

СОДЕРЖАНИЕ

Том 123, номер 12, 2022

Электрические и магнитные свойства

Наноконкомпозиты со структурой магнитное ядро–золотая оболочка для фототермии

*Л. В. Панина, В. К. Беляев, А. Аникин, А. Шумская, А. Г. Козлов, А. В. Огнев, А. Рогачев,
И. Корольков, М. Здоровец, А. Козловский, В. В. Родионова*

1259

Структура, фазовые превращения и диффузия

Микроструктура и электропроводность медно-алюминиевых композитов, полученных ротационной ковкой

С. О. Рогачев, Р. В. Сундеев, В. А. Андреев, Н. В. Андреев, Н. Ю. Табачкова, Н. О. Короткова

1267

Повышение усталостной долговечности ЭЛС-соединения 3D-напечатанного сплава Ti–6Al–4V путем ультразвуковой электроимпульсной ударной обработки

О. Б. Первалова, А. В. Панин, Е. Н. Боянгин, М. С. Казаченок, С. А. Мартынов

1275

Фазовые превращения, вызванные кручением под высоким давлением

*Б. Б. Страумал, Ю. Д. Заворотнев, Л. С. Метлов, П. Б. Страумал,
А. Г. Петренко, Е. Ю. Томашевская*

1283

Механосплавление и фрактография сплава системы Au–Co

Т. П. Толмачев, В. П. Пилюгин, А. М. Пацелов, Н. В. Николаева, В. С. Гавико

1289

Прочность и пластичность

Автоволновая концепция пластического течения

Л. Б. Зуев, С. А. Баранникова, М. В. Надежкин, С. В. Колосов

1295

Роль структурной наследственности в управлении функционально-механическими характеристиками стареющего никелида титана

Е. П. Рыклина, К. А. Полякова, С. Р. Мурыгин, В. С. Комаров, Н. Н. Реснина, В. А. Андреев

1304

Эффект Ребиндера в разрушении металлов и горных пород

А. И. Малкин, Д. А. Попов

1313

Температурная зависимость механических свойств, деформационного упрочнения и разрушения гетерофазного сплава FeMnNiCoCr

*Е. Г. Астафурова, К. А. Реунова, М. Ю. Панченко, Е. В. Мельников, И. А. Тумбусова,
Е. А. Загибалова, С. В. Астафуров*

1325

Прогноз разрушения материалов с неоднородной структурой

А. В. Кудря, Э. А. Соколовская

1334

Разрушение металлов при насыщении водородом в коррозионной среде

В. А. Полянский, А. М. Полянский, Ю. А. Яковлев

1347

Сверхпрочность наноструктурных металлических материалов: физическая природа и механизмы упрочнения

Р. З. Валиев, Э. И. Усманов, Л. Р. Резяпова

1355

Механизмы разрушения горных пород в условиях множественных метастабильных состояний, индуцированных дефектами

*О. Б. Наймарк, Э. А. Аглетдинов, М. В. Банников, Ю. В. Баяндин, Е. В. Бурмистров,
С. В. Лукин, А. С. Никитюк, Ю. В. Овчаренко, С. В. Уваров, В. В. Чудинов*

1362

**ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ
СВОЙСТВА**

УДК 537.622.4

**НАНОКОМПОЗИТЫ СО СТРУКТУРОЙ
МАГНИТНОЕ ЯДРО–ЗОЛОТАЯ ОБОЛОЧКА ДЛЯ ФОТОТЕРМИИ**© 2022 г. Л. В. Панина^{a, b, *}, В. К. Беляев^a, А. Аникин^a, А. Шумская^c, А. Г. Козлов^d, А. В. Огнев^d,
А. Рогачев^c, И. Корольков^{e, f}, М. Здоровец^{e, f}, А. Козловский^{e, f}, В. В. Родионова^a^aБалтийский федеральный университет им. Иммануила Канта, ул. А. Невского, д. 14, Калининград, 236041 Россия^bНациональный исследовательский технологический университет “МИСиС”,
Ленинский просп., д. 4, Москва, 119991 Россия^cИнститут химии новых материалов НАН Беларуси, ул. Ф. Скорины, д. 36, Минск, 220141 Беларусь^dДальневосточный федеральный университет, ул. Мордовцева, д. 12, Владивосток, 690950 Россия^eАстанинский филиал Института ядерной физики, ул. Абылай Хана, 2/1, Нур-Султан, 010000 Казахстан^fЕвразийский Национальный университет, ул. Сатбаева 2, Нур-Султан, 010000 Казахстан

*e-mail: drlpanina@gmail.com

Поступила в редакцию 19.07.2022 г.

После доработки 13.10.2022 г.

Принята к публикации 24.10.2022 г.

Исследованы структурные, магнитные и оптические свойства мезомасштабных частиц в форме слоевых дисков Au/Fe/Au и Ni@Au нанотрубок. Диски произведены методом электронной литографии с последующим напылением функциональных слоев. Ni-нанотрубки были получены методом шаблонного синтеза с использованием электрохимического осаждения в поры ионно-трековых мембран. Извлекали из шаблонов и полученные порошки покрывали золотом методом химической модификации. Ферромагнитные структуры с покрытием плазмонными металлами демонстрируют высокую эффективность фототермического преобразования в области плазмонного резонанса. В совокупности с магнитными свойствами, такими как вихревое магнитное состояние, эти структуры перспективны для биомедицинских приложений.

Ключевые слова: ферромагнитные микродиски, вихревая магнитная структура, нанотрубки, плазмонный резонанс, фототермическое преобразование

DOI: 10.31857/S0015323022600927

ВВЕДЕНИЕ

Магнитные наноматериалы открывают новые возможности для усовершенствования методов лечения онкологических заболеваний. В большинстве экспериментальных работ до сих пор используют суперпарамагнитные наночастицы (НЧ) оксидов железа с различными покрытиями [1, 2]. При приложении переменного магнитного поля происходит процесс намагничивания НЧ. По мере того, как НЧ возвращаются в свое релаксированное состояние, вырабатывается тепловая энергия [3–5]. Поскольку процесс происходит под действием радиочастотного магнитного поля, проникновение в ткани практически не ограничено. В дополнение к неинвазивному характеру, этот метод генерации тепловой энергии с помощью магнитных НЧ можно контролировать дистанционно и активировать по требованию. Тем не менее относительно низкая эффективность передачи энергии через магнитные НЧ является ограничивающим фактором для большин-

ства терапевтических применений, что приводит к необходимости использования относительно больших количеств наночастиц [6] с сопутствующим потенциалом побочных эффектов.

Для повышения эффективности необходимо повысить параметр тепловыделения, определяемый как удельный коэффициент поглощения (УКП) электромагнитной энергии, который может зависеть от размера частиц, состава, внешнего магнитного поля. Многие исследования были направлены на разработку различных частиц с оптимизированными параметрами, но результаты показали их незначительный эффект на УКП [7]. Более значительное влияние на УКП оказывает увеличение констант намагниченности насыщения и анизотропии. Одни из самых высоких значений УКП были получены для наночастиц со структурой ядро–оболочка, состоящих из двух магнитных материалов с различным значением анизотропии $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{MnFe}_2\text{O}_4$ (УКП ~ 2500 Вт/г) [8].

Более перспективными являются исследования, направленные на комбинирование нескольких механизмов нагревания и/или дополнительных методов терапии с использованием многофункциональных архитектур [9, 10]. Дополнительно к магнитной гипертермии, можно использовать фототермальную терапию [11, 12] или оказывать магнитомеханическое воздействие для точечного разрушения патологических клеток [13]. Гипертермия используется также совместно с адресной доставкой лекарственных средств или проведения скрининговой диагностики.

В подобных исследованиях используют мезомасштабные частицы, например, ферромагнитные нанопровода и нанотрубки (НТ) [14, 15]. Такие частицы имеют длину до 10 микрон и диаметр в диапазоне от 10 до 500 нм. Основное преимущество НТ заключается в большой площади поверхности по отношению к объему, что важно для доставки лекарств. Использование переходных металлов способствует повышению намагниченности насыщения, а высокое аспектное отношение обеспечивает высокую магнитную анизотропию. Эти факторы приводят к повышенным значениям параметров тепловыделения.

Представляют интерес и ферромагнитные частицы в форме микродисков [16, 17], которые производят методами литографии. Минимуму энергии соответствует вихревое распределение магнитных моментов в плоскости дисков, т.е. в отсутствие внешнего магнитного поля намагниченность равна нулю. Это важно для предотвращения агломерации. При приложении переменного магнитного поля вихри микродиска смещаются, создавая колебание, передающее механическую силу клетке.

Ферромагнитные частицы определенной формы могут быть покрыты плазмонными металлами (Au, Ag) для реализации плазмонного резонанса и эффективной трансформации электромагнитной энергии в тепловую [18]. Когда энергия падающего света совпадает с резонансной частотой свободных электронов, в металлических НЧ наблюдается локализованный плазмонный резонанс (см. обзор [19]). Возбуждение плазмонных колебаний вызывает сильное поглощение и рассеяние падающего света, причем условия резонанса зависят от состава материала, размера и морфологии, а также диэлектрической проницаемости окружающей среды. Энергия, поглощенная плазмонными НЧ, затем может быть высвобождена либо за счет переизлучения фотонов (люминесценция), либо за счет генерации фононов (тепло).

Эффект фототермической конверсии использовался для избирательного уничтожения раковых клеток [20, 21], контролируемого высвобождения гена [22] и доставки лекарств [23], изображения биологических компонентов на основе

фототермического интерференционного контраста [24]. Решающим фактором для успешного использования Au плазмонных наноструктур во всех этих приложениях является эффективность фототермического преобразования [25].

В работе исследуются структурные, оптические и магнитные свойства микродисков, состоящих из слоев Au/Fe/Au, а также нанотрубок из Ni, покрытых слоем Au. Особое внимание уделяется эффективности фототермического преобразования этих наночастиц.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ

Для создания многослойных частиц в виде дисков использован метод электронно-лучевой литографии. Заданные участки поверхности полимера (электронрезист), чувствительного к электронному излучению, подвергали воздействию электронным пучком. Использован электронный микроскоп FEI Scios 2, оснащенный внешним скан-генератором E-line, фирмы Raith. В качестве электронрезиста использован 8%-полиметил-метакрилат-анизол марки 495-PMMA A8 фирмы Microchem (позитивный электронрезист). Толщина резиста на кремниевой подложке была порядка 600 нм. Для формирования дисков использована гексагональная решетка, размер ячеек которой меняли от 300 до 700 нм. Качество нанесения электронрезиста на подложку проверяли при помощи сканирующего электронного микроскопа. Напыление функциональных слоев золота (15 нм), железа (90 нм) и золота (15 нм) было выполнено в сверхвысоковакуумной напылительной системе "Омикрон" с магнетронными источниками. Перед напылением были предварительно исследованы скорости осаждения материалов функциональных слоев путем напыления однокомпонентных тонких пленок и проверкой толщины методом атомно-силовой микроскопии. Отделение дисков от подложки проводили с помощью ультразвука в растворе изопропанола в течение 20 мин при температуре 60°C.

Синтез Ni НТ с Au-покрытием осуществляется двухступенчатым методом. На первом этапе изготавливают Ni НТ путем электроосаждения никеля в поры ионно-трековых мембран (ИТМ) [26, 27]. ИТМ были изготовлены путем облучения тонкой полимерной пленки из полиэтилентерефталата толщиной 12 мкм быстрыми тяжелыми ионами. Размер пор (400 ± 20 нм) и их плотность ($\sim 4 \times 10^7/\text{см}^2$) определяются параметрами облучения и последующего процесса травления. Для электрохимического осаждения на ИТМ методом магнетронного напыления был нанесен 10 нм катодный золотой слой. Осаждение проводили из электролита $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (110 г/л), H_3BO_3 (25 г/л),

$C_6H_8O_6$ (3 г/л) при температуре 25°C и разности потенциалов 1.75 в течение 11 мин до получения длины нанотрубок 11.5 ± 0.5 мкм. После окончания осаждения шаблоны растравливали в 5%-ном растворе NaOH в течение 2 ч при температуре 85–90°C и промывали в дистиллированной воде. Полученный порошок Ni NT массой 102 ± 5 мг обрабатывали 1% раствором HF в течение 60 с (6 мл). Затем суспензию разделяли на три порции и подливали различное количество 0.01 М водного раствора $HAuCl_4$: 1 мл (тип 1), 2 мл (тип 2), 4 мл (тип 3) при постоянном интенсивном перемешивании до обесцвечивания растворов [28, 29]. Полученные порошки декантировали, промывали трижды в дистиллированной воде. Состав полученных нанотрубок исследовали методом энергодисперсионного анализа (ЭДА, JED-2300 AnalysisStation).

Морфологические особенности полученных наноструктур изучали с использованием сканирующей электронной микроскопии (СЭМ, Jeol 6000). Морфология поверхности дисков также исследована методами атомно силовой микроскопии (АСМ, NT-МДТ Ntegra Aura).

Магнитные свойства наноструктур изучали с помощью вибрационного магнитометра (Lake-Shore 7400, Cryogenic LTD). Кривые перемагничивания измеряли при комнатной температуре с максимальным приложенным полем напряженностью 1 Тл. Разрешающая способность магнитометров была на уровне 10^{-6} э.м.е.

Оптические свойства наноструктур исследованы методом спектроскопии коэффициента поглощения света в диапазоне длин волн от 500 до 1000 нм. Экспериментальная установка состояла из галогенной лампы с монохроматором MS5204i в качестве источника света, оптомеханического прерывателя для модуляции светового пучка с частотой 423 Гц, кюветы из плавленого кварца объемом 150 мкл с длиной пути пропускания 10 мм и лавинного фотодиода Thorlabs APD130A2 с синхронным усилителем SR830 в качестве системы обнаружения. Спектры пропускания света водной суспензии микродисков состава Au/Fe/Au с концентрацией 15 мкг/мл были получены методом спектроскопии коэффициента пропускания света в видимом и ближнем инфракрасном диапазоне длин волн. Данные спектральные зависимости были использованы для расчетов оптической плотности микродисков по формуле: $\lg(I_0/I)$, где I_0 – интенсивность падающего света, I – интенсивность света, прошедшего через образец. Полученные спектры были нормированы на спектр пропускания дистиллированной воды, которую использовали для получения суспензии микродисков.

Для исследования фототермии выполняли циклы лазерного нагрева коллоидных растворов наночастиц с последующим охлаждением. Использова-

ли 808 нм лазерный диод (Thorlabs L808P500MM) с максимальной выходной оптической мощностью 700 мВт. Температура раствора определяется с помощью ИК-камеры. Функция зависимости температуры раствора от времени определяется многими параметрами, среди которых необходимо выделить коэффициент фототермической конверсии частиц, являющийся мерой их фототермической эффективности η . Он равен отношению энергии поглощенного излучения к энергии выделившегося в растворе тепла. Большие значения коэффициента предпочтительны для фототерапии: чем эффективнее наночастицы трансформируют падающее излучение в тепло, тем меньшая интенсивность излучения требуется для достижения нужных температур, и тем меньше будет степень нежелательного нагрева окружающих тканей. Значение η можно определить, используя модель энергетического баланса [25]. Для раствора с наночастицами массы m_s и теплоемкостью C_s , находящегося в кювете массы m_c с теплоемкостью C_c , уравнение теплового баланса имеет вид:

$$(m_s C_s + m_c C_c) \frac{d\Delta T}{dt} = Q_{\text{laser}} - Q_{\text{loss}}, \quad (1)$$

где ΔT – изменение температуры раствора, Q_{laser} – поток тепловой энергии, приходящий за счет внешнего облучения, Q_{loss} – поток энергии, уходящий за счет диссипации в окружающее пространство, который можно описать двумя вкладками $Q_{\text{laser}} = Q_1 + Q_2$. Один из них, Q_1 , соответствует поглощению света частицами в растворе, а другой, Q_2 – поглощению света стенками кюветы и раствором. Как правило, вклад Q_2 небольшой, но пренебрегать им нельзя, так как поглощение частицами также мало. Если принять долю лазерной энергии, поглощаемой стенками кюветы и раствором, равной ξ , то

$$Q_2 = I\xi, \quad (2)$$

где I – мощность лазерного излучения, падающего на систему. Значение Q_2 определяется экспериментально, проводя измерения без частиц. Вклад Q_1 записывается в виде [30]:

$$Q_1 = I(1 - \xi)(1 - 10^{-A_\lambda})\eta, \quad (3)$$

где A_λ – коэффициент оптической экстинкции раствора с частицами на длине волны λ падающего излучения, измеряемый фотодиодом в ходе эксперимента. Коэффициент η определяет долю поглощенной частицами энергии. Около 2% излучения, прошедшего через раствор, отражается от границы раствор/кювета и обратно. При расчетах коэффициента конверсии этот малый вклад в нагрев не учитывали. Рассеивание энергии Q_{loss}

в основном происходит за счет теплопроводности и теплового излучения. Тепловое излучение пропорционально ΔT^4 . В проводимом эксперименте, ввиду небольшой разницы температур (не более 10 градусов), этой составляющей можно пренебречь. В линейном приближении:

$$Q_{\text{loss}} = h\Delta T. \quad (4)$$

Параметр h , характеризующий перенос тепла в системе, определяется экспериментально. Для этого, когда температура выходит на плато, лазерное излучение отключается ($Q_{\text{laser}} = 0$). Уравнение (1) принимает вид:

$$(m_s C_s + m_c C_c) \frac{d\Delta T}{dt} = -h\Delta T. \quad (5)$$

Интегрируя это уравнение, получим:

$$\Delta T \sim \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right), \quad \tau = \frac{m_s C_s + m_c C_c}{h}. \quad (6)$$

Значение τ определяется, аппроксимируя кривую охлаждения $\ln(\Delta T)$ линейной функцией, по углу наклона

$$\ln(\Delta T) = -\frac{t}{\tau}.$$

Параметр ξ определяется при выполнении эксперимента с раствором без частиц. В этом случае уравнение (1) имеет вид:

$$(m_s C_s + m_c C_c) \frac{d\Delta T}{dt} = I\xi - h\Delta T. \quad (7)$$

Когда повышение температуры выходит на насыщение, левая часть уравнения (7) становится равной нулю. Таким образом, ξ определяли по максимальной разнице температур для этого случая $\Delta T_{\text{max},0}$.

После того как определены параметры ξ, h , можно определить искомый параметр η , рассматривая выход температуры на насыщение в общем случае ΔT_{max} :

$$\eta = \frac{h\Delta T_{\text{max}} - I\xi}{I(1 - \xi)(1 - 10^{-4k})}. \quad (8)$$

ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И АНАЛИЗ

На рис. 1 представлены АСМ- и СЭМ-изображения поверхности подложки с дисками (1а), подложки после отделения дисков (1б, 1в) и отдельных дисков (1г). На подложках с дисками видна регулярная гексагональная сетка. Размер ячейки составлял порядка 1 микрона. Провалы в структуре видны только по границам между ячейками. Глубина провалов между соседними дисками, прикрепленными к подложке, была оценена с

помощью АСМ и составила 116 нм. После отделения дисков в подложке видны провалы внутри гексагональной структуры в местах, где были диски. Изображения отдельных дисков подтверждают, что их форма в плоскости близка к круглой.

На рис. 2 показаны изображения порошков Ni@Au нанотрубок, полученных при различных условиях синтеза (различное количество водного раствора HAuCl_4 , см. методику): типы 1, 2, 3. При увеличении концентрации соли золота в растворе синтеза золотое покрытие на поверхности магнитных НТ имеет различную морфологию. При низких концентрациях (тип 1) формируется гладкая тонкая пленка, равномерно распределенная по поверхности Ni НТ (рис. 2а, определение толщины покрытия вызывает сложности). При увеличении концентрации (тип 3) образуется наноструктурированный слой, состоящий из конгломератов наночастиц золота в форме игл и наростов произвольной формы со средними размерами до 150 нм (рис. 2в).

По результатам ЭДА соотношение золото/никель в образцах составляет: 7/93 (тип 1), 12/88 (тип 2), 18/82 (тип 3). Таким образом, при изменении морфологии золотого покрытия никелевых НТ от тонкой пленки до игольчатого наблюдается увеличение содержания золота в составе образца.

Зависимости магнитного момента подложки до и после отделения дисков при приложении магнитного поля в плоскости образца представлены на рис. 3а. Отчетливо видно, что петля гистерезиса подложки с дисками (черная кривая) формируется вкладами от двух магнитных фаз, одна из которых переключается в поле $H_{\text{sw1}} \approx 350$ Э, а вторая в поле $H_{\text{sw2}} \approx 68$ Э. Второй вклад остается после отделения дисков от подложки (красная кривая) и характеризует перемагничивание гексагональной ячеистой структуры. Резкое уменьшение магнитного момента после отделения дисков также подтверждает отделение значительной части ферромагнитного материала от подложки. При этом изображения, полученные методом СЭМ и АСМ, подтверждают сохранение гексагональной структуры. Можно предположить, что кривые намагничивания упорядоченных дисков (за вычетом вклада от второй фазы) будут иметь почти нулевую намагниченность в отсутствие поля, что подтверждает формирование вихрей. В случае железа и большой намагниченности насыщения, формирование вихрей при уменьшении поля из насыщения происходит при полях порядка нескольких килоэрстед. Намагниченность в поле, перпендикулярном поверхности, ведет себя стандартным образом для этой конфигурации в обоих случаях — безгистерезисные линейные кривые (рис. 3б). Достижение насыщения требует

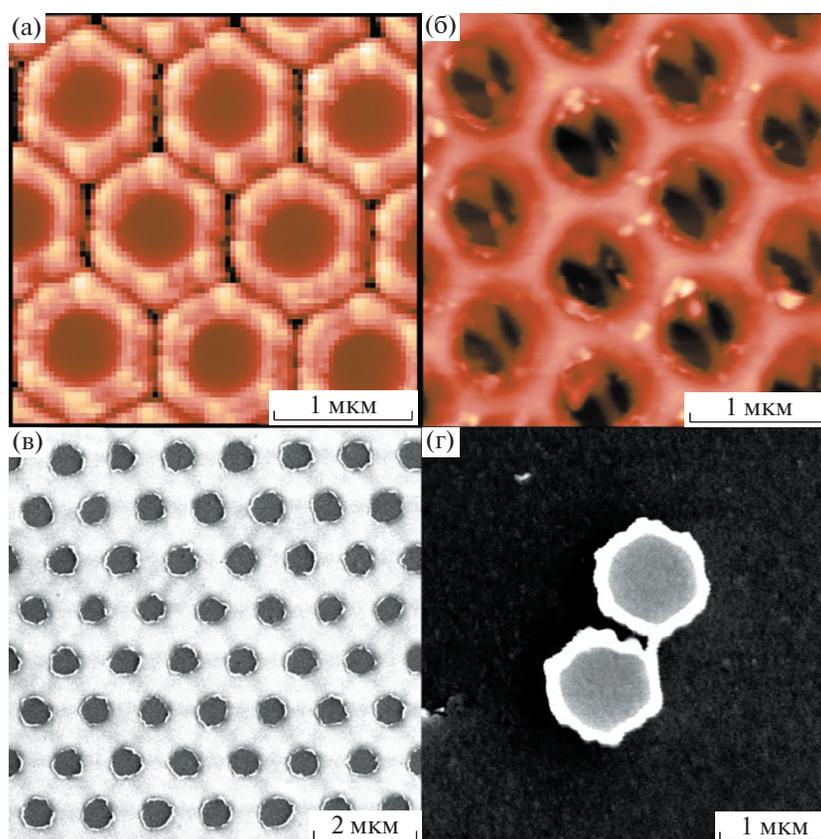


Рис. 1. (а) АСМ-изображение подложки с дисками; (б) АСМ-изображение подложки после отделения дисков; (в) СЭМ-изображение подложки после отделения дисков; (г) СЭМ-изображение отдельных дисков.

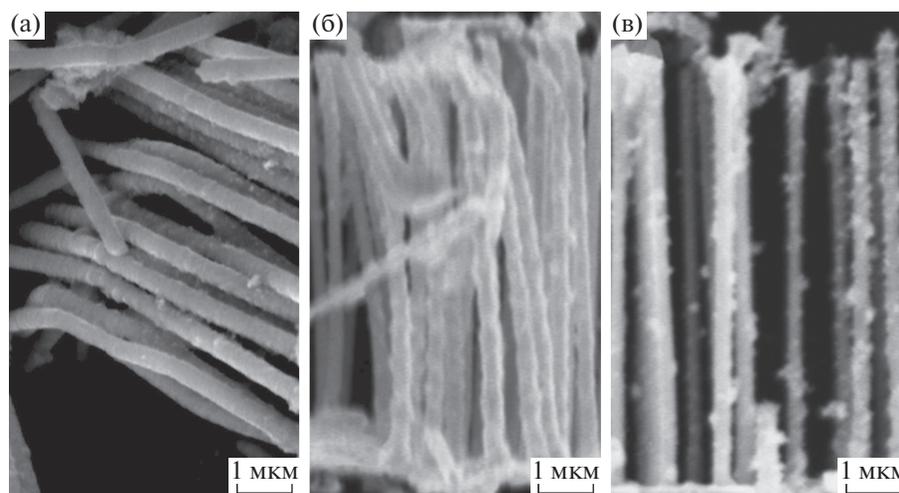


Рис. 2. СЭМ-изображения Ni@Au нанотрубок, полученных при различных условиях: (а) тип 1; (б) тип 2; (в) тип 3.

более высоких полей намагничивания, порядка 22 кЭ для Fe.

