. Физ. 2018. Т. 61. № 8. С. 138; Matvien-

ИЗВЕСТИЯ РАН. СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ № 7 2021 том 85

формации гетерофазных сплавов. Томск: Изд. ТГУ, 1992. 167 с.

- Humphreys F.J., Hirsch P.B. // Proc. Phys. Soc. 1973. V. 318(1532). P. 73.
- Луц А.Р., Галочкина И.А. Алюминиевые композиционные сплавы – сплавы будущего. Самара: СамГТУ, 2013. 82 с.
- Мэтьюз Ф., Ролинес Р. Композитные материалы. М.: Техносфера, 2004. 408 с.
- Горшков А.Г., Старовойтов Э.И., Тарлаковский Д.В. Теория упругости и пластичности. М.: Физматлит, 2002. 416 с.
- 35. *Polmear L.J.* Light alloys: metallurgy of lights metals. John Willey and Sons, 1995. 235 p.
- 36. *Кутателадзе С.С.* Основы теории теплообмена. М.: Атомиздат, 1979. 416 с.

- 37. *Малинин Н.Н.* Прикладная теория пластичности и ползучести. М.: Машиностроение, 1975. 400 с.
- Матвиенко О.В., Данейко О.И., Ковалевская Т.А. // Изв. вузов. Физ. 2018. Т. 61. № 4. С. 113; Matvienko O.V., Daneyko O.I., Kovalevskaya Т.А. // Russ. Phys. J. 2018. V. 61. No. 4. Р. 730.
- 39. *Timoshenko S.P., Goodier J.N.* Theory of elasticity. N.Y.: McGraw Hill, 2010. 567 p.
- Матвиенко О.В., Данейко О.И., Ковалевская Т.А. // Изв. вузов. Физ. 2018. Т. 61. № 5. С. 140; Matvienko O.V., Daneyko O.I., Kovalevskaya Т.А. // Russ. Phys. J. 2018. V. 61. No. 5. P. 962.
- 41. *Chakrabarty J.* Theory of plasticity. N.Y., Hamburg, London, Paris, Sydney, Tokyo: Mc Graw Hill Book Company, 1987. 791 p.
- 42. *Chapra S.* Numerical methods for engineers. N.Y.: McGraw, 2015. 518 p.

Stress-strain state of the tube from heterophase alloy subjected to internal pressure in an inhomogeneous temperature field

O. V. Matvienko^{*a*, *b*, *, O. I. Daneyko^{*a*, *b*}, T. A. Kovalevskaya^{*a*, *b*}}

^aTomsk State University of Architecture and Building, Tomsk, 634003 Russia

^bNational Research Tomsk State University, Tomsk, 634050 Russia *e-mail: matvolegv@mail.ru

The investigation of the influence of the temperature distribution on the stress-strain state of a tube made of disperse-hardened aluminum subjected to internal pressure has been carried out. The stress-strain state of a heated tube is characterized by the highest values of tangential and axial stresses in the vicinity of the inner wall, and the cooled one - on the outer one. The absolute values of the radial stresses monotonically decrease with distance from the inner pipe wall.

УДК 538.91:539.90

ВЛИЯНИЕ ЧАСТОТЫ ИМПУЛЬСНОГО МАГНИТНОГО ПОЛЯ НА СТАРЕНИЕ АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА Al–Si–Cu–Fe

© 2021 г. Ю. В. Осинская¹, А. В. Покоев¹, С. Г. Магамедова^{1, *}

¹Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева", Самара, Россия

> *E-mail: ShakhbanovaSel@mail.ru Поступила в редакцию 25.01.2021 г. После доработки 25.02.2021 г. Принята к публикации 29.03.2021 г.

Приведены данные по металлографии, микротвердости, параметрам решетки, параметрам тонкой структуры и фазовому составу алюминиевого сплава Al–Si–Cu–Fe, отожженного при температуре 175°C, времени отжига 4 ч, в импульсном магнитном поле амплитудой напряженности 557.0 кА/м и частотой от 1 до 7 Гц и в его отсутствии. Сформулированы основные наблюдаемые закономерности изменения структуры и свойств материала в процессе отжига.

DOI: 10.31857/S0367676521070176

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время достоверно установлено, что на процесс твердения и упрочнения стареющих закаленных сплавов существенным образом влияют внешние воздействия — пластическая деформация, статическое и динамическое давление, ультразвуковое воздействие, корпускулярное облучение, малые добавки примесей и т.д. В последние годы наблюдается интерес к изучению влияния слабых магнитных полей на характеристики и свойства различных материалов. Под слабыми магнитными полями понимают поля с магнитной энергией порядка $E_m \approx \mu_B B \ll kT (\mu_B - магнетон Бо$ ра, B – индукция магнитного поля ~1 Тл, k – постоянная Больцмана, Т – абсолютная температура). Слабые магнитные поля могут влиять на микро- и макроскопические свойства различных диамагнитных материалов, и это получило название магнитопластического эффекта (МПЭ). Под действием магнитных полей изменяются микротвердость, внутреннее трение, предел прочности и другие макроскопические свойства [1-3] в ионных кристаллах, полупроводниках, металлах, молекулярных кристаллах, полимерах и т.д.

В [4] установлено, что при искусственном старении закаленного технического сплава бериллиевой бронзы БрБ-2 в постоянном магнитном поле (ПМП) увеличение микротвердости может достигать ~30%. Поскольку пластические свойства сплава при этом уменьшаются, наблюдаемый эффект можно определить как "отрицательный" МПЭ [1–3]. Интересно, что в импульсном магнитном поле (ИМП) с амплитудой 557.2 кА/м и частоте импульсов от 1 до 7 Гц старение сплава бериллиевой бронзы БрБ-2 при идентичных условиях приводит к "положительному" МПЭ, величина которого достигает ~20% [5]. Представляет интерес выяснение степени общности эффекта влияния наложения ИМП на свойства других металлических сплавов, в частности, на алюминиевый сплав Al–Si–Cu–Fe.

В связи с этим, целью данной работы является комплексное экспериментальное исследование влияния частоты ИМП на микроструктуру, микротвердость, параметры тонкой структуры и фазовый состав состаренного закаленного алюминиевого сплава Al–Si–Cu–Fe.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В табл. 1 представлены режимы термомагнитной обработки для алюминиевого сплава Al–Si– Cu–Fe. Отжиг образцов проводился в ИМП и без него в вакуумной камере при давлении остаточных паров 10^{-3} Па.

Ниже приводятся основные результаты, полученные комплексом следующих методов исследования: металлографического, рентгеноструктурного и рентгенофазового анализов и измерения микротвердости с компьютерной обработкой результатов измерений.

Металлографические измерения выполнены на оптическом металлографическом микроскопе МИМ—8М. Размер зерна определяли с помощью программы "ВидеоТестРазмер-5.0". В табл. 2 представлены результаты расчета доли площади темных

Температура закалки, °С	Время выдержки, ч	Температура старения, °С	Время старения, ч	Напряженность ИМП, кА/м	Частота ИМП, Гц
535	2	175	4	557.2	1-7

Таблица 1. Режимы термической и термомагнитной обработок алюминиевого сплава Al-Si-Cu-Fe

Таблица 2. Доля площади в %, приходящейся на темные участки, от общей площади металлографического шлифа

Время отжига t, ч	Амплитуда напряженности <i>H</i> , кА/м	Частота ИМП v, Гц	Доля площади, %		
Исходное состояние	-	_	48		
Закалка 535°С (2 ч) → 20°С	-	_	51		
4	0	0	16		
Частотная зависимость					
		1	45		
		2	47		
		3	52		
4	557.2	4	51		
		5	49		
		6	48		
		7	42		

участков от общей площади металлографического шлифа, а на рис. 1 представлены типичные фотографии, снятые с поверхности образцов.

Микротвердость измеряли с помощью микротвердомера HAUSER при нагрузке 100 г и времени нагружения — 7 с. Каждое значение микротвердости получали усреднением по 30 измерениям. Относительная ошибка среднего значения микротвердости составила 1—3%.

Рентгеновский анализ проводили в Со K_{α} -излучении на дифрактометре ДРОН-2, оснащенном аппаратно-программным комплексом управления, регистрации и обработки результатов измерений. Режимы рентгеносъемки: анодный ток — 20 мА; напряжение на рентгеновской трубке — 30 кВ; скорость движения счетчика — 0.2 и 0.4°/мин; щели: 0.5–4–0.5. Относительная ошибка отдельного измерения параметра решетки составила 0.03%.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Металлографические исследования проводились на образцах алюминиевого сплава Al–Si– Cu–Fe в исходном состоянии (состояние поставки), после закалки и отжига. На рис. 1 представлены типичные фотографии, снятые с поверхности образцов, а в табл. 2 – доля площади в %, приходящейся на темные участки, от общей площади металлографического шлифа. В исходном состоянии (рис. 1*a*) на поверхности металлографического шлифа наблюдаются светлые и темные участки, которые идентифицируются как фазы α-твердого раствора на основе алюминия и кремния с элементами эвтектики (Al + Si). Согласно табл. 2 площадь, соответствующая темным участкам, составляет 48% общей площади. Структурные составляющие ярко выражены и имеют различную ориентировку по отношению к поверхности шлифа.

После закалки сплава (рис. 1*б*) структурные составляющие стали более округлой формы и равномерно распределились по поверхности шлифа. Площадь темных участков практически не изменилась и равна 51%.

Старение сплава без наложения поля длительностью 4 ч (рис. 1*в*) приводит к существенным изменениям микроструктуры сплава, темные участки на поверхности шлифа приобретают вытянутую форму, а их площадь значительно уменьшается по сравнению с закаленным состоянием и составляет 16% от общей площади.

При наложении ИМП на старение сплава длительностью 4 ч (рис. 1*г*) форма темных участков микроструктуры сплава по-прежнему остается вытянутой и приобретает игольчатую форму, а их площадь увеличивается и занимает от 37 до 49% поверхности шлифа. Таким образом, наложение ИМП на старение сплава приводит к увеличению



Рис. 1. Типичные фотографии, снятые с поверхности образцов алюминиевого сплава Al–Si–Cu–Fe (a – исходное состояние; δ – закалка 535°C (2 ч) в воду 20°C; e – отжиг 4 ч, 0 кА/м; e – отжиг 4 ч, 557.2 кА/м, 6 Гц).

площади темных структурных составляющих от 1.1 до 2.5 раз.

Результаты измерений влияния частоты ИМП на микротвердость алюминиевых сплавов представлены на рис. 2, из которого видно, что в закаленном состоянии среднее значение микротвердости составляет 610 МПа. После закалки значение микротвердости увеличилось и достигло своего значения 790 МПа. Полученное значение микротвердости согласуется с литературными данными [6], что свидетельствует о достоверности результатов настоящей работы.

Старение при температуре 175° С и времени 4 ч приводит к увеличению микротвердости исследуемого сплава. Это объясняется тем, что при старении металлического сплава выделяются фазы (в частности, Mg₂Si), которые тормозят движение дислокаций и тем самым, приводят к возрастанию прочностных свойств сплава [7].

Наложение ИМП амплитудой напряженности 557.2 кА/м и частотой от 1 до 7 Гц длительностью 4 ч приводит к уменьшению микротвердости до 51%, при этом пластические свойства сплава возрастают. Наблюдается, так называемый, положительный магнитопластический эффект (МПЭ) [2–4]. Кроме этого, при частоте 2 и 7 Гц наблюдается максимальные значения микротвердости. Уменьшение микротвердости можно связать с тем,



Рис. 2. Зависимость микротвердости алюминиевого сплава Al–Si–Cu–Fe от частоты ИМП при времени старения 4 ч.

что при наложении ИМП структура сплава испытывает значительные изменения и становится более совершенной, однородной и менее искаженной, как показали результаты рентгенофазового анализа, приведенные ниже. Вследствие этого, движущие дислокации встречают на своем пути меньшее количество препятствий (фазы, границ зерен и т.д.), и сплав становится более пластичным.

В совокупности с данными металлографического анализа уменьшение микротвердости в ИМП можно объяснить следующем образом: при старении атомы кремния частично покидают α -твердый раствор на основе алюминия (светлые участки), при чем этот процесс идет более интенсивно при наложении ИМП, так как площадь темных участков поверхности шлифа в ИМП больше, чем без него. В следствии чего, обедненные кремнием светлые участки металлографического шлифа становятся более мягкими, чем темные, в результате этого микротвердость сплава уменьшается.

Большую информацию о структуре исследуемого материала несут сведения о параметре решетки. В связи с этим, проведен рентгенографический анализ (РГА) образцов, отожженных в ИМП при частоте от 1 до 7 Гц и без него. На рис. 3 представлена частотная зависимость параметра решетки при температуре отжига 175°С и времени отжига 4 ч, построенная по результатам расчета по линии (311). Данные, полученные методом РГА, дают представление о полной картине изменения параметра решетки исследуемого материала.

Из рис. 3 видно, что после закалки от 535°С (2 ч) в воду, параметр решетки сплава больше параметра решетки чистого алюминия и составляет



Рис. 3. Зависимость параметра решетки алюминиевого сплава Al–Si–Cu–Fe от частоты ИМП.

4.054 Å; это связано с наличием в твердом растворе алюминия атомов кремния и магния, которые являются примесью внедрения и замещения, соответственно.

В процессе старения сплава происходит перераспределение атомов кремния между α-твердым раствором на основе алюминия и фазой кремния, в результате чего значения параметра решетки сплава увеличиваются по сравнению с закаленным состоянием, что наглядно видно на рис. 3.

Параметр решетки сплава, состаренного в ИМП, имеет тенденцию к уменьшению своего значения по сравнению с параметром решетки сплава, состаренного без поля. Однако анализ результатов позволил сделать вывод, что с изменением частоты ИМП в интервале от 1 до 7 Гц параметр решетки практически не изменяется.

Методом аппроксимации (рис. 4) было установлено, что значения средних размеров блоков когерентного рассеяния при наложении ИМП всегда больше, чем в его отсутствие, а значения величин относительных микродеформаций и плотности дислокаций при наложении поля ниже, чем значения, полученные без него. Это свидетельствует о том, что структура сплава при наложении ИМП становится менее искаженной, чем в его отсутствии.

Кроме этого, из рис. 2 и 4 видно, что наблюдается корреляция между частотными зависимостями микротвердости и частотными зависимостями параметров тонкой структуры, а именно: максимальным значениям микротвердости соответствуют минимальные размеры блоков когерентного рассеяния и максимальные значения плотности дислокаций и величин относительных микродеформаций. Стоит отметить, что при старении сплава в течение 4 ч без наложения ИМП значения средних размеров блоков когерентного рассеяния составляют порядка 74 нм, данный факт имеет большое научное и практическое значение для получения наноматериалов с заданными свойствами.

Относительная ошибка отдельного измерения среднего блока когерентного рассеяния, плотности дислокаций и величины относительной микродеформации составляет 15, 50 и 30% соответственно.

В результате проведенного РФА по дифрактограммам исследуемых образцов получены данные об интенсивностях дифракционных линий, межплоскостных расстояниях и полуширине линий каждого образца. По полученным данным были идентифицированы фазы, выделившиеся в процессе старения в ИМП и без него.

На дифрактограммах исходного и закаленного образцов наблюдаются линии α-твердого раствора на основе алюминия, которые смещены в сторону меньших углов относительно линий чистого алюминия. Данное смещение линий обусловлено наличием в твердом растворе алюминия атомов кремния, которые являются примесью внедрения. Атомы кремния располагаются в междоузлиях кристаллической решетки алюминия, что приводит к увеличению параметра решетки сплава и, как следствие, к смещению линий на дифрактограммах. Так же обнаруживаются линии, соответствующие фазе Mg₂Si и чистому кремнию. Кроме этого, интенсивность всех линий уменьшается, а их полуширина увеличивается, что свидетельствует о искаженности кристаллической решетки сплава в связи с наличием примесей.