Кривые намагниченности порошков нанотрубок Ni@Au исследуемых типов представлены на рис. 4. Порошки модифицированных золотом на-

нотрубок никеля представляют собой неориентированные нано- и микроструктуры, в которых не наблюдается изменение кривых намагничивания по отношению к направлению магнитного поля. При изменении количества золота в составе порошков, а также толщины пленки золотого покры-

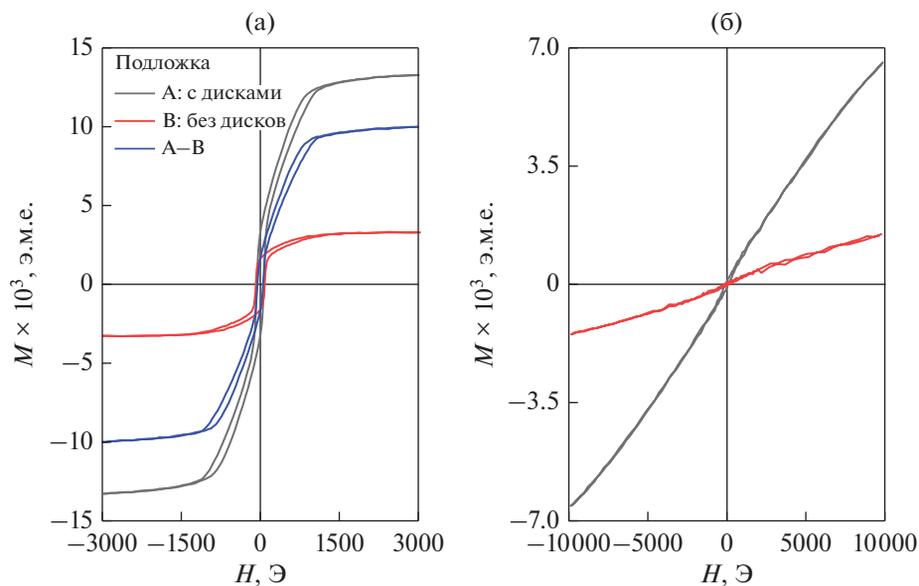


Рис. 3. Петли гистерезиса подложки до (черная кривая) и после (красная кривая) отделения дисков, а также их разница (синяя кривая). Магнитное поле приложено в плоскости подложки (а) и перпендикулярно ей (б).

тия и ее морфологии, кривые намагниченности изменяются незначительно: коэрцитивная сила возрастает от 7.8 до 8.9 Э. Отношение остаточной намагниченности к намагниченности насыщения составляет порядка 0.32. Следует отметить, что эти параметры оказались значительно ниже, чем для решеток НТ, упорядоченных в шаблоне.

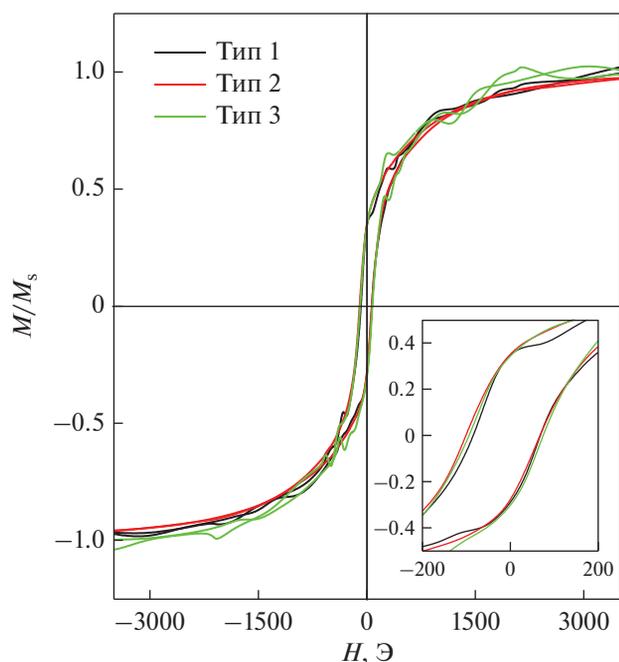


Рис. 4. Кривые перемангничивания порошков нанотрубок различных типов. На вставке — более подробно в малых полях.

Исследования спектральных зависимостей оптической плотности растворов с дисками показали наличие широкого максимума поглощения в области длин волн порядка 750 нм (рис. 5). Это находится в соответствии с теоретическими расчетами электрической поляризации Au частиц в форме эллипсоидов, выполненными в квазистатическом приближении. Электрическая поляризуемость частиц зависит от направления электри-

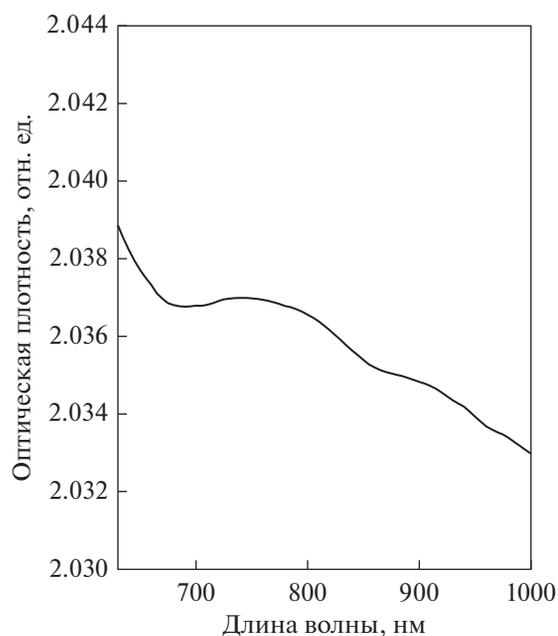


Рис. 5. Спектральная зависимость оптической плотности Au/Fe/Au дисков в дистиллированной воде.

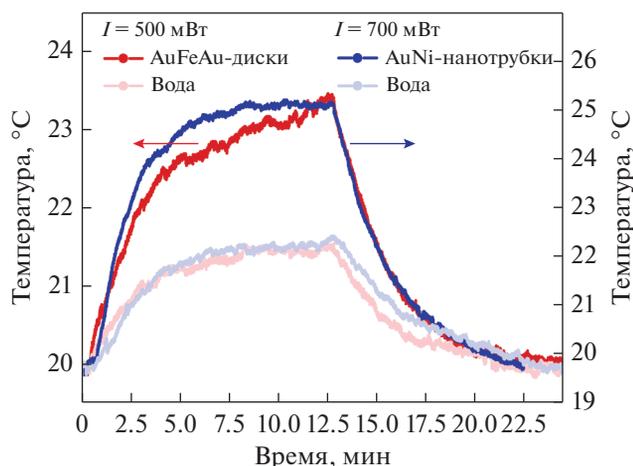


Рис. 6. Циклы нагрева/охлаждения водных суспензий с Au/Fe/Au дисками (левая шкала) в концентрации 15 мкг/мл и Ni@Au НТ типа 2 (правая шкала) в концентрации 50 мкг/мл по сравнению с дистиллированной водой. Объем образцов 100 мкл.

ческого поля, соответственно, плазмонный резонанс возникает на разных длинах волн для различной ориентации частиц в растворе. Рассматривая диски как сплюснутые эллипсоиды, можно получить, что мнимая часть поляризуемости максимальна для электрического поля в плоскости дисков, и для Au-дисков (толщина/диаметр = 0.1) в воде максимум приходится на длину волны 804 нм. Однако при перпендикулярном поле максимум мнимой части поляризуемости соответствует значительно меньшим длинам волн (~560 нм). Это объясняет широкие максимумы поглощения для дисков в растворе. Низкое поглощение и изменение оптической плотности обусловлены малой концентрацией дисков в растворе (15 мкг/мл).

Аналогично для нанотрубок, расчеты резонансной длины волны в зависимости от направления электрического поля дают следующие значения: для поля вдоль оси – 760 нм, для перпендикулярного поля – 530 нм. Соответственно, спектры поглощения также характеризуются широким максимумом в области 670 нм.

Кривые нагрева/охлаждения водных растворов дисков и НТ, полученные в ходе двух различных экспериментальных серий, представлены на рис. 6. В серии с дисками мощность лазерного пучка составляла 500 мВт, а в серии с НТ – 700 мВт. Данные температурного нагрева/охлаждения и соответствующие коэффициенты оптической экстинкции для каждого из образцов были использованы для определения коэффициентов фототермической конверсии. Для дисков он составил $19 \pm 2\%$, для НТ (типа 2) – $15 \pm 2\%$. Сравнительно небольшие значения полученных коэффициентов могут быть связаны с тем, что длина волны лазера была выше средней резонансной длины волны, осо-

бенно в случае растворов с НТ. Имеются также данные, что фототермическая конверсия уменьшается с увеличением эффективного радиуса частиц [30].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Мезомасштабные магнитоплазмонные частицы двух типов – слоистые Au/Fe/Au микродиски и Ni@Au НТ были синтезированы, проведено исследование их структурных, магнитных и оптических свойств с целью оценки потенциала для биомедицинских применений.

Кривые перемагничивания микродисков на подложке соответствуют вихревой магнитной структуре, которую можно использовать для локализованных механических воздействий.

При определенной поляризации света максимальная плазмонная резонансная длина волны составляет 804 и 760 нм соответственно для дисков и НТ, что лежит в области прозрачности биологических тканей. Проведены эксперименты по определению коэффициента фототермического преобразования используемых наноструктур. Для коллоидных растворов исследуемых наноструктур коэффициент фототермического преобразования на длине волны 808 нм составлял порядка 15 и 19% для НТ и дисков соответственно. Сравнительно небольшие значения коэффициентов могут быть связаны с тем, что в растворах с произвольной ориентацией частиц длина волны облучения не соответствовала резонансной длине для всех частиц. Дальнейшие исследования необходимы для определения оптимальных условий эффективной фототермической конверсии.

Благодарности: Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 21-72-20158.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zenga H., Sun S., Li J., Wang Z.L., Liu J.P. Tailoring magnetic properties of core/shell nanoparticles // Appl. Phys. Lett. 2004. V. 25. P. 792–794.
2. Kafrouni L., Savadogo O. Recent progress on magnetic nanoparticles for magnetic hyperthermia // Progress in biomaterials. 2016. V. 5. P. 147–160.
3. Hergt R., Dutz S., Muller R., Zeisberger M. Magnetic particle hyperthermia: nanoparticle magnetism and materials development for cancer therapy// J. Phys.: Condens. Matter. 2006. V. 18. P. S2919–S2934.
4. Fortin J-P., C., Servais J., Ménager C., Bacri J.-C., Gazeau F. Size-sorted anionic iron oxide nanomagnets as colloidal mediators for magnetic hyperthermia// J. Am. Chem. Soc. 2007. V. 129. P. 2628–2635.
5. Rosensweig R.E. Heating magnetic fluid with alternating magnetic field // J. Magn. Mater. 2002. V. 252. P. 370–374.

6. *Hergt R., Dutz S.* Magnetic particle hyperthermia—biophysical limitations of a visionary tumour therapy // *J. Magn. Mater.* 2007. V. 311. P. 187–191.
7. *Pradhan P., Giri J., Samanta G., Sarma H.D., Mishra K.P., Bellare J., Banerjee R., Bahadur D.* Comparative evaluation of heating ability and biocompatibility of different ferrite-based magnetic fluids for hyperthermia application // *J. Biomed. Mater. Res.* 2007. V. 81B. P. 12–22.
8. *Lee J.-H., Jang J.-T., Choi, J.-S., Moon S.-H., Noh S.-H., Kim J.-W., Kim J.-G., Park K.-I., Cheon J.* Exchange-coupled magnetic nanoparticles for efficient heat induction // *Nature Nanotech.* 2011. V. 6. P. 418–422.
9. *Efremova M.V., Naumenko V.A., Spasova M., Garaniina A.S., Abakumov M.A., Blokhina A.D. et al.* Magnetite-Gold nanohybrids as ideal all-in-one platforms for theranostics // *Sci. Rep.* 2018. V. 8. P. 11295.
10. *Espinosa A., Corato R. Di, Kolosnjaj-Tabi J., Flaud P., Pellegrino T., Wilhelm C.* Duality of Iron Oxide Nanoparticles in Cancer Therapy: Amplification of Heating Efficiency by Magnetic Hyperthermia and Photothermal Bimodal Treatment // *ACS Nano.* 2016. V. 10. P. 2436.
11. *Cheng Y., Muroski M.E., Petit D., Mansell R., Vemulkar T., Morshed R.A., Han Y., Balyasnikova I.V., Horbinski C.M., Huang X., Zhang L., Cowburn R.P., Lesniak M.S.* Rotating magnetic field induced oscillation of magnetic particles for in vivo mechanical destruction of malignant glioma // *J. Controlled Release.* 2016. V. 223. P. 75–84.
12. *Espinosa A., Kolosnjaj-Tabi J., Abou-Hassan A., Plan Sangnier A., Curcio A., Silva A.K.A., Di Corato R., Neveu S., Pellegrino T., Liz-Marzán L.M., Wilhelm C.* Magnetic (Hyper)Thermia or Photothermia? Progressive Comparison of Iron Oxide and Gold Nanoparticles Heating in Water, in Cells, and In Vivo // *Adv. Funct. Mater.* 2018. V. 28. P. 1–16.
13. *Shin T.-H., Choi Y., Kim S., Cheon J.* Recent advances in magnetic nanoparticle-based multi-modal imaging // *Chem. Soc. Rev.* 2015. V. 44. P. 4501–4516.
14. *Nana A.B.A., Marimuthu T., Kondiah P.P.D., Choonara Y.E., Du Toit L.C., Pillay V.* Multifunctional Magnetic Nanowires: Design, fabrication, and future prospects as cancer therapeutics // *Cancers* 2019. V. 11. P. 1956–1979.
15. *Lisjak D., Mertelj A.* Anisotropic magnetic nanoparticles: a review of their properties, syntheses and potential applications // *Prog. Mater. Sci.* 2018. V. 95. P. 286–328.
16. *Kim D.-H., Rozhkova E.A., Ulasov I.V., Bader S.D., Rajh T., Lesniak M.S., Novosad V.* Biofunctionalized magnetic-vortex microdiscs for targeted cancer-cell destruction // *Nat. Mater.* 2010. V. 9. P. 165.
17. *Pichot S.L., Bentouati S., Ahmad S.S., Sotiropoulo M., Jena R., Cowburn R.* Versatile magnetic microdiscs for the radio enhancement and mechanical disruption of glioblastoma cancer cells // *RSC Advances.* 2020. V. 10. P. 8161–8171.
18. *Pondman K., Maijenburg W., Celikkol B., Pathan A.A., Kishore U., Ten Haken B., Ten Elshof A.* Au Coated Ni Nanowires with Tuneable Dimensions for Biomedical Applications // *J. Mater. Chem.* 2013. V. 1. P. 6129–6136.
19. *Amendola V., Pilot R., Frascioni M., Maragò O., Iati M.A.* Surface plasmon resonance in gold nanoparticles: a review // *J. Phys.: Condens. Matter* 2017. V. 29. P. 203002–203050.
20. *Gobin A.M., Lee M.H., Halas N.J., James W.D., Drezek R.A., West J.L.* Near-infrared resonant nanoshells for combined optical imaging and photothermal cancer therapy // *Nano Lett.* 2007. V. 7. P. 1929.
21. *Maltzahn G., Centrone A., Park J.-H., Ramanathan R., Sailor M.J., Hatton T.A., Bhatia S.N.* SERS-coded gold nanorods as a multifunctional platform for densely multiplexed near-infrared imaging and photothermal heating // *Adv. Mater.* 2009. V. 21. P. 3175.
22. *Lee S.E., Liu G.L., Kim F., Lee L.P.* Remote Optical Switch for Localized and Selective Control of Gene Interference // *Nano Lett.* 2009 V. 9. P. 562.
23. *Bikram M., Gobin A.M., Whitmire R.E., West J.L.* Temperature-sensitive hydrogels with SiO₂–Au nanoshells for controlled drug delivery // *J. Controlled Release* 2007. V. 123. P. 219.
24. *Berciaud S., Cognet L., Blab G.A., Lounis B.* Photothermal heterodyne imaging of individual nonfluorescent nanoclusters and nanocrystals // *Phys. Rev. Lett.* 2004. V. 93. P. 257402.
25. *Roper D. K., Ahn W., Hoepfner M.* Microscale heat transfer transduced by surface plasmon resonant gold nanoparticles // *J. Phys. Chem.* 2007. V. 111. P. 3636–3641.
26. *Korolkov I.V., Gorin Y.G., Yeszhanov A.B., Kozlovskiy A.L., Zdorovets M.V.* Preparation of PET track-etched membranes for membrane distillation by photo-induced graft polymerization // *Mater. Chem. Phys.* 2018. V. 205. P. 55–63.
27. *Miyazaki T., Takenaka M.* Precise small-angle X-ray scattering evaluation of the pore structures in track-etched membranes: Comparison with other convenient evaluation methods // *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B.* 2017. V. 394. P. 121–125.
28. *Osminkina L.A., Zukovskaja O., Agafilushkina S.N., Stranik O., Gonchar K.A., Yakimchuk D., Chermoshentsev D.A., Dyakov S.A., Nikolay A., Weber K., Popp J., May D.C., Sivakov V.* Gold nanoflowers grown in a porous Si/SiO₂ matrix: The fabrication process and plasmonic properties // *Appl. Surf. Sci.* 2019. V. 507. P. 144989.
29. *Shumskaya A., Korolkov I., Rogachev A., Ignatovich Zh., Kozlovskiy A., Zdorovets M., Anisovich M., Bashouti M., Shalabny A., Busool R., Khubezhov S., Yakimchuk D., Bundyukova V., Panina L.V., Kaniukov E.* Synthesis of Ni@Au core-shell magnetic nanotubes for bioapplication and SERS detection // *Colloids Surf. A.* 2021. V. 626. P. 127077.
30. *Chen H., Shao L., Ming T., Sun Z., Zhao C., Yang B., Wang J.* Understanding the photothermal conversion efficiency of gold nanocrystals // *Small* 2010. V. 6. P. 2272–2280.

**СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ
И ДИФФУЗИЯ**

УДК 621.735.3:537.311.3

**МИКРОСТРУКТУРА И ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ
МЕДНО-АЛЮМИНИЕВЫХ КОМПОЗИТОВ,
ПОЛУЧЕННЫХ РОТАЦИОННОЙ КОВКОЙ****© 2022 г. С. О. Рогачев^{a, b}, Р. В. Сундеев^{a, c, *}, В. А. Андреев^{b, d}, Н. В. Андреев^a,
Н. Ю. Табачкова^{a, e}, Н. О. Короткова^a**^aНациональный исследовательский технологический университет “МИСиС”,
Ленинский просп., 4, Москва, 119049 Россия^bИнститут металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Ленинский просп., 49, Москва, 119334 Россия^cРТУ МИРЭА, просп. Вернадского, д. 78, Москва, 119454 Россия^dООО “Промышленный центр МАТЭК-СПФ”, ул. Карьер, 2А/1, Москва, 117449 Россия^eИнститут общей физики им. А.М. Прохорова РАН, ул. Вавилова, д. 38, Москва, 119991 Россия*e-mail: sundeev55@yandex.ru

Поступила в редакцию 30.05.2022 г.

После доработки 31.08.2022 г.

Принята к публикации 03.10.2022 г.

Методом электронной микроскопии исследована эволюция микроструктуры медно-алюминиевых композитов при увеличении степени обжатия холодной ротационной ковкой и измерена их электропроводность. Изучено влияние армирования медно-алюминиевых композитов стальными волокнами на электропроводность.

Ключевые слова: большие пластические деформации, ротационная ковка, медно-алюминиевые композиты, микроструктура, электропроводность

DOI: 10.31857/S0015323022600551

ВВЕДЕНИЕ

Сегодня для электротехники актуальной является задача создания композиционного материала, обладающего одновременно повышенной прочностью, запасом пластичности, электропроводностью и малой плотностью. В качестве основы для такого материала предложены композиты на медно/алюминиевой основе, а в качестве метода их изготовления – ротационная ковка [1–6].

Ротационная ковка является одним из методов больших пластических деформаций, наиболее подходящих для производства изделий в виде длинномерных прутков или проволок [7–10]. Благодаря достижению очень высоких степеней деформации в ходе обжатия заготовки ротационной ковкой, в обрабатываемой металлической заготовке формируется ультрамелкозернистая структура и достигается комплекс высоких механических свойств [4].

В работах [5, 6, 11] медно/алюминиевые композиты разного дизайна подвергали ротационной ковке с разными степенями обжатия. В качестве компонентов композита в основном использовали чистые медь и алюминий. Целесообразно применение в качестве одного из компонентов композита алюминиевых сплавов, обладающих большей проч-

ностью по сравнению с чистым алюминием. Например, в работе [4] ротационной ковкой были получены композиционные образцы “алюминиевый сплав Д16/медь” с прочностью около 400 МПа. Учитывая, что переменный электрический ток высокой частоты преимущественно идет вблизи поверхности проводника, представляет интерес создания композита “медь/алюминиевый сплав”, т.е. с обратным порядком расположения компонентов, ввиду более высокой электрической проводимости меди по сравнению с алюминием. В то же время формирование ультрамелкозернистой структуры в компонентах такого композиционного проводника может повлиять на электропроводящие свойства.

Поэтому целью работы было изучение эволюции микроструктуры медно-алюминиевых композитов при увеличении степени обжатия ротационной ковкой и оценка их электропроводности.

**МАТЕРИАЛЫ
И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ**

Композиционная заготовка представляла собой стержень из алюминиевого сплава Д16 (Al–Cu–Mg) диаметром 12 мм, помещенный в обо-

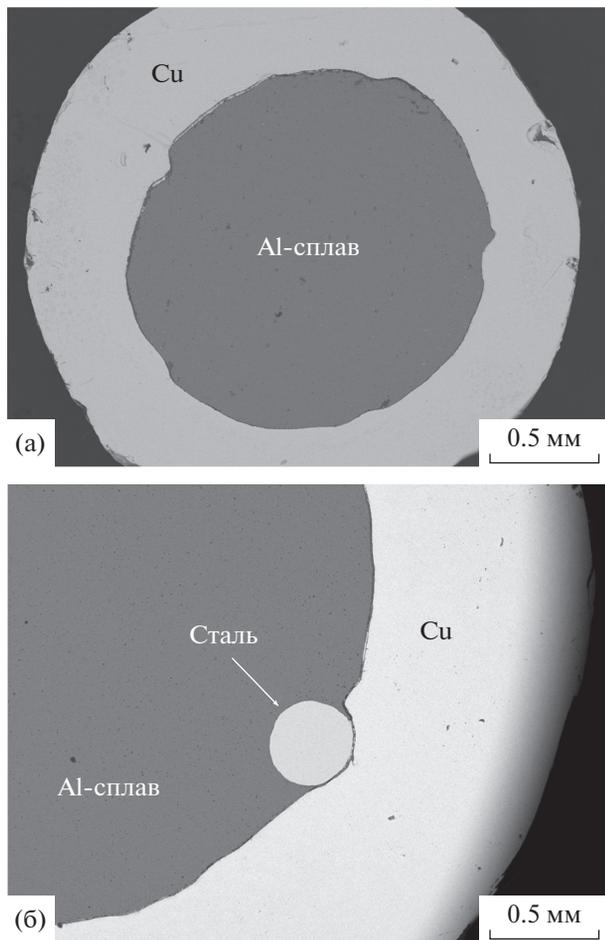


Рис. 1. Поперечный шлиф композиционного образца Cu/Al после ротационнойковки до диаметра 2.5 мм (а) и фрагмент поперечного сечения композиционного образца Cu/Fe/Al после ротационнойковки до диаметра 5.0 мм (б) (СЭМ).

лочку из чистой меди (99.97%) с внешним диаметром 20 мм. С целью изучения влияния на электропроводящие свойства дополнительного стального компонента в составе композита, часть композиционных заготовок была армирована волокнами из стали типа 12Х18Н10Т диаметром 0.7 мм в количестве 5 шт., уложенными продольно между оболочкой и стержнем на одинаковом расстоянии друг от друга [12].

Начальная длина заготовок составила 200 мм. Перед сборкой заготовки ее компоненты подвергали смягчающему отжигу в вакууме: при температуре 400°C с выдержкой 2 ч для алюминиевого сплава и при температуре 500°C с выдержкой 40 мин для меди. Сталь использовали в состоянии поставки (твердость 258 НВ).

Ковку заготовок осуществляли на трех модернизированных двухбойковых ротационно-ковочных машинах РКМ последовательно с начально-го диаметра 20 мм до конечного диаметра 2.5 мм

при комнатной температуре. Между проходами осуществляли периодический низкотемпературный отжиг заготовки при 180°C для снятия наклепа. Первый отжиг проводили после достижения диаметра заготовки 5.0 мм; второй – 3.5 мм. Продолжительность каждого отжига 1 ч. Более подробно технология изготовления композиционных образцов описана в работе [12]. Для исследований были взяты образцы с диаметрами 5.0; 3.5 и 2.5 мм (рис. 1).

Микроструктуру компонентов композиционных образцов (медной оболочки и алюминиевого стержня) в продольном направлении после разных степеней обжатия изучали методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на микроскопе JEM-2100 с энергодисперсионным микроанализатором (EDS). Подготовку проб для исследования микроструктуры проводили на сканирующем ионном микроскопе Strata 201 SIMSmapIII × P с помощью галлиевой жидкометаллической ионной пушки.

Удельную электрическую проводимость композиционных образцов измеряли согласно ГОСТ 7229–76 с использованием цифрового миллиметра GOM-802 (GP + RS).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ.

Влияние ротационнойковки на микроструктуру.

Структура компонентов композиционного материала (меди и алюминия) в исходном отожженном состоянии изучена ранее [4, 13]. Оба компонента характеризуются рекристаллизованной структурой со средним размером зерна 36 мкм в меди и 3 мкм в алюминии. В структуре алюминиевого сплава присутствовали частицы типа Al_2Cu , Al_2CuMg , $Al_{20}Cu_2Mn_3$ с преимущественным размером 100–500 нм. Кроме этого присутствовали многочисленные частицы Al_2CuMg со средним размером 3.5 мкм, а также отдельные (не более 2 об. %) крупные (5–20 мкм) частицы типа $Al_6(CuFeMn)$ или $(CuFeMn)_3Si_2Al_{15}$. Все указанные частицы являются типичными для сплава Д16 [14, 15].

По данным ПЭМ и EDS ротационная ковка композиционного образца до диаметра 5.0 мм привела к формированию в медной оболочке ячеисто-субзеренной структуры с высокой плотностью дислокаций с размером ячеек 0.15–0.40 мкм и вытянутыми субзернами с минимальной шириной до 0.15–1 мкм (рис. 2а, 2б).

В алюминиевом стержне сформировалась ультрамелкозернистая зеренно-субзеренная структура, вытянутая вдоль направления оси заготовки (рис. 2в–2е). Угол разориентировки структурных элементов определяли качественно на основе анализа нескольких темнопольных изображений.

Преобладающая ширина вытянутых субзерен, разделенных малоугловыми границами, состави-

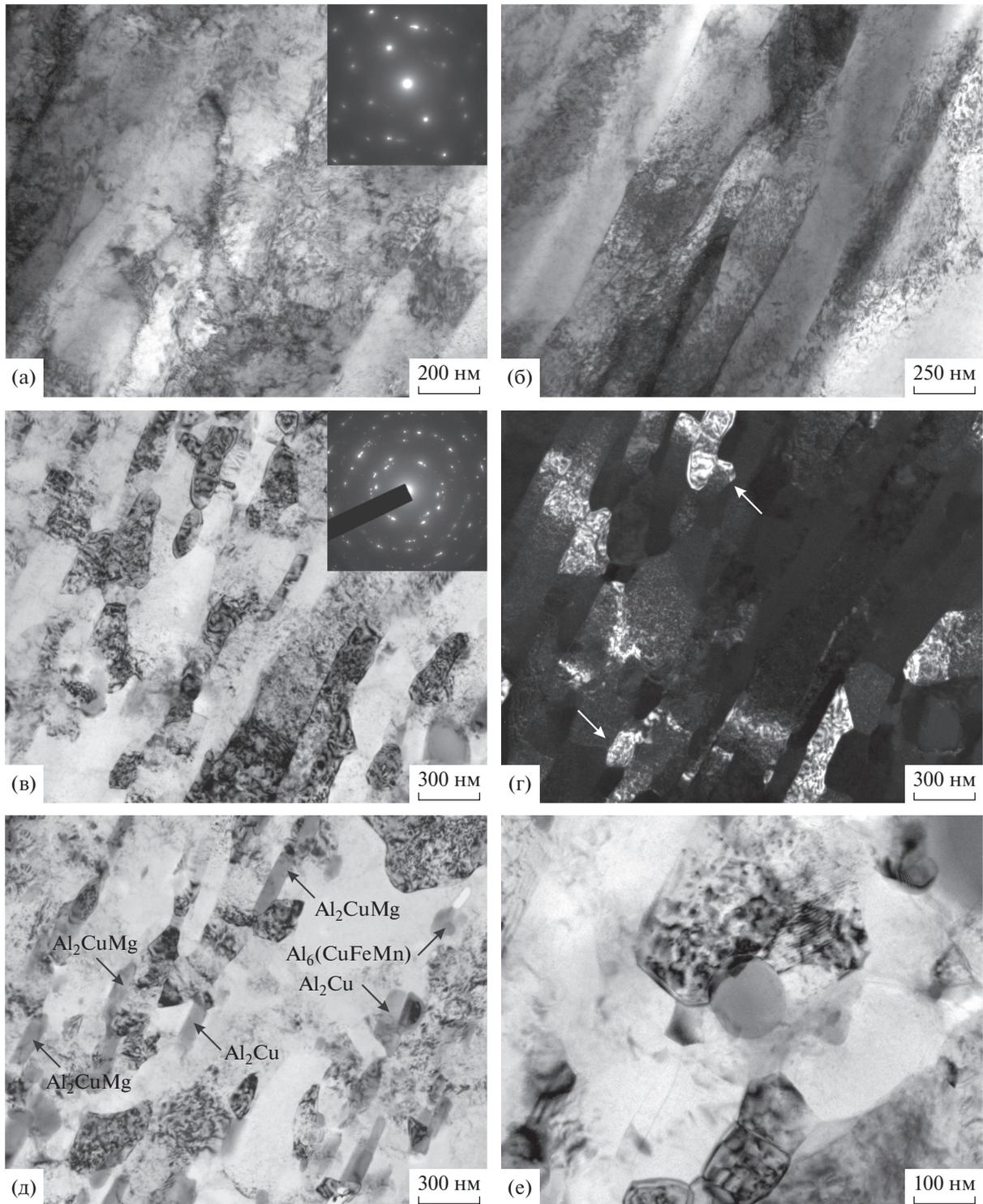


Рис. 2. Микроструктура медной оболочки (а, б) и алюминиевого стержня (в–е) композиционного образца после ротационнойковки до диаметра 5.0 мм (ПЭМ): а, б, в, д, е – светлопольные изображения; г – темнопольное изображение в рефлексе типа $(200)_{Al}$.

ла 0.13–0.35 мкм (рис. 2в, 2г), а диаметр равноосных кристаллитов с больше- и малоугловыми границами – 0.08–0.25 мкм (рис. 2г, 2е, указаны белыми стрелками). На наличие ультрамелкозернистой

структуры в алюминиевом сплаве указывают и кольцевые электронограммы. Кольца образованы как точечными рефлексами, свидетельствующими о большеугловой разориентировке, так и

Таблица 1. Результаты химического анализа выборочных включений в структуре алюминиевого сплава после ротационнойковки с разным обжатием (по данным ПЭМ с EDS)

Номер спектра	Элемент, ат. %						Соединение
	Al	Cu	Mg	Mn	Fe	Si	
Диаметр 5.0 мм							
1	67.3	15.3	0	2.5	14.9	0	Al ₆ (CuFeMn)
2	84.4	15.6	0	0	0	0	Al ₂ Cu
3	58.1	20.2	21.7	0	0	0	Al ₂ CuMg
4	67.1	16.6	0	16.4	0	0	Al ₂₀ Cu ₂ Mn ₃
Диаметр 3.5 мм							
1	71.4	17.5	0	8.7	1.5	1.0	Al ₆ (CuFeMn)
2	68.7	15.8	15.4	0	0	0	Al ₂ CuMg
3	80.3	12.3	0	7.4	0	0	Al ₂₀ Cu ₂ Mn ₃
Диаметр 2.5 мм							
1	62.7	17.3	0	3.6	16.5	0	Al ₆ (CuFeMn)
2	82.1	17.9	0	0	0	0	Al ₂ Cu
3	66.1	16.6	16.7	0	0.6	0	Al ₂ CuMg
4	84.6	8.5	0	6.2	0.7	0	Al ₂₀ Cu ₂ Mn ₃

рефлексами, имеющими азимутальное размытие, свидетельствующими о наличии малоугловой разориентировки. В структуре алюминиевого сплава выявлены многочисленные частицы типа Al₂Cu, Al₂CuMg и Al₆(CuFeMn) с преимущественной длиной 0.10–0.40 мкм и шириной 0.05–0.10 мкм (рис. 2д; указаны черными стрелками). Эти частицы имели выраженную направленность вдоль вытянутых субзерен. Химический состав частиц приведен в табл. 1. Кроме этого, встречаются частицы овальной формы или неправильной формы размером 0.10–1 мкм. Отметим, что частицы разных фаз могли иметь одинаковые морфологию и размеры и наоборот; в связи с чем разделить частицы разных фаз в структуре по их морфологии/размерам невозможно.

При уменьшении диаметра композиционного образца до 3.5 мм (с промежуточным отжигом при 180°C) в медной оболочке вытянутые субзерна заняли преимущественно весь объем образца (рис. 3а). В то же время в некоторых областях структуры сформировались кристаллиты с формой близкой к равноосной, а их размер составил 0.15–0.40 мкм (рис. 3б). Такие кристаллиты образовались, по-видимому, при пересечении нескольких систем субзерен в результате действия локальных деформаций разных направлений – сдвиговых и радиальных. Структура алюми-

невого стержня не претерпела дальнейших изменений (рис. 3в, 3г, табл. 1).

Подобная структура медной оболочки и алюминиевого стержня сохраняется при дальнейшем обжатии композиционного образца до диаметра 2.5 мм (с промежуточным отжигом при 180°C) (рис. 4, табл. 1).

Из анализа табл. 1 видно, что данные EDS для частиц в структуре алюминиевого сплава композита после разных степеней обжатия несколько отличались. Например, в структуре алюминиевого сплава в композите диаметром 3.5 мм не выявлена фаза Al₂Cu. Однако это, по-видимому, объясняется методологическими особенностями проведения химического анализа, а не свидетельствует об изменении фазового состава сплава в процессековки. Учитывая очень малый (5 × 15 мкм²) размер пробы для ПЭМ, а также случайный характер проведения химического анализа, некоторые частицы могут либо не попасть в поле зрения электронного микроскопа, либо не учитываться в анализе. Кроме этого, состав частиц отличается от стехиометрического. Причиной этого является то, что несколько частиц разного состава могут находиться рядом или друг под другом, в результате чего анализ EDS покажет усредненный химический состав.

Полученные результаты показывают, что эволюция структуры компонентов композита при

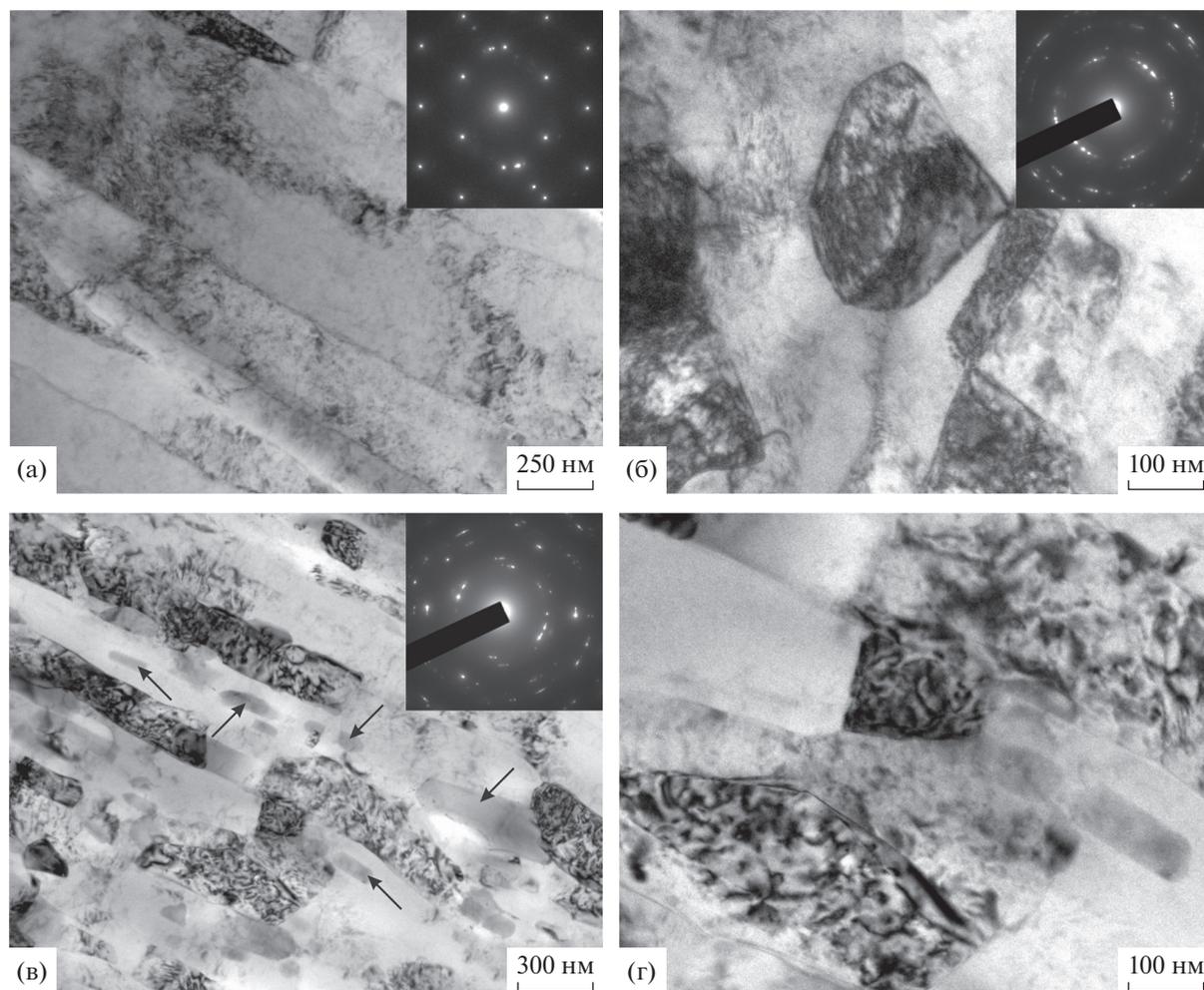


Рис. 3. Микроструктура медной оболочки (а, б) и алюминиевого стержня (в, г) композиционного образца после ротационнойковки до диаметра 3.5 мм (ПЭМ): а–г – светлопольные изображения. Стрелками указаны интерметаллидные частицы.

его обжатию отличается для композитов алюминиевый сплав/медь и медь/алюминиевый сплав (т.е. с обратным расположением компонентов) [4]. Так, в композите медь/алюминиевый сплав диаметром 5.0 мм сформировавшаяся структура в алюминиевом стержне не меняется при дальнейшем обжатию, в то время как в алюминиевой оболочке композита алюминиевый сплав/медь наблюдалось принципиальное изменение типа структуры при переходе от диаметра 5.3 мм к диаметру 2.4 мм. При этом структура алюминиевой оболочки композита алюминиевый сплав/медь диаметром 2.4 мм так же, как и структура алюминиевого стержня в композите медь/алюминиевый сплав диаметром 5.0–2.5 мм, была представлена вытянутыми субзернами и частицами, но содержала очень малую долю равноосных структурных элементов. Кроме этого, сформировавшаяся в медном стержне композита алюминиевый сплав/медь диаметром 2.4 мм структура была в основном ячеисто-

субзерненной, и тем самым отличалась от структуры медной оболочки композита медь/алюминиевый сплав диаметром 2.5 мм, представленной вытянутыми субзернами и равноосными кристаллитами.

Таким образом, независимо от материала компонентов композитов, изменения структуры в оболочке обоих композитов при увеличении обжатия более выражены, чем в стержне композита. В ряде работ на основе компьютерного моделирования методом конечных элементов показано, что в результате обжатия ротационнойковки в середине заготовки деформация больше, чем на поверхности [16]. По-видимому, в этих работах не учитывалась сдвиговая составляющая деформации, которая возникает в момент соприкосновения бойка ротационно-ковочной машины с поверхностью вращающейся заготовки. Результаты эволюции микроструктуры композита, полученные в данной работе, а также в других работах [4], могут объясняться большими сдвиговыми дефор-

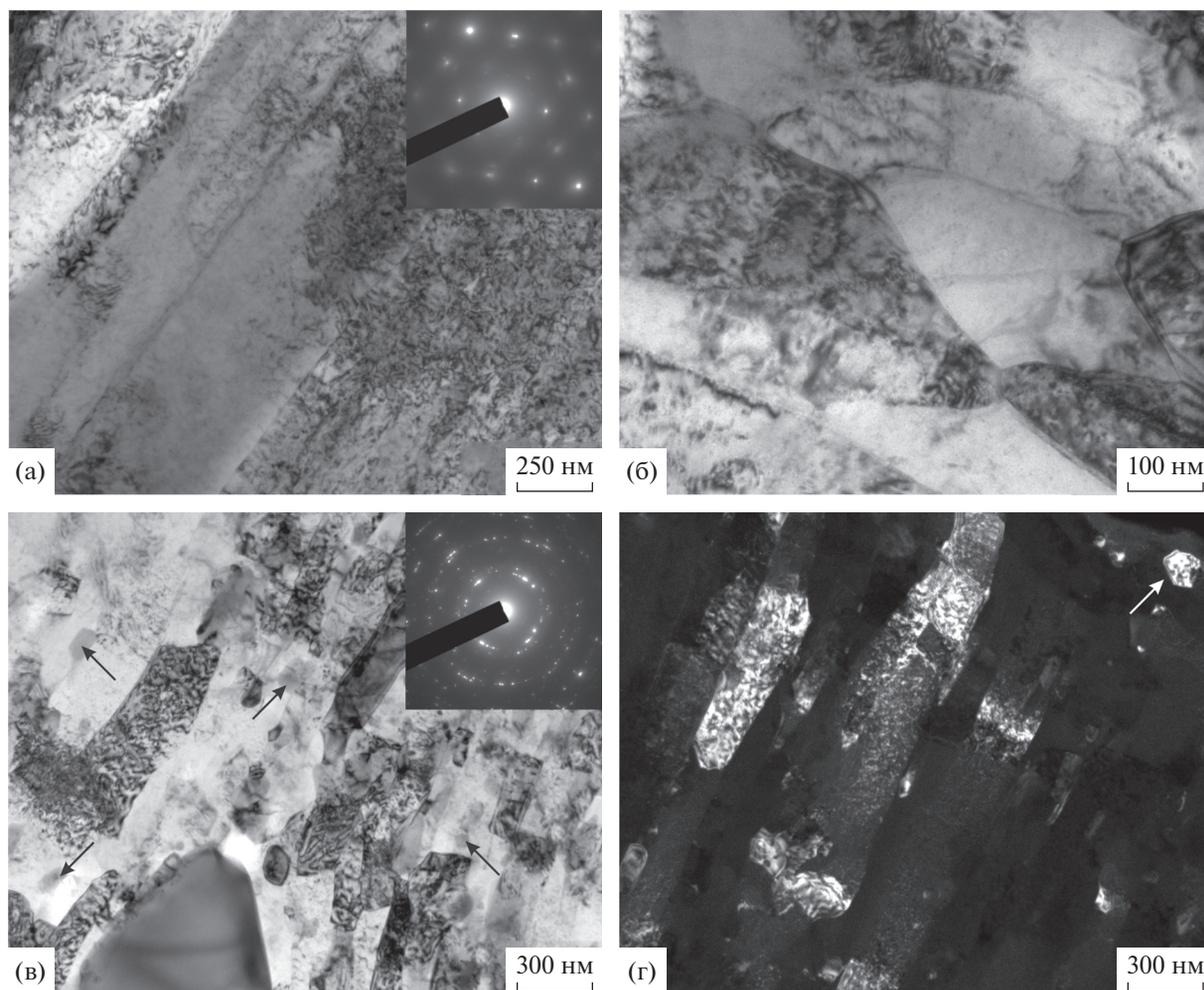


Рис. 4. Микроструктура медной оболочки (а, б) и алюминиевого стержня (в, г) композиционного образца после ротационнойковки до диаметра 2.5 мм (ПЭМ): а–в – светлопольные изображения; г – темнопольное изображение в рефлексе типа $(200)_{Al}$. Черными стрелками указаны интерметаллидные частицы, белой – равноосный кристаллит.

мациями в поверхностных слоях обрабатываемой заготовки в ходе ротационнойковки, в то время как в центре образца будет велика радиальная деформация.

Влияние ротационнойковки на электропроводность. Результаты измерения электрической проводимости композиционных образцов приведены на рис. 5.

Видно, что удельная электрическая проводимость композита медь/алюминиевый сплав после ротационнойковки до диаметра 5.0 мм достигает 42.70 МСм/м, что составляет 73.6% от удельной электрической проводимости отожженной меди (58.00 МСм/м) и в ~2.3 раза превышает удельную электрическую проводимость отожженного сплава Д16 (18.52 МСм/м). С уменьшением диаметра композиционного образца до 3.5 и 2.5 мм удельная электрическая проводимость слабо уменьшается, соответственно, до 68.7 и 67% от удельной электрической проводимости отожженной меди.

Низкая чувствительность электрической проводимости чистой меди при комнатной температуре к дефектам масштаба дислокаций и границ зерен отмечена в работе [17]. Это связано с малой длиной волны электрона при комнатной температуре. Таким образом, значение удельной электрической проводимости композита находится между значениями удельной электрической проводимости медной оболочки и алюминиевого стержня.

Наличие дополнительных стальных волокон между оболочкой и стержнем в композиционном образце диаметром 3.5 мм отрицательно влияет на удельную электрическую проводимость, понижая ее до 28.11 МСм/м, что составляет 48.5% от удельной электрической проводимости отожженной меди. Однако с уменьшением диаметра композита до 2.5 мм удельная электрическая проводимость резко повышается до 65% от удельной электрической проводимости отожженной меди. Это может быть связано с тем, что при обжатии

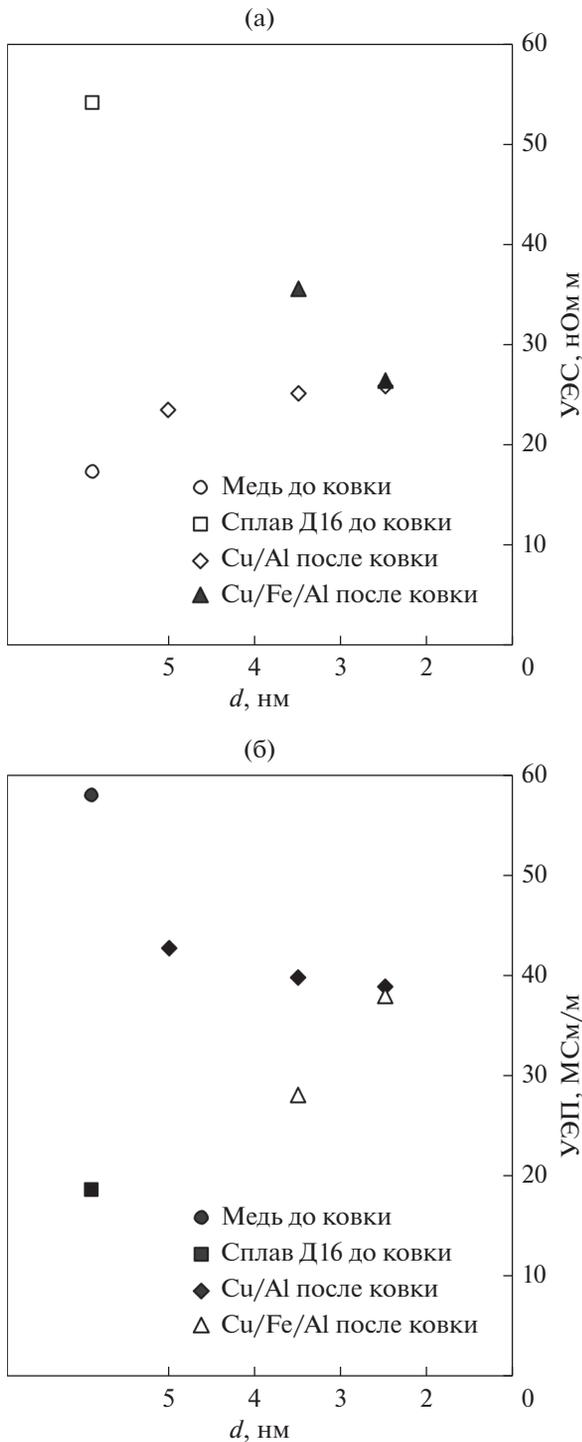


Рис. 5. Изменение удельного электрического сопротивления (а) и удельной электрической проводимости (б) композиционных образцов после ротационнойковки до разных диаметров.

композита диаметром 3.5 мм до диаметра 2.5 мм происходит утонение стальных волокон и их обрывы [12]. В результате непрерывные волокна трансформируются в дискретные, тем самым

оказывая меньшее отрицательное влияние на электрическую проводимость.

ВЫВОДЫ

Холодная ротационная ковка композиционного образца медь/алюминиевый сплав Д16 с диаметра 20 мм до диаметра 5.0 мм привела к формированию в медной оболочке ячеисто-субзеренной структуры с высокой плотностью дислокаций. В алюминиевом стержне сформировалась ультрамелкозернистая вытянутая зеренно-субзеренная структура с частицами интерметаллидных фаз нано- и субмикронного размера. Формирование подобной структуры в компонентах композиционной заготовки является следствием высоких степеней сдвиговой деформации при ротационной ковке.

При уменьшении диаметра композиционного образца до 3.5 и 2.5 мм (с промежуточными отжигами при 180°C) структура алюминиевого сплава не претерпевает дальнейших изменений, а в медной оболочке увеличивается доля вытянутых субзерен и формируются отдельные мелкие равноосные кристаллиты.

Композиционные образцы медь/алюминиевый сплав Д16 после ротационнойковки характеризуются высокой удельной электрической проводимостью, которая варьируется от 73.6 до 67% от удельной электрической проводимости отожженной меди при уменьшении диаметра композита с 5.0 до 2.5 мм. Наличие дополнительных стальных волокон между оболочкой и стержнем в композиционном образце отрицательно влияет на удельную электрическую проводимость, понижая ее до 48.5–65% от удельной электрической проводимости отожженной меди.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Москвы в рамках научного проекта (грант № 21-32-70015). Исследование структуры выполнено на оборудовании ЦКП “Материаловедение и металлургия” при финансовой поддержке РФ в лице Минобрнауки (№ 075-15-2021-696). Благодарим магистранта Е.В. Николаева и инженера А.А. Токаря за помощь в изготовлении образцов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kim I.K., Hong S.I.* Effect of heat treatment on the bending behavior of tri-layered Cu/Al/Cu composite plates // *Mater. & Design.* 2013. V. 47. P. 590–598.
2. *Ahmed N.* Extrusion of copper clad aluminum wire // *J. Mechan. Working Techn.* 1978. V. 2. P. 19–32.
3. *Mitani Y., Balmori H.* Fabrication of a Cu–Al Composite Wire and its Mechanical Properties (Part I) // *Proceedings of the 6th International Conference Strength of Metals and Alloys (ICSMA 6), Melbourne, Australia,* 1982. P. 983–988.