Отжиг 4 ч без наложения поля приводит к уменьшению интенсивности всех наблюдаемых линий до 2 раз и их уширению. Данный факт указывает о большей искаженности кристаллической решетки, связанной с процессами старения и перестройки структуры. Кроме этого, во всем интервале времен старения наблюдается наличие фазы Mg_2Si и чистого кремния. Также, во всем исследованном временном интервале наблюдается смещение линий α -твердого раствора на основе алюминия в сторону меньших углов, что связано с увеличением параметра решетки сплава.

Наложение ИМП амплитудой напряженности 557.2 кА/м и частотой от 1 до 7 Гц длительностью 4 ч приводит практически всегда к увеличению интенсивности всех наблюдаемых линий до 4 раз (линий α -твердого раствора на основе алюминия, кремния и Mg₂Si) и уменьшению их полуширины, что свидетельствует о формировании более совершенной и однородной структуры сплава. Также, во всем исследованном частотном интервале наблюдается смещение линий α -твердого раствора на основе алюминия, более совершенной и однородной структуры сплава.



Рис. 4. Параметры тонкой структуры алюминиевого сплава Al–Si–Cu–Fe (*a* – частотная зависимость среднего размера когерентно-рассеивающего блока; *б* – частотная зависимость величины относительной микродеформации; *в* – частотная зависимость плотности дислокаций).

сторону больших углов, что связано с уменьшением параметра решетки сплава.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые выполнено комплексное экспериментальное исследование влияния ИМП амплитудой напряженности 557.2 кА/м в интервале частот от 1 до 7 Гц, времени старения 4 ч, температуре отжига 175°С на микроструктуру, микротвердость, параметра решетки, параметра тонкой структуры и фазообразования в алюминиевом сплаве Al–Si– Cu–Fe.

Металлографический анализ показал, что при наложении ИМП частотой от 1 до 7 Гц площадь темных структурных составляющих, соответствующих чистому кремнию с элементами эвтектики, увеличилась до 3 раз.

Наблюдается положительный МПЭ, приводящий к уменьшению микротвердости до 51%, при этом пластические свойства сплава возрастают.

Метод рентгенографического анализа показал, что наложение ИМП на старение алюминиевого

сплава Al–Si–Cu–Fe не приводит к существенным изменениям параметра решетки, но наблюдается тенденция к его уменьшению по сравнению с параметром решетки сплава, состаренного без наложения магнитного поля.

Старение сплава в течение 4 ч без наложения ИМП значения средних размеров блоков когерентного рассеяния составляют порядка 74 нм, данный факт имеет большое научное и практическое значение для получения наноматериалов с заданными свойствами.

Обнаружено, что значения средних размеров блоков когерентного рассеяния при наложении ИМП всегда больше, чем в его отсутствие, а значения величин относительных микродеформаций и плотности дислокаций при наложении поля ниже, чем значения, полученные без него. Это свидетельствует о том, что структура сплава при наложении ИМП становится менее искаженной, чем в его отсутствии.

Наблюдается корреляция между частотными зависимостями микротвердости и частотными зависимостями параметров тонкой структуры, а

именно: максимальным значениям микротвердости соответствуют минимальные размеры блоков когерентного рассеяния и максимальные значения плотности дислокаций и величин относительных микродеформаций.

Старение сплава без наложения ИМП приводит к уменьшению интенсивности до 2 раз и уширению всех линий (α -твердого раствора на основе алюминия, фазы Mg₂Si и чистого кремния), наблюдаемых на дифрактограммах. Это указывает о искаженности решетки, связанной с процессами старения и перестройкой структуры.

Наложение ИМП амплитудой напряженности 557.2 кА/м и частотой от 1 до 7 Гц длительностью 4 ч приводит практически всегда к увеличению интенсивности всех наблюдаемых линий до 4 раз (линий α-твердого раствора на основе алюминия, кремния и Mg₂Si) и уменьшению их полуширины, что свидетельствует о формировании более совершенной и однородной структуры.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Альшиц В.И., Даринская Е.В., Колдаева М.В. и др. // Кристаллография. 2003. Т. 48. С. 838.
- Головин Ю.И. // ФТТ. 2004. Т. 46. №. 5. С. 769; Golovin Yu.I. // Phys. Sol. St. 2004. V. 46. No. 5. Р. 789.
- 3. Моргунов Р.Б. // УФН. 2004. Т. 174. № 2. С. 131; Morgunov R.B. // Phys. Usp. 2004. V. 47. P. 125.
- 4. Post R., Osinskaya J.V., Divinski S.V. et al. // Defect Diffus. Forum. 2018. V. 383. P. 173.
- 5. Осинская Ю.В., Петров С.С., Покоев А.В. // Изв. СамНЦ РАН. 2009. Т. 11. № 5. С. 56.
- Белов Н.А., Савченко С.В., Хван А.В. Фазовый состав и структура силуминов: Справочное издание. М.: МИСиС, 2008.
- 7. Бунин К.П., Баранов А.А. Металлография. М.: Металлургия, 1970.

Influence of the pulsed magnetic field frequency on the aging of Al-Si-Cu-Fe aluminum alloy

J. V. Osinskaya^{*a*}, A. V. Pokoev^{*a*}, S. G. Magamedova^{*a*}, *

^aSamara National Research University, Samara, 443086 Russia *e-mail: ShakhbanovaSel@mail.ru

We present data on metallography, microhardness, lattice parameters, fine structure parameters and phase composition of Al–Si–Cu–Fe aluminum alloy annealed at a temperature of 175° C, annealing time of 4 hours, in a pulsed magnetic field with a strength amplitude of 557.0 kA/m and a frequency of 1 to 7 Hz and in its absence. The main observed patterns of changes in the structure and properties of the material during annealing are formulated.

УДК 538.90

КАРБИДНЫЕ ПОКРЫТИЯ НА МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ЛЕНТАХ

© 2021 г. В. П. Коржов*

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки "Институт физики твердого тела Российской академии наук", Черноголовка, Россия *E-mail: korzhov@issp.ac.ru Поступила в редакцию 25.01.2021 г.

После доработки 25.02.2021 г. Принята к публикации 29.03.2021 г.

Представлен твердофазный метод получения карбидных покрытий на металлических поверхностях с использованием терморасширенного графита. В качестве объектов нанесения выбраны фольги ниобия, Ti-сплава с Cr, Mo и Al и сплава Nb–2% Zr. Формирование покрытий происходило при нагреве и выдержке под давлением многослойных пакетов, составленных из металлических фольг, чередовавшихся с лентами терморасширенного графита. Образование покрытий происходило в результате твердофазной диффузии углерода в металлические фольги. Исследованы микроструктуры поперечных сечений лент с карбидными покрытиями, и представлены результаты температурных испытаний на прочность при изгибе слоистых композитов, изготовленных из Nb-фольг и фольг Ti-сплава с карбидными покрытиями.

DOI: 10.31857/S0367676521070115

введение

Карбиды титана, ниобия и циркония характеризуются тем, что химически инертны при комнатной температуре и не окисляются вплоть до 1200°С. Они стойки в расплавах алюминия, меди, латуни, чугуна и сталей. Кроме того, карбиды имеют высокую термическую стойкость. Такие свойства уже в 60-е годы прошлого века сделали их востребованными для нанесения и изготовления покрытий, надежно защищающих поверхности материалов, не противостоящие коррозии при высоких температурах, а также покрытий на рабочую поверхность режущих стальных инструментов для увеличения их твердости [1-4]. Благодаря таким свойствам, детали конструкций из материалов с карбидными покрытиями используются в турбинах и ракетостроении.

В отношении карбида NbC нужно добавить, что он защищает даже поверхность графита, который не защищается другими термостойкими покрытиями, и оказывается достаточно пластичным, что его научились ковать.

В представляемой работе покрытия из карбида металлов планировались использоваться не как самостоятельные функциональные покрытия, а как промежуточный продукт для получения жаропрочных слоистых композитов, предназначенных для работы при высоких, вплоть до 1500°С, температурах. Однако мы не исключаем, что карбидные покрытия, полученные с помощью терморасширенного графита (ТРГ), смогут найти применение и как собственно покрытия. Слоистые композиты, о которых идет речь, это материалы, похожие на сплавы с направленными структурами, характеризующиеся лучшими прочностными свойствами по сравнению со сплавами, имеющими литую структуру и, поэтому, технологии направленной кристаллизации постоянно совершенствуются [5–10]. Для жаропрочных сплавов стремятся сформировать направленно-ячеистую структуру [11] с ячейками из жаропрочных интерметаллических или карбидных фаз, чередующихся со структурными элементами твердого раствора на основе сплав-образующего металла, способного придать сплаву должную трещиностойкость при комнатной температуре.

Подобная структура жаропрочного материала может быть заложена искусственным путем на начальной стадии процесса его получения. Это относится к слоистым композитам с карбидным упрочнением, получаемых в представленной работе.

ПОЛУЧЕНИЕ КАРБИДНЫХ ПОКРЫТИЙ НА МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ЛЕНТАХ

Суть метода состоит в термообработке под давлением многослойных пакетов, сформированных из фольг металлов или сплавов, проложенных отрезками гладкой ТРГ-ленты (ленты из терморасширенного графита). Металлическими элементами для пакетов были фольги ниобия, титанового сплава Ti-10.0% Cr-7.3% Mo-2.6 мас. % Al и сплава Nb-2 мас. % Zr.

Метод относится к категории диффузионных твердофазных методов для получения двухсторон-



Рис. 1. Схематическое изображение пакета и твердофазного диффузионного способа получения карбидных покрытий на металлических фольгах.

них (или односторонних) карбидных покрытий на металлических лентах. На начальном этапе составлялся пакет из 20—30 шт. металлических лент, например, ниобия, толщиной 60 или 70 мкм, и ленточных пар терморасширенного графита, количество которых нужно на одну больше.

Такую пакетную сборку помещали между неподвижным и подвижным пуансонами и подвергали термической обработке (TO) под давлением до 15 МПа при 1500°С в течение 15–60 мин. ТО проводилась в вакуумной камере установки для диффузионной сварки (рис. 1).

После термообработки пакет, в местах соприкосновения двух слоев ТРГ, легко разбирался на исходное количество фольг с 2-сторонними покрытиями. Поверхности фольг зачищались от оставшегося на них графита.

Как следует из сказанного, насыщению поверхности металла углеродом служила графитовая лента марки ТРГ – thermally expanded graphite, но в специальной литературе он значится еще и как exfoliated graphite (отслаивающийся графит).

Способу характерна простота, доступность и эффективность. Используя ленты терморасширенного графита, диффузией в твердой фазе можно получать карбидные покрытия на фольгах, лентах и плоских изделиях любых металлов, способных образовывать с углеродом карбидные соединения. Несмотря на температурные ограничения, а ТРГ стандартно применим лишь при температурах от -200 до +400°С, в случаях, если он "закрыт" в конструкции уплотнением от окисления, то его можно применять при температурах до 2000-2500°С. В связи с этим, для получения карбидных слоев здесь используются ленты ТРграфита в качестве прокладок между металлическими лентами как раз в "закрытой" для графитовых лент конструкции.

МИКРОСТРУКТУРА МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ФОЛЬГ С КАРБИДНЫМИ ПОКРЫТИЯМИ

Исследование структуры металлических фольг с покрытиями проводилось с помощью растровой электронной микроскопии и рентгеновского спектрального анализа (РСА). Микроструктурные исследования, включающие получение изображений объектов во вторичных и отраженных (обратно-рассеянных) электронах и РСА, выполнялись на цифровых электронных сканирующих микроскопах Tescan VEGA-II XMU и CamScan MV230. Микроскопы имеют W-катоды, оснащены YAG-детекторами вторичных и отраженных электронов и рентгеновским микроанализатором. Глубина области характеристического рентгеновского излучения достигала 5-6 мкм. На горизонтальном разрезе это есть круг, а в объеме – зона грушевидной формы с максимальным диаметром ~10 мкм.

Nb-ленты с карбидными покрытиями

На рис. 2 представлены микроструктуры поперечных сечений ниобиевых лент двух толщин после термообработки их в составе пакетов, проложенных двумя лентами ТРГ толщиной ~0.5 мм, и результаты локального РС-анализа.

При используемых нами режимах термообработки многослойных пакетов ТРГ/ТРГ/Nb/ТРГ/ ТРГ/Nb... объем Nb-лент насыщался углеродом до состава эвтектической области (Nb) + β -Nb₂C бинарной диаграммы Nb–C, и на обеих поверхностях каждой ленты формировались покрытия из монокарбида NbC_{1-x}.

По данным локального рентгеновского спектрального анализ (PCA) покрытия состояли из монокарбидов NbC_{1-x} практически одинаковых составов $Nb_{0.93}C_{1.07}$ и $Nb_{0.98}C_{1.02}$ на лентах толщиной соответственно 60 и 70 мкм после термообра-



Рис. 2. Микроструктура поперечного сечения Nb-лент толщиной 60 (*a*) и 70 мкм (б) после твердофазного взаимодействия с лентами ТРГ при 1500°С и 15 МПа в течение 1 ч и их концентрационные профили ниобия и углерода: 1-5 (*a*) и 1-12 (*б*) – точки спектров.

ботки пакета при 1500°С и давлении 15 МПа в течение 1 ч.

Монокарбидные покрытия имели одинаковую толщину, равную ~8.2 мкм, по всей длине лент независимо от их толщины. В покрытиях присутствуют два типа структуры: плотный беспористый слой NbC_{1-x}, граничащий с эвтектической областью (Nb) + β -Nb₂C, толщиной 3.5–4.0 мкм и наружный слой толщиной 4.7–4.2 мкм с зернами, растущими перпендикулярно поверхности ленты-подложки.

В эвтектической структуре Nb-лент наблюдались дискретные выделения вторичного карбида β -Nb₂C размером меньше 1 мкм (рис. 3). В ленте толщиной 60 мкм, как в более тонкой подложке, выделения карбида Nb₂C были несколько больше по размеру и заметно в большем количестве, чем в ленте толщиной 70 мкм.

Концентрация углерода в эвтектической области фольг 60-микронной толщины оставалась постоянной на уровне 30 ат. %, а в ленте толщиной 70 мкм она немонотонно изменялась от ~40 вблизи от слоя NbC_{1-x} до 15-30 ат. % в остальной области эвтектики (см. рис. 2 δ).

Ленты из Ті-сплава с карбидными покрытиями

Состав фолыг Ті-сплава: Ті-10.0% Сг-7.3% Мо-2.6 мас. % Аl. После ТО под давлением пакетов ТРГ/ТРГ/Ті-сплав/ТРГ/ТРГ/Ті-сплав... поверхности лент с покрытиями на микронном уровне были негладкими, а покрытия на лентах – неоднородными по толщине – от ~3.5 до 6–7 мкм, но имели беспористые структуры. Различавшиеся почти в 2 раза давления – 8 и 15 МПа – не влияли на морфологию и структуру покрытий.

По данным локального PC-анализа покрытия состояли из монокарбида титана: (Ті, Ме)С ≡



Рис. 3. Микроструктура эвтектической области Nbленты толщиной 60 (*a*) и 70 мкм (δ) с выделениями карбида β -Nb₂C (показаны стрелками).



Рис. 4. Микроструктура поперечного сечения отрезков ленты из Ті-сплава после ТО под давлением при 1500° С в течение 15 мин под давлением 8 (*a*) и 15 МПа (δ): 1–5 –точки анализа.

≡ ($Ti_{1.18}Me_{0.01}$)_{1.19}C_{0.81}, где Me – Cr, Al, Mo. Согласно двойной диаграмме Ti–C состав самих лент с 6.0 ат. % C соответствовал заэвтектической области α-(Ti,Me) + (Ti,Me)C, где α-(Ti,Me) – твердый раствор углерода в матрице на основе титана.