4. Rogachev S.O., Andreev V.A., Yusupov V.S., Bondareva S.A., Hatkevich V.M., Nikolaev E.V. Effect of rotary forging on microstructure evolution and mechanical properties of aluminum alloy / copper bimetallic material // *Met. Mater. International*. 2022. V. 28. P. 1038–1046.
5. Kocich R., Kunčická L., Král P., Strunz P. Characterization of innovative rotary swaged Cu–Al clad composite wire conductors // *Mater. & Design*. 2018. V. 160. P. 828–835.
6. Kocich R., Macháčková A., Kunčická L., Fojtík F. Fabrication and characterization of cold-swaged multilayered Al–Cu clad composites // *Mater. Design*. 2015. V. 71. P. 36–47.
7. Андреев В.А., Юсупов В.С., Перкас М.М., Просвирнин В.В., Шелест А.Е., Прокошкин С.Д., Хмелевская И.Ю., Коротцкий А.В., Бондарева С.А., Карелин Р.Д. Механические и функциональные свойства промышленных полуфабрикатов из сплава ТН-1, полученных тепловой ротационной ковкой и РКУП // *Деформация и разрушение материалов*. 2017. № 4. С. 43–48.
8. Klumpp A., Kauffmann A., Seils S., Dietrich S., Schulze V. Influence of cold rotary swaging on microstructure and uniaxial mechanical behavior in alloy 718 // *Metall. Mater. Trans. A*. 2021. V. 52. P. 2021–4331.
9. Панов Д.О., Смирнов А.И., Перцев А.С. Структурообразование метастабильной аустенитной стали при холодной пластической деформации методом радиальнойковки // *ФММ*. 2019. Т. 120. № 2. С. 198–204.
10. Симонов М.Ю., Симонов Ю.Н., Шайманов Г.С. Структура, динамическая трещиностойкость и микромеханизм роста трещин в трубных заготовках после деформационно-термической обработки // *ФММ*. 2018. Т. 119. № 1. С. 54–62.
11. Kunčická L., Kocich R. Optimizing electric conductivity of innovative Al–Cu laminated composites via thermomechanical treatment // *Mater. & Design*. 2022. V. 215. P. 110441.
12. Рогачев С.О., Сундеев Р.В., Андреев В.А., Юсупов В.С., Хаткевич В.М., Николаев Е.В., Бондарева С.А. Механическое поведение медно-алюминиевого плакированного композита в процессе ротационнойковки // *Деформация и разрушение материалов*. 2021. № 11. С. 15–22.
13. Рогачев С.О., Андреев В.А., Юсупов В.С., Хаткевич В.М., Николаев Е.В., Перкас М.М., Бондарева С.А. Структура и механические свойства биметаллических проводов “алюминиевый сплав/медь” после ротационнойковки // *Металловедение и термич. обр. металлов*. 2020. № 12. С. 26–31.
14. Арчакова З.Н., Балахонцев Г.А., Басова И.Г. Структура и свойства полуфабрикатов из алюминиевых сплавов: справочник. М.: *Металлургия*, 1984. 408 с.
15. Мондольфо Л.Ф. Структура и свойства алюминиевых сплавов. М.: *Металлургия*, 1979. 640 с.
16. Асфандияров Р.Н., Рааб Г.И. Исследование метода ротационного обжата в условиях больших деформаций // *Вестник УГАТУ*. 2016. Т. 20. № 3. С. 3–6.
17. Фаизов И.А., Мулюков Р.Р., Аксенов Д.А., Фаизова С.Н., Землякова Н.В., Cardoso K.R., Zeng Y. Растворение частиц вторых фаз в низколегированном медном сплаве системы Cu–Cr–Zr при обработке методом равноканального углового прессования // *Письма о материалах*. 2018. Т. 8. № 1(29). С. 110–114.

**СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ
И ДИФФУЗИЯ**

УДК 621.789:620.18

**ПОВЫШЕНИЕ УСТАЛОСТНОЙ ДОЛГОВЕЧНОСТИ
ЭЛС-СОЕДИНЕНИЯ 3D-НАПЕЧАТАННОГО СПЛАВА Ti–6Al–4V
ПУТЕМ УЛЬТРАЗВУКОВОЙ ЭЛЕКТРОИМПУЛЬСНОЙ
УДАРНОЙ ОБРАБОТКИ**© 2022 г. О. Б. Перевалова^{а, *}, А. В. Панин^б, Е. Н. Боянгин^с, М. С. Казаченок^а, С. А. Мартынов^а^аИнститут физики прочности и материаловедения СО РАН, просп. Академический, 2/4, Томск, 634055 Россия^бНациональный исследовательский политехнический университет, просп. Ленина, 30, Томск, 634050 Россия^сТомский научный центр СО РАН, просп. Академический, 10/4, Томск, 634055 Россия

*e-mail: perevalova52@mail.ru

Поступила в редакцию 11.07.2022 г.

После доработки 25.10.2022 г.

Принята к публикации 28.10.2022 г.

Методами рентгеноструктурного анализа показано, что ультразвуковая электроимпульсная ударная обработка образцов со сварным соединением сплава Ti–6Al–4V, полученного по электронно-лучевой проволоочной аддитивной технологии, с использованием ударника из твердого сплава (Co–WC) приводит к увеличению в поверхностных слоях объемной доли β -фазы и образованию интерметаллидных фаз систем Ti–Co и Ti–Co–Al, увеличению микротвердости, а также увеличению в 1.5 раза усталостной долговечности по сравнению с исходным необработанным состоянием. После обработки в поверхностных слоях образца возникают упругие макронапряжения сжатия, причем в зоне основного материала они становятся больше, чем в зоне шва. Увеличение усталостной долговечности образцов со сварным соединением после обработки обусловлено значительным упрочнением поверхностных слоев за счет образования интерметаллидных фаз. Разрушение образца со сварным соединением после обработки происходит в зоне шва. В поверхностных слоях образца излом характеризуется как хрупкий, вдали от поверхности – преимущественно, как ямочный вязкий.

Ключевые слова: титановый сплав, электронно-лучевая проволоочная аддитивная технология, ультразвуковая электроимпульсная ударная обработка, рентгеноструктурный анализ, фазовый состав, микроструктура, микротвердость, усталостная долговечность

DOI: 10.31857/S001532302260085X

ВВЕДЕНИЕ

Сварные швы металлов и сплавов являются предпочтительным местом образования трещин при усталостных испытаниях [1]. Для увеличения усталостной долговечности образцов со сварным соединением высокопрочных титановых сплавов используется ультразвуковая электроимпульсная ударная обработка [2], особенно в титановых сплавах с высоким содержанием β -фазы (VT23). Увеличение усталостной долговечности обработанного сплава сопровождается увеличением вязкой составляющей на фрактографии излома. Авторы работы [2] полагают, что факторами, определяющими увеличение усталостной долговечности образцов титановых сплавов после ультразвуковой электроимпульсной ударной обработки, являются образование нанокристаллической и аморфной структур в поверхностных слоях, а также нанокристаллических прослоек α' -фазы в β -фазе вследствие фазового превращения $\beta \rightarrow \alpha'$. Из-

вестно [3], что образование вязкого ямочного рельефа на поверхности излома происходит по механизму слияния пор, образующихся на межфазных границах раздела между частицей и матрицей. В связи с этим авторы [2] полагают, что образование частиц α' -фазы в β -фазе титановых сплавов при ультразвуковой электроимпульсной ударной обработке приводит к увеличению вязкой (ямочной) составляющей на фрактограмме излома, при этом скорость движения трещин уменьшается.

На место зарождения трещины в образце со сварным соединением влияют тип и величина упругих плоских макронапряжений, а также прочностные свойства сплава. Макронапряжения сжатия в образце и высокие прочностные свойства задерживают начало образования трещины, тем самым увеличивая усталостную долговечность [2]. Ультразвуковая ударная обработка приводит к снятию растягивающих макронапря-

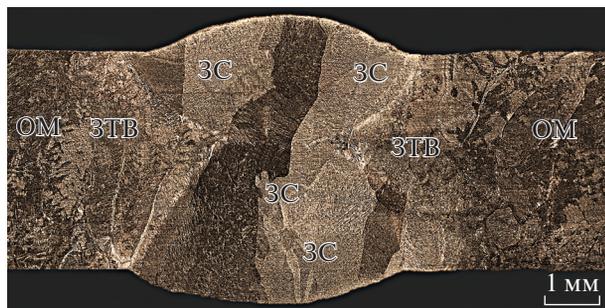


Рис. 1. Оптическое изображение микроструктуры поперечного сечения напечатанного образца сплава Ti–6Al–4V со сварным швом: ЗС – зона сплавления, ЗТВ – зона термического влияния, ОМ – зона основного металла [6].

жений в сварных швах и созданию в их поверхностных слоях макронапряжений сжатия [4]. В сочетании с высокочастотным электроимпульсным воздействием ультразвуковая ударная обработка или ультразвуковая обработка с током (УЗОТ) повышает глубину и интенсивность модификации [2], при этом добавляется электроискровое легирование обрабатываемой поверхности металлом ударного бойка [5].

Сварные швы образцов сплава Ti–6Al–4V, напечатанных с использованием электронно-лучевой проволоочной аддитивной технологии, характеризуются повышенными значениями микротвердости и макронапряжений растяжения по сравнению с основным металлом [6]. Микроструктура шва принципиально не отличается от микроструктуры основного металла, однако поперечные размеры пластин α -фазы меньше, чем в основном металле, и внутри пластин присутствует нанокристаллическая α'' -фаза.

Ранее авторами статьи было показано, что УЗОТ с использованием стального бойка значительно изменяет микроструктуру и фазовый состав как основного металла [7], так и металла шва [8]. Происходит легирование поверхностных слоев железом, образование под поверхностным нанокристаллическим оксидным слоем слоев со структурой β -фазы и фазы Ti_4Fe и измельчение $\alpha + \beta$ -структуры в нижележащих слоях и, как следствие, увеличение микротвердости.

В настоящей работе поставлена задача исследовать влияние УЗОТ с использованием бойка из твердого сплава (Co–WC) на фазовый состав, микротвердость и усталостную долговечность напечатанного сплава Ti–6Al–4V.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Заготовки из сплава Ti–6Al–4V были получены на установке 6E400 (ООО “НПК ТЭТА”) с ис-

пользованием электронно-лучевой проволоочной аддитивной технологии [9]. Технология электронно-лучевой сварки (ЭЛС) описана в разд. Материалы исследования в работе [6].

На рис. 1 представлено изображение микроструктуры поперечного сечения образца со сварным швом, наблюдаемое методом оптической металлографии. Выделяются три зоны: зона сплавления (ЗС), или зона шва, зона термического влияния (ЗТВ), зона основного металла (ОМ). В зонах сплавления и термического влияния наблюдаются столбчатые первичные β -зерна с поперечным размером около 1 мм. Основной металл, как показано методами ПЭМ [6], имеет пластинчатую структуру основной α -фазы с прослойками вторых фаз (β и α'') по границам зерен. Фазовый состав зернограничных прослоек зависит от локальной концентрации ванадия. Экспериментально α'' -фаза в прослойках наблюдается, как правило, при концентрации ванадия менее 9 ат. %, $\beta + \alpha''$ – при концентрации ванадия от 17 до 25 ат. %. Зависимость образования фаз β или α'' от концентрации ванадия в сплаве Ti–6Al–4V показана также в работе [10] в рамках теории функционала плотности.

УЗОТ образцов со сварным соединением проводили на комплексе оборудования [7]. Материалом ударного бойка был высокопрочный сплав Co–WC следующего химического состава (вес. %): 11.47% Co, 78.07% W, 8.60% C, 1.86% O. Направление движения ударника было перпендикулярно поверхности образца. Обрабатывали обе поверхности образца со сварным швом.

Микроструктуру поверхности образцов после УЗОТ, а также микроструктуру в поперечном сечении образцов изучали в оптическом микроскопе AXIOVERT-200MAT, фрактографию излома разрушенных образцов после циклических испытаний – в сканирующем электронном микроскопе EVO-50.

Фазовый состав образцов определяли с использованием рентгеновского дифрактометра ДРОН-7. Рентгеноструктурный анализ (РСА) поверхности образцов сплава как до, так и после УЗОТ проводили в CoK_{α} -излучении по симметричной геометрии Брэгга–Брентано [11]. Оценку упругих плоских макронапряжений $\sigma_1 + \sigma_2$ [12] в образцах после УЗОТ проводили с использованием пика 211, за эталон принимали исходный 3D-напечатанный образец.

Микротвердость по Виккерсу измеряли с использованием твердомера ПМТ-3 при нагрузке 0.4905Н.

Циклические испытания проводили на сервогидравлической испытательной машине Biss UTM 150, в режиме малоциклового усталости (максимальное напряжение 600 МПа, минимальное – 60 МПа, асимметрия цикла составляла 0.1,

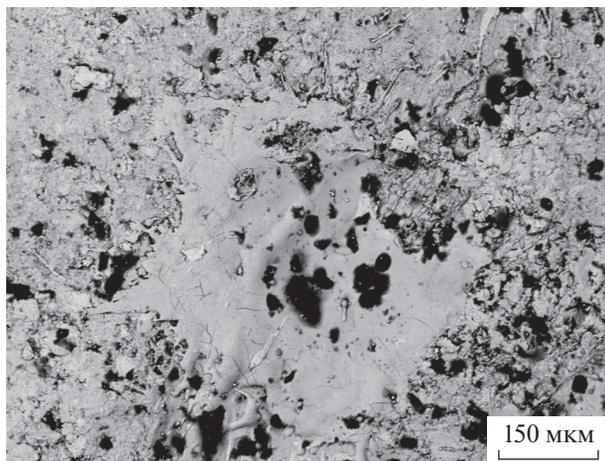


Рис. 2. Оптическое изображение рельефа поверхности образца после УЗОТ в зоне основного металла.

частота 20 Гц). Рабочая часть образцов имела размеры $2 \times 4 \times 40$ мм. Сварной шов располагался в центре рабочей части образцов.

Удельное сопротивление образцов определяли четырехзондовым методом [13], рассчитывая по формуле $\rho_{unit} = U2\pi L/I$, где U – напряжение на центральных зондах, $L = 0.0022$ м – расстояние между зондами, I – сила тока, подаваемого на крайние зонды. Для измерений использовали источник постоянного тока Б5-48, с шагом по току 0.01 А, и микровольтметр В7-38 с разрешением 10 мкВ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Метод оптической металлографии. УЗОТ поверхности образцов сплава как в зоне основного металла, так и в зоне шва приводит к образованию кратеров, что свидетельствует об оплавлении

поверхностного слоя (рис. 2). В поперечном сечении образца на поверхности также наблюдается оплавленный слой (рис. 3). Толщина этого слоя в зоне основного металла вдвое больше, чем в зоне шва, и достигает 10 мкм.

Микроструктура под оплавленным слоем на всей площади поперечного сечения образца как в зоне шва, так и в зоне основного металла является пластинчатой, что является типичным для напечатанного сплава Ti–6Al–4V.

Рентгеноструктурное исследование микроструктуры образца в зонах основного металла и шва. Участки дифрактограмм образца сплава со сварным швом до и после УЗОТ в зоне основного металла представлены на рис. 4, в зоне шва – на рис. 5. На дифрактограмме исходного необработанного образца в зоне основного металла присутствуют пики только α -фазы (рис. 4а). Однако методом ПЭМ показано, что β -фаза присутствует [6]. Отсутствие пика 011β или его малая интенсивность свидетельствуют о том, что объемная доля β -фазы не превышает 3%. Как правило, объемная доля β -фазы в образцах сплава Ti–6Al–4V, напечатанных с использованием электронно-лучевой проволочной аддитивной технологии, не превышает 5%.

В зоне шва необработанного образца пик 101α -фазы становится асимметричным слева, что свидетельствует о появлении пика 011β -фазы (рис. 5а). Объемная доля β -фазы, оцененная по пику 011 , в зоне шва составляет 7% (табл. 1). Кроме того, на дифрактограмме зоны шва появляется пик 002β -фазы с межплоскостным расстоянием, равным 0.161 нм. Такое же значение межплоскостного расстояния имеет пик 113TiO_2 (брукит). В работе [6] методами ПЭМ было показано, что на поверхности образца в зоне шва возникает слой оксидов титана. Там же отмечали увеличение объемной доли β -фазы в металле шва по срав-

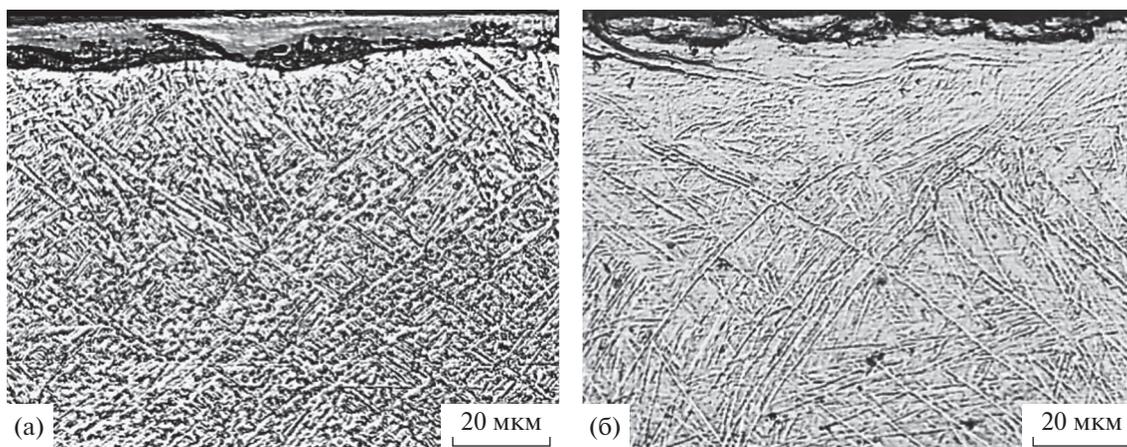


Рис. 3. Оптические изображения микроструктуры поперечного сечения образца после УЗОТ в зонах основного металла (а) и шва (б).

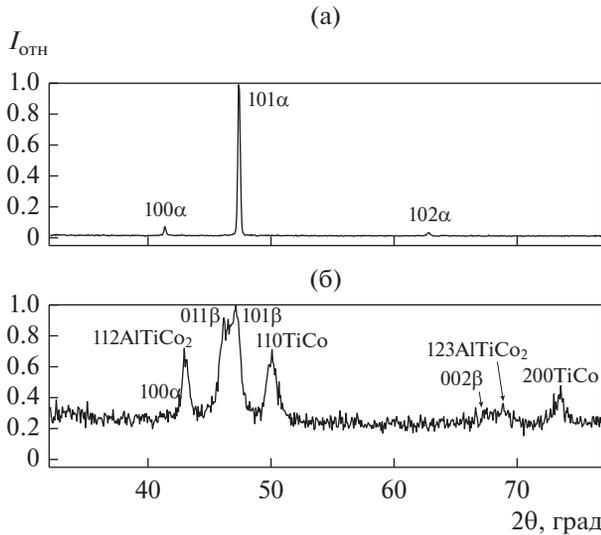


Рис. 4. Участки дифрактограмм напечатанных образцов сплава Ti–6Al–4V в зоне основного металла до (а) и после УЗОТ (б).

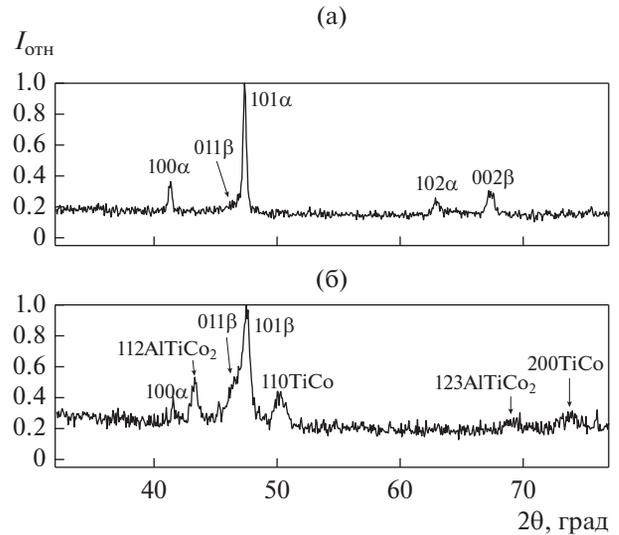


Рис. 5. Участки дифрактограмм напечатанных образцов сплава Ti–6Al–4V в зоне шва до (а) и после УЗОТ (б).

нению с основным металлом в напечатанном сплаве Ti–6Al–4V.

Параметры кристаллических решеток α - и β -фаз в основном металле и в металле шва образца напечатанного сплава Ti–6Al–4V практически не различаются (табл. 1). После УЗОТ параметр решетки a α -фазы возрастает как в основном металле так и в зоне шва. Поскольку параметр a α -фазы зависит от концентрации элементов замещения, то его увеличение после УЗОТ вероятнее всего обусловлено увеличением концентрации кобальта в твердом растворе на основе α -Ti. Использование сплава Co–WC в качестве материала ударника при УЗОТ приводит к легированию поверхностных слоев сплава Ti–6Al–4V кобальтом, который является β -стабилизатором [14, 15]. В двухфазных ($\alpha + \beta$)-сплавах системы Ti–Co (2–4 вес. % Co) уменьшение объемной доли β -фазы сопровождается незначительными увеличением параметра a и уменьшением параметра c α -фазы [16]. Это означает, что в твердом растворе на основе α -Ti возрастает концентрация кобальта. Предельная концентрация кобальта в α -фазе со-

ставляет 0.8 ат. %. Однако значительное уменьшение объемной доли β -фазы в шве обработанного образца по сравнению с основным металлом обусловлено прежде всего тем, что из-за меньшей глубины оплавления объем поверхностного слоя, легированного кобальтом, меньше, чем в основном металле. Объемная доля интерметаллидных фаз, образующихся при эвтектоидном распаде первичной β -фазы, также в шве меньше, чем в основном металле, что обусловлено меньшим объемом поверхностного слоя, легированного кобальтом.

На рис. 4 видно, что в основном металле пик 101 α -фазы после УЗОТ смещается в сторону меньших углов дифракции 2θ . Смещение пика обусловлено прежде всего возникновением упругих плоских макронапряжений сжатия. Оценка макронапряжений показала, что их величина составляет 3 ГПа относительно необработанного основного металла. В металле шва (рис. 5б) пик 101 α -фазы после УЗОТ также смещен в сторону меньших углов дифракции по сравнению с основным металлом необработанного образца (рис. 4а), но в меньшей степени, чем в основном

Таблица 1. Параметры кристаллической решетки α -фазы (a и c) и их отношение (c/a), объемные доли $\beta + \alpha'$ -фаз ($\delta_{\beta + \alpha'}$) и интерметаллидных фаз системы Ti–Co ($\delta_{\text{Ti–Co}}$), параметр решетки β -фазы (a_{β})

Состояние образцов решетки, нм	Место съемки	Параметры		c/a	$\delta_{\beta + \alpha'}$, %	$\delta_{\text{Ti–Co}}$, %	a_{β} , нм
		a	c				
Исходный	Основной металл	0.2923	0.4676	1.599	3	–	0.3217
	Шов	0.2922	0.4662	1.595	7	–	0.3211
Исх + УЗОТ	Основной металл	0.2929	0.4677	1.597	25	42	0.3235
	Шов	0.2933	0.4644	1.583	7	38	0.3215

Таблица 2. Сингонии, пространственные группы, типы сверхструктур и параметры решеток фаз в системах Ti–Co и Al–Ti–Co

Фаза	Сингония	Пространственная группа	Сверхструктура	Параметр решетки, нм		Источник
				<i>a</i>	<i>c</i>	
TiCo	Кубическая	<i>Pn3m</i>	B2, тип CsCl	0.2994		[12]
TiCo ₂ *	Кубическая	<i>Fd3m</i>	Фаза Лавеса, тип MgCu ₂	0.6704		[17–19]
TiCo ₂ **	Гексагональная	<i>C6/mmc</i>	Фаза Лавеса, тип MgNi ₂	0.4372	1.5427	[17–19]
AlTiCo ₂	Кубическая	<i>Pn3m</i>	B2, тип CsCl	0.585		[18]

металле. Макронапряжения сжатия в металле шва составляют 1 ГПа. Меньшие значения макронапряжений сжатия в шве, чем в основном металле после УЗОТ, обусловлены тем, что в металле шва необработанного образца имеются упругие макронапряжения растяжения по сравнению с основным металлом [6]. При УЗОТ шва происходит их компенсация.

После УЗОТ в основном металле образца значительно возрастает интенсивность пика 011 β-фазы по сравнению с исходным необработанным состоянием (рис. 4), что соответствует увеличению объемной доли этой фазы до 25% (табл. 1).

Кроме того, появляются пики интерметаллидных фаз TiCo, TiCo₂ и AlTiCo₂, интенсивность которых сопоставима с интенсивностью пиков основной α-фазы (рис. 4б).