"Покрытия" на лентах из сплава Nb-2% Zr (puc. 5)

Материал, полученный после термообработки под давлением пакета ТРГ/ТРГ/NbZr/ТРГ/ТРГ/ NbZr... с фольгами из сплава Nb-2% Zr, отличался от всех предыдущих металлических фольг с покрытиями тем, что не имел пограничного карбидного слоя, подобного тем, которые наблюдались на фольгах титанового сплава и ниобия. Взаимодействие фольг (Nb-Zr)-сплава с лентами TP-графита происходило без образования сплошного поверхностного карбилного слоя как такового. Вблизи поверхности и на глубине до 5-7 мкм наблюдались мелкодисперсные выделения карбида на основе Zr в (Nb)-матрице: (Zr,Nb)C = $(Zr_{0.91}Nb_{0.20})_{1.11}C_{0.89}$. По мере продвижения к середине ленты выделения Zr-карбида увеличивались в линейном размере, вытягиваясь в иглы.

По данным PC-анализа матричная фаза представляла собой карбид на основе ниобия: $(Nb,Zr)C_{1-x} = (Nb_{0.97}Zr_{0.15})_{1.12}C_{0.88}$. Если быть точным, то нужно отметить, что в $(Nb,Zr)C_{1-x}$ -матрице, кроме игольчатых карбидных выделений (Zr,Nb)C, наблюдались и глобулярные выделения (Zr,Nb)C размером меньше 1 мкм. И, повидимому, их количество по мере продвижения к середине ленты не изменялось.

В итоге можно констатировать, что образовался композит, состоящий из 2 не трещиностойких, но прочных структурных составляющих — матрицы карбида на основе Nb и выделений карбида на основе Zr. Полученный результат был неожиданным и нетривиальным еще и потому, что сами фольги "хрупко" не разрушались, выдерживая изгиб с радиусом ~10 мм!



Рис. 5. Микроструктура поперечного сечения ленты (Nb–Zr)-сплава после ТО под давлением при 1500°С в течение 45 мин.

Нужно отметить, что возникающая проблема трещиностойкости, в связи с наличием в структуре материала хрупких соединений, давно не считается непреодолимой. Впервые одна из возможностей ее решения была показано еще в 1964 г. в работе [12] путем торможения трещин на слабой границе раздела хрупких фаз. Эта идея впоследствии использовалась при разработке различных слоистых и волокнистых композитов [13, 14]. Поэтому, можно ожидать, что оптимальное совмещение уже полученной структуры через чередование ее, например, со слоями твердых металлических растворов углерода способно будет обеспечить приемлемый уровень трещиностойкости полученного таким образом композита.

ПРОЧНОСТЬ МНОГОСЛОЙНЫХ КОМПОЗИТОВ ИЗ Nb-ФОЛЬГ И ФОЛЬГ Тi-СПЛАВА С КАРБИДНЫМИ ПОКРЫТИЯМИ

Из лент титанового сплава и лент ниобия с карбидными покрытиями были составлены многослойные пакеты для получения из них слоистых композитов с карбидным упрочнением. Режим диффузионной сварки (ДС): 1250°С в течение 2 ч при ~10 МПа.

Из полученных после ДС композитов вырезались образцы для прочностных испытаний на 3точечный изгиб. Длина образцов совпадала с направлением прокатки фольг. Нагрузка прикладывалась перпендикулярно плоскости слоев в композите.

Был проведен большой комплекс испытаний при комнатной температуре и в интервале температур от 650 до 900°С (рис. 6). Общий итог таков, что и при комнатной температуре $\sigma_{\rm B} = 950-1400$ МПа, в температурном интервале 650–900°С – от 400 до 1100 МПа.

Однако анализы результатов испытаний для каждого из композитов в интервале температур $650-900^{\circ}$ С заметно отличаются. Для композита из Nb-фольг $\sigma_{\rm B}$ в интервале от 650 до 850°С нахо-



Рис. 6. Значения предела прочности σ_B многослойных композитов из металлических лент Ті-сплава ($(\bullet, \triangle, \blacktriangle)$ и ниобия ($\blacksquare, \Box, \bigcirc$) с карбидными покрытиями после диффузионной сварки при 1250°С, 2 ч, 10 МПа.

дился в пределах 650—1100 МПа и только при 900°С его верхний предел падал до 950 МПа. В отличие от Nb-композита предел прочности композита из Ti-сплава сначала падал до 400—700 МПа, но при 850—900°С его верхнее значение повышалось до ~1000 МПа.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В процессе термообработки под давлением многослойных пакетов из тонких фольг ниобия или Тi-сплава, чередовавшихся с лентами термически расширенного графита, на поверхностях фольг формировались непрерывные плотные покрытия соответственно монокарбидов NbC_{1-x} и (Ti,Me)C, где Me – Cr, Al и Mo, толщиной до 6–8 мкм. Внутренний объем фольг имел эвтектические структуры из твердых растворов основного металла и тех же монокарбидов.

Из металлических фольг с карбидными покрытиями формировались многослойные пакеты, подвергавшиеся диффузионной сварке под давлением для получения слоистых композитов с упрочнением карбидными слоями. Испытания композитов на прочность при изгибе показали высокие значения. Предел прочности при комнатной температуре для обоих композитов составлял 1000—1400 МПа, а при температурах в интервале 650—900°С изменялся от 600 до 1100 МПа.

Результаты, представленные по фольгам ниобия с 2% циркония, интересны тем, что после диффузионной сварки пакета, составленного из этих фольг, композит может представлять научный интерес как объект, в котором торможение трещин будет происходить на слабой границе раздела хрупких фаз. По теоретическим оценкам такой эффект способен обеспечить приемлемый для слоистого материала уровень трещиностойкости.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Косолапова Т.Я*. Карбиды. М.: Металлургия, 1968. 300 с.
- 2. *Стормс Э.К.* Тугоплавкие карбиды. М.: Атомиздат, 1970. 304 с.
- 3. *Тот Л*. Карбиды и нитриды переходных металлов. М.: Мир, 1974. 294 с.
- 4. *Кипарисов С.С., Левинский Ю.В., Петров А.П.* Карбид титана. Получение, свойства, применение. М.: Металлургия, 1987. 216 с.
- Jackson M.R., Bewley B.P., Rowe R.G. et al. // J. Metals. 1996. V. 48. No. 1. P. 39.
- 6. Bewley B.P., Jackson M.R., Subramanian P.R. // J. Metals. 1999. V. 51. No. 4. P. 32.
- Bewley B.P., Jackson M.R., Zhao J.C., Subramanian P.R. // Met. Mater. Trans. 2003. V. A34. No. 10. P. 2043.
- Светлов И.Л., Абузин Ю.А., Бабич Б.Н. и др. // Журн. функц. мат. 2007. Т. 1. № 2. С. 48.
- Колобов Ю.Р., Каблов Е.Н., Козлов Э.В. и др. Структура и свойства интерметаллидных материалов с нанофазным упрочнением. М.: ИД МИСиС, 2008. 328 с.
- 10. *Коржов В.П., Карпов М.И.* // Материаловедение. 2009. № 11. С. 39.
- 11. *Карпов М.И., Внуков В.И., Коржов В.П. и др.* // Деф. разруш. мат. 2012. № 12. С. 2.
- 12. *Cook J., Gordon J.E.* // Proc. Royal Soc. 1964. V. 282. No. 8. P. 508.
- 13. Анищенков В.М., Милейко С.Т. // ДАН СССР. 1978. Т. 241. № 5. С. 1068.
- Kolchin A.A., Kiiko V.M., Sarkissyan N.S., Mileiko S.T. // Compos. Sci. Technol. 2001. V. 61. No. 7. P. 1079.

Solid phase carbide coatings on metal strips

V. P. Korzhov*

Institute of Solid State Physics RAS, Chernogolovka, 142432 Russia

*e-mail: korzhov@issp.ac.ru

By the example of niobium foils and Ti–Cr–Mo–Al and Nb–Zr alloys, a simple method of solid-phase deposition of carbide coatings on metal surfaces using thermally expanded graphite (TEG) ribbons is described. The production of coatings consisted of heating and holding under pressure of multilayer packages of thin metal foils separated by TEG strips. The coatings were formed by diffusion of carbon into metal foils. The microstructures of ribbons, as well as the results of high-temperature bending strength tests of layered composites made of Nb-foils and Ti-alloy foils with carbide coatings are presented.

УДК 538.90

СВЕРХПРОВОДЯЩАЯ МНОГОСЛОЙНАЯ ЛЕНТА ДЛЯ МЕДИЦИНСКИХ МР-ТОМОГРАФОВ, ИЗГОТОВЛЕННАЯ ПО ТВЕРДОФАЗНОЙ ТЕХНОЛОГИИ

© 2021 г. В. П. Коржов^{1, *}, В. Н. Зверев¹

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки "Институт физики твердого тела Российской академии наук", Черноголовка, Россия *E-mail: korzhov@issp.ac.ru Поступила в редакцию 25.01.2021 г. После доработки 25.02.2021 г.

Принята к публикации 29.03.2021 г.

Описана твердофазная технология получения сверхпроводящей многослойной ленты со слоями толщиной ~150 нм из твердого раствора Ti в Nb и сплава Nb-50% Ti. Толщина ленты -0.1 мм. Измерения критического тока полученных лент при перпендикулярной и параллельной ориентациях внешнего магнитного поля H относительно плоскости слоев показали большую анизотропию в магнитных полях H > 1 Tл. Это свидетельствует о закреплении сверхпроводящих вихрей на несверхпроводящих слоях Nb-твердого раствора. Критический ток в поле 5 Tл достигал 50 A на 1 мм ширины ленты.

DOI: 10.31857/S0367676521070127

ВВЕДЕНИЕ

Первый магниторезонансный томограф (МРТ) со сверхпроводящим магнитом открытого типа с полем 0.35 Тл был представлен в 1997 г. фирмой "Toshiba". МР-томография — это высокоинформативный и безвредный для здоровья человека метод диагностики на принципе магнитного резонанса ядер водорода — элемента, очень распространенного в теле человека. В наше время МРтомографы с использованием сверхпроводимости получают все большее распространение. Две его модели были построены и в России в 2017 г. [1]: полноразмерный томограф с индукцией поля 1.5 Тл и "теплым отверстием" диаметром 90 и длиной 170 см и компактный ортопедический томограф.

Для изготовления сверхпроводящей магнитной системы MP-томографов в России использовали отечественный кабель диаметром 0.8 мм с 19-ю жилами из сплава Nb—50 мас. %Ti в Cu-матрице. Это — деформируемый сплав с температурой перехода в сверхпроводящее состояние 9.6 К, ставший в СССР и за рубежом первым сверхпроводником промышленного производства для практического использования.

Исследования сверхпроводящих сплавов Nb— Ті, приходившиеся на период 1960—1970-х годов, воплотились в промышленную технологию получения многожильных сверхпроводников на основе сплава HT-50 (Nb-50% Ti). В настоящее время исследовательские работы по ним не ведутся.

Занимаясь многослойными материалами, получаемых прокаткой искусственно формируемых многослойных пакетов, на предмет зависимости их механических свойств от толщины слоев, мы обратили внимание на слоистые композиты из сверхпроводящих сплавов Nb—31 и 50 мас. %Ti [9, 10]. Цель — измерить их критическую плотность тока j_c . В сверхпроводниках 2-го рода j_c зависит от того, насколько эффективно сверхпроводящие вихри закрепляются на дефектах структуры, т.е. критическая плотность тока является такой же, как, например, твердость или прочность, а может быть в большей степени, структурно-зависящей характеристикой материала.

В.В. Шмидт [11] при теоретическом рассмотрении взаимодействия вихрей с плоской поверхностью сверхпроводника показал, что даже бездефектные сверхпроводящие пластины толщиной $d \gg \lambda$, где λ – глубина проникновения внешнего магнитного поля в материал, в смешаном состоянии способны нести значительный ток ~10⁵ A/см². Теперь представим, что толстая пластина заменена набором тонких сверхпроводящих пластин, искусственно отделенных друг от друга слоем нормального металла. В этом случае ток будет течь по каждой из пластин, и в целом многослойный сверхпроводник будет нести большой транспортный ток. Такая ситуация была ре-



Рис. 1. Элементы для сборки пакета и его схематическая конструкция с наружными Nb-фольгами.

ализована в многослойных композитах Cu/Nb [12] и Nb/NbTi [9, 10]. В первом из них слои сверх-проводящего ниобия разделялись слоями нормальной меди, в композите Nb/NbTi роль нормального металла выполнял сверхпроводящий ниобий. Но, так как измерения критического тока проводились в магнитных полях в десятки раз превышавших второе критическое магнитное поле Nb-слоев, то они и были "стопорами" или центрами закрепления сверхпроводящих вихрей, возникающих в (Nb–Ti)-слоях композита.

Доказательством эффективного закрепления вихрей на протяженных тонких слоях меди между Nb-слоями или на тонких слоях ниобия между слоями NbTi-сплава была анизотропия $j_{c\parallel}/j_{c\perp}$ критической плотности тока j_c , измеренной при параллельной (||) и перпендикулярной (\perp) ориентациях плоскости слоев композита и магнитного поля. В композите Nb/Cu $j_{c\parallel}/j_{c\perp} = 410$ в полях 0.5– 0.6 Тл [12]. В композите Nb/NbTi в полях 5–6.5 Тл анизотропия увеличивалась с 3–5, для композитов со слоями толщиной ~140 нм, до 235 для лент с расчетной толщиной слоев ~3 нм. В отдельных же случаях отношение $j_{c\parallel}/j_{c\perp}$ превышало 2000 [9, 10].

Значение работы состоит не только в том, что предлагается твердофазная технология, по которой для получения сверхпроводящего многослойного композита Cu/Nb/Nb50Ti не требуются фольги из уже выплавленного сплава Nb–50 мас. % Ti. В отличие от выше цитируемой работы [10] на 1-м ее этапе многослойные пакеты формировались не из фольг ниобия и нибий-титанового сплава уже нужного состава, а из фольг ниобия и титана: Nb/Ti/...Nb/Ti/Nb. Образование (Nb–Ti)-сплава нужного состава происходило вследствие взаимной диффузии между Nb- и Ti-фольгами в процессе двух диффузионных сварок многослойных пакетов, первоначально состоявших из фольг ниобия, титана и меди.

В предложенной твердофазной технологии получения многослойной ленты из сплава Nb– 50% Ті отсутствуют: выплавка Nb-сплава нужной концентрации и последующий передел его слитка, например, в 6-гранный стержень или фольгу (1), а также длительный в течение 300–320 ч отжиг при 280–300°С в вакууме или инертной среде уже почти готовых композитных ленты или провода способом "в бухте" (2).

Представляемый в работе твердофазный способ ориентирован на получение ленточного многослойного сверхпроводника из (Nb—Ti)-сплава. Но есть также вариант твердофазного получения кабеля из Cu-матрицы с жилами Nb/Nb50Ti.

ПОЛУЧЕНИЕ МНОГОСЛОЙНОЙ СВЕРХПРОВОДЯЩЕЙ ЛЕНТЫ ИЗ СПЛАВА Nb-50Ti

Сверхпроводящую многослойную ленту из сплава Nb—50% Ті, стабилизированную медью, получали за два цикла, каждый из которых состоял из диффузионной сварки пакетов, собранных определенным образом, и прокатки их при комнатной температуре.

В 1-м цикле пакеты собирали из Nb- и Tiфольг и элементов U-образной формы из тех же фольг ниобия и титана. Пакет представлял собой набор из чередующихся Nb- и Ti-слоев. На рис. 1 показана конструкция пакета, наружные слои которого были из ниобия. Толщина Nb-фольг была 50 мкм, Ti-фольг – 45 мкм. Суммарное их количество в пакетах – 61 или 79. Толщина пакетов в собранном виде составляла соответственно 2.9–3.0 и 3.7–3.8 мм.

Пакет представлял собой консолидированную конструкцию, благодаря чему над ним можно было проводить нужные технологические процедуры.

Диффузионная сварка (ДС) пакетов происходила в вакууме не ниже, чем 10^{-4} мм рт. ст. Пакет



Рис. 2. Макро- и микроструктура Nb/Ti-пакета (*a*) и профили концентраций Ti и Nb (*б*) в приграничной области между слоями Nb-твердого раствора и сплава Ti–Nb: 1–6 – точки локального PC-анализа.

находился между пуансонами, изготовленными из высокопрочного графита. Между пакетом и пуансонами прокладывались фольги из ТРГ (терморасщепленного графита) толщиной 0.3 мм. В 1-м цикле сварка Nb/Ti-пакетов проходила при 1050°С в течение 10 мин под давлением 16–17 МПа. Во 2-м цикле пакеты содержали наружные и внутренние прокладки из меди, и, поэтому, температура ДС снижалась до 900–950°С при давлении 17–19 МПа, а время сварки увеличивалось до 1.5–2 ч.

Деформацию прокаткой сваренных пакетов проводили при комнатной температуре на 4-х валковом стане тонкой прокатки. Степень деформации за проход составляла 2–3%. Направление прокатки пакетов соответствовало направлению прокатки заложенных в пакеты фольг. В 1-м цикле лента прокатывалась до толщины 0.2– 0.25 мм и разрезалась на отрезки нужной длины для сборки пакетов во 2-м цикле.

Пакеты собирали из отрезков многослойной ленты после 1-го цикла, двух или трех медных полос толщиной 0.15 мм, как стабилизаторов сверх-проводящего состояния композита, и, соответственно, двух или четырех тонких Nb-фольг толщиной 20 мкм, как диффузионных барьеров. Если отрезков из меди было два, то они располагались снаружи пакета, если три — то один медный отрезок располагался еще и посередине пакета.

Ниобиевые фольги прокладывались между медью и набором из многослойных отрезков после 1-го цикла для предотвращения взаимодействия меди с титаном в процессе последующей ДС. Известно, что ниобий по отношению к меди абсолютно инертен при используемых температурах. После 2-го цикла сваренный пакет прокатывали при комнатной температуре до ленты конечной толщины — 0.1 мм.

Расчетные толщины отдельных слоев твердого раствора титана в ниобии (Nb) и NbTi-сплава в ленте конечной толщины составляли ~150 нм.

СТРУКТУРА МНОГОСЛОЙНЫХ КОМПОЗИТОВ

Исследование структуры композитов проводилось с помощью растровой электронной микроскопии и рентгеновского спектрального анализа (РСА). Микроструктурные исследования, включающие получение изображений объектов во вторичных и отраженных (обратно-рассеянных) электронах и РСА, выполнялись на цифровых электронных сканирующих микроскопах Tescan VEGA-II XMU и CamScan MV230 (VEGA TS 5130MM). Оба микроскопа имеют W-катоды, оснашены YAG-детекторами вторичных и отраженных электронов и рентгеновским микроанализатором. Глубина области характеристического рентгеновского излучения достигала 5-6 мкм. На горизонтальном разрезе это соответствовало кругу, а в объеме грушевидной зоне с диаметрами до ~10 мкм.

Структура композитов после 1-го цикла из ДС и прокатки

После 1-й сварки структура Nb/Ti-пакета состояла из светлых и темных слоев (рис. 2). Светлые слои — ниобий. Слои серого цвета — они же на данном рисунке были и наружными слоями титан.

Идентификация слоев устанавливалась с помощью локального РС-анализа (рис. 3*a* и 3*б*). Концентрационные профили вблизи границы

1039



Рис. 3. Структура композитной ленты (Nb)/Nb–Ti толщиной 0.2 мм поперек (a) и вдоль прокатки (b) после первой ДС и прокатки и концентрационные профили титана и ниобия: 1-6 - точки локального РС-анализа.

между слоями ниобия и титана показали. что в условиях ДС при 1050°С и относительно небольшом давлении было достаточно всего 10 мин, чтобы на месте Ті-слоев образовались слои (Ti-Nb)сплава с концентрациями титана и ниобия, меняющимися в направлении от границы к середине слоя от 56 до 73 и от 44 до 27 мас. % соответственно.

Титан же в слоях ниобия растворялся незначительно. В середине Nb-слоя его концентрация была меньше 0.2 мас. % (рис. 36). Результат показал, что твердофазное взаимодействие между слоями происходило за счет диффузии атомов ниобия в титановый слой. В композите уже после первой сварки сформировалась многослойная структура из слоев сверхпроводящего сплава 25-40% Nb-75-60 мас. % Ті близкого к нужному составу с 50 мас. % Ті, который обладает лучшим сочетанием сверхпроводящих характеристик в системе Nb-Ti. Другие слои должны быть из ниобия с небольшой концентрацией титана, чтобы быть несверхпроводящими в малых магнитных полях. Известно [13], что несверхпроводящие дефекты в сверхпроводниках являются более эффективными центрами закрепления сверхпроводящих вихрей, чем сверхпроводящие дефекты.

Кроме того, на Nb/Ti-границе в (Nb)-слое обнаружено присутствие диффузных образований с аномально большими, 75-85 мас. %, концентрациями титана (точки спектров 7 и 8, см. рис. 3а).

На рис. 4 представлена микроструктура поперечного сечения ленты толщиной 0.2 мм после ДС и прокатки. Исходной заготовкой был Nb/Tiкомпозит, содержавший 40 Nb- и 39 Ті-слоев. Светлые слои – это Nb-твердый раствор (Nb), содержаший титан в количестве нескольких десятых долей процента. Темные слои – Nb-сплав с 75-60 мас. % Ті. В направление поперек прокатки ламинарность слоистой структуры выражена в значительно большей степени, чем вдоль прокатки. В сечении, совпадающем с направлением прокатки (рис. 46), в слоях NbTi-сплава присутствовало большое количество образований дискообразной формы. что в значительной степени зависит от холодной прокатки. Есть уверенность, что при правильном подборе ее режима ламинарность слоистой структуры ленты можно значительно улучшить.

Расчетные толщины слоев ниобиевого твердого раствора (Nb) и сплава Ti-Nb в прокатанной ленте после 1-го шикла равнялись соответственно 2.7 и 2.4 мкм. В действительности (см. рис. 4а) их толщина варьировалась от нескольких до 10-15 мкм.

Локальный РС-анализ микроструктуры ленты (Nb)/Nb-Ті подтвердил предыдущие результаты. Темные слои титан-ниобиевого сплава содержали ~34.5 мас. % Nb – это средняя концентрация ниобия, рассчитанная по четырем точкам спектра 2, 3, 4 и 6, приходящихся на слои Ti-Nb (рис. 5).



Рис. 4. Макро- и микроструктура пакета с 6-ю отрезками лент после 1-й ДС и прокатки с наружной (*a*) и наружной и внутренней (*б*) стабилизацией: Сu – наружные и внутренний слои; Nb – диффузионные барьеры; 1–6 и 1–3 – ленты (Nb)/(Nb–Ti) после 1-го этапа сварки и прокатки.

Структура композитов после 2-го цикла ДС и прокатки

На рис. 6 представлена макроструктура пакета после сварки во втором цикле при 900–950°С и 16–17 МПа в течение 1–2 ч. Сечение пакета ориентировано параллельно направлению прокатки.



Рис. 5. Локальный РС-анализ пакета Cu/Nb/[(Nb)/(Ti-50Nb)] после 2-й ДС: ▲ – Nb, □ – Ti и ○ – Cu, 1–19 – точки анализа, внизу-слева – область характеристического рентгеновского излучения радиусом ~5 мкм.

Пакет состоял из 6-ти многослойных отрезков ленты (Nb)/(Nb—Ti) после 1-го цикла (см. 1, 2, 3, 4, 5 и 6), двух наружных Сu-обкладок и Nb-фольг, служивших диффузионными барьерами в процессе сварки пакета (см. вставку). Локальный PC-анализ (рис. 7), проведенный на одном из участков его сечения, при большом увеличении показал, что стабилизирующие обкладки на 100% состоят из меди, а диффузионные барьеры на 100% из ниобия.

С точки зрения сверхпроводимости представляют интерес две области, отмеченные на верхнем рис. 7, как "Nb-Ti", находящихся по обе стороны от дискообразного включения со сплавом ~35Nb и ~65 мас. % Ті (точки спектра 11, 12 и 13). По данным локального РС-анализа в них можно выделить как точки анализа с эквиатомными концентрациями ниобия и титана, что соответствует слоям сплава 50Nb-50Ti, так и точки анализа с титаном в количестве от 10 до нескольких мас. %, соответствующие слоям твердого раствора титана в ниобии. Собственно, это и есть области, ответственные за сверхпроводящие свойства композитной ленты. Они состоят из тонких слоев сплава Nb-50 мас. %Ті, которые в первых пакетах были Ті-фольгами, и (Nb)-слоев с очень малыми концентрациями титана, бывших Nb-фольгами. Точно определить содержания элементов в таких тонких объектах не представляется возможным, так как их толщины сопоставимы с диаметром области характеристического рентгеновского излучения, равным ~10 мкм.

На рис. 8 показаны структуры двух других пакетов после диффузионных сварок во 2-м цикле. Первый из них толщиной 1.5 мм имеет семь многослойных отрезков (Nb)/(Nb-Ti) после 1-го цикла, два наружных Си-стабилизаторов толщиной 0.15 мм и два Nb-экрана толщиной 20 мкм. Второй пакет толщиной 2 мм, кроме двух наружных



Рис. 6. Окончательная структура сверхпроводящих лент толщиной 0.1 мм на основе сплава Nb–50 мас. % Ті с наружными (*a*) и наружными и внутренним (*б*) стабилизирующими слоями.



Рис. 7. Вольтамперные характеристики многослойной сверхпроводящей ленты из сплава Nb-50Ti при $H \parallel (ab)$ и H = 1, 2 и 3 Tл (a) и зависимости I_C от напряженности магнитного поля H при $H \parallel (ab)$ и $H \perp (ab)$ (b).

стабилизаторов из меди, содержал такую же Сипластину для внутренней стабилизации сверхпроводящего состояния и, соответственно, еще два Nb-диффузионных барьера. Сверхпроводящий объем композита представлен двумя пачками из 4-х многослойных отрезков ленты (Nb)/(Nb-Ti) после 1-го цикла.

Объемы с 2-фазной слоистой структурой, ответственные за сверхпроводящее состояние в 1-м и 2-м композитах, определявшиеся по цветовому окрашиванию функциональных структурных элементов, составляли соответственно 79.5 и 70.2 об. %.

Пакеты после 2-й сварки прокатывали до толщины 0.1 мм. Микроструктуры таких лент приведены на рис. 6. При анализе приведенных в работе макро- и микроструктур создавалось визуальное представление, что их слоистый характер, связность и непрерывность определяется только светлой компонентой, в которой концентрация титана в лучшем случае не превышала 10–15 мас. %. Значительно чаще его содержится от 1 до 3–4 мас. %. Компонента же серого цвета из ниобиевого сплава с титаном в количестве 50–70 мас. % образует вытянутые, нередко в форме дисков прерывающиеся включения. Отсюда напрашивался вывод, что сплав ниобия, ответственный за высокий сверхпроводящий ток слоистого композита, не имеет связных токовых путей.

Микроструктуры тонких многослойных лент после двух циклов диффузионной сварки и прокатки, опровергают описанные выше представления. После прокатки слоистая структура лент представляется состоящей из непрерывающихся слоев (Nb–Ti)-сплава серого и темно-серого контрастов и светлых слоев Nb-твердого раствора с малым содержанием титана.

ТОКОНЕСУЩАЯ СПОСОБНОСТЬ КОМПОЗИТНОЙ ЛЕНТЫ

Критический ток измеряли на образцах многослойной ленты после 2-го цикла из ДС и прокатки. Толщиной ленты – 0.1 мм, ширина – 1 мм. Измерения проводились в криостате с жидким гелием в магнитном поле H, создаваемом сверхпроводящим соленоидом, при перпендикулярной $H \perp (ab)$ и параллельной $H \parallel (ab)$ ориентациях направления магнитного поля H и плоскости прокатки ленты (ab). Транспортный ток I через образец в обоих случаях был перпендикулярен магнитному полю соленоида: $I \perp H$.

Вольт-амперные характеристики многослойных лент в полях 1, 3 и 5 Тл при $H \parallel (ab)$ представлены на рис. 7*a*. В магнитных полях 5 и 3 Тл критический ток ее равнялся соответственно 30 и 75 А на 1 мм ширины ленты. В поле 1 Тл транспортный ток, равный 180 А, не разрушал сверхпроводящее состояние образца.

Зависимости критического тока I_C от магнитного поля при двух его ориентациях относительно плоскости прокатки ленты — $H \perp (ab)$ и $H \parallel (ab)$ показаны на рис. 76. Две экспериментальные точки со "стрелками вверх" показывают, что транспортный ток такой силы не разрушил сверхпроводящее состояние ленты.

При $H \perp (ab)$ критический ток I_C резко падал с увеличением магнитного поля уже в диапазоне от 0 до 1 Тл. В то время как при ориентации $H \parallel (ab)$ он плавно понижался, оставаясь при 5 Тл на уровне ~30 А, что соответствует конструктивной (или инженерной) критической плотности тока, равной $3 \cdot 10^4$ А/см². Анизотропия I_C , равная отношению $I_{C\parallel}/I_{C\perp}$, рассчитанная для H = 1 Тл, была >82. Это свидетельствует о том, что закрепление сверхпроводящих вихрей, локализующихся в (Nb–Ti)слое, который несет транспортный ток, происходит в несверхпроводящих слоях Nb-твердого раствора (Nb).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В многожильных сверхпроводниках из (Nb-Ti)-сплава промышленного изготовления центрами закрепления являются частицы α-фазы, которые выделяются при многочасовых низкотемпературных отжигах готовых композитов в виде кабеля или ленты. В композитном сверхпроводящем материале Cu/Nb/NbTi твердофазного изготовления, в которых закрепление вихрей происходит на несверхпроводящих (Nb)-слоях, высокая критическая плотность тока в сплаве Nb—Ti достигалась без низкотемпературного отжига, то есть из существующей технологии получения сверхпроводящего материала отжиг полностью исключен.

Еще более значимым является использование твердофазной технологии приготовления композита Cu/Nb/Nb50Ti, по сравнению с энергетически более затратной гарнисажной выплавкой слитков сплава Nb–50 мас. % Ti и их передела в составную заготовку сложной конструкции.

На основании проведенного рентгеновского структурного анализа и измерений токонесущей способности слоистых лентах можно сделать заключение, что в многослойном Nb/Ti-композите в результате твердофазного взаимодействия между слоями ниобия и титана за два цикла формируются слои сверхпроводящего Nb-сплава с 50 мас. % Ti.

Слои сплава Nb50Ti способны проводить большой электрический ток в магнитных полях \geq 5 Tл. Прослойки Nb-твердого раствора с низкими концентрациями титана переходят в нормальное состояние уже в малых магнитных полях и становятся эффективными центрами закрепления сверхпроводящих вихрей. Это подтверждается большой анизотропией критического тока $I_{\rm CV}/I_{\rm CL} > 82$ при H = 1 Тл.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Демихов Е.И., Лысенко В.В., Костров Е.А. и др. // Научн. приборостр. 2017. Т. 27. № 1. С. 19.
- Металловедение и металлофизика сверхпроводников. Труды I совещ. по металловед. и металлофиз. сверхпроводников. М.: Наука, 1965. 168 с.
- Металловедение, физикохимия и металлофизика сверхпроводников. Труды II и III совещ. по металловед., физикохим. и металлофиз. сверхпроводников. М.: Наука, 1967. 188 с.
- Физикохимия, металловедение и металлофизика сверхпроводников. Труды IV Всесоюзн. совещ. по физикохим., металловед. и металлофиз. сверхпроводников. М.: Наука, 1969. 160 с.
- Проблемы сверхпроводящих материалов. Труды V Всесоюзн. совещ. по физикохим., металловед. и металлофиз. сверхпроводников. М.: Наука, 1970. 232 с.
- Сверхпроводящие сплавы и соединения. Труды VI Всесоюзн. совещ. по пробл. сверхпровод. мат. М.: Наука, 1972. 208 с.
- Структура и свойства сверхпроводящих материалов. М.: Наука, 1974. 184 с.
- Физикохимия сверхпроводников. М.: Наука, 1976. 136 с.