На дифрактограмме зоны шва также наблюдается появление пиков интерметаллидных фаз (рис. 5). Фазы TiCo [12], TiCo₂ [17–19] и AlTiCo₂ [18] являются упорядоченными, тип сверхструктур которых указан в табл. 2.

При развертке участка дифрактограммы в интервале углов дифракции 2θ от 41° до 53° становится видно (рис. 6), что справа от пика 112 AlTiCo₂ располагается пик 022 TiCo₂ с пространственной группой *Fd3m*, и между пиками 011 β и 101 α пик 112 TiCo₂ с пространственной группой *C6/mmc*. На

полной дифрактограмме наблюдаются и другие пики TiCo₂ фазы. Фаза TiCo₂ в двух модификациях является фазой Лавеса [12, 19] (табл. 2).

Объемная доля интерметаллидных фаз и β-Ti в основном металле больше, чем в металле шва (табл. 1). Это обусловлено тем, что глубина поверхностного оплавленного слоя в зоне основного металла больше, чем в зоне шва (рис. 3). Из-за большей глубины оплавления в зоне основного металла объем поверхностного слоя, легированного кобальтом, больше, чем в зоне шва.

Взаимосвязь между удельным электрическим сопротивлением и глубиной оплавленного поверхностного слоя при УЗОТ. В исходном необработанном состоянии металл в зоне шва в напечатанном образце сплава Ti–6Al–4V имеет более высокие значения микротвердости, чем в зоне основного металла (рис. 7, [6]). Удельное электросопротивление металла в зоне шва ($\rho_{ЗС} = 1.82 \times 10^{-6}$ Ом м) больше, чем в зоне основного металла ($\rho_{ОМ} = 1.56 \times 10^{-6}$ Ом м) (рис. 8). Таким образом, увеличение микротвердости металла в зоне шва по сравнению с зоной основного металла для исследуемого сплава сопровождается увеличением удельного электросопротивления и уменьшением электропроводности, и соответственно, уменьшением теплопроводности, что в свою очередь приводит к

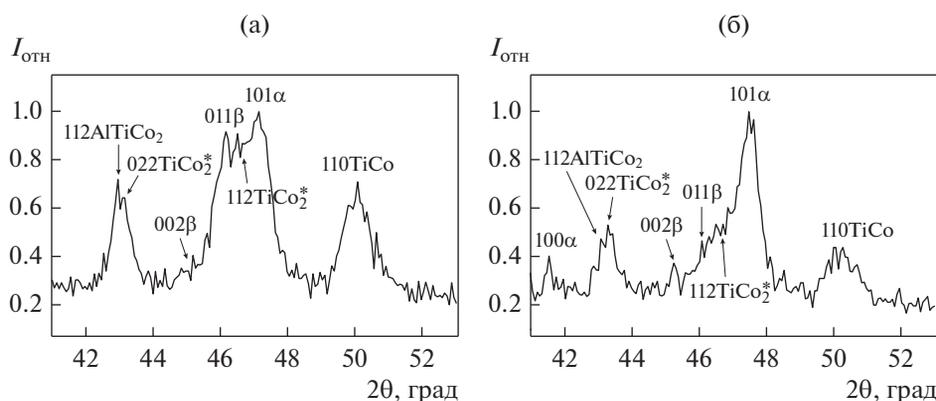


Рис. 6. Участки дифрактограмм зоны основного металла (а) и зоны шва (б) в образцах сплава Ti–6Al–4V после УЗОТ.

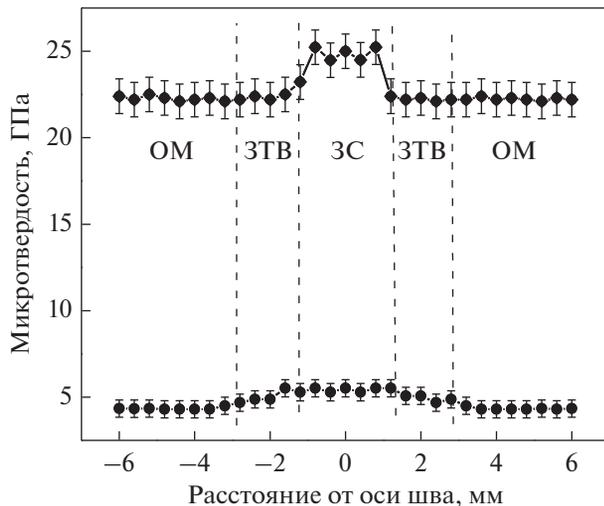


Рис. 7. Зависимости микротвердости от расстояния от оси шва на поверхности необработанного образца (—●—) и этого же образца, подвергнутого УЗОТ (—◆—).

уменьшению глубины оплавления поверхностного слоя образца при УЗОТ.

Влияние УЗОТ на микротвердость сварного соединения напечатанного сплава Ti–6Al–4V. После УЗОТ увеличивается микротвердость как металла в зоне шва, так и основного металла (рис. 7). Значительное увеличение микротвердости сварного соединения после УЗОТ обусловлено прежде всего образованием в поверхностных слоях упорядоченных фаз со сверхструктурой В2 и фаз Лавеса, обладающих стабильностью и высокими прочностными характеристиками [19, 20].

Влияние УЗОТ на усталостную долговечность сварного соединения напечатанного сплава Ti–6Al–4V. УЗОТ приводит к увеличению количества

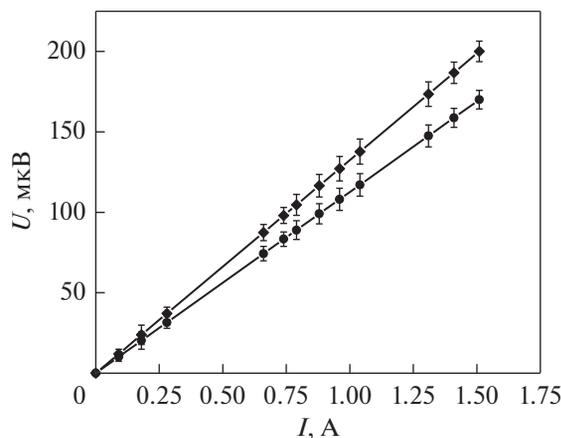


Рис. 8. Вольт-амперные зависимости для напечатанного образца сплава Ti–6Al–4V со сварным соединением в зоне основного металла (—●—) и в зоне шва (—◆—).

циклов до разрушения от 4.7×10^4 в необработанном состоянии образца до 7×10^4 — в обработанном. В образцах в исходном необработанном состоянии разрушение при циклических испытаниях возникает в зоне основного металла (рис. 9а), тогда как в образце после УЗОТ — в зоне шва (рис. 9б).

Фрактография излома в зоне основного металла необработанного образца со сварным соединением показала, что как вблизи поверхности (рис. 10а), так и в центральной части образца (вдали от поверхности) (рис. 10б) рельеф преимущественно вязкий ямочный. На фрактографии излома в сварном шве образца, подвергнутого УЗОТ, в поверхностном слое наблюдается хрупкий скол (рис. 10в), тогда как в центральной части образца — вязкий ямочный (рис. 10г). Размер ямок излома обработанного образца (рис. 10г) меньше, чем у необработанного (рис. 10б). Уменьшение размеров ямок излома свидетельствует об усилении тенденции к хрупкому разрушению образца [2].

Как отмечали выше, в необработанных образцах сплава Ti–6Al–4V в зоне шва имеются упругие макронапряжения растяжения по сравнению с основным металлом [6]. Металл в зоне шва имеет более высокие значения микротвердости и предела текучести, чем основной металл. Напряжение при циклических испытаниях составляло $\approx 0.8\sigma_{0.2}$, где $\sigma_{0.2}$ — предел текучести для необработанного сплава Ti–6Al–4V без сварного соединения. Поэтому эволюция деформационных процессов в зоне основного металла значительно опережает эволюцию процессов в зоне шва, и образование трещины в образце со сварным соединением с большой вероятностью происходит в зоне основного металла. В обработанных образцах напечатанного сплава Ti–6Al–4V со сварным

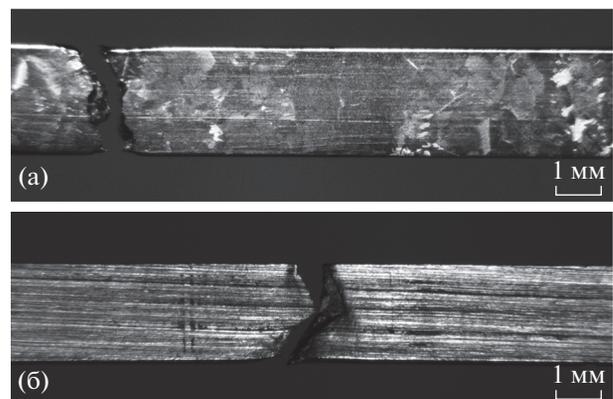


Рис. 9. Вид боковой поверхности рабочей части необработанных (а) и после УЗОТ (б) разрушенных образцов со сварным соединением напечатанного сплава Ti–6Al–4V в результате циклических испытаний на растяжение.

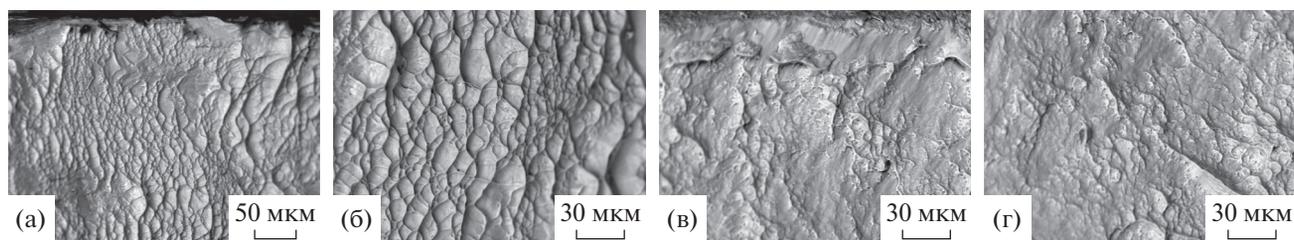


Рис. 10. Фрактография излома вблизи поверхности (а, в) и в центральной части образцов вдали от поверхности (б, г) в необработанном образце в зоне основного металла (а, б) и в образце, подвергнутом УЗОТ (в, г), в зоне шва.

соединением макронапряжения сжатия больше в зоне основного металла, чем в зоне шва, что приводит к задержке образования трещины в основном металле и ее образованию в зоне шва.

ВЫВОДЫ

В результате ультразвуковой обработки с током с использованием ударника из твердого сплава (Co—WC) напечатанного сплава Ti—6Al—4V со сварным соединением происходит:

1. Оплавление поверхностного слоя образца и легирование кобальтом. Глубина оплавления в зоне шва меньше, чем в зоне основного металла. Это связано с тем, что удельное электросопротивление в зоне шва больше, чем в зоне основного металла напечатанного сплава.

2. Увеличение объемной доли β -фазы и образование фаз систем Ti—Co и Ti—Co—Al в поверхностном слое образца.

3. Возникновение упругих макронапряжений сжатия. В зоне основного металла их величина больше, в зоне шва.

4. Образование трещины в зоне шва, тогда как в необработанном образце — в зоне основного металла.

5. Увеличение микротвердости, что обусловлено образованием интерметаллидных фаз после УЗОТ.

6. Увеличение усталостной долговечности при циклических испытаниях в 1.5 раза по сравнению с необработанным образцом.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИФПМ СО РАН, тема номер FWRW-2021-0010. Исследования выполнены с использованием оборудования ЦКП “Нанотех” ИФПМ СО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Pleshanov V.S., Kibitkin V.V., Panin V.E. Mesomechanics of fatigue fracture for polycrystals with macroconcentrators // *Theor. Appl. Fract. Mech.* 1998. V. 30. № 1. P. 13–18.
2. Панин В.Е., Панин С.В., Почивалов Ю.И., Смирнова А.С., Еремин А.В. Структурно-масштабные уровни пластической деформации и разрушения сварных соединений высокопрочных титановых сплавов // *Физическая мезомеханика.* 2018. Т. 21. № 4. С. 33–44.
3. Трефилов В.И., Моисеев В.Ф., Печковский Э.П., Горная И.Д., Васильев А.Д. Деформационное упрочнение и разрушение поликристаллических металлов // Киев: Наукова думка, 1989. 256 с.
4. Liu Ch., Liu D., Zhang X., Yu Sh., Zhao W. Effect of the ultrasonic surface rolling process on the fretting fatigue behavior of Ti—6Al—4V alloy // *Materials.* 2017. № 10. P. 833–845.
5. Yang Liu, Dongpo Wang, Caiyan Deng, Lixing Huo, Lijun Wang, Rui Fang. Novel method to fabricate Ti—Al intermetallic compound coatings on Ti—6Al—4V alloy by combined ultrasonic impact treatment and electrospark deposition // *J. Alloys Compounds.* 2015. V. 628. P. 208–212.
6. Боянгин Е.Н., Перевалова О.Б., Панин А.В., Мартынов С.А. Влияние электронно-лучевой сварки на микроструктуру и микротвердость 3D-напечатанных изделий из титанового сплава Ti—6Al—4V // *ФММ.* 2021. Т. 122. № 2. С. 152–158.
7. Перевалова О.Б., Панин А.В., Боянгин Е.Н. Влияние поверхностной ультразвуковой электроимпульсной ударной обработки на микроструктуру, фазовый состав и микротвердость 3D-напечатанного сплава Ti—6Al—4V // *ФММ.* 2021. Т. 122. № 7. С. 737–744.
8. Перевалова О.Б., Панин А.В., Боянгин Е.Н., Мартынов С.А. Влияние ультразвуковой электроимпульсной ударной обработки на микроструктуру, фазовый состав и микротвердость ЭЛС-соединения 3D-напечатанного сплава Ti—6Al—4V // *ФММ.* 2022. Т. 123. № 9. С. 955–961.
9. Panin A., Kazachenok M., Perevalova O., Martynov S., Panina A., Sklyarova E. Continuous Electron Beam Post-Treatment of EBF³-Fabricated Ti—6Al—4V Parts // *Metals.* 2019. V. 9(6). P. 699–715.
10. Panin A., Dmitriev A., Nikonov A., Perevalova O., Kazantseva L., Bakulin A., Kulkova S. Transformations of the microstructure and phase compositions of titanium alloys during ultrasonic impact treatment. Part II Ti—6Al—4V // *Metals.* 2022. V. 12. P. 732–748.
11. Горелик С.С., Расторгуев Л.Н., Скаков Ю.А. Рентгенографический и электронно-оптический анализ. М.: Металлургия, 1970. 328 с.

12. *Миркин Л.И.* Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. М.: ФИЗМАТГИЗ, 1961. 863 с.
13. *Sorger Gonçalo L., Oliveira J.P., Inácio Patrick L., Enzinger Norbert, Vilaça Pedro, Miranda R.M., Santo Telmo G.* Non-destructive microstructural analysis by electrical conductivity: Comparison with hardness measurements in different materials // *J. Mater. Sci. Techn.* 2019. V. 35. Issue. 3. P. 360–368.
14. *Гиржон В.В., Смоляков А.В., Здоровец А.Ф.* Лазерное легирование титана переходными металлами группы железа // *Металлофизика и новейшие технологии.* 2017. Т. 39. № 4. С. 507–515.
15. *Добромыслов А.В.* Бейнитные превращения в титановых сплавах // *ФММ.* 2021. Т. 122. № 122. С. 255–284.
16. *Горнакова А.С., Прокофьев С.И., Страумал Б.Б., Колесникова К.И.* Рост зернограничной прослойки (α -Ti) в сплавах Ti–Co // *Металловедение и термич. обработка.* 2016. № 5. С. 69–77.
17. *Диаграммы состояния двойных металлических систем.* Справочник в 3 Т.: Т. 2 под общ. Ред. Н.П. Лякишева. М.: Машиностроение, 1997. 1024 с.
18. *Буханько Н.Г., Казакова Е.Ф., Соколовская Е.М.* Взаимодействие алюминия с кобальтом и титаном // *Вестник московского ун-та. Сер. 2. Химия.* 2002. Т. 43. № 1. С. 51–57.
19. *Бонар А.А., Великанова Т.Я., Даниленко В.М., Деметьев В.М., Козлов Э.В., Лукашенко Г.М., Сидорко Р.Р., Штерн Д.М.* Стабильность фаз и фазовые равновесия в сплавах переходных металлов. Киев: Наукова думка, 1991. 200 с.
20. *Попов Л.Е., Козлов Э.В.* Механические свойства упорядоченных твердых растворов. М.: Металлургия, 1970. 217 с.

**СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ
И ДИФФУЗИЯ**

УДК 539.89

**ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ, ВЫЗВАННЫЕ КРУЧЕНИЕМ
ПОД ВЫСОКИМ ДАВЛЕНИЕМ**© 2022 г. Б. Б. Страумал^{а, *}, Ю. Д. Заворотнев^б, Л. С. Метлов^{б, с}, П. Б. Страумал^д,
А. Г. Петренко^с, Е. Ю. Томашевская^е^аИнститут физики твердого тела им. Ю.А. Осипьяна РАН, ул. Ак. Осипьяна, Черноголовка, 142432 Россия^бДонецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина, ул. Розы Люксембург, 72, Донецк, 283114 Россия^сДонецкий национальный университет, ул. Университетская, 24, Донецк, 283001 Россия^дИнститут металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Ленинский просп. 49, Москва, 119334 Россия^еДонецкий национальный университет экономики и торговли им. М. Туган-Барановского,
ул. Щорса, 31, Донецк, 283001 Россия*e-mail: straumal@issp.ac.ru

Поступила в редакцию 19.06.2022 г.

После доработки 12.09.2022 г.

Принята к публикации 21.09.2022 г.

Кручение под высоким давлением (КВД) приводит к целому ряду фазовых превращений. Особый интерес среди них вызывает конкуренция процессов формирования и распада пересыщенного твердого раствора. Динамическое равновесие между формированием и аннигиляцией дефектов при КВД приводит к достижению стационарного состояния, когда параметр решетки сплава, размер зерен, микротвердость и другие свойства материала остаются постоянными и более не меняются с ростом числа оборотов плунжера. Процессы формирования и распада пересыщенного твердого раствора моделируются в данной работе. Модель построена для описания сплавов медь–кобальт во время КВД. Она хорошо объясняет возникновение стационарного состояния при КВД, а также удовлетворительно предсказывает температуру $\sim 750^\circ\text{C}$, при которой растворимость кобальта в меди равна установившейся при КВД его концентрации в твердом растворе.

Ключевые слова: кручение под высоким давлением, фазовые превращения, феноменологическая теория Ландау

DOI: 10.31857/S0015323022600964**ВВЕДЕНИЕ**

Интенсивная пластическая деформация – ИПД (ее еще называют мегапластической деформацией) может приводить к интересным фазовым превращениям [1–3]. Важной особенностью процессов ИПД является то, что образец помещен в такие условия, когда он не может разрушиться при деформации. Даже само слово “деформация” при ИПД приобретает парадоксальное значение, поскольку форма образца-то и не меняется. К наиболее ярким примерам ИПД относится кручение под высоким давлением (КВД). В этом процессе плоский образец находится в замкнутом объеме между двумя вращающимися плунжерами, к которым приложено высокое давление [4]. Процесс КВД может продолжаться практически бесконечно, т. е. пока не разрушатся сами плунжеры. Однако, накопление дефектов под воздействием деформации КВД не может продолжаться бесконечно. Одновременно с возникновением дефектов начинается их релакса-

ция или аннигиляция. Когда скорость возникновения дефектов сравнивается со скоростью их аннигиляции, возникает стационарное состояние [5]. Особенно ярко при КВД это проявляется при конкуренции процессов растворения частиц второй фазы и их преципитации из твердого раствора в объеме. В частности, эта конкуренция и возникновение стационарного состояния при КВД были экспериментально изучены в системах Cu–Ag, Cu–Sn, Cu–Co, Cu–Ni [6–8]. Теоретическое рассмотрение появления стационарного состояния было проведено в работах [9, 10] с помощью феноменологической теории Ландау. В них было подтверждено существование критической температуры, при которой растворимость второго компонента в матрице равна установившейся при КВД концентрации в твердом растворе. Выше этой температуры КВД приводит к распаду твердого раствора и формированию новых или росту старых преципитатов, а ниже – к растворению частиц и обогащению твердого раствора. Именно

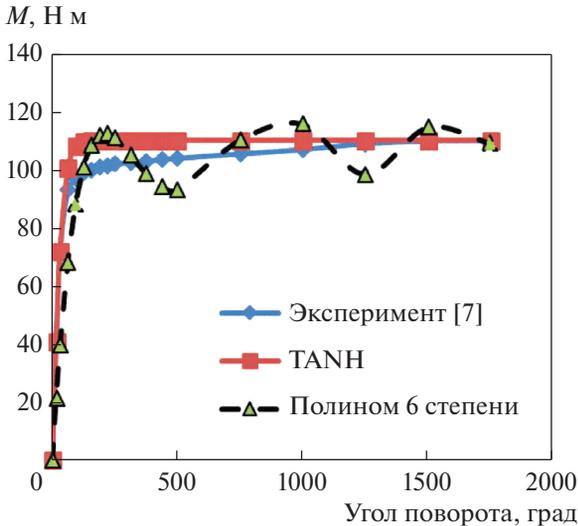


Рис. 1. Экспериментальная [7] и теоретические зависимости величины крутящего момента от угла поворота.

эта температура соответствует стационарному состоянию системы. Фактически, состояние двухкомпонентной системы после отжига можно принять в качестве начальных условий для КВД. В этих работах также теоретически рассмотрено изменение начального участка фазовых диаграмм растворимости серебра и олова в меди при наложении КВД. Показано, что имеет место сдвиг кривой предельной растворимости, и в предельном случае достигается стационарное состояние. Хорошее согласие теоретических и экспериментальных данных подтверждает применимость теории Ландау при рассмотрении происходящих процессов. Необходимо отметить, что спиральные состояния широко распространены. В частности, имеют место и изучаются длиннопериодические структуры с помощью феноменологической теории Ландау в магнитных материалах и в возбудимых средах (сердечная мышца и т.д.) [11]. Однако, в работах [9, 10] не рассматривалось предельное поведение параметра порядка. В настоящей работе с помощью феноменологической теории Ландау, применимость которой подтверждена в [9, 10], рассматривается поведение параметра решетки матрицы на основе меди при КВД двухкомпонентных сплавов медь–кобальт.

ДИНАМИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ

Как указывалось выше, на основании работ [9, 10], феноменологическая теория Ландау адекватно описывает эффекты, возникающих при ИПД. В работе [7] приведен график зависимости крутящего момента от числа оборотов плунжера для сплава медь–кобальт, отожженного при разных температурах (рис. 1 [7]). Поскольку в пред-

ставленной ниже теории рассматривается поведение наблюдаемых величин как функции от числа оборотов, то для адекватного теоретического рассмотрения экспериментальных результатов необходимо выбрать наилучшую аппроксимацию зависимости величины крутящего момента от угла поворота $M(N, T)$. Такую аппроксимацию можно осуществить различными способами, и для примера на рис. 1 приведено сравнение аппроксимаций гиперболическим тангенсом и полиномом шестой степени. Далее, везде в численных расчетах для $M(N, T)$ используется гиперболический тангенс, который приблизительно соответствует выходу системы к стационарному состоянию, описанному в рамках метода неравновесной эволюционной термодинамики [12–15]. Однако в области пластичности аппроксимирующая функция имеет меньшую первую производную и большие значения, чем экспериментальная (рис. 1).

Это различие можно объяснить тем, что реальный переход из области упругости в пластическую происходит в разных областях кристалла не одновременно. Также необходимо учесть, что величина крутящего момента зависит от температуры предварительного отжига. В силу вышеуказанных причин в настоящей работе для описания зависимости использовали следующую формулу:

$$M(N, T) = \frac{\sigma_1 \operatorname{th}(\sigma_2 N)}{T^{\sigma_3}}. \quad (1)$$

Здесь σ_1 , σ_2 , σ_3 – феноменологические параметры, а T – температура предварительного отжига. Как будет показано ниже, параметр σ_3 зависит от температуры. Необходимо отметить, что сходимость графиков изменения параметра порядка при КВД сплава Cu–4.9 мас. % Со, предварительно отожженного при различных температурах, (см. рис. 1 [7]) свидетельствует об отсутствии скольжения плунжера при больших числах оборотов. Следовательно, пологий участок зависимости $M(N, T)$ соответствует достижению области пластичности.