- 9. *Карпов М.И., Коржов В.П., Внуков В.И., Зверев В.Н. //* Изв. вузов. Физ. 2010. №3/2. С. 144.
- 10. Коржов В.П., Карпов М.И., Зверев В.Н. // ЖОХ. 2010. Т. 80 № 6. С. 933.
- 11. Шмидт В.В. Введение в физику сверхпроводников. М.: Наука, 1982. 240 с.

ИЗВЕСТИЯ РАН. СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ

- 12. *Карпов М.И., Коржов В.П., Внуков В.И. и др.* // Материаловедение. 2005. № 1. С. 43.
- 13. *Karpov M.I., Korzhov V.P., Prokhorov D.V. et al.* / J. Int. Sci. Publ. Mater. Meth. Technol. 2014. V. 8. P. 177.
- Баранов И.А., Бычков Ю.Ф., Коржов В.П. и др. Сверхпроводящие сплавы и соединения. М.: Наука, 1972. С. 140.

Superconductive multi-layer tape for medical MR-tomographs, manufactured by solid phase technology

V. P. Korzhov^{*a*, *}, V. N. Zverev^{*a*}

^aInstitute of Solid State Physics RAS, Chernogolovka, 142432 Russia *e-mail: korzhov@issp.ac.ru

We present a solid-phase technology for producing a superconducting multilayer tape with layers ~150 nm thick from a solid solution of Ti in Nb and an Nb-50% Ti alloy. Belt thickness -0.1 mm. Measurements of the critical current of the obtained ribbons at perpendicular and parallel orientations of the external magnetic field *H* relative to the plane of the layers showed a large anisotropy in magnetic fields H > 1 T. This indicated that the superconducting vortices were pinned on the nonsuperconducting layers of the Nb solid solution. The critical current in a field of 5 T reached 50 A per 1 mm of tape width.

УДК 621.785:669.1.08.29

ФАЗОВЫЙ СОСТАВ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ЭЛЕКТРОВЗРЫВНОГО ПОКРЫТИЯ СИСТЕМЫ WC–Ag–N ПОСЛЕ ЭЛЕКТРОННО-ПУЧКОВОЙ ОБРАБОТКИ И АЗОТИРОВАНИЯ

© 2021 г. Д. А. Романов¹, В. В. Почетуха¹, В. Е. Громов^{1, *}, Ю. Ф. Иванов², К. В. Соснин¹

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Сибирский государственный индустриальный университет", Новокузнецк, Россия

госубирственный инбустриальный университет , Повокузне

²Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

"Институт сильноточной электроники Сибирского отделения Российской академии наук", Томск, Россия

**E-mail: gromov@physics.sibsiu.ru* Поступила в редакцию 25.01.2021 г. После доработки 25.02.2021 г. Принята к публикации 29.03.2021 г.

Комбинированным методом, сочетающим электровзрывное напыление, электронно-пучковую обработку и азотирование получено покрытие на основе серебра, меди, карбидов и нитридов вольфрама. Методами современного физического материаловедения (сканирующая и просвечивающая электронная микроскопия, рентгенофазовый анализ) изучены структура и фазовый состав покрытий. Определены износостойкость, коэффициент трения, твердость и электроэрозионная стойкость.

DOI: 10.31857/S036767652107019X

введение

В настоящее время для различных отраслей промышленности разрабатывается множество сплавов с определенными свойствами, в том числе и для электротехнической отрасли. В частности, для дугостойких контактов переключателей мощных электрических сетей используют сплавы на основе меди, серебра, алюминия, платины, золота молибдена, вольфрама и других химических элементов. Такие сплавы должны обладать определенным комплексом свойств, в том числе высокой электропроводностью, теплопроводностью, дугостойкостью, стойкостью против коррозии и др. Этим требованиям отвечают композиционные материалы на основе матрицы, обладающей высокой электропроводностью и наполнителя с высокой дугостойкостью. В качестве матрицы используют такие металлы как медь, серебро, золото, платина и сплавы на их основе. В качестве наполнителя применяют оксиды цинка, олова, меди, кадмия и других металлов, карбиды и нитриды вольфрама и молибдена [1-3]. Несмотря на приемлемые характеристики этих композиционных материалов их применение неэффективно с экономической точки зрения по сравнению с формированием аналогичных покрытий на поверхности экономичных подложек. Однако, получить такие композиционные покрытия до сих пор не представляется возможным из-за ряда проблем их формирования, в том числе низкой адгезии покрытий, либо невозможности получения покрытия из-за технологических особенностей того или иного метода. Исключение составляет метод электровзрывного напыления, позволяющий формировать композиционные покрытия, в том числе, и с высокой электроэрозионной стойкостью [4, 5]. Улучшить качество поверхности электровзрывных покрытий, гомогенизировать их объем и создать наноструктурное состояние позволяет обработка низкоэнергетическими электронными пучками [6]. Повысить твердость электровзрывных покрытий возможно с применением азотирования. Современная физика конденсированного состояния в качестве одного из своих приоритетных направлений указывает разработку методов повышения эксплуатационных характеристик различных материалов. Учитывая все вышесказанное, упрочнение поверхности контактов переключателей мощных электрических сетей является актуальной задачей как для физики конденсированного состояния, так и разработки новых способов формирования композиционных покрытий с лучшими эксплуатационными характеристиками.

С учетом вышеизложенного целью настоящей работы является исследование структуры и свойств композиционного покрытия состава Ag–WC–N, сформированного на меди комбинированным методом, сочетающим электровзрывное напыление, облучение импульсным электронным пучком и последующее азотирование в плазме газового разряда низкого давления.

МАТЕРИАЛ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Объектом исследования являлись покрытия состава Ag-WC-N, сформированные на меди марки М00 комбинированным методом, сочетающим электровзрывное напыление, облучение импульсным электронным пучком и последующее азотирование в плазме газового разряда низкого давления. Электровзрывное формирование покрытия проводили на установке ЭВУ 60/10М. Процесс осуществляли при следующих параметрах: время воздействия плазмы на поверхность образца ~100 мкс, поглощаемая плотность мощности на оси струи ~5.5 $\Gamma B T/M^2$, давление в ударно-сжатом слое вблизи облучаемой поверхности ~12.5 МПа. остаточное давление газа в рабочей камере ~100 Па; температура плазмы на срезе сопла $\sim 10^4$ K [7, 8]. В качестве материала лля напыления использовали серебряную фольгу массой 350 мг, на поверхность которой помещали порошок WC массой 200 мг. Облучение импульсным электронным пучком (20 и 40 Дж/см², 200 мкс, 3 имп.) и азотирование (923 К, 3 ч) выполняли на установке "КОМПЛЕКС" [9]. Исследование дефектной субструктуры и элементного состава осуществляли методами сканирующей (прибор Carl Zeiss EVO50 515 с приставкой для энергодисперсионного рентгеноспектрального анализа EDS X-Act) и просвечивающей дифракционной (прибор JEM 2100F) электронной микроскопии. Исследование фазового состава и структурных параметров образцов проводилось на дифрактометре XRD-6000 на Cu K_{α} -излучении. Анализ фазового состава осуществлен с использованием баз данных PDF 4+, а также программы полнопрофильного анализа POWDER CELL 2.4. Твердость покрытия измеряли с помощью ультрамикротестера Shimadzu DUH-211 ($P_n = 30$ мН). Трибологические свойства покрытия изучали на трибометpe Pin on Disc and Oscillating TRIBOtester ("TRIBOtechnic", Франция). Тест на износостойкость проводился в геометрии "шарик-диск" при следующих параметрах: шарик из стали ШХ15 диаметром 6 мм, нагрузка – 3 Н, дистанция – 300 м, ра-диус трека износа – 2 мм, скорость перемещения шарика – 25 мм/с. Износостойкость образцов с покрытием определяли, используя метод потери массы образца в результате испытания. Взвешивание образцов до и после испытаний осуществляли на аналитических весах марки CAUW 220D. Испытания на электроэрозионную стойкость покрытий в условиях дуговой эрозии проводили на контактах электромагнитных пускателей марки CJ20. В соответствии с требованиями режима испытаний АС-3 [10] на коммутационную износостойкость при работе в трехфазной цепи использовали переменный ток и индуктивную нагрузку. Значения низкого напряжения составляли 400/230 В, частота 50 Гц для токов до 320 A и $\cos \phi = 0.35$ и числе

коммутационных циклов 7000. Электропроводность измерялась на том же стенде, где проводили испытания на электроэрозионную стойкость.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В результате испытаний на износостойкость установлено, что износостойкость медного образца с нанесенным покрытием превышает износостойкость меди без покрытия в 1.5 раза. Коэффициент трения образцов с покрытием составляет $\mu = 0.6$, что на 14% выше коэффициента трения исходных образцов меди.

Твердость покрытия, измеренная на поперечном шлифе вдоль дорожки, проходящей параллельно поверхности покрытия на расстоянии 20 мкм от поверхности, изменяется в весьма широком интервале от 540 до 15500 МПа при среднем значении 3920 МПа. Твердость образца меди без покрытия составляет 1270 МПа. Следовательно, твердость сформированного покрытия превышает твердость исходной меди более чем в 3 раза.

Электроэрозионная стойкость покрытий отвечает требованиям стандартов [10]. Число циклов включения/отключения до полного разрушения покрытий составило 7000. Это на 17% больше по сравнению с покрытиями системы CuO—Ag, полученными электровзрывным методом в работе [11]. Электрическое сопротивление покрытий системы ZnO—Ag при этом также как и для покрытия, полученного комбинированным методом, не превышает 15 мкОм. Электропроводность сформированных покрытий близка к электропроводности серебра [12] и составляет 62.0 MCм/м.

Методом сканирующей электронной микроскопии поперечных шлифов показано, что толщина покрытия изменяется в пределах 50-85 мкм (рис. 1a). Покрытие структурно неоднородно, содержит включения различной формы и размеров (рис. 1δ).

Ранее было показано [13], что в основе формирования структуры электровзрывных покрытий различных систем лежит механизм, основанный на возникновении динамических ротаций частиц напыляемого материала [14-18]. В работе [19] после электровзрывного напыления (ЭВН) покрытий системы CuO-Ag наблюдались ротации с размерами от 1 до 4 мкм, обогащенные серебром. Ротации имели хорошо различимую оболочку толщиной от 0.1 до 0.2 мкм, отделяющую их от окружающего материала покрытия. При исследовании покрытий, полученных в настоящей работе, логично предположить, что и в этом случае природой структурообразования может являться формирование вихревых иерархически организованных структур. Удельный вес серебра составляет 10.5 г/см³, а вольфрама – 19.3 г/см³. Это соотношение отвечает условиям формирования ротационной вихревой структуры, согласно которым, удельный вес компонентов отличается по-



Рис. 1. Результат исследования покрытий состава Ag—WC— методом сканирующей электронной микроскопии. Поперечный шлиф. a— Общий вид покрытия и подложки; δ — увеличенное изображение структурных элементов покрытия; e— совмещенное изображение структуры с содержанием элементов вдоль линии A—A; e— изменение концентрации элементов I вдоль линии A—A в зависимости от толщины h покрытия; d— наложение изображений, полученных в характеристическом рентгеновском излучении атомов меди, серебра и вольфрама на общий вид покрытия и подложки; e— наложение изображений, полученных в характеристическом рентгеновском излучении атомов меди, серебра и вольфрама на увеличение изображение, серебра и вольфрама на увеличенное изображение структурных элементов покрытия.

Элемент	<i>Е</i> , кэВ	Macc. %	Количество	Погрешность, %	Ат. %
C (K)	0.277	1.38	1791	3.13	2.66
Cu (K)	8.040	53.24	703980	0.01	71.68
Ag (L)	2.984	13.89	99865	0.07	11.01
W (M)	1.774	31.49	255149	0.03	14.65
Всего	—	100	—	—	100

Таблица 1. Количественные результаты микрорентгеноспектрального анализа участка фольги, изображение которого приведено на рис. 5*a*

чти в два раза [19]. Однако, последующая после ЭВН обработка электронным пучком и азотирование привели к расплавлению покрытия и гомогенизации его структуры (рис. 1). Скорее всего это явилось причиной "исчезновения" динамических ротаций, характерных для структуры электровзрывных покрытий.

Элементный состав покрытия изучали методами микрорентгеноспектрального анализа. Установлено, что основным элементом покрытия является серебро, в значительно меньшем количестве присутствуют вольфрам и медь (рис. 1e, 1e). Указанные элементы распределены в покрытии неоднородно (рис. 1d, 1e). Обнаруживаются островки, обогащенные атомами вольфрама (рис. 1e). Размеры таких островков изменяются в пределах от единиц до десятков микрометров.

Исследования, выполненные методами рентгенофазового анализа, выявили присутствие в по-



Рис. 2. Светлопольное изображение участка покрытия (a) и изображение данного участка фольги, полученное в характеристическом рентгеновском излучении атомов углерода (δ), азота (e), меди (e), серебра (d) и вольфрама (e).

ИЗВЕСТИЯ РАН. СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ том 85 № 7 2021



Рис. 3. Электронно-микроскопическое изображение структуры покрытия состава Ag–WC–N, сформированного на медной подложке комбинированным методом. a – верхний слой с нанокристаллической структурой; δ – средняя часть со слоистой структурой; e – области с зеренной структурой в средней части; e – структура столбчатого типа с нанокристаллическим строением, формирующаяся в области контакта покрытия и подложки.

крытии твердых растворов на основе меди и серебра, карбидов вольфрама состава WC и W_2C и нитрида вольфрама WN. Основными являются фазы на основе меди, серебра и карбида вольфрама. Нитриды вольфрама присутствуют в небольшом (до 2 об. %) количестве.

Дефектную субструктуру, элементный и фазовый состав покрытия изучали методами просвечивающей электронной дифракционной микроскопии. Элементный состав фольги изучали методами микрорентгеноспектрального анализа. Формирующие покрытие элементы распределены неоднородно, образуя области разнообразной формы и размеров (рис. 2). Основными элементами данного участка фольги являются медь, вольфрам и серебро (табл. 1).

1048



Рис. 4. Электронно-микроскопическое изображение структуры верхнего слоя с нанокристаллической структурой покрытия состава Ag–WC–N, сформированного на медной подложке комбинированным методом. a – Светлопольное изображение; δ – светлопольные изображение с которого получена микроэлектронограмма, a – микроэлектронограмма, полученная с области фольги, приведенной на δ ; c – темнопольное изображение, полученное в рефлексе [402]AgN₃. На a указан рефлекс, в котором получено темнопольное изображение.

Результаты, представленные на рис. 3, свидетельствуют о том, что структура покрытия существенным образом различается по мере удаления от поверхности обработки. Верхний слой покрытия имеет нанокристаллическую структуру (рис. 3*a*). Размер кристаллитов изменяется в пределах 10–15 нм. Средняя часть покрытия содержит области со слоистой структурой (рис. 36) и области с зеренной структурой (рис. 36). По границам и в объеме зерен располагаются частицы, размеры которых изменяются в пределах 3–5 нм. В области контакта покрытия и подложки фор-



Рис. 5. Электронно-микроскопическое изображение областей с зеренной структурой в средней части покрытия состава Ag–WC–N, сформированного на медной подложке комбинированным методом. *a* – Светлопольное изображение; δ – светлопольные изображение с которого получена микроэлектронограмма; *в* – микроэлектронограмма, полученная с области фольги, приведенной на δ ; *c* – темнопольное изображение, полученное в рефлексе [111]Сu (рефлекс *1* указан стрелкой на θ); ∂ – темнопольное изображение, полученное в рефлексе [002]Cu + [310]AgN₃ + [102]W₂C (рефлекс *2* указан стрелкой на θ).

мируется структура столбчатого типа, имеющая нанокристаллическое строение (рис. 3*г*).

Результаты фазового анализа участка покрытия, электронно-микроскопическое изображение которого представлено на рис. 3*a*, приведены на рис. 4. Индицирование микроэлектронограммы (рис. 4*в*), полученной с участка покрытия, выделенного селекторной диафрагмой (рис. 4*б*), свидетельствует о том, что данная область покрытия сформирована кристаллитами нитрида серебра состава AgN₃.

Результаты фазового анализа участка покрытия, электронно-микроскопическое изображение которого представлено на рис. 3*в*, приведены на рис. 5. Индицирование микроэлектронограммы (рис. 5*в*), полученной с участка покрытия, выделенного селекторной диафрагмой (рис. 56), свидетельствует о том, что данная область покрытия сформирована зернами твердого раствора на основе меди. В объеме и на границах зерен располагаются наноразмерные (3-5 нм) частицы нитрида серебра состава AgN₃ и карбида вольфрам состава W₂C (рис. 5*д*).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Комбинированным методом, сочетающим электровзрывное напыление покрытия, облучение импульсным электронным пучком и последующее азотирование в плазме газового разряда низкого давления, на меди сформированы покрытия состава Ag-WC-N толщиной до 85 мкм. Показано, что износостойкость покрытия превышает износостойкость меди в 1.5 раза. Коэффициент трения образцов с покрытием на 14% выше коэффициента трения исходных образцов меди. Установлено, что средняя твердость покрытия составляет 3920 МПа (твердость подложки – 1270 МПа), т.е. твердость сформированного покрытия превышает твердость исходной меди более чем в 3 раза. Методами микрорентгеноспектрального анализа установлено, что основным элементом покрытия является серебро, в значительно меньшем количестве присутствуют вольфрам и медь. Методами рентгенофазового анализа в покрытии выявлены твердые растворы на основе меди и серебра, а также карбиды вольфрама состава WC и W₂C, и нитрид вольфрама WN. Основными являются фазы на основе меди, серебра и карбида вольфрама. Методами микрорентгеноспектрального анализа обнаружено, что элементы, формирующие покрытие, распределены неоднородно, образуя области разнообразной формы и размеров. Установлено, что структура покрытия существенным образом зависит от расстояния до поверхности обработки. Верхний слой покрытия имеет нанокристаллическую структуру, сформированную нитридами серебра. Размер кристаллитов изменяется в пределах 10-15 нм. Средняя часть покрытия содержит области двух типов: со слоистой структурой (слои обогащены атомами серебра и вольфрама) и области с зеренной структурой. Зерна сформированы твердым раствором на основе меди. В объеме и на границах зерен располагаются наноразмерные (3-5 нм) частицы нитрида серебра состава AgN₃ и карбида вольфрама состава W₂C. В области контакта покрытия и подложки формируется структура столбчатого типа, имеющая нанокристаллическое строение.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Совета по грантам Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых – докторов и кандидатов наук МД-486.2020.8 и МК-5585.2021.4 и РФФИ (проект № 20-08-00044). Электронномикроскопический микродифракционный фазовый анализ покрытия осуществлен при финансовой поддержке РНФ (проект № 19-19-00183).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Li H., Wang X., Guo X. et al.* // Mater. Des. 2017. V. 114. P. 139.
- Ray N., Kempf B., Mützel T. et al. // Mater. Des. 2015.
 V. 85. P. 412.
- 3. *Ray N., Kempf B., Wiehl G. et al.* // Mater. Des. 2017. V. 121. P. 262.
- 4. *Romanov D., Moskovskii S., Konovalov S. et al.* // J. Mater. Res. Technol. 2019. V. 8. P. 5515.
- 5. Романов Д.А., Будовских Е.А., Громов В.Е., Иванов Ю.Ф. Электровзрывное напыление износо- и электроэрозионностойких покрытий. Новокузнецк: ООО "Полиграфист", 2014. 203 с.
- 6. Громов В.Е., Загуляев Д.В., Иванов Ю.Ф. и др. Структура и упрочнение силумина, модифицированного электронно-ионной плазмой. Новокузнецк: Изд. СибГИУ, 2020. 285 с.
- 7. Романов Д.А., Молотков С.Г., Степиков М.А., Громов В.Е. // ФПСМ. 2017. Т. 14. № 1. С. 100.
- Багаутдинов А.Я., Будовских Е.А., Иванов Ю.Ф., Громов В.Е. Физические основы электровзрывного легирования металлов и сплавов. Новокузнецк: Изд. СибГИУ, 2007. 301 с.
- 9. Коваль Н.Н., Иванов Ю.Ф. // Изв. вузов. Физ. 2019. № 7. С. 59; Koval N.N., Ivanov Yu.F. // Russ. Phys. J. 2019. V. 62. No. 7. P. 1161.
- ГОСТ 2933-83. Испытание на механическую и коммутационную износостойкость. Аппараты электрические низковольтные методы испытаний.
- 11. Romanov D.A., Moskovskii S.V., Sosnin K.V. et al. // Mater. Res. Exp. 2019. V. 6. Art. No. 055042.
- 12. *Rautio T., Hamada A., Kumpula J. et al.* // Surf. Coat. Technol. 2020. V. 403. Art. No. 126426.
- Панин В.Е., Громов В.Е., Романов Д.А. и др. // ДАН. 2017. Т. 472. № 6. С. 650; Panin V.E., Gromov V.E., Romanov D.A. et al. // Dokl. Phys. 2017. V. 62. No. 2. P. 67.
- Мещеряков Ю.И., Атрошенко С.А. // Изв. вузов. Физ. 1992. № 4. С. 105.
- Мещеряков Ю.И., Диваков А.К., Жигачева Н.И., Мышляев М.М. // ПМТФ. 2007. Т. 48. № 6. С. 135.
- Панин В.Е., Егорушкин В.Е. // Физ. мезомех. 2013. Т. 16. № 3. С. 7.
- 17. Панин В.Е., Панин А.В., Елсукова Т.Ф., Попкова Ю.Ф. // Физ. мезомех. 2014. Т. 17. № 6. С. 7.
- Панин В.Е., Егорушкин В.Е., Панин А.В., Чернявский А.Г. // Физ. мезомех. 2016. Т. 19. № 1. С. 31.
- Романов Д.А., Московский С.В., Глезер А.М. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2019. Т. 83. № 10. С. 1389; *Romanov D.A., Moskovskii S.V., Glezer A.M. et al.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2019. V. 83. No. 10. P. 1270.

РОМАНОВ и др.

Phase composition, structure, and properties of electric explosive coating of WC-Ag-N system after electron-beam treatment and nitriding

D. A. Romanov^a, V. V. Pochetukha^a, V. E. Gromov^a, *, Yu. F. Ivanov^b, K. V. Sosnin^a

^aSiberian State Industrial University, Novokuznetsk, 654007 Russia

^bInstitute of High Current Electronics of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Tomsk, 634055 Russia *e-mail: gromov@physics.sibsiu.ru

The combined method, combining electroexplosive spraying, electron-beam treatment and nitriding, was used to obtain a coating based on silver, copper, tungsten carbides and nitrides. The structure and phase composition of the coatings have been studied by the methods of modern physical materials science (scanning and transmission electron microscopy, X-ray phase analysis). Wear resistance, coefficient of friction, hardness and electrical discharge resistance are determined.

УДК 669.539.2

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ НЕОДНОРОДНОСТИ В КОНСТРУКЦИОННЫХ СТАЛЯХ, ПОЛУЧЕННЫХ СОВМЕЩЕНИЕМ ПРОКАТКИ С НЕПРЕРЫВНЫМ ЛИТЬЕМ (ПО ТЕХНОЛОГИИ "STRIP-CASTING")

© 2021 г. В. П. Филиппова^{1, *}, Е. Н. Блинова¹, О. П. Жуков¹, Е. В. Пименов¹, А. А. Томчук^{1, 2, 3}

 $^{1}\Phi$ едеральное государственное унитарное предприятие

"Центральный научно-исследовательский институт черной металлургии имени И.П. Бардина", Москва, Россия ²Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования

"Московский государственный технический университет имени Н.Э. Баумана", Москва, Россия

 $^{3}\Phi$ едеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования

"Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева", Москва, Россия

*e-mail: varia.filippova@yandex.ru Поступила в редакцию 25.01.2021 г. После доработки 25.02.2021 г.

Принята к публикации 29.03.2021 г.

Методом компьютерного моделирования, основанным на термодинамических расчетах, показано, что температура Ac₃, в зависимости от химического состава, может меняться на десятки градусов. Таким образом, химическая неоднородность в макрообъемах проката непрерывнолитых сталей может влиять на механические свойства. Методами Оже-спектроскопии и механических испытаний упрочненного проката двух сталей массового назначения (09Г2С и Ст3) установлено, что послойное изменение предела текучести в стали Ст3 связано с неоднородным составом твердого раствора, а в стали 09Г2С – с неоднородностью фазового состава.

DOI: 10.31857/S0367676521070073

введение

Совмещение процессов непрерывного литья и прокатки в одном неразрывном потоке относится к технологии "стрип-кастинга". При этом используют литейно-прокатные агрегаты, в которых слиток на выходе из кристаллизатора, не подвергаясь разрезке, прохолит печь, гле, ло поступления в валки прокатного стан, выравнивается температура по сечению. Таким образом, осуществляется процесс кристаллизации и прокатки бесконечного слитка, т.е. непрерывное производство проката из жидкого металла. Основная трудность в развитии этого процесса состоит в относительно низкой скорости выхода слитка из кристаллизатора (1-6 м/мин), что не позволяет в полной мере использовать производственные возможности непрерывного прокатного стана.

Технический прогресс в области "стрип-кастинга" характеризуется, в первую очередь, повышением качества металла, которое обеспечивало бы его технологичность и наиболее эффективное использование прокатываемых изделий потребителем. С этой целью прокатываемому изделию придается возможно более рациональная форма, способствующая снижению его массы, расширяется производство экономичных профилей проката, повышается точность его размеров, улучшаются прочностные и др. свойства металла, на его поверхность наносятся эффективные защитные покрытия. Одновременно снижается стоимость производственных затрат путем внедрения непрерывных процессов (от жидкого металла до готового проката), повышения скорости прокатки и автоматизации всех технологических процессов.

Для повышения качества непрерывнолитого стального слитка имеет большое значение предварительная подготовка расплава к разливке [1]. В отечественной и зарубежной практике непрерывного литья принимают в этом плане целые комплексы технологических мер, с помощью которых достигается, в частности: значительное снижение содержания в металле серы, неметаллических включений, газов, а также предупреждение перегрева и выравнивание температуры и состава стали по высоте ковша.

Как отмечается в [1], важность снятия перегрева диктуется появлением высокопроизводительных радиальных и криволинейных установок, возрастанием скорости разливки, усложнением марочного состава стали. Общеизвестно влияние перегрева на развитие осевой ликвации. Установлено, что при перегреве стали на 20°С около 15% темплетов имеют осевую ликвацию более двух баллов, а с перегревом $30-35^{\circ}$ C — около 60%. Получение заданной равномерной температуры стали в объеме и выравнивание ее химического состава по высоте сталеразливочного ковша обеспечивается продувкой жидкого металла инертными газами.

Высокие требования к температурному режиму разливки вызывают необходимость предварительного расчета температуры ликвидуса и снижения погрешности измерения температуры до $\pm 5^{\circ}$ C [2]. На значение температуры ликвидуса оказывает влияние не только концентрация углерода и легирующих элементов, но и неконтролируемые примеси, попадающие со вторичным сырьем (Cu, Zn, Sn и т.п.).

Строгая регламентация методов обработки стали направлена на построение определенной структуры и фазового состава для получения материала с оптимальным сочетанием прочности и пластичности. Разрабатывая новые схемы деформационнотермического обработки (ДТО) при производстве сталей массового назначения, необходимо учитывать множество факторов, оказывающих влияние на материал в зоне деформации. Наиболее важными являются: нагрузка, температура и время воздействия. Влияние перечисленных факторов на послойную неравномерность свойств проката изучено лостаточно полно. Олнако, на роль химической неоднородности исходной литой заготовки в формировании структуры проката, фазового состава и механических свойств - достаточного внимания не обращалось.

Настоящая работа направлена на исследование влияния исходной химической неоднородности на соотношение фазовых и структурных составляющих в прокате после ДТО. Для этого была разработана компьютерная модель, с использованием термодинамического подхода, которая позволяет рассчитывать изменения температуры фазового превращения в конструкционных сталях при небольших отклонениях химического состава.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Были исследованы стали следующего состава: 09Г2С (0.076С-0.024S-0.039Р-0.53Si-1.4Mn-0.4% Ni-0.14Cr, мас. %) и Стз (0.20С-0.27Si-0.46Mn-0.03S-0.03Р, мас. %). Исходные слябы изготавливались из непрерывнолитых заготовок. Затем слябы нагревали при температуре 1050°С (1323 K) в течение 10 минут и прокатывали при температуре 900°С (1173 K) для получения листа толщиной 6 мм, после чего резко охлаждали в соленой воде. Относительное уменьшение толщины образцов в результате горячей пластической деформации составило 20%.

Далее, из полученных закаленных горячекатаных листов толщиной 6 мм изготавливали поперечные шлифы для анализа распределения химических элементов по толщине проката, и прямоугольные образцы — для механических испытаний. Для изготовления последних, из листов толщиной 6 мм вырезали пластины толщиной 2 мм (2 × 5 × × 50 мм) с разных расстояний от поверхности (0, 0.25, 0.5 и 2 мм) таким образом, чтобы плоскость 5 × 50 мм была параллельна поверхности листа, а их продольная ось 50 мм — параллельной направлению прокатки.

Механические свойства (предел прочности σ_B , МПа) оценивали с помощью испытательной машины "INSTRON 1195", по схеме чистый изгиб (ГОСТ 14019–2003), при комнатной температуре.

Распределение химических элементов по толщине проката измеряли на полированных поперечных шлифах методом Оже-спектроскопии с использованием электронного спектрометра "ESCALAB MK-II". Образцы очищали ионами Ar⁺ в вакуумной камере при давлении около 10⁻⁵ Па. Таким образом, условия подготовки и исследования образцов исключали их случайное загрязнение. Оже-спектры регистрировались в стационарном режиме пучка (в пятне) с ускоряющим напряжением 3 кВ, постоянным отношением замедления $\Delta E/E$ и модуляционным напряжением 4 В, при фиксированном увеличении 3000× в отдельных выбранных точках шлифа, соответствующих различному расстоянию от поверхности проката. Расчеты относительной атомной концентрации проводились по обычной методике: без учета матричных эффектов, как описано в [3]. При этом рассматривали отношение интенсивности характеристической линии каждого компонента стали к интенсивности линии железа (соответствующей энергии связи Оже-электронов – 703 эВ):

$$X_{i} = \frac{I_{i}/I_{\rm Fe}}{\sum I_{i}/I_{\rm Fe}} \cdot 100\%.$$
 (1)

Полученную таким образом величину относительной атомной концентрации, *X_i*, можно рассматривать как полуколичественную характеристику распределения элементов по толщине проката.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ВЛИЯНИЯ ХИМИЧЕСКОЙ НЕОДНОРОДНОСТИ НА ТЕМПЕРАТУРУ ФАЗОВОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ

Согласно алгоритму, описанному в [4], отклонение температуры ΔT для температуры фазового превращения в системе Fe–C с добавлением легирующих элементов, используя концепцию бесконечно разбавленного (слабого) раствора, где пренебрегается взаимодействием растворенных компонентов друг с другом [5], можно представить следующим образом:

$$\Delta T = R T_0^2 \sum_{i=2}^n A_i \{T\} X_i,$$
 (2)

где T_0 – температура фазового превращения в системе Fe–C; n – количество легирующих и примесных элементов в стали; R – универсальная газовая постоянная; X_i – концентрация *i*-го компонента; $A_i(T)$ – зависящая от температуры функция, связанная с коэффициентом активности Me_i в двойном сплаве Fe– Me_i .