Твердые растворы (замещения) не имеют строгой пространственной регулярности. Такие решетки не являются решетками и такие кристаллы не являются кристаллами, поскольку они не имеют решетчатого строения [16]. При теоретическом рассмотрении в настоящей работе использована модель виртуального кристалла (VCA) [17], в которой все структурные параметры усреднены в соответствии с составом, и все атомы, находящиеся в общей позиции, сохраняют свои “стандартные” (неизменные) размеры, объемы и др. Поскольку в модели VCA двухкомпонентный раствор имеет периодическую структуру, то можно ввести обобщенный векторный параметр порядка (ПП), который характеризует изменение линейных размеров и формы элемен-

тарной ячейки виртуальной решетки при некоторых воздействиях. Согласно феноменологической теории Ландау, неравновесный термодинамический потенциал можно представить в виде:

$$\Phi = \frac{-\alpha_1}{2} q^2 + \frac{\alpha_2}{4} q^4 + \frac{\alpha_2}{6} q^6 + \beta_1 \phi + \frac{\beta_2}{2} \phi^2 + \frac{\beta_3}{3} \phi^3 + \delta q^2 \phi + \gamma_1 M^s \left(q_x \frac{\partial q_y}{\partial z} - q_y \frac{\partial q_x}{\partial z} \right) + \gamma_2 M^r \left[\left(\frac{\partial q_x}{\partial z} \right)^2 + \left(\frac{\partial q_y}{\partial z} \right)^2 \right]. \quad (2)$$

Здесь α_i, β_i ($i = 1-3$), $\gamma_1, \gamma_2, \delta$ – феноменологические параметры, M – момент кручения, ось которого направлена по оси OZ , ϕ – плотность дефектов, q_x, q_y, q_z – компоненты векторного ПП, а слагаемые с производными описывают неоднородности структуры. Как показано в [18], разница значений показателей степеней при величине моментов $r - s = 4$. Поэтому везде в дальнейшем в выражении (2) полагаем $r = 6, s = 2$. Необходимо отметить, что в отсутствии внешнего воздействия в силу кристаллической симметрии инварианты Лифшица, характеризующие неоднородности структуры, могут быть запрещены. Однако они появляются при наложении КВД, поскольку симметрия системы понижается. Временная зависимость ПП в процессе наложения КВД описывается с помощью уравнения Ландау–Халатникова в виде [19]:

$$\frac{\partial q_i}{\partial t} = -\gamma \frac{\delta \Phi}{\delta q_i} \quad (i = x, y), \quad (3)$$

где γ – феноменологический параметр, а функциональная производная равна [19]

$$\frac{\delta \Phi}{\delta q_i} = \sum_k (-1)^k \frac{d^k}{dz^k} \frac{\partial \Phi}{\partial \left(\frac{\partial^k q_i}{\partial z^k} \right)}. \quad (4)$$

Решение уравнения (3) будем искать в виде:

$$\begin{aligned} q_x &= q(t) * \cos(kz) \\ q_y &= q(t) * \sin(kz). \end{aligned} \quad (5)$$

После подстановки (5) в (3) получаем автономное уравнение первого порядка относительно $q(t)$. В этом уравнении любую изоклину можно найти из соотношения:

$$\frac{\partial q_i}{\partial t} = s, \quad (6)$$

где s – тангенс угла наклона кривой $q(t)$ к оси абсцисс и принимает любые значения действительной числовой оси. Поскольку время в явном виде отсутствует, то это уравнение описывает семейство параллельных оси абсцисс прямых линий. Необходимо отметить, что при $\alpha_2 > 0$ уравнение (6) имеет одно нулевое и одно вырожденное положитель-

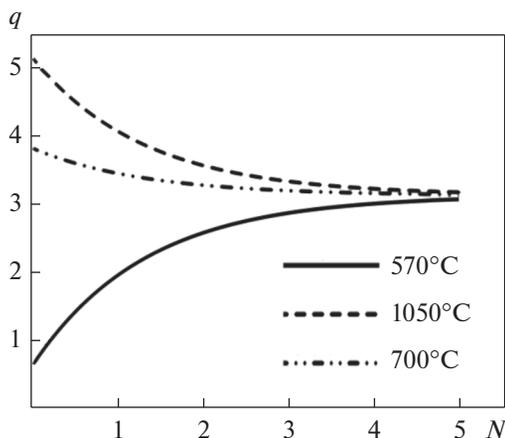


Рис. 2. Зависимости $q(N)$ как функции от начальных условий. Величины $q(t)$ и N в относительных единицах. Указаны температуры предварительного отжига.

ное решение $q(t) = \text{const}$. При $s = 0$ имеют место изоклины горизонтальных производных (одна из главных изоклин). В теории дифференциальных уравнений доказано, что все интегральные кривые сходятся к стационарной точке, которая определяется как точка пересечения изоклин горизонтальных и вертикальных производных. В автономных уравнениях изоклины вертикальных производных смещаются по временной оси вправо на бесконечность, и, следовательно, стационарное состояние является асимптотой и недостижимо за конечный промежуток времени. Численное моделирование с помощью математического пакета MathLab показало, что в соответствии с теорией дифференциальных уравнений состояние с решением $q(t) > 0$ является асимптотой для всех интегральных кривых, независимо от начальных условий (рис. 2).

Здесь предполагали, что кручение линейно по времени, т.е. $N \sim t$.

На рис. 2 приведены графики зависимостей $q(N)$ при разных температурных начальных условиях. При проведении вычислений для простоты предполагали, что параметры кристалла при различных температурах отжига $T_{\text{отж}}$ не меняются, т.е. имеет место одно стационарное состояние. Как показано в [9, 10], многие феноменологические параметры потенциала являются функцией $T_{\text{отж}}$. Поэтому стационарное состояние будет различным при разных $T_{\text{отж}}$, что приведет к уширению главной изоклины горизонтальных производных. Следовательно, при разных температурах отжига система будет приходить к разным стационарным состояниям. Величина расхождения определяется коэффициентом γ_1 . Состояние $q(t) = 0$ неустойчиво и в эксперименте не реализуется.

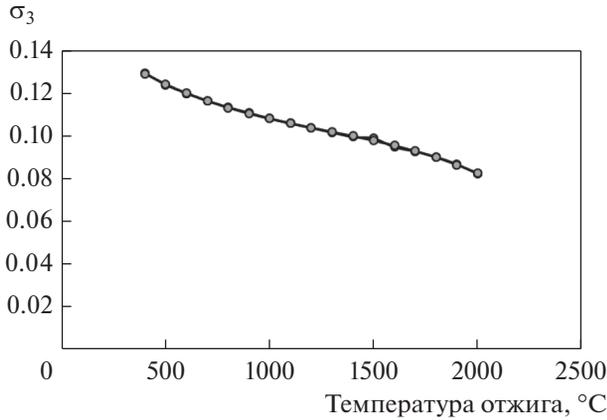


Рис. 3. Зависимость показателя степени σ_3 от температуры отжига.

От величины γ в (3) зависит поведение $q(t)$. При больших значениях γ в некотором временном интервале появляется минимум $q(t)$, аналогичный имеющему место в соединении Fe_3Al [20, 21]. С уменьшением γ он исчезает, и кривая становится монотонной. Поскольку все интегральные кривые уравнения (3) имеют асимптоту, то влияние изменения величины коэффициентов на ПП идентифицировать оказалось затруднительно. Для прояснения этого вопроса необходимо рассмотреть статическую задачу.

СТАТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ

Будем предполагать, что скорость наложения деформации достаточно мала, и в системе в каждый момент времени устанавливается равновесное состояние. Тогда параметр порядка кристалла q можно считать зависящими только от числа оборотов N , т.е. $q = q(N)$. Система уравнений Эйлера для нахождения потенциала (2) имеет вид:

$$\begin{cases} 2\gamma_2 M^s \frac{\partial^2 q_x}{\partial z^2} - 2\gamma_1 \frac{\partial q_y}{\partial z} + \alpha_1 q_x - \\ - \alpha_2 q_x^2 - \alpha_3 q_x^4 - 2\delta q_x \varphi = 0 \\ 2\gamma_2 M^s \frac{\partial^2 q_y}{\partial z^2} + 2\gamma_1 \frac{\partial q_x}{\partial z} + \alpha_1 q_y - \\ - \alpha_2 q_y^2 - \alpha_3 q_y^4 - 2\delta q_y \varphi = 0. \end{cases} \quad (7)$$

Здесь не приводится уравнение для нахождения величины дефектов как функции от числа оборотов. Эта зависимость будет аппроксимирована ниже для наилучшего совпадения теоретических и экспериментальных результатов.

Решение этой системы будем искать в виде спиральной структуры:

$$\begin{aligned} q_x &= q * \cos kz \\ q_y &= q * \sin kz. \end{aligned} \quad (8)$$

В приближении постоянства модуля ПП получаем:

$$-2\gamma_2 M^s k^2 - 2\gamma_1 M^r k + \alpha_1 - \alpha_2 q^2 - \alpha_3 q^4 - 2\delta \varphi = 0. \quad (9)$$

Поскольку процесс равновесный, то из (4) следует:

$$k = -\frac{\gamma_1}{2\gamma_2} M^{r-s}. \quad (10)$$

Уравнение (9) является биквадратным относительно модуля ПП. Подставляя (10) в (9) получаем квадратное уравнение относительно модуля ПП и физическое решение в виде:

$$q^2 = \frac{-\alpha_2 + \sqrt{\alpha_2^2 + 4\alpha_3 \left(\alpha_1 - 2\delta_1 \varphi + \frac{\gamma_1^2 M^{2r-s}}{2\gamma_2} \right)}}{2\alpha_3}. \quad (11)$$

Поведение зависимостей $q = q(N)$ на рис. 1 работы [7] различно. При температуре предварительного отжига 570°C кривая монотонно уменьшается, а при 1060°C монотонно возрастает. Такое поведение приводит к выводу, что существует температура, при которой параметр решетки при КВД не меняется. Поскольку соответствующие экспериментальные данные отсутствуют, приближенно, в силу симметричности приведенных кривых, можно предположить, что искомая критическая температура $T_{\text{кр}}$ примерно равна 750°C . Как следует из (11), такое поведение возможно только при изменении знака коэффициента γ_2 при прохождении через $T_{\text{кр}}$. В этой точке должен быть разрыв первого рода. Для расчетов была выбрана следующая аппроксимация:

$$\gamma_2 = \sigma_4 (750 - T_{\text{отж}})^{-1}, \quad (12)$$

где σ_4 – феноменологический параметр, который подбирался для наилучшего согласия экспериментальных и теоретических результатов. В процессе вычислений выяснилось, что для получения стационарного состояния независимого от начальных условий необходимо менять показатель степени σ_3 в формуле (1). Путем подбора выяснилось, что зависимость σ_3 от температуры имеет вид, представленный на рис. 3. Аппроксимация этой кривой проводилась по методу наименьших квадратов, и представляет собой полином четвертой степени. Учитывая вышесказанное для зависимости $q = q(N)$ при разных температурах отжига получаем кривые, представленные на рис. 4.

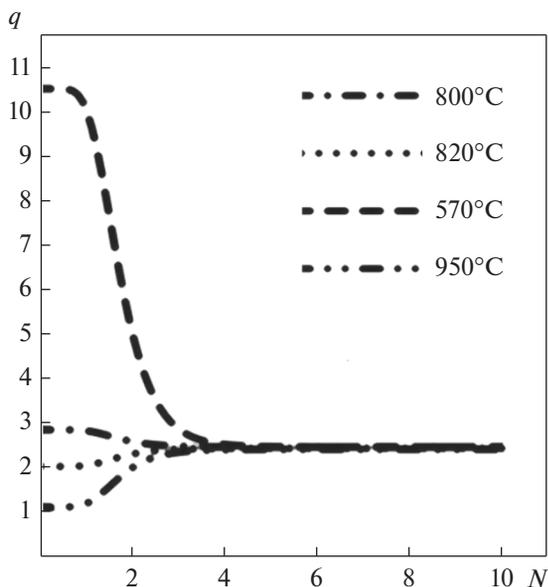


Рис. 4. Зависимости параметра порядка (относительные единицы) от количества оборотов при разных температурах предварительного отжига.

Видно, что при выбранных значениях параметров потенциала имеет место стационарное состояние, в которое система приходит независимо от начальных условий. Особенности этих кривых в том, что при малых значениях N параметр порядка меняется слабо, что соответствует области упругости. Затем имеет место быстрое изменение, обусловленное увеличением доли пластичности. На рис. 1 работы [7] первая область отсутствует, что можно объяснить малым числом измерений (3 точки).

Таким образом, с помощью феноменологической теории Ландау проведено моделирование поведения сплавов медь–кобальт во время кручения при высоком давлении. Модель в рамках динамического и статического приближений объясняет возникновение стационарного состояния при КВД и удовлетворительно предсказывает температуру предварительного отжига, при которой параметр решетки при КВД не меняется. Результаты настоящей работы подтверждают применимость модели Ландау для рассмотрения особенностей поведения наблюдаемых величин в двухкомпонентных кристаллах.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-29-00625, <https://rscf.ru/project/22-29-00625/>.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Глезер А.М., Метлов Л.С. Физика мегапластической (интенсивной) деформации твердых тел // ФТТ. 2010. Т. 52. № 6. С. 1090–1097.
2. Straumal B.B., Kilmametov A.R., Ivanisenko Yu., Gornakova A.S., Mazilkin A.A., Kriegel M.J., Fabrichnaya O.B., Baretzky B., Hahn H. Phase transformations in Ti–Fe alloys induced by high pressure torsion // Adv. Eng. Mater. 2015. V. 17. P. 1835–1841.
3. Straumal B.B., Gornakova A.S., Mazilkin A.A., Fabrichnaya O.B., Kriegel M.J., Baretzky B., Jiang J.-Z., Dobatkin S.V. Phase transformations in the severely plastically deformed Zr–Nb alloys // Mater. Lett. 2012. V. 81. P. 225–228.
4. Kulagin R., Beygelzimer Y., Ivanisenko Yu., Mazilkin A., Straumal B., Hahn H. Instabilities of interfaces between dissimilar metals induced by high pressure torsion // Mater. Lett. 2018. V. 222. P. 172–175.
5. Straumal B.B., Kilmametov A.R., Ivanisenko Yu., Mazilkin A.A., Kogtenkova O.A., Kurmanaeva L., Korneva A., Zięba P., Baretzky B. Phase transitions induced by severe plastic deformation: steady-state and equifinality // Int. J. Mater. Res. 2015. V. 106. P. 657–664.
6. Straumal B.B., Protasova S.G., Mazilkin A.A., Rabkin E., Goll D., Schütz G., Baretzky B., Valiev R. Deformation-driven formation of equilibrium phases in the Cu–Ni alloys // J. Mater. Sci. 2012. V. 47. P. 360–367.
7. Straumal B.B., Kilmametov A.R., Ivanisenko Y., Kurmanaeva L., Baretzky B., Kucheev Y.O., Zięba P., Korneva A., Molodov D.A. Phase transitions during high pressure torsion of Cu–Co alloys // Mater. Lett. 2014. V. 118. P. 111–114.
8. Straumal B.B., Kilmametov A.R., Baretzky B., Kogtenkova O.A., Straumal P.B., Litynska-Dobrzynska L., Chulist R., Korneva A., Zięba P. High pressure torsion of Cu–Ag and Cu–Sn alloys: Limits for solubility and dissolution // Acta Mater. 2020. V. 195. P. 184–198.
9. Straumal B., Kilmametov A., Korneva A., Zięba P., Zavorotnev Yu., Metlov L., Popova O., Baretzky B. The enrichment of (Cu, Sn) solid solution driven by the high pressure torsion // Crystals. 2021. V. 11. P. 766.
10. Korneva A., Kilmametov A., Zavorotnev Yu.D., Metlov L.S., Popova O.Yu., Baretzky B. The enrichment of solid solution in a two-phase alloy during the high pressure torsion // Mater. Lett. 2021. V. 302. P. 130386.
11. Зыков В.С. Моделирование волновых процессов в возбудимых средах. М.: Наука, 1984. 166 с.
12. Metlov L.S. Formation of the internal structure of solids under severe load // Phys. Rev. E 2010. V. 81. P. 051121.
13. Metlov L.S. Nonequilibrium evolution thermodynamics of vacancies // Phys. Rev. Lett. 2011. V. 106. P. 165506.
14. Metlov L.S. Nonequilibrium dynamics of a two-defect-system under severe load // Phys. Rev. E 2014. V. 90. P. 022124.
15. Khomenko A.V., Troshchenko D., Metlov L.S. Effect of stochastic processes on structure formation in nanocrystals

- talline materials under severe plastic deformation // Phys. Rev. E. 2019. V. 100. P. 022110.
16. Шубников А.В. Могут ли существовать в природе такие кристаллы, которые по признакам симметрии относятся к одной сингонии, а по геометрическим константам – к другой? // Зап. Всесоюз. минералог. об-ва. 1956. Т. 85. Вып. 1. С. 108–109.
17. Эренрейх Г., Шварц Л. Электронная структура сплавов. М.: Мир, 1979. 200 с.
18. Zavorotnev Yu.D., Pashinskaya E.H., Varyukhin V.N., Popova O.Yu. Distribution of ferromagnetic moments in crystals under external twisting // JMMM. 2014. V. 349. P. 244–248.
19. Лифшиц Е.М., Питаевский Д.П. Физическая кинетика. М.: Наука, 1979. 528с.
20. Glezer A.M., Timshin A., Shchetinin I.V., Gorshenkov M.V., Sundeev R.V., Ezhova A.G. Unusual behavior of long-range order parameter in Fe₃Al superstructure under severe plastic deformation in Bridgman anvils // J. Alloys Compd. 2018. V. 744. P. 791–796.
21. Zavorotnev Yu.D., Metlov L.S., Zakharov A. Yu., Popova O.Yu. Effects of relaxation and pre-history in the course of plastic twisting // Physica B: Condensed Matter. 2019. V. 567. P. 138–141.

**СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ
И ДИФФУЗИЯ**

УДК 544.463:[669.21+546.73]

**МЕХАНОСПЛАВЛЕНИЕ И ФРАКТОГРАФИЯ
СПЛАВА СИСТЕМЫ Au–Co**© 2022 г. Т. П. Толмачев^{a, b, *}, В. П. Пилюгин^{b, c}, А. М. Пацелов^b, Н. В. Николаева^b, В. С. Гавико^b^aИнститут машиноведения УрО РАН, ул. Комсомольская, 34, Екатеринбург, 620049 Россия^bИнститут физики металлов УрО РАН, ул. С. Ковалевской, 18, Екатеринбург, 620108 Россия^cУральский федеральный университет, ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002 Россия*e-mail: tolmachev@imp.uran.ru

Поступила в редакцию 04.08.2022 г.

После доработки 25.10.2022 г.

Принята к публикации 31.10.2022 г.

Методом сдвига под давлением на воздухе при комнатной температуре и в жидком азоте синтезирован ГЦК-твердый раствор кобальта в золоте. Смесь порошков чистотой 99.99% Au и 99.60% Co предварительно консолидировали под давлением 1–2 ГПа. Полученный компакт подвергали деформации сдвига под давлением 8 ГПа в различных температурных условиях. Показано, что при синтезе в жидком азоте не только растворимость кобальта в золоте выше, чем в результате синтеза при комнатной температуре, но и загрязнение сплава материалом наковален практически отсутствует. Описана морфология изломов образцов, синтезированных при криогенной температуре. Основная часть изломов представляет собой область хрупкого межзеренного разрушения, соответствующую структуре с ультрамелкодисперсным зерном. Показано, что в зависимости от истинной деформации изменяется доля хрупкого межзеренного разрушения, а также размеры областей с другой морфологией поверхности разрушения. Размер элементов ультрамелкозернистой структуры, определенный по излому, составляет не более 50 нм.

Ключевые слова: механическое сплавление, сдвиг под давлением, рентгеновская дифрактометрия, фактография

DOI: 10.31857/S0015323022601076

ВВЕДЕНИЕ

Метастабильные твердые растворы системы Au–Co [1] привлекают внимание исследователей уже не одно десятилетие, что связано с возможностью их использования в микроэлектронике, например, как материалы с гигантским магнитосопротивлением или контактные материалы, а также в стоматологии для изготовления протезов [2–5]. Различие кристаллических решеток, разница атомных радиусов более чем на 15% [1, 6, 7], а также положительная энтальпия смешения [8] обуславливают ограниченную растворимость системы: максимальное значение растворимости Co в Au в твердом состоянии (около 20 ат. % Co) достигается при температуре около 1000°C, тогда как при комнатной и более низких температурах Co в Au практически не растворяется [1, 6, 9]. Методика сдвига под давлением в наковальнях Бриджмена [10–13] позволяет синтезировать метастабильные твердые растворы системы Au–Co путем механосплавления [14, 15] в широком интервале величин деформации, давления и температур (от

криогенных до повышенных). Ранее было показано, что в результате деформирования в жидком азоте смеси порошков состава 80 ат. % Au и 20 ат. % Co формируются фазы твердого раствора с большим содержанием кобальта в качестве растворяемого элемента, чем в результате деформации при комнатной температуре [14].

Одним из методов изучения прочностных свойств металлов и сплавов является аттестация морфологии поверхностей изломов. В частности, поскольку величина деформации при механосплавлении по схеме сдвиг под давлением изменяется с расстоянием от центра к краю образца [10–12], то на одном образце по морфологии поверхности излома можно оценить влияние степени деформации на процесс разрушения металлического материала. Целью работы является оценка влияния температуры и величины деформации, которая соответствует центру и периферии образца, деформированного сдвигом под давлением, на механическое сплавление смеси порошков Au–Co эквивалентного состава, морфологию изломов и распре-

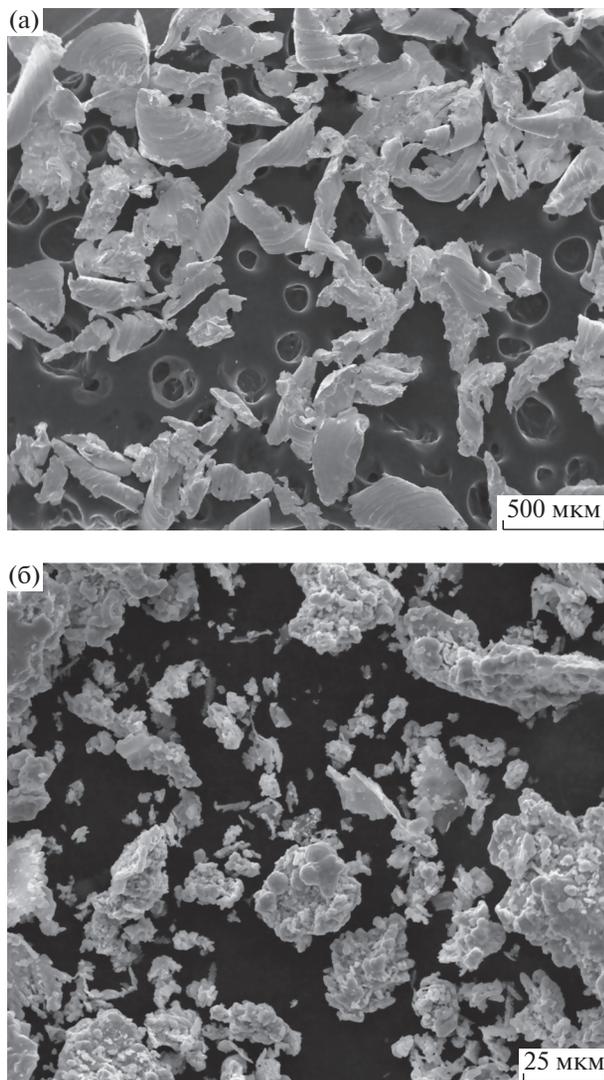


Рис. 1. Исходные порошки для механосплавления: а – Au; б – Co.

деление компонентов системы на поверхностях разрушения образцов синтезированного сплава.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Для синтеза использовали порошки золота и кобальта чистотой 99.99 и 99.60% и размером частиц 300 и 50 мкм, соответственно (рис. 1).

В качестве исходного материала брали смеси порошков Au–Co эквиатомного состава. Подготовленные смеси порошков предварительно спрессовывали в плоских наковальнях Бриджмена из ВК-6 твердостью 92 НРА и диаметром рабочих площадок 5 мм при давлении 1–2 ГПа. Механосплавление полученных заготовок проводили на наковальнях Бриджмена по методике сдвига

под давлением 8 ГПа в воздушной атмосфере при комнатной температуре и в жидком азоте (80 К); число оборотов наковальни было равно 30.

Аттестацию фазового состава полученных образцов проводили методом рентгеноструктурного анализа на дифрактометре PANalytical B.V. Empyrean в $\text{CuK}\alpha$ -излучении в геометрии на отражение.

Для изучения микроструктурных особенностей осуществляли разрушение образцов путем охлаждения и скола по диаметру в среде жидкого азота. Анализ морфологии поверхностей изломов и элементный химический анализ включений осуществляли на приборе FEI Quanta-200 Pegasus, сопряженном со спектрометром EDAX с разрешением 160 эВ.

Величину деформации при механосплавлении по схеме сдвиг под давлением определяли по выражению для истинной деформации [10–12]:

$$e = \ln\left(1 + \left(\frac{\varphi r}{h}\right)^2\right)^{1/2}, \quad (1)$$

где φ – угол поворота наковальни, рад, r – расстояние от центра образца, мм, h – толщина образца на расстоянии r , мм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В результате предварительного прессования смеси порошков системы Au–Co эквиатомного состава формируется композитный материал из пластичной матрицы золота и включений кобальта. Рентгеноструктурный анализ такого материала показал наличие узких пиков, отвечающих только золоту (рис. 2).

В результате деформации предварительно спрессованных заготовок по схеме сдвига под давлением в воздушной атмосфере при комнатной температуре был сформирован сплав, дифрактограмма которого представлена на рис. 3а. Установлено наличие достаточно широкого пика, соответствующего линии (111) ГЦК-твердого раствора Au–Co, а также пиков, связанных с материалом наковален. При этом пики ГЦК-фазы смещены относительно пиков золота (рис. 2), что связано с изменением периода кристаллической решетки твердого раствора в результате механосплавления. Уширение пика обусловлено мегапластической деформацией [11], а именно ростом концентрации деформационных дефектов. Расчет периода кристаллической решетки (0.400 нм) показал формирование твердого раствора с ГЦК-решеткой на основе золота с содержанием 20 ат. % кобальта.

Проведение механосплавления по схеме сдвига под давлением в среде жидкого азота (80 К) привело к формированию сплава, дифрактограмма которого показана на рис. 3б. Так же, как в

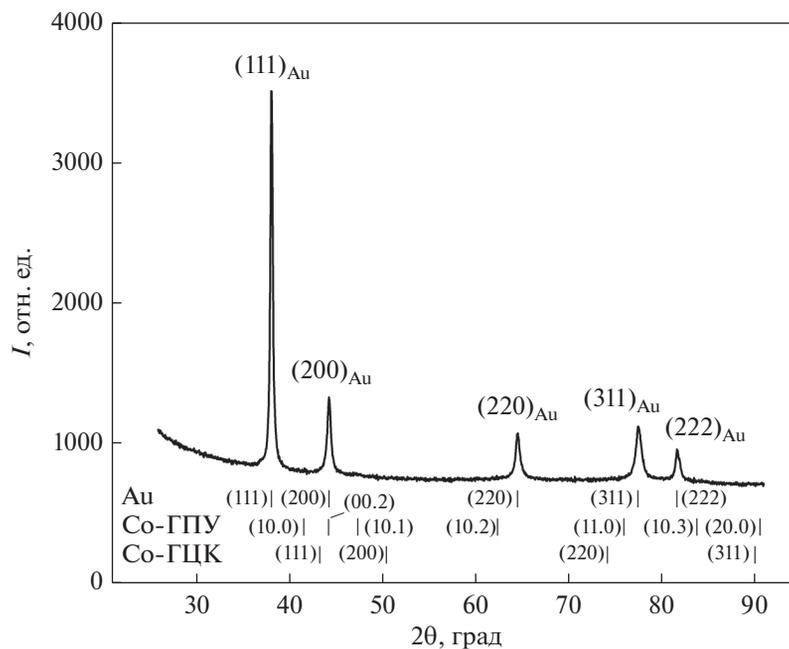


Рис. 2. Рентгеновская дифрактограмма образца, спрессованного из смеси порошков Au и Co.

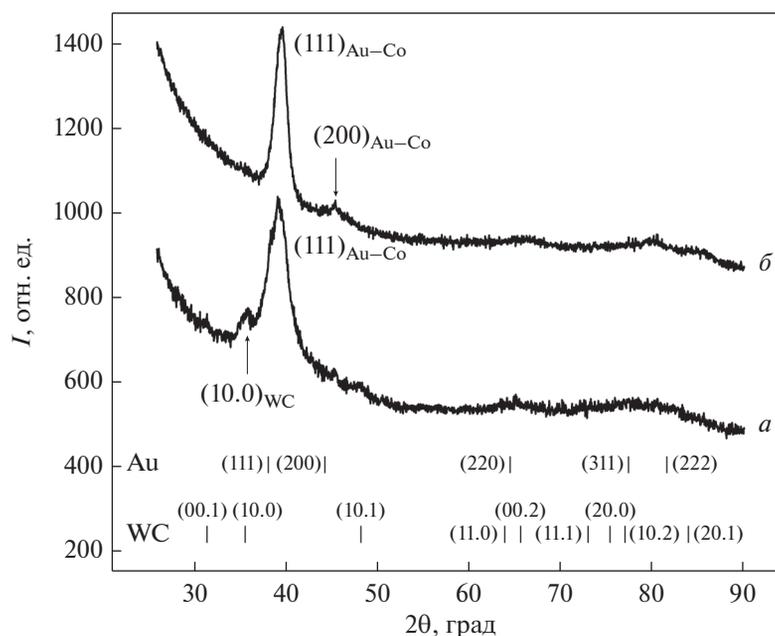


Рис. 3. Рентгеновские дифрактограммы сплавов Au–Co, полученных в условиях холодной (300 K) и криодеформации (80 K).

случае механосинтеза при комнатной температуре, деформация в среде жидкого азота приводит к смещению пика (111) твердого раствора относительно соответствующего пика для золота. Расчет периода кристаллической решетки (0.396 нм) показал формирование твердого раствора на основе

золота с содержанием около 30 ат. % кобальта. При этом пиков, связанных с материалом наковален, нет, что делает данный способ синтеза по схеме сдвиг под давлением в среде жидкого азота более привлекательным для получения чистых образцов.

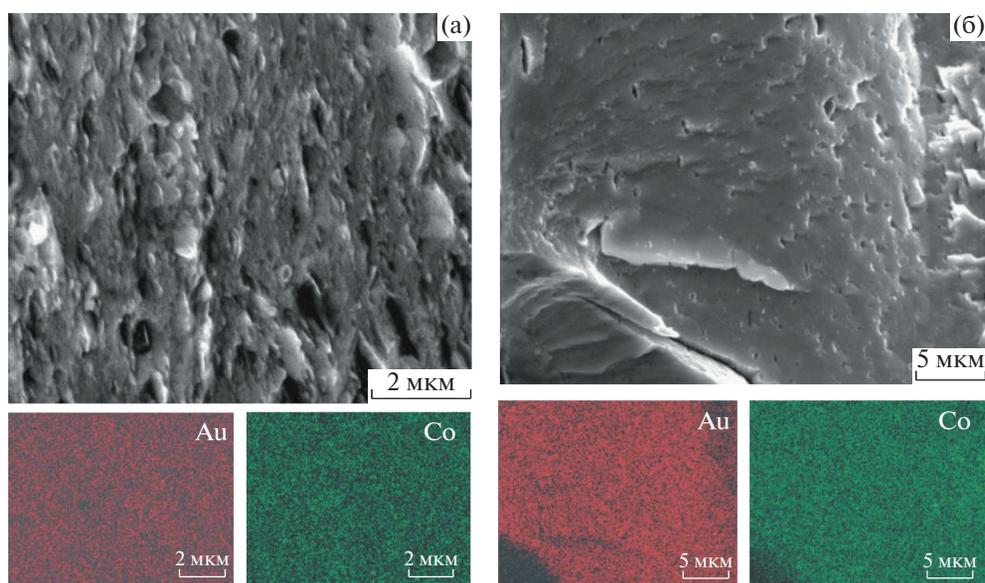


Рис. 4. Карты распределения компонентов на поверхности излома сплава Au–Co, полученного криодеформацией на 30 оборотов: а – в центре образца; б – на периферии образца.

Энерго-дисперсионный анализ поверхностей разрушения образцов, синтезированных в среде жидкого азота, показал равномерное распределение компонентов изучаемой системы как в центре образца, так и на его периферии (рис. 4).

Поскольку образец сплава, полученный криодеформацией, практически не имел загрязнения материалом наковален, то для дальнейших исследований методом фрактографии использовали поверхности разрушения указанного сплава. Вблизи центральной части образца истинная деформация $e = 7.0$. На изломе видно (рис. 5а), что рельеф состоит преимущественно из участков хрупкого разрушения, которые соответствуют ультрамелкозернистой структуре. Эти участки чередуются с областями хрупко–вязкого разрушения сопоставимого размера. Размер элементов структуры, определенный по излому (рис. 5б), не превышает 0.5 мкм.

Контраст изображения может быть обусловлен как незавершенностью процессов деформационного растворения, так и произошедшими процессами распада твердого раствора в постдеформационный период. Все элементы поверхности разрушения ориентированы в направлении деформации кручения или под углом к нему.

На периферии образца величина деформации $e = 9.3$. Площадь, занимаемая поверхностью разрушения, которая соответствует матричной ультрамелкозернистой структуре, увеличилась, при этом доля хрупко–вязкой составляющей излома

уменьшилась (рис. 5в). Размер структурных элементов составляет максимум 50 нм (рис. 5г).

Данные по распределению сплавляемых элементов, ультрамелкозернистая структура и характер рельефа поверхности разрушения, а также величина деформации отвечают деформационному формированию твердого раствора из компонентов системы золото–кобальт.

Таким образом, рельеф поверхности излома сплава, полученного криодеформацией на 30 оборотов наковальни, можно разделить на матричную часть и элементы излома, встроенные в нее. С ростом истинной деформации доля матричного рельефа поверхности излома увеличивается. Прохождение магистральной трещины может сопровождаться локальным распадом твердого раствора на компоненты, обогащенные по золоту или кобальту.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате механического сплавления методом сдвига под давлением в атмосфере воздуха при комнатной температуре и в среде жидкого азота получены образцы сплава системы с ограниченной растворимостью Au–Co.

Показано преимущество криодеформации для большего деформационного растворения кобальта в золоте, а также для предотвращения загрязнения сплава материалом наковален.

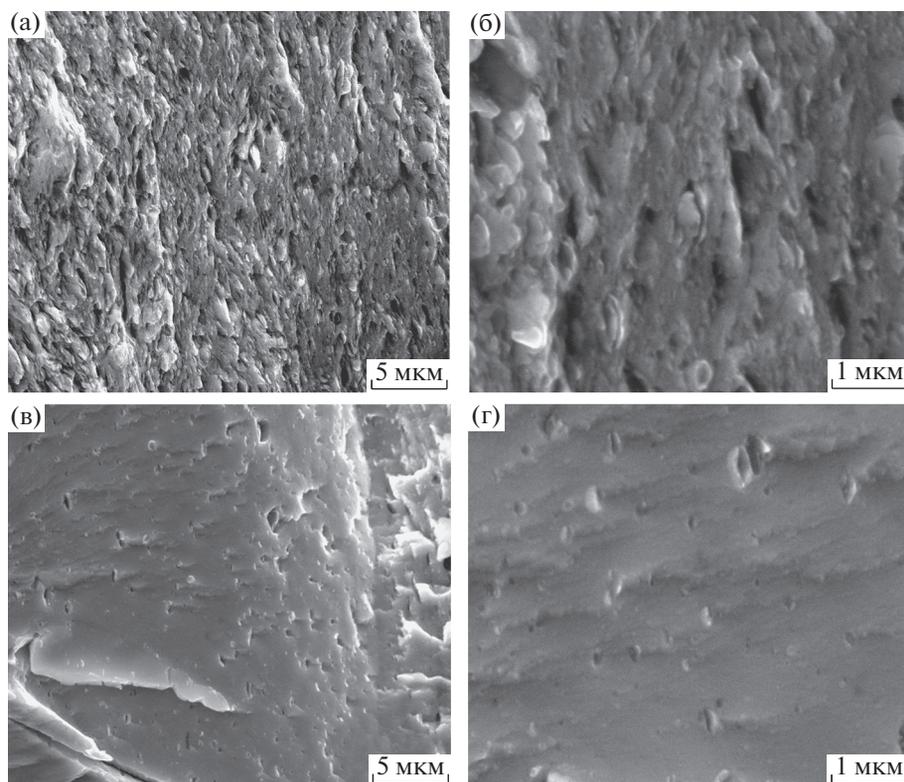


Рис. 5. Поверхности изломов сплава Au–Co, полученного криодеформацией на 30 оборотов: а, б – в центре образца, $e = 7,0$; в, г – на периферии образца, $e = 9,3$.

Показано, что с ростом деформации изменяется тип поверхности разрушения сплава. На изломах наблюдаются участки хрупкого разрушения, соответствующие ультрамелкозернистой структуре твердого раствора, которые чередуются с областями хрупко-вязкого разрушения сопоставимого размера. С ростом деформации доля поверхности хрупкого разрушения возрастает. При этом размеры элементов структуры, определенные на изломах, уменьшаются на порядок.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-32-60039 и частично в рамках государственного задания Минобрнауки России (тема “Давление”, № 122021000032-5).

Получение и обработка материалов производились в ИФМ УрО РАН, г. Екатеринбург. Электронно-микроскопические и рентгеновское исследования проводились на оборудовании ЦКП “Испытательный центр нанотехнологий и перспективных материалов” ИФМ УрО РАН, г. Екатеринбург.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Okamoto H., Massalski T.B., Hasebe M., Nishizawa T.* The Au–Co (Gold–Cobalt) system // *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*. 1985. V. 6. P. 449–454.
2. *Bauer R., Bischoff E., Mittemeijer E.J.* Natural formation of bcc Co: Initial stage of Co precipitation in super-saturated Au₉₀Co₁₀ // *Phys. Rev. B*. 2010. V. 81. P. 094113.
3. *Hütten A., Bernardi J., Friedrichs S., Thomas G.* Microstructural influence on magnetic properties and giant magnetoresistance of melt-spun gold-cobalt // *Scripta Metal. Mater.* 1995. V. 33. P. 1647–1666.
4. *Park J., Bae S.H., Son I.* Improved contact resistance and solderability of electrodeposited Au–Sn alloy layer with high thermal stability for electronic contacts // *Appl. Surface Sci.* 2021. V. 551. P. 149405.
5. *Gettleman L., Harrison J.D., Brasunas A. de S.* Hypoeutectic Gold–Cobalt Alloys for Dental Castings // *J. Biomed. Mater. Research*. 1972. V. 6. P. 25–32.
6. *Барабаш О.М., Коваль Ю.Н.* Структура и свойства металлов и сплавов. Киев: Наукова думка, 1986. 599 с.
7. *Свойства элементов: Справочное издание / Под ред. М.Е. Дрица.* М.: Металлургия, 1985. 672 с.

8. *Miedema A.R., de Chatel P.F., de Boer F.R.* Cohesion in alloys – fundamentals of a semi-empirical model // *Physica B*. 1980. V. 100. P. 1–28.
9. ASM Handbook Volume 3: Alloy Phase Diagrams. ASM. International. 1992. 512 p.
10. *Bridgman P.W.* Effects of High Shearing Stress Combined with High Hydrostatic Pressure // *Phys. Rev.* 1935. V. 48. P. 825–847.
11. *Glezer A.M., Kozlov E.V., Koneva N.A., Popova N.A., Kurzina I.A.* Plastic deformation of nanostructured materials. CRC Press, Taylor and Francis Group, London, N.Y. 2017. 321 p.
12. *Degtyarev M.V., Chashchukhina T.I., Voronova L.M., Patselov A.M., Pilyugin V.P.* Influence of the relaxation processes on the structure formation in pure metals and alloys under high-pressure torsion // *Acta Mater.* 2007. V. 55. P. 6039–6050.
13. *Shabashov V.A., Lyashkov K.A., Kataeva N.V., Korshunov L.G., Sagaradze V.V., Zamatovskii A.E.* Inversion of nitrogen redistribution in austenitic steel by severe plastic deformation // *Phys. Met. Metal.* 2021. T. 122. № 7. P. 657–664.
14. *Tolmachev T.P., Pilyugin V.P., Ancharov, A.I., Chernyshev E.G., Patselov A.M.* The formation, structure, and properties of the Au–Co alloys produced by severe plastic deformation under pressure // *Phys. Met. Metal.* 2016. V. 117. P. 135–142.
15. *Tolmachev T.P., Pilyugin V.P., Patselov A.M., Antonova O.V., Chernyshev E.G., Ancharov A.I., Degtyarev M.V.* Stages of Mechanical Alloying in Systems with Different Solubility Cu–Zn and Au–Co in the Case of Cold and Low-Temperature Deformation by Torsion Under Pressure // *Rus. Phys. J.* 2018. V. 61. P. 942–948.

**ПРОЧНОСТЬ
И ПЛАСТИЧНОСТЬ**

УДК 538.951,539.37,539.382.2

АВТОВОЛНОВАЯ КОНЦЕПЦИЯ ПЛАСТИЧЕСКОГО ТЕЧЕНИЯ© 2022 г. Л. Б. Зуев^{а, *}, С. А. Баранникова^а, М. В. Надежкин^а, С. В. Колосов^а^аИнститут физики прочности и материаловедения СО РАН, просп. Академический, 2/4, Томск, 634055 Россия

*e-mail: lbz@ispms.ru

Поступила в редакцию 20.05.2022 г.

После доработки 26.07.2022 г.

Принята к публикации 23.08.2022 г.

Изложены основные положения развиваемой в настоящее время в физике пластичности автоволновой теории пластичности твердых тел. Сформулированы основные идеи нового подхода, основанного на учете решающей роли макроскопической локализации пластического течения. Рассмотрены главные соотношения теории – принцип соответствия и упругопластический инвариант деформации. Получены доказательства эффективности применения этих положений к проблеме пластичности.

Ключевые слова: пластичность, деформация, автоволны, локализация деформации, решетка, дефекты.

DOI: 10.31857/S0015323022600654**ВВЕДЕНИЕ**

Природа пластической деформации твердых тел до настоящего времени остается не вполне ясной, несмотря на практически тысячелетнюю историю исследований в этой области. В какой-то мере сложившаяся ситуация являет собой полную противоположность, например, квантовой механике, основные положения которой были сформулированы и осознаны не более, чем за четверть века (1900–1925 гг.) после работы Планка [1].

К описанию пластичности ведут два пути. Первый основан на теории дефектов кристаллического строения (дислокаций) [2], а второй использует методы механики деформируемого твердого тела [3]. Соответствующие подходы отличаются, главным образом, масштабами усреднения свойств деформируемой среды. Если дислокационный подход является микроскопическим и имеет целью описание элементарных актов пластичности, то механический призван установить функциональную связь между приложенными к телу нагрузками и деформациями в нем, тяготея при этом к макроскопическому масштабу. К сожалению, названные подходы трудно согласуются друг с другом, что препятствует построению единой, пригодной для всех материалов теории пластичности. Причина сложившегося положения состоит в огромном различии пространственных масштабов микроскопических и макроскопических эффектов пластичности.

Неадекватность традиционных подходов инициировала поиск новых взглядов на природу пластичности, которые учитывали бы такие важные

свойства деформируемой среды как ее многомасштабность, нелинейность и неравновесность [4].

**АВТОВОЛНОВЫЕ ПРОЦЕССЫ
ПЛАСТИЧЕСКОГО ТЕЧЕНИЯ**

Неудовлетворенность возможностями традиционных подходов вызвала к жизни новую парадигму, основанную на теории неравновесных систем. В своей пионерной работе Зегер и Франк [5] интерпретировали отклик среды на действие нагрузки как процесс ее структурирования (самоорганизации). Эта плодотворная идея была подхвачена научным сообществом и стала активно развиваться, например, в работах советских ученых (см. сборник [6]). Начал изучаться подход, в рамках которого эволюция пластического течения трактовалась как процесс самоорганизации ансамбля дефектов кристаллического твердого тела.

Важным этапом стало выдвижение гипотезы о природе пластичности [7], согласно которой “Самоорганизация дефектной структуры материала принимает форму макромасштабной локализации пластической деформации и сопровождается деформационный процесс от упругопластического перехода до разрушения. Локализация обретаем на этом пути разные конфигурации и служит источником информации о пластическом течении”.

Справедливость гипотезы была доказана в серии систематических экспериментов, проведенных на более чем пятидесяти разных материалах [7–9]. В их ходе было установлено, что области локализованной деформации при пластическом

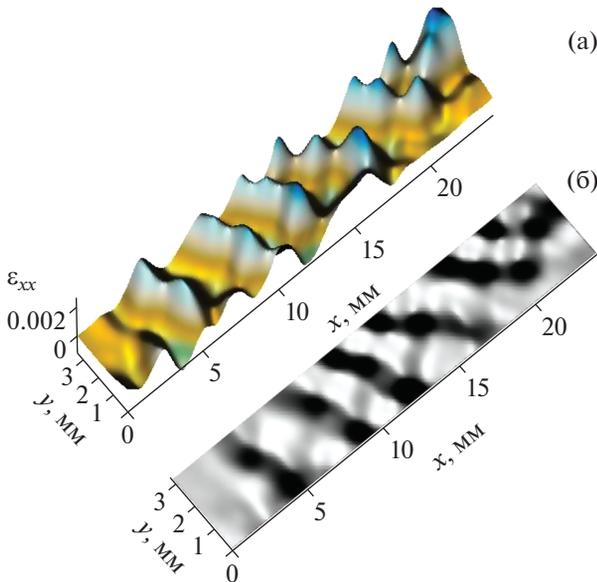


Рис. 1. Типичный паттерн локализованной пластичности: а) распределение локальных удлинений в плоскости образца; б) полутоновая карта распределений локальных удлинений на стадии линейного деформационного упрочнения.

течении самоорганизуются на поверхности образца в специфический *паттерн*, морфология которого несет количественную информацию о кинетике пространственно-временной эволюции деформационных процессов. Типичный пример такого паттерна, соответствующий процессу деформирования легированного аустенита, показан на рис. 1.

На основе предложенной гипотезы об универсальности явления локализации макромасштабной деформации была развита автоволновая концепция пластического течения материалов [7]. В ее рамках принимается, что деформационные процессы в среде сосредоточены в очагах локализации деформации, самопроизвольно образующих упорядоченную эволюционирующую деформационную структуру. Эта структура существует в форме автоволн локализованного пластического течения, а паттерн является проекцией автоволн на поверхность деформируемого образца.

Основополагающие представления автоволновой концепции пластического течения сводятся к экспериментально установленным *Правилу соответствия* и *Упругопластическому инварианту деформации*. Первое утверждает, что последовательно формирующиеся в среде автоволновые моды однозначно связаны со стадиями деформационного упрочнения [2], т.е.:

– стадии площадки текучести (деформация Людерса) соответствует *автоволна переключения*;

– скачкообразной деформации (эффект Портевена–Ле Шателье) отвечает *автоволна возбуждения*;

– на стадии линейного деформационного упрочнения формируется *фазовая автоволна*;

– при параболическом упрочнении возникает *стационарная диссипативная структура*;

– на стадии предразрушения процесс заканчивается *коллапсом автоволны локализованного течения*.

Таким образом, в свете автоволновой концепции процесс пластического течения рассматривается как закономерная смена автоволновых мод, каждая из которых контролируется работой конкретного дислокационного механизма деформации, обеспечивающего выполнение закона деформационного упрочнения, характерного для данной стадии процесса пластического течения [2]. Правило соответствия обеспечивает развиваемой автоволновой модели пластичности материалов предсказательную возможность. Как показал экспериментальный анализ эволюции паттерна локализованной пластичности, правило выполняется на любой стадии деформационного процесса и справедливо как для металлов и сплавов, так и для неметаллических материалов, а также горных пород. Это делает автоволновой подход к описанию феномена пластичности универсальным и пригодным для объяснения динамики деформации материалов, независимо от их природы и структуры.

Упругопластический инвариант деформации вводится после количественного анализа данных о деформации материалов в разных структурных состояниях, имеющих разную кристаллическую решетку и деформирующихся с помощью разных микроскопических механизмов. Выяснилось, что для стадии линейного деформационного упрочнения (как и для установившейся стадии ползучести) справедливо соотношение:

$$\left\langle \frac{\lambda V_{aw}}{\chi V_t} \right\rangle = \frac{\langle \lambda / \chi \rangle}{\langle V_t / V_{aw} \rangle} = \hat{Z} \approx \frac{1}{2}, \quad (1)$$

названное упругопластическим инвариантом деформации [7]. Здесь λ – длина, V_{aw} – скорость распространения автоволны локализованного пластического течения, χ – межплоскостное расстояние, а V_t – скорость распространения поперечных упругих волн в среде. Отношения λ / χ и V_t / V_{aw} характеризуют пространственные и кинетические масштабы деформационного процесса. Инвариант связывает характеристики локализованной пластичности (λV_{aw}) и упругих волн (χV_t), перераспределяющих упругие напряжения в материале, и указывает на их взаимообусловленность (рис. 2).

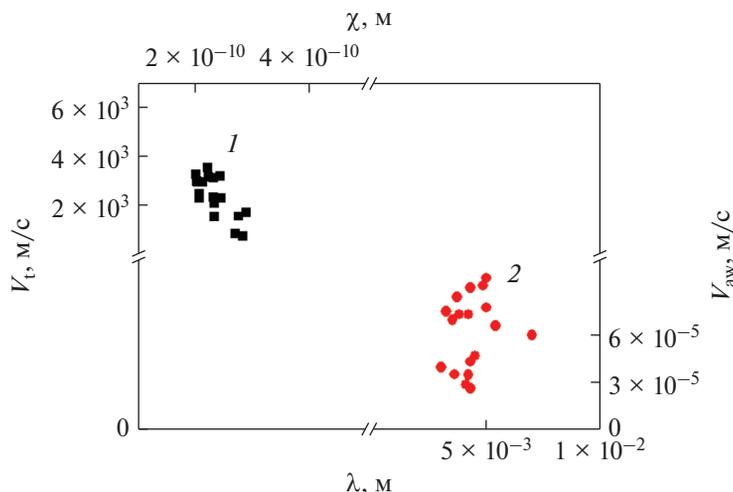


Рис. 2. Выполнение инвариантного соотношения (1): 1 – упругая часть, 2 – пластическая часть.

Объяснение природы соотношения (1), предложенное в [8, 9], базируется на анализе взаимосвязи векторов упругих и пластических смещений в деформируемой среде при действии внешней нагрузки. Количественная форма инварианта определяется требованием уменьшения энтропии деформируемой среды при генерации автоволн локализованного пластического течения, которое, как известно [10], служит обязательным условием развития процесса самоорганизации.

Экспериментально установленные закономерности позволили предложить модель автоволновой пластичности [7], основанную на спонтанном расслоении деформируемой среды на динамическую (дислокационную) и информационную (фононную) подсистемы. Инвариант (1) связывает динамическую и информационную подсистемы.

Модель рассматривает следующий сценарий развития деформационных актов в среде. Дислокационные сдвиги при деформации инициируются импульсами акустической эмиссии, которые, в свою очередь, генерируются другими сдвигами. Учет взаимодействия подсистем приводит к правильной оценке длины автоволны локализации и скорости ее распространения, объясняя возникновение макроскопического масштаба деформации $\lambda \approx 10^{-2}$ м при дислокационном пластическом течении, имеющем характерный масштаб вектора Бюргерса $b \approx \chi \approx 10^{-10}$ м. Использование автоволновой модели локализованного пластического течения позволяет непротиворечиво описать основные закономерности пластического формоизменения твердых тел различной физической природы.