Для бесконечно разбавленного раствора функция $A_i(T)$ может быть определена соотношением Гиббса—Дюгема следующим образом:

$$\Delta G_i^{L-S} = RT \ln(A_i(T)X_i), \qquad (3)$$

где ΔG_i^{L-S} — изменение химического потенциала *i*-го компонента при фазовом превращении L-S(жидкое \rightarrow твердое, например).

Функции $A_i(T)$ для равновесного превращения могут быть определены из двойных фазовых диаграмм Fe— Me_i , представленных в виде функции температуры (T), зависящей от концентрации X_i элемента Me_i , следующим образом (4):

$$T = T_{\rm Fe} + R T_{\rm Fe}^2 A_i(T) X_i, \tag{4}$$

где $T_{\rm Fe}$ — температура плавления чистого железа (при $X_{\rm C} = 0$).

Поскольку функции $A_i(T)$ в уравнении (4) зависят от температуры, значение ΔT не может быть определено прямой подстановкой $A_i(T)$. Уравнение (4) решается методом последовательного приближения, суть которого заключается в следующем:

— Выбирается нулевое приближение (T_0). В настоящей работе, в качестве нулевого приближения использовали значения T_0 из двойной диаграммы Fe—C, а значения $A_i(T_0)$ берутся из двойных диаграмм: Fe—Me_i.

 Далее, полученное из уравнения (4) значение Т подставляется в него в качестве следующего приближения.

– С помощью специально разработанной компьютерной программы, решение уравнения (4) относительно *Т* выполняется до тех пор, пока разница между двумя последовательными приближениями не станет меньше заданной величины (в рассматриваемом случае – менее 0.1 градуса).

Ниже приведен результат аппроксимации линии "солидус" системы Fe-C для равновесия "жидкость + феррит" из [6], где $T_{\text{Fe}} = 1807$ K (1534°C) – температура плавления чистого железа (при $X_{\text{C}} = 0$).

Солидус :
$$T = T_{\text{Fe}} - 252X + 249X^2 - 93.5X^3$$
, (5)
 $\Delta T = 6.2 \text{ K}$,

ИЗВЕСТИЯ РАН. СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ том 85 № 7 2021



Рис. 1. Диаграмма состояния системы Fe–C из [7]: (*a*) "стабильное" равновесие в ферритной системе; (*б*) равновесие аустенита с графитом и цементитом.

Коэффициенты для расчета температурноконцентрационных зависимостей линий "ликвидус" и "солидус" для двойных систем Fe—Me_i, полученные аппроксимацией данных [7], приведены в таблице в следующем виде.

Солидус :
$$T = T_{\text{Fe}} - S_1(X_i)^2 - S_2(X_i)$$
, (6)

Ликвидус :
$$T = T_{\text{Fe}} - L_1(X_i)^2 - L_2(X_i)$$
, (7)

Значения концентраций X_i в выражениях (1)–(7) подразумеваются в атомных процентах (ат. %).

В настоящей работе рассматривали два варианта равновесия "жидкое-твердое" для системы Fe-C при низких концентрациях углерода: "жидкость + феррит" и "жидкость + аустенит", предложенных в [7], (рис. 1a, 1b). Температура плавления чистого железа ($X_C = 0$) для равновесия "жидкость + аустенит" (рис. 1b), указанная в [7], определенная на основании термодинамических расчетов, отличается от равновесия "жидкость + + феррит" (рис. 1a) на 10 градусов. Вероятнее всего, применимость диаграммы "жидкость +



Рис. 2. Участок диаграммы стабильного и метастабильного состояния системы Fe–C [6].

+ аустенит" (рис. 1*6*) должна наблюдаться в сталях при увеличении концентрации углерода или легирующих элементов, расширяющих область γ-фазы (аустенита). С учетом последнего, приведенные результаты аппроксимации линий "ликвидус" и "солидус" системы Fe–C в табл. 1 – применимы для обоих вариантов равновесия "жидкость + твердое" из [7].

Следует отметить, что при сравнении рассчитанных и экспериментальных значений температур "ликвидус" и "солидус" необходимо учитывать зависимость экспериментальных значений от метода и конкретных условий измерения температуры и химического состава. Поэтому, необходимо сравнивать расчетные и экспериментальные данные для сталей сразу нескольких составов, полученных при одинаковых условиях. Если при этом для какого-либо варианта линии фазового превращения, указанного в таблице, наблюдается постоянный сдвиг: $\Delta T = \text{const}$, то для конкретных экспериментальных данных следует ввести поправку ($T_0 = T_{\text{Fe}} + \Delta T$) во все указанные кривые аппроксимации (6, 7).

В [4] описанную выше модель (4) распространили для расчета отклонения температуры фазового превращения $\alpha + \gamma \rightarrow \gamma$ (температура Ac₃, рис. 2). При этом было показано, что данный подход применим для низколегированных сталей с суммарным содержанием основных легирующих компонентов – менее 6% масс (Si < 1%, Mn, Cr, Ni).

Таблица 1. Коэффициенты для расчета значений температуры линий "ликвидус" (*L*₁, *L*₂) – "солидус" (*S*₁, *S*₂) для малоуглеродистых сталей

Растворенный элемент	<i>S</i> ₁	<i>S</i> ₂	L_1	L_2	Температурный интервал аппроксимации: <i>T_{Fe}-T</i> , °C
Au	5.22	33.2	-0.203	12.197	1535-1431
Be	0.0000485	11.119	—	—	1535-1511
Ce	12.26	1499.5	-0.85186	17.44	1535-1400
Co	-0.00983	2.2835	-0.01087	2.0069	1534-1529
Cr	-0.04647	2.4601	-0.03345	2.1608	1539-1507
Cu	0.51573	4.7535	0.15214	4.7535	1533-1527
Hf	-29.284	151.07	0.9667	15.78	1535-1511
Mn	0	6.5625	0	4.8462	1535-1320
Mo	-0.1275	7.0738	-0.038877	5.0531	1535-1500
Nb	7.5217	37.154	0.3199	11.986	1535-1472
Ni	0.75676	4.3706	0.03602	3.5163	1534-1512
Sc	0.00297	76.5	2.5585	14.196	1535-1200
Si	0.05491	9.707	0.1742	6.057	1528-1350
Та	0	37.52	0	12.025	1535-1440
Ti	0.09	24.22	0.3125	14.196	1535-1289
V	-0.06087	4.0087	0.03849	3.27	1534-1468
W	-0.3645	3.422	-0.2449	2.895	1535-1527
Y	220.46	154.76	0.81629	15.867	1535-1350
Zn	0.8855	8.9151	0.2	6.0	1535-1420
Zr	2.4862	32.91	0.7594	11.455	1534-1330

ИЗВЕСТИЯ РАН. СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ том 85 № 7 2021


Рис. 3. Изменение по расстоянию от поверхности листового проката толщиной 6 мм стали Ст3 (по данным Оже-спектроскопии): (*a*) – химического состава, X_i , ат. %; (δ) – аналога углеродного эквивалента, С.Е. = $X_{\rm C} + (X_{\rm Si} + X_{\rm Mn})/6$, ат. %.

В настоящей работе, используя описанный выше подход [4], по уравнению (4) рассчитали температуру Ac₃ для исследуемых сталей (09Г2С и Ст3). При этом, температура превращения $\gamma \rightarrow \alpha$ для чистого Fe (из [6]) в (4): $T_{\text{Fe}} = 1183$ K (910°С). Расчеты выполнялось с помощью компьютера, по специальной программе, написанной на языке QuikBASIC 4.5, описанном в [8], поддерживаемом операционной системой Windows XP.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Проведенные методом Оже-спектроскопии исследования показали, что послойное распределение химических элементов (С, Мп и Si) в стальном прокатном листе Ст3 толщиной 6 мм – неоднородно. Из рис. За видно, что поверхностный слой стали до глубины 1.25 мм обеднен по С и Si, и обогащен по Мп. Зона с пониженным содержанием Si располагается на расстоянии до 2.0 мм от поверхности. Сердцевина проката более обога-



Рис. 4. Изменение по расстоянию от поверхности листового проката толщиной 6 мм стали 09Г2С (по данным Оже-спектроскопии): (*a*) – химического состава, X_i , ат. %; (δ) – аналога углеродного эквивалента, С.Е. = $X_{\rm C} + (X_{\rm Si} + X_{\rm Mn})/6$, ат. %.

щена С и Si, и обеднена Mn, по сравнению с поверхностью.

В образцах стали 09Г2С наблюдается равномерное распределение С по толщине проката; поверхность обеднена Si и Mn до уровня 2 мм. Наблюдается область, обогащенная Mn, на расстоянии 1.5–2.0 мм от поверхности (смотри рис. 4*a*).

Полученные результаты Оже-спектроскопии по химической неоднородности в обеих сталях подчиняются общему условию (смотри рис. 36 и 46, где С.Е. – ат. %): постоянная величина рассчитанного аналога углеродного эквивалента для каждого образца: С.Е. = $X_{\rm C} + (X_{\rm Si} + X_{\rm Mn})/6 \approx {\rm const}$ (±0.2 ат. %). Химическая неоднородность такого рода наблюдается в непрерывно литых сталях, описанных в работе [2].

Из рис. 5 видно, что значение предела прочности σ_B в сердцевине проката стали Ст3 выше, чем на поверхности. Противоположный эффект наблюдается для проката стали 09Г2С, где величина σ_B в сердцевине ниже, чем на поверхности (рис. 6).



Рис. 5. Изменение предела прочности по расстоянию от поверхности листового проката толщиной 6 мм стали Ст3 после 20% деформации при 900°С (1173 K) и охлаждении в соленой воде.

На рис. 7 представлена рассчитанная зависимость температуры Ac_3 от послойного распределения химических элементов для проката обеих рассматриваемых сталей. Для проката стали CT3 рассчитанные значения температуры Ac_3 составляют менее 1144 К (871°С), а ее вариация для различных глубин составляет около 22 градусов. Таким образом, можно утверждать, что прокатка стали при температуре выше 1144 К (871°С) происходит в однофазном поле, при этом, химическая неоднородность не приводит к отклонению фазового состава. Хорошо известно, что C, Mn и Si существенно влияют на критические температурные точки и прокаливаемость стали. С другой стороны, здесь наблюдается своеобразное рас-



Рис. 6. Изменение предела прочности по расстоянию от поверхности листового проката толщиной 6 мм стали 09Г2С после 20% деформации при 900°С (1173 К) и охлаждении в соленой воде.

пределение элементов по сечению проката, проявляющееся обогащением середины проката — Мп, а поверхностных слоев — С и Si, что приводит к равномерному послойному распределению фазового состава проката. Тем не менее, можно увидеть разницу в прочности между поверхностью и сердцевиной стали Ст3. Последнее связано с различием в степени затвердевания раствора в зависимости от неоднородности химического состава, что подтверждается хорошей корреляцией между $\sigma_{\rm B}$ и С.Е. (сравните рис. 36 и рис. 5).

Проведенный анализ на основе предложенной модели показывает, что температура Ac_3 в образцах стали 09Г2С выше 1140 К (867°С), а ее изменение, обусловленное химической неоднородностью, составляет около 36 К (рис. 7). Последнее может существенно влиять на неоднородность фазового состава проката.

Сравнивая результаты расчетов (смотри рис. 7) с результатами механических испытаний, можно предположить, что низкая прочность середины проката стали 09Г2С обусловлена неоднородностью фазового состава. Несмотря на увеличение С.Е. от поверхности к середине проката, прочность сердцевины на 30% ниже, чем на поверхности (сравните рис. 4 с рис. 6). В то же время положение Ас₃ стали 09Г2С ограничено до температуры деформации 900°С (1173 К) на расстоянии 2-3 мм от поверхности проката. В этих условиях любые отклонения температуры ДТО могут привести к различию фазовых составов вблизи поверхности и сердцевины. По-видимому, для листа толщиной 6 мм это может быть связано с аустенитной структурой на поверхности, и с аустенит-ферритовой – на расстоянии 2-3 мм от поверхности.

Как известно, при прокатке металла существует несколько факторов, одновременно влияющих



Рис. 7. Изменение температуры фазового превращения, Ac₃, с расстоянием от поверхности листового проката толщиной 6 мм сталей CT3 и 09Г2С, обусловленное послойной неоднородностью распределения химических элементов (компьютерное моделирование).

на распределение температуры по глубине, что в свою очередь может влиять на структурно-фазовые преврашения. В частности, к таким факторам относятся: адиабатический нагрев металла при деформации и охлаждение поверхности проката вследствие контакта с валками [9]. Как показали настоящие исследования, химическая неоднородность непрерывной литой стальной заготовки тоже может привести к неоднородности фазового распределения в прокате. Это явление наблюдается даже при небольших отклонениях химического состава в пределах диапазона марки стали. Для исследуемых сталей отклонение суммарного содержания основных компонентов стали (С, Mn, Si) в микрообъемах может приводить к заметным колебаниям температуры Ас₃. Учет этого фактора может быть важен для разработки технологии производства высокопрочных горячекатаных сталей со структурой, включающей бейнит и мартенсит.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Первоначальная химическая неоднородность непрерывно литых заготовок листов сталей 09Г2С и Ст3 после горячей деформации приводит к изменению механических свойств по толщине проката. Предложенная компьютерная термодинамическая модель позволяет качественно оценивать влияние неоднородности химического состава непрерывно литой стали на изменение фазового состава и механических свойств после деформационно-термической обработки. На основе предложенной модели изменение механических свойств исследованных сталей (Ст3 и 09Г2С) может быть объяснено как твердорастворным упрочнением (температурной зависимостью предела растворимости), так и сдвигом температуры фазового превращения $Ac_3 (\gamma \rightarrow \gamma + \alpha)$. Полученные результаты могут быть использованы для развития технологии деформационно-термической обработки непрерывно литой листовой стали ("strip-casting") для создания новых материалов и сталей массового назначения, обладающих улучшенными конечными потребительскими свойствами.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 19-08-00959 и № 20-08-00591).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Евтеев Д.П., Колыбанов И.Н. В кн.: Металлургия: стали, сплавы, процессы. М.: Металлургия, 1982. С. 42.
- Engstrom G., Fredriksson H., Rogberg B. // Scand. J. Metallurgy. 1983. No. 12. P. 3.
- 3. *Сих М.П.* В кн.: Анализ поверхности методами Оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. М.: Мир, 1987. 600 с.
- 4. Sugden A.A.B., Bhadenshia H.K.D.H. // Mater. Sci. Technol. 1989. V. 5. No. 10. P. 977.
- Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика.
 Ч. 1. Теоретическая физика. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2013. 620 с.
- 6. *Гуляев А.П*. Металловедение. М.: Металлургия, 1986. 544 с.
- 7. *Кубашевски О*. Диаграммы состояния двойных систем на основе желез. М.: Металлургия, 1985. 183 с.
- 8. Зельднер А.Г. QiuckBASIC для носорога. М.: ABF, 1994. 480 с.
- 9. Никитин Г.С., Галкин М.П., Жихарев П.Ю. // Металлургия. 2012. № 10. С. 61.