Таким образом, формирование автоволнового процесса при пластическом течении твердых тел можно рассматривать как самоорганизацию сре-

ды в ходе ее пластической деформации, принимающей форму автоволнового процесса локализованной пластичности. Разработанная на основе этого представления модель развития локализованного пластического течения используется в качестве основного уравнения Упругопластический инвариант деформации (1). Анализ показывает [9], что следствия из инварианта количественно описывают основные закономерности деформационного процесса, в частности, скорость его распространения, дисперсию автоволн, зависимость длины автоволны от размера зерна, соотношение Холла–Петча, зависимость плотности дислокаций от деформации, масштабный эффект и другие твердо установленные закономерности процесса пластического течения в материалах разной природы.

В рамках развиваемых представлений генерация автоволн локализованной пластичности объясняется следующим образом. Скорость пластической деформации за счет движения дислокаций определяется соотношением Тейлора–Орована [2]:

$$\dot{\epsilon} \approx b \rho_{md} V_{disl}, \tag{2}$$

где ρ_{md} – плотность подвижных дислокаций, а V_{disl} – их скорость. При уменьшении этих величин с ростом деформации [2] условие $\dot{\epsilon} = \text{const}$, задаваемое испытательной машиной, может быть выполнено только за счет активации новых очагов локализованной деформации на расстоянии $\sim \lambda$ от исходного очага деформации. Это равносильно генерации автоволновой моды локализованной пластичности, т.е., появлению новых членов, связанных с деформацией, в правой части уравнения (2). Эта возможность была подтверждена в [7].

Как теперь ясно, при обсуждении природы пластичности и выборе алгоритма ее описания

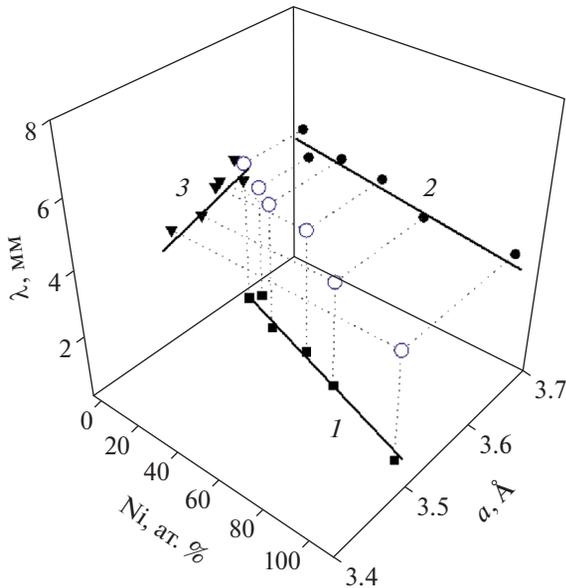


Рис. 3. Закон Вегарда (1); зависимость длины автоволны от содержания Ni (2) и от параметра решетки (3) в твердом растворе Cu–Ni.

главенствующую роль играет упругопластический инвариант, многочисленные следствия из которого адекватно описывают закономерности пластического течения [9]. В связи с этим большую важность приобретает его истинная инвариантность, т.е., независимость, например, от химического состава деформируемой среды, а также от температуры испытания. Поиску ответов на эти вопросы посвящен следующий раздел настоящей работы.

МЕТОДИКА АНАЛИЗА ДЕФОРМАЦИИ

Механические испытания на одноосное растяжение проводили на универсальной испытательной машине Walter + Bai LFM-125 при комнатной или пониженных температурах и при скорости подвижного захвата 0.2 мм/мин. Использовали плоские образцы с размером рабочей области $50 \times 10 \times 2$ мм.

Механические испытания дополнялись применением измерительного комплекса ALMEC-*tv*, предназначенного для цифрового анализа полей векторов смещений точек на плоской поверхности образцов методами цифровой корреляции изображений (Digital Image Correlation, DIC) или цифровой статистической спекл-фотографии (Digital Statistical Speckle Photography, DSSP) [7]. Последняя в сравнении с DIC имеет на порядок большие временные и пространственные разрешения. Использование этих методик позволило *in situ* визуализировать паттерн локализованной пластичности, который является основной характеристикой деформационных процессов в ис-

следуемых материалах. Кроме визуализации автоволновых картин непосредственно в ходе механических испытаний получали количественную информацию о кинетике деформационных процессов. Для этого восстанавливались поля векторов смещений $\mathbf{r}(x, y)$ на поверхности образцов. Дифференцированием этих полей по координатам x и y вычисляли компоненты тензора пластической дилатации для всех точек наблюдаемой плоской поверхности и строили карты их распределений по деформируемому образцу для разных моментов времени, а также диаграммы их временной эволюции.

Кинетические характеристики автоволн локализованной пластичности λ и V_{aw} , постоянные при линейном деформационном упрочнении, оценивали по $X-t$ диаграммам [7], построенным на основе анализа распределений продольной компоненты тензора пластической дилатации ϵ_{xx} . Для анализа использовали распределения локальных деформаций (зависимости положения центральной точки максимума локальных удлинений ϵ_{xx} вдоль оси растяжения или от времени). Они содержат количественную информацию о величинах скоростей движения, пространственных периодах зон локализации деформации и режимах их движения.

АВТОВОЛНЫ В БИНАРНОМ СПЛАВЕ Cu–Ni

В этой серии исследований были изучены стадийность и локализация пластического течения медно-никелевых сплавов, диаграмма состояния которых характеризуется образованием непрерывного ряда ГЦК-твердых растворов. Это позволяло надеяться, что при изучении деформации сплавов системы Cu–Ni можно будет наблюдать возможное влияние твердорастворного упрочнения на характер локализации пластической деформации [11].

Исследования локализации пластической деформации были выполнены на Cu–Ni сплавах с содержанием Ni 3, 20, 40 и 60 ат. %. Рентгенографические исследования показали, что для исследованных сплавов выполняется закон Вегарда [11] (рис. 3). Для снятия внутренних напряжений перед испытаниями образцы отжигали в вакууме. Микроструктуру материалов определяли методом оптической металлографии на микроскопе Neophot-21. Методика приготовления металлографического шлифа была стандартной, включая в себя шлифовку и полировку, а также травление для выявления границ зерен.

Установлено, что в исследованных Cu–Ni сплавах кривая пластического течения $\sigma(\epsilon)$ имеет параболическую форму $\sigma \sim \sqrt{\epsilon}$, а локальные деформации распределены по образцу неоднород-

но. Как обычно [7], для такого закона деформационного упрочнения, распределения локальных деформаций имеют форму системы эквидистантно расположенных стационарных очагов локализации пластической деформации (стационарная диссипативная структура [7]). Геометрической характеристикой таких структур служит пространственный период (расстояние между максимумами локальных удлинений вдоль оси растяжения, длина автоволны), составляющий в исследованных случаях $\lambda = 3\text{--}4.5$ мм. Для увеличения точности определения положений стационарных максимумов локальных удлинений на оси растяжения значения ϵ_{xx} на исследуемых участках стадии параболического деформационного упрочнения суммировали.

В ходе экспериментов установлено, что период λ коррелирует с содержанием Ni в исследуемых сплавах. На рис. 3 показана зависимость длины автоволны локализованной пластичности от содержания Ni в исследованных сплавах, которая имеет вид $\lambda = \lambda_0 + \kappa C_{Ni}$, где $\lambda_0 = 4.15$ мм, $\kappa = -0.8$.

Известно, что в твердых растворах Cu–Ni рост содержания Ni уменьшает характерный размер ячеек дислокационной субструктуры [11], что отражается на изменении макроскопической длины автоволны локализации пластической деформации. Причина этого эффекта, как было показано ранее на поликристаллах Zr–Nb-сплавов [7], для стадии параболического деформационного упрочнения связана с особенностями эволюции дислокационных ансамблей.

Таким образом, автоволновая картина действительно слабо чувствительна к структуре деформируемого материала и почти не меняется при росте содержания легирующего элемента (Ni) до 60 ат. %.

ТЕМПЕРАТУРНЫЙ ЭФФЕКТ

Влияние температуры на автоволновой механизм пластического течения было изучено на поликристаллическом ГЦК-сплаве Fe–18 мас. % Cr–10 мас. % Ni с размером зерна ~ 12.5 мкм. Плоские образцы растягивали на испытательной машине со скоростью $3.3 \times 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ при температурах 420, 296, 266, 243, 213, 143 К, т.е., при $T \leq \theta_D$, где $\theta_D \approx 420$ К – температура Дебая для железа [12]. Температуру испытания варьировали скоростью продувки рабочей камеры, где находился образец, парами азота из сосуда Дьюара и контролировали хромель-алюмелевой термопарой, спай которой контактировал с образцом. Скорость продувки рабочей камеры парами азота регулировали нагревательным элементом, смонтированным внутри сосуда Дьюара.

Автоволновая мода, возникающая на стадии линейного деформационного упрочнения (фазовая автоволна), устойчива при пластической де-

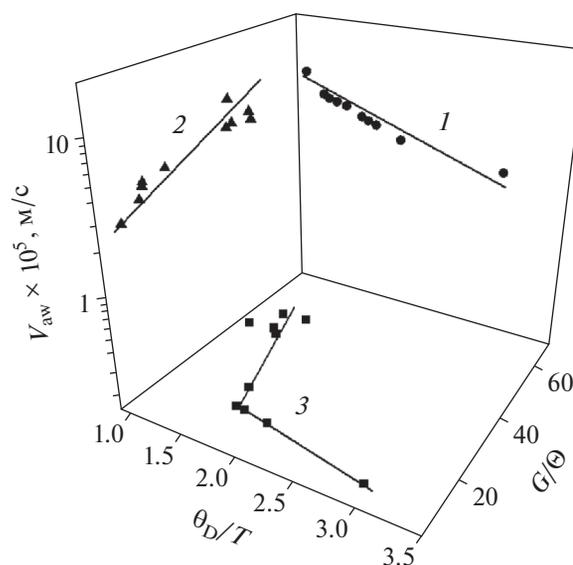


Рис. 4. Температурная зависимость скорости автоволны (1); скорость автоволны как функция коэффициента деформационного упрочнения (2); температурная зависимость коэффициента деформационного упрочнения (3), G – модуль сдвига.

формации [7], так что при анализе результатов внимание было обращено на автоволновые характеристики деформационного процесса на этой стадии. Для выделения линейных стадий записанные первоначально в координатах “напряжение σ –деформация ϵ ” индикаторные кривые преобразовывали в зависимости истинных напряжений s от истинных деформаций e . Далее на кривых $s(e)$ выделяли участки, где $s \sim e$, а коэффициент деформационного упрочнения, нормированный на упругий модуль E , $\theta = E^{-1} ds/de = \text{const}$.

Механические свойства сплава (временное сопротивление σ_B , условный предел текучести $\sigma_{0.2}$, относительное удлинение до разрыва δ и коэффициент деформационного упрочнения θ существенно зависят от температуры. Важным аспектом настоящего исследования является анализ возможной температурной зависимости инварианта (1) и входящих в него величин. Так как величины χ и V_l с температурой меняются слабо [12], а λ , как сказано выше, постоянна в исследованном температурном интервале, то интерес представляет температурная зависимость скорости распространения автоволн локализованной пластичности V_{aw} , входящей в уравнение инварианта (1).

Экспериментально полученная температурная зависимость скорости распространения автоволн $V_{aw}(T)$ показана на рис. 4. Длина автоволны в этом интервале в пределах точности эксперимента от температуры почти не зависит, составляя $\lambda = 4.50 \pm 0.25$ мм.

Данные о скоростях распространения фазовых автоволн локализованной пластичности на стадиях линейного деформационного упрочнения и соответствующих коэффициентах деформационного упрочнения позволили найти функцию $V_{aw}(\theta)$ при пониженных температурах (рис. 4). Оказалось, что

$$V_{aw}(\theta) = V_0 + \frac{\Xi}{\theta} \sim \theta^{-1}. \quad (3)$$

Аналогичное соотношение было найдено ранее в исследованиях автоволновой пластичности материалов при 300 К [7]. Значения эмпирических констант $V_0 = 1.8 \times 10^{-5}$ м/с и $\Xi = 9.8 \times 10^{-7}$ м/с, определенные для уравнения (3), близки к найденным ранее общим для исследованных ранее материалов значениям, полученным при 300 К. Измеренные для низких температур скорости автоволн локализованной пластичности укладываются на обобщенный график зависимости $V_{aw}(\theta)$ [7].

По полученным распределениям компонент тензора пластической дисторсии были определены частота ω и волновое число k автоволн локализованной пластичности при пониженных температурах. Как оказалось, связывающее их дисперсионное уравнение $\omega(k)$ имеет квадратичную форму:

$$\omega(k) = \omega_0 + \alpha(k - k_0)^2 \sim k^2, \quad (4)$$

установленную ранее [7] и характерную для некоторых типов нелинейных волн [10].

Сравнение эмпирических констант ω_0 , k_0 и α в уравнении (4) с ранее полученными данными [7] хорошо согласуется с результатами, полученными для монокристаллов сплава Fe–Ni–Cr и поликристаллов Al. Низкотемпературные значения параметров ω и k автоволн укладываются на описанную ранее в [7] обобщенную зависимость $\tilde{\omega}(\tilde{k})$, где $\tilde{\omega}$ и \tilde{k} – безразмерные частота и волновое число.

Из рис. 4 следует, что зависимость $V_{aw}(T)$ в исследованном интервале температур $1 \geq T/\theta_D \geq 0.3$ имеет вид:

$$(\lambda V_{aw}) \sim V_{aw} = V^* \exp\left(-\frac{H}{k_B T}\right), \quad (5)$$

характерный для термоактивированных процессов [13]. Здесь энтальпия активации $H \approx U - \gamma\sigma = 0.06$ эВ, активационный объем $\gamma \approx 8.5b^3$, k_B – постоянная Больцмана, U – высота потенциального барьера, а V^* – константа.

Низкое значение энтальпии активации процесса означает, что автоволны локализованной пластичности могут спонтанно генерироваться при всех режимах деформирования, что и наблюдается реально [8]. На это же указывает и низкое значение константы ω_0 в уравнении дисперсии (4).

Эта величина определяет ширину энергетической щели в спектре колебаний деформируемой среды $\hbar\omega_0$. Это значит, что пластическая деформация всегда развивается в форме автоволновых процессов локализованной пластичности. При этом тип реализующейся автоволновой моды определяется действующим на анализируемой стадии процесса законом деформационного упрочнения.

Величина χV_l , входящая в инвариант (1), имеет размерность кинематической вязкости среды $\text{м}^2/\text{с}$. В этом случае возникает аналогия между инвариантом (1) и числом Рейнольдса, характеризующим режимы ламинарного и турбулентного движения жидкости [14] и записанным в форме:

$$\text{Re} = \frac{lV}{\nu} = \frac{\rho lV}{\mu}, \quad (6)$$

где l – характерный пространственный масштаб потока, V – его скорость, ρ – плотность среды, ν – кинематическая, а μ – динамическая вязкость среды. Для случая пластического течения имеет смысл принять, что $l \equiv \lambda$, $V \equiv V_{aw}$ и $\nu \equiv \chi V_l$. В этом случае уравнение (6) совпадает с упругопластическим инвариантом деформации (1). Идея о ламинарном и турбулентном режимах пластического течения твердых тел по аналогии с течением вязкой жидкости была высказана Коттреллом [15].

В основе автоволновых механизмов пластического течения [2, 8, 15] лежит скольжение дислокаций. Проблема их подвижности и торможения детально разработана в работе [16], где показано, что скорость движения дефектов в поле напряжений контролируется вязкостью фононного газа (в металлах также и электронного) и определяется соотношением:

$$V_{\text{disl}} = \frac{b\sigma}{B}, \quad (7)$$

где B – константа торможения дислокаций, определяемая фононным газом. При “деформационной” интерпретации соотношения (6) имеет смысл связать вязкость μ с константой дислокационного торможения B и полагать, что $\chi V_l \sim \mu \sim B$.

Отсюда следует возможность анализа температурной зависимости критерия Рейнольдса и, соответственно, инварианта (1) на основе литературных данных о зависимости $B(T)$. Последняя приведена и проанализирована, например, в работе [16]. Сопоставим показанные на рис. 5 экспериментально полученную температурную зависимость произведения λV_{aw} (график 1) и построенную по данным работы [16] зависимость отношения $B_T/B_{T=\theta_D}$ от температуры (график 2). Здесь B_T – константа торможения дислокаций при температуре T , а $B_{T=\theta_D}$ – то же при $T = \theta_D$. В исследованном интервале температур $1 \geq T/\theta_D \geq 0.3$

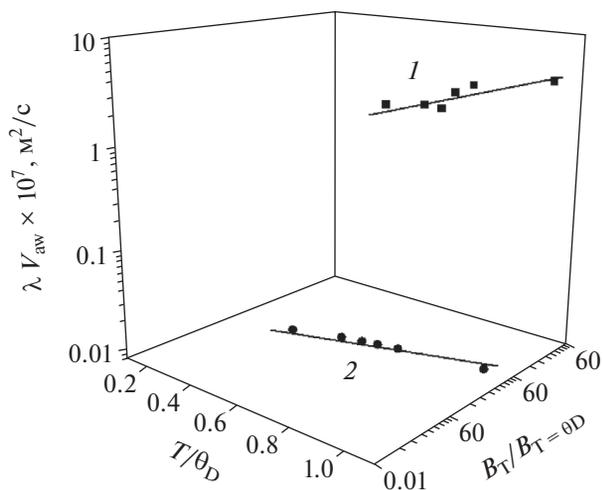


Рис. 5. Температурные зависимости величин $\lambda V_{ав}$ (1) и $B_T/B_{T=\theta_D}$ (2).

значения величин $\lambda V_{ав}$ и $B_T/B_{T=\theta_D}$ уменьшаются пропорционально, так что $\lambda V_{ав}/\chi V_t \approx \text{const}$. Это подчеркивает температурную независимость упругопластического инварианта деформации (1).

Для анализа связи этих результатов с дислокационными моделями использованы данные работы [17], в которой рентгеновским методом оценены плотности дислокаций ρ при растяжении при температурах $143 \leq T \leq 340$ К в аналогичном сплаве. Установлено, что для напряжения течения выполняется соотношение $\sigma = \sigma_0 + \alpha_0 G b \rho^{1/2}$ [15], где σ_0 и α_0 – постоянные, G – модуль сдвига.

Эта зависимость напряжения течения от плотности дислокаций при $T = 298$ К показана на рис. 6 (прямая 1). С ее помощью для каждой температуры были определены значения $\rho^{1/2}$, соответствующие средним напряжениям течения для стадий линейного деформационного упрочнения. Линейным стадиям упрочнения, как известно [7, 9], соответствует бегущая с постоянной скоростью $V_{ав}$ фазовая автоволна локализованного пластического течения. Такая оценка позволила найти корреляцию скоростей автоволн, полученных в настоящей работе, с плотностью дислокаций, изученной в [17] в аналогичном интервале температур $143 \leq T \leq 340$ К. Из результата сравнения, показанного на рис. 6 (прямая 2), следует, что $V_{ав} \sim \rho^{1/2}$ или $V_{ав} \sim \sigma$.

Используя дополнительно экспериментальные данные работы [18], согласно которым средние длины дислокационных пробегов при деформации кристаллов железа составляют $10^{-5} \leq l \leq 10^{-4}$ м, а скорости их движения в этих условиях лежат в ин-

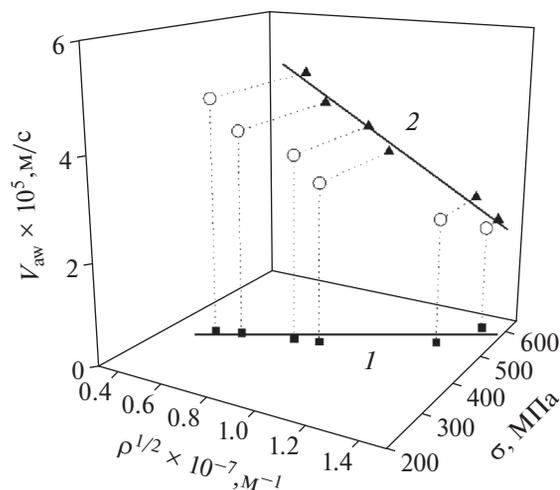


Рис. 6. Зависимость напряжения течения (1) при $T = 298$ К и зависимость скорости автоволн локализованной пластичности (2) от плотности дислокаций по данным работы [17] в интервале температур $143 \leq T \leq 300$ К.

тервале $10^{-3} \leq V_{disl} \leq 10^{-2}$ м/с, получаем с точностью до порядка величины оценку $\langle IV \rangle \approx 10^{-7}$ м²/с. Постоянство этой величины объясняется тем, что дислокации начинают двигаться, когда приложенные напряжения превышают внутренние напряжения, создаваемые в кристалле дислокационной сеткой, т.е. при условии $\sigma \geq \alpha_0 G b \rho^{1/2}$.

Известно [7, 9, 19], что $\langle \lambda V_{ав} \rangle \approx \langle IV \rangle_{disl} \approx 10^{-7}$ м²/с. Тогда скорость движений дислокаций и скорость распространения автоволн локализованной пластичности оказываются пропорциональными:

$$V_{disl} \approx \lambda V_{ав} l^{-1} \approx \lambda V_{ав} \rho^{1/2} \sim V_{ав}. \quad (8)$$

Это указывает на корреляцию скорости автоволн локализованной пластичности (макроскопическая величина) и скорости движения дислокаций (микроскопическая величина), по крайней мере, для стадий линейного деформационного упрочнения исследованного сплава в интервале пониженных температур $1 \geq T/\theta_D \geq 0.3$. Этим подтверждается высказанная в работе [9] догадка о том, что формирование автоволн деформации связано со взаимодействием дислокаций при их большой плотности, как было сказано выше при обсуждении уравнения (2), и связывает теорию дислокаций [2] с автоволновой моделью пластичности [7, 19].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложенный для описания пластической деформации твердых тел автоволновой подход ставит во главу угла макроскопические законо-

мерности развития локализованной пластической деформации. В его рамках локализация деформации рассматривается как неотъемлемый признак пластического течения, возникающий в результате упорядочения дефектной структуры среды.

В таком случае естественным образом возникает вопрос об универсальности автоволновой модели пластического течения в твердых телах. Основная часть наших исследований [7–9] выполнена на материалах с однородной макроструктурой при одноосном растяжении. Однако интерес представляет проблема автоволновой деформации плакированных и биметаллических материалов [20]. С использованием автоволнового подхода удалось изучить пластичность двухслойных металлов (сталь Ст. 3, плакированная сталью Х18Н9Т) [21]. В этих исследованиях было показано, что на границе разнородных металлов реализуется процесс генерации сложных автоволн локализованной пластичности, которые далее распространяются в двух средах почти независимо друг от друга.

К сожалению, напрашивающееся расширение исследований в сторону использования других видов деформации (изгиб, кручение, сжатие) пока оказывается практически невозможным из-за трудностей применения измерительного комплекса ALMEC-*tv* в этих условиях.

Так или иначе, в настоящее время можно утверждать, что во всех исследованных случаях паттерн локализации коррелирован со стадиями деформационного упрочнения деформируемых металлов и сплавов. Образец под нагрузкой рассматривается как открытая система, эволюция которой контролируется как внутренним состоянием, так и притоком энергии извне (от нагружающего устройства). Этот подход придает теории пластичности право и возможности применять понятия и аппарат синергетики (теории неравновесных систем).

На основе синергетических представлений о природе возникновения порядка в открытых системах предложена двухкомпонентная модель локализованного пластического течения. Она использует причинную связь элементарных актов пластичности и сигналов акустической эмиссии, возникающих при этом. Математическая форма модели — упругопластический инвариант деформации — обеспечил возможность формировать непротиворечивый и достаточно наглядный метод макроскопического описания явления пластического течения, представляющийся в достаточной мере универсальным. Многие важные закономерности пластического течения нашли

объяснение как следствия из упругопластического инварианта.

В рамках автоволновой модели выстраивается единая система взглядов на природу макроскопически локализованного пластического течения, учитывающая неравновесность, нелинейность, активность и память деформируемых сред. В этом случае удается количественно описать многоуровневый характер процессов в пластичной среде, который охватывает кристаллическую решетку, дислокационный, мезоскопический и макроскопический уровни процесса, устанавливая количественное соотношение между пространственными масштабами деформационных процессов.

Удалось найти связь автоволновой теории пластической деформации с теорией дислокаций, которая является предельным случаем первой для случая малых плотностей дислокаций. Это обеспечивает возможность использования многочисленных дислокационных моделей для объяснения механизмов, контролирующих формирование автоволн локализованной пластичности в среде.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФ № 21-19-00075, <https://rscf.ru/project/21-19-00075>.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Хунд Ф. История квантовой теории. Киев: Наукова думка, 1980. 244 с.
2. Argon A. Strengthening Mechanism of Crystal Plasticity. University Press, Oxford. 2008. 404 p.
3. Han Chin-Wu. Continuum Mechanics and Plasticity. Chapman and Hall, N.Y. 2005. 670 p.
4. Zaiser M. Scale invariance in plastic flow of crystalline solids // Adv. Phys. 2006. V. 5. P. 185–245.
5. Seeger A., Frank W. Structure formation by dissipative processes in crystals with high defect densities. / Non-linear Phenomena in Material Science. Trans. Tech. Publ., N.Y. 1987. P. 125–138.
6. Кооперативные деформационные процессы и локализация деформации / Отв. ред. Немошкленко В.В. Киев. Наукова думка, 1989. 320 с.
7. Зуев Л.Б. Автоволновая пластичность. Локализация и коллективные моды. М.: Физматлит, 2018. 207 с.
8. Зуев Л.Б. Автоволновые процессы локализации пластического течения в активных деформируемых средах // ФММ. 2017. Т. 118. № 8. С. 851–860.
9. Zuev L.B., Barannikova S.A., Danilov V.I., Gorbatenko V.V. Plasticity: from crystal lattice to macroscopic phenomena // Prog. Phys. Met