Computer simulation of chemical heterogeneity in structural steels obtained by combining rolling with continuous casting ("strip-casting" technology)

V. P. Filippova^a, *, E. N. Blinova^a, O. P. Zhukov^a, E. V. Pimenov^a, A. A. Tomchuk^{a, b, c}

^aBardin Central Research Institute of Ferrous Metallurgy, Moscow, 105005 Russia ^bBauman Moscow State Technical University, Fundamental Science Department, Moscow, 105005 Russia ^cMendeleev University of Chemical Technology, Moscow, 125480 Russia *e-mail: varia.filippova@yandex.ru

Computer modeling based on thermodynamic calculations shows that the temperature of Ac_3 , depending on the chemical composition, can vary by tens of degrees. Thus, chemical heterogeneity in the macro-volumes of rolled continuous cast steels can affect the mechanical properties of rolled products. Auger-spectroscopy and mechanical testing of hardened rolled products of two mass-purpose steels (09G2S and St3) showed that the observed layer-by-layer change in the yield strength in St3 steel is tied with the solid solution heterogeneity, but in 09G2S steel – it is tied with the phase composition heterogeneity.

УДК 53.043:534-16

ИССЛЕДОВАНИЕ ДЕФОРМИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ МОНОКРИСТАЛЛОВ АЛЮМИНИЯ ПРИ ЗНАКОПЕРЕМЕННОМ НАГРУЖЕНИИ

© 2021 г. М. М. Аракелян*

Ереванский государственный университет, Отделение физики, Ереван, Армения

**E-mail: marakelyan@ysu.am* Поступила в редакцию 25.01.2021 г. После доработки 25.02.2021 г. Принята к публикации 29.03.2021 г.

Проанализировано деформированное состояние монокристаллов алюминия в знакопеременном поле механических напряжений. Исследования проводились компьютерным моделированием неоднородного синус-уравнения Гордона при учете радиационного трения. Моделирован эффект Баушингера. Изучена зависимость напряжения от деформации при различных температурах и скоростях деформации.

DOI: 10.31857/S0367676521070048

Одним из основных эффектов, определяющих упругопластическое формоизменение и разрушение материалов при знакопеременном нагружении, является эффект Баушингера [1]. Суть эффекта заключается в снижении пределов упругости и текучести материалов вследствие изменения знака нагружения при условии. что первоначальная нагрузка вызвала пластическую деформацию. Поэтому исследование закономерностей поведения материалов различной физической природы в широком диапазоне изменения температуры, степени и скорости деформации, величины внешней нагрузки является одной из актуальных проблем экспериментальной механики деформируемого твердого тела. Эффект Баушингера имеет также большое значение для расчета сопротивления усталости при знакопеременных нагрузках.

Развитие теории дислокаций, полученное в работах Хоникомба, Франка—Рида, Тейлора и других, показало, что многие реальные свойства, проявляемые в макроструктурах, прекрасным образом объясняются дислокационным подходом. В частности, для объяснения эффекта Баушингера принимается, что в этом эффекте реализуется макроявление деформационного упрочнения разной величины в зонах растяжения и сжатия. Из этого следует, что, если в металле возникает режим пластической деформации и другие, указанные выше явления, то имеет место возникновение, размножение и движение дислокаций.

С точки зрения дислокационного механизма пластической деформации, эффект Баушингера указывает на то, что при повторном деформировании дислокациям легче двигаться в направлении, противоположном их движению при предварительной пластической деформации: дислокации блокируются на своем месте, так что при разгрузке они не могут двигаться до тех пор, пока не будет приложено напряжение обратного знака.

Представляет значительный интерес выяснение механизма деформации и разрушения материалов, специфики перехода от упругого к упругопластическому деформированию в бездефектных монокристаллах при испытаниях на твердость.

Использование степенной зависимости между напряжением и накопленной деформацией содержит в себе информацию о наличии в монокристалле ансамбля дислокаций. Вследствие предполагаемой нами малой плотности дислокаций возникает возможность проведения исследования без учета взаимодействия между дислокациями. В настоящее время техника и точность эксперимента дали возможность наблюдать движение отдельных дислокаций в кристалле, а не их скоплений, что позволило более точно объяснить механизм движения дислокаций и их воздействия на макросвойства кристаллов. Динамические эффекты влияют на поле напряжений дислокации, но они не сказываются на величине силы, действующей на данную дислокацию со стороны внешних напряжений [2]. В нашей работе рассматривается одномерное приближение и сделана попытка связать движение отдельных дислокаций и их ансамблей на микроуровне с механическими характеристиками, учитывающими реальную структуру кристалла и условия его деформирования. В процессе нагружения плотность дислокаций в материале возрастает вследствие размножения дислокаций и работы дислокационных источников. Затравочная дислокация — элементарный носитель пла-



Рис. 1. Поле смещений дислокации для последовательных промежутков времени при учете силы трения и наличии внешнего механического поля.

стической деформации, вокруг которой реализуется область микропластичности. При малой плотности дислокаций учет наличия ансамбля дислокаций не влияет на качественную картину описываемых явлений. Таким образом, все явления в кристаллических телах, связанные с их пластичностью и прочностью, могут быть исследованы посредством изучения движения дислокаций. У монокристаллов чистых металлов эффект Баушингера также объясняется теорией дислокаций. В алюминии при малых плотностях дислокаций: $10^2 - 10^3$ см⁻², когда взаимодействием между ними можно пренебречь, дислокации наблюдаются в виде прямых линий вдоль кристаллографических направлений с малыми индексами, указывая на влияние барьеров Пайерлса [2].

Для описания движения дислокации в алюминии нами использована одномерная модель Френкеля—Конторовой (ФК) с учетом внешнего переменного упругого поля.

Получено неоднородное синус-уравнение Гордона в безразмерных единицах с трением и периодическим внешним упругим полем $F(t) = F_0 e^{i\Omega t}$, F_0 – амплитуда внешнего воздействия, Ω – его частота:

$$\ddot{\varphi}_n + \sin \varphi_n - \varphi_n'' + \beta \dot{\varphi}_n = \gamma \sin \frac{\Omega t}{\omega}, \qquad (1)$$

где $\omega^2 = \frac{2\pi f_0}{ma}, \beta = \frac{\mu_0}{m\omega}, \gamma = \frac{2\pi F_0}{ma\omega^2}, \mu_0 -$ коэффициент, характеризующий трение, ϕ_n – смещение *n*-го

атома от положения равновесия, a — постоянная решетки, ω — характерная частота и f_0 — амплитуда периодической силы, действующей со стороны подложки в модели Френкеля—Конторовой. В данном случае динамические потери возникают вследствие неравномерности движения дислокации по рельефу и периодического изменения конфигурации ядра дислокации, т.е. под диссипацией понимается радиационное трение. Граничные условия принимаются в виде $[\partial \phi / \partial x]_{x=0} = [\partial \phi / \partial x]_{x=l} = 0$, где l – безразмерная длина образца.

Использована также зависимость напряжения от деформации, скорости деформации и температуры при разупрочнении [3]:

$$\sigma = a_0 \varepsilon^{a_1} \zeta^{a_2} \exp(-a_3 \theta) \tag{2}$$

 $a_0 = 3.6 \cdot 10^6$ МПа, $a_1 = 0.255$, $a_2 = 0.05$, $a_3 = -0.01$, (a_0, a_1, a_2, a_3 – константы материала, ζ – скорость деформации, θ – безразмерная температура по Цельсию). Здесь a_1 характеризует материал, a_2 зависит от характера приложения внешней нагрузки, поэтому, создавая разные условия скорости деформации, можем регулировать a_2 в пределах до нескольких порядков, что соответствует деформированию от квазистатического режима деформирования до импульсно-динамического.

Исследование проводится компьютерным моделированием движения дислокаций в монокристаллах алюминия в знакопеременном механическом поле.

На рис. 1 представлено движение дислокации (ΦK) в течение последовательных промежутков времени. Как видно из рис. 1, дислокация сначала движется вправо, потом некоторое время блокируется на своем месте — происходит упрочнение. Дальнейшая деформация в том же направлении затруднена, но облегчена для нагружения в



Рис. 2. Зависимость напряжения от деформации (гистерезис), иллюстрирующая эффект Баушингера.

противоположном направлении. При изменении знака внешнего поля дислокация движется влево. Как показывает численный эксперимент, при снятии внешнего переменного механического поля эффект поворота дислокации отсутствует. В [4] показано, что из всех видов деформации только растяжение-сжатие сопровождаются разупрочнением. Кривая зависимости напряжения от деформации при растяжении-сжатии имеет вид: рис. 2. Она состоит из упругой (AD, BC) и пластической части (AB, DC).

Участок (CD) на рис. 2 соответствует сжатию кристалла, в результате которого происходит пластическая деформация, дислокация движется посредством прохождения перегибов через барьеры Пайерлса. При разгрузке (участок (DA)) происходит упругая деформация. В этом случае дислокация совершает надбарьерное движение. Наложение растягивающего напряжения приводит к быстрому нарастанию пластической деформации (AB), происходит упрочнение. С точки зрения дислокационного механизма пластической деформации, эффект Баушингера указывает на то, что при повторном деформировании заблокированной перед

барьером Пайерлса дислокации легче двигаться в направлении, противоположном ее движению при предварительной пластической деформации. Можно предположить, что движение дислокаций в обратном направлении происходит по новым плоскостям, в которых отсутствуют нарушения структуры, препятствующие движению дислокаций. Это предположение находится в согласии с тем, что при циклическом нагружении металлических материалов происходит пластическая деформация, обусловленная дислокационными механизмами. Как видно из рис. 2, после предварительной пластической деформации противоположного знака наблюдается уменьшение напряжения сопротивления кристалла $(AD)_{\sigma} > (BC)_{\sigma}$: более раннее возникновение пластической деформации при повторной нагрузке противоположного знака и, следовательно, уменьшение предела текучести и предела упругости.

Получена зависимость деформации от времени в 4-х циклах гистерезиса. Как видно из рис. 3, деформация при прямом скольжении (растяжение) растет, достигая максимума при остановке, при обратном скольжении деформация уменьшается, стремясь к нулю при достижении исходного состояния, после прохождения равновесия деформация растет, при этом модуль деформации больше, чем при прямом скольжении.

Численный эксперимент показал также, что без учета силы трения при прямом скольжении в пластической области скорость деформации растет, затем в процессе торможения она уменьшается, достигая минимума при остановке. При обратном скольжении скорость деформации увеличивается. При учете силы трения характер изменения скорости деформации в основном сохраняется, но при обратном скольжении из-за действия сил трения модуль скорости деформации меньше.

Зависимость напряжения от времени в точке наблюдения представлена на рис. 4, из которого следует, что при прямом скольжении напряжение растет, достигая максимума при остановке, при обратном скольжении уменьшается, достигая минимума при прохождении через равновесие, после прохождения через равновесие напряжение увеличивается.

Как показал численный эксперимент при тех же деформациях напряжение при низких температурах больше, чем при высоких температурах, т.е. при низких темпратурах происходит нелинейное упрочнение, вследствие чего повышается предел прочности материала. Как известно, выражение для значения предела прочности имеет вид:

$$\sigma_b = \frac{F_{max}}{S_0},\tag{3}$$

где F_{max} — максимальная сила при деформации растяжения, S_0 — исходная площадь поперечного



Рис. 3. Зависимость деформации от времени в четырех циклах гистерезиса.



Рис. 4. Зависимость напряжения от времени в четырех циклах гистерезиса.

сечения образца. Истинное значение предела прочности

$$\sigma_{b,real} = \frac{F_{max}}{S},\tag{4}$$

где S — текущая площадь поперечного сечения. Как следует из численного эксперимента, при данной деформации F_{max} при низких температурах больше. Таким образом, повышение температуры сопровождается понижением предела текучести материала [5].

Исследована также зависимость напряжения от деформации для разных скоростей деформации (рис. 5). Полученный из анализа рис. 5 результат находится в согласии с экспериментами по сверхпластической деформации алюминиевых сплавов (см., например, [9]).

В [6] принимается, что наличие ниспадающего участка кривой напряжение — деформация обу-

ИЗВЕСТИЯ РАН. СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ том 85 № 7 2021



Рис. 5. Зависимость напряжения от деформации при увеличении скорости деформации на два порядка. *1* – Большая скорость деформации, *2* – скорость деформации на два порядка ниже.

словлено свойствами материала, т. к. деформация протекает однородно и шеек в пределах измерительной базы не наблюдается. С нашей точки зрения, области резкого разупрочнения соответствуют преодолению барьеров Пайерлса. Этот вывод дают расчеты истинных значений напряжений и деформаций, при которых происходит резкое разупрочнение, и истинных значений напряжений. соответствующих пределу прочности алюминия. Как известно, значение предела прочности для алюминия 8 · 10⁸ дн/см². Если значения напряжений, при которых кривая начинает резко идти вниз (рис. 5), меньше значения предела прочности, то происходит эффект преодоления барьеров на пути движения дислокаций [7, 8]. Если в какой-либо из точек начала разупрочнения значения напряжений больше значения предела прочности, то происходит локализация деформации, образование шейки и разрушение образца. По нашим оценкам, точкам резкого разупрочнения соответствует преодоление дислокацией барьера Пайерлса.

Таким образом, при большой скорости деформации напряжение при данной деформации больше. Объяснение полученного результата дано в [5]. Проблема прочности — одна из важнейших в физике конденсированных состояний. Интенсивные разработки в области материаловедения сопровождается широким изучением прочности материалов. При циклических нагрузках исчерпывается прочность материала, что может привести к более раннему его разрушению, чем дают расчетные данные. Поэтому при рассмотрении критериев разрушения материалов при знакопеременном нагружении необходимо учитывать эффект Баушингера. Пластическая деформация алюминия и его сплавов занимает также важное место в современной аэрокосмической промышленности (см., например, [10]).

В [5] был предложен подход, использующий информацию о движении единичниой дислокации под действием касательных напряжений для описания поведения ансамбля дислокаций на макроскопическом уровне и доказана его применимость для предсказательного моделирования. Аналогичный подход применен нами в данной работе. Достоинством предложенной методики при расчете прикладных задач теории пластического течения и механики разрушения является возможность проведения исследований по определению оптимальной температуры, скорости деформации и величины напряжения течения, не приводящих к микроразрушению материала.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Брагов А.М., Константинов А.Ю., Ломунов А.К. // Письма в ЖТФ. 2010. Т. 36. С. 22.
- 2. *Хирт Д., Лоте И*. Теория дислокаций. М.: Атомиздат, 1972. 600 с.
- 3. *Колмогоров В.Л.* Механика обработки металлов давлением. М: Металлургия, 2001. 688 с.
- 4. *Каратушин С.И., Храмова Д.А., Пехов В.А. //* Изв. вузов. Машиностр. 2017. № 12(693). С. 45.
- 5. Красников В.С., Куксин А.Ю., Майер А.Е., Янилкин А.Б. // ФТТ. 2010. Т. 52. С. 1295.
- 6. Шарифуллина Э.Р., Швейкин А.И., Трусов П.В. // Вестн. ПНИПУ. Mex. 2018. № 3. С. 103.
- 7. Аракелян М.М. // Изв. НАН Армении. Физ. 2015. Т. 50. С. 126.
- 8. Аракелян М.М. // ФТТ. 2017. Т. 59. С. 2218.
- Ситкина М.Н., Яковцева О.А., Котов А.Д. // Матер. XVIII Междунар. научн.-техн. урал. шк.-сем. металловедов — молодых ученых. (Екатеринбург, 2017). С. 270.
- 10. Liu F.C., Ma Z.Y. // Scr. Mater. 2010. V. 62. P. 125.

Study of the deformed state of aluminum single crystals with alternating loading

M. M. Arakelyan*

Department of Physics, Yerevan State University, Yerevan, 0025 Armenia *e-mail: marakelyan@ysu.am

The deformed state of aluminum single crystals in an alternating mechanical stress field is analyzed. The studies were carried out by computer simulation of the inhomogeneous sine-Gordon equation taking into account radiation friction. The Bauschinger effect is modeled. The dependence of stress on deformation at various temperatures and strain rates is studied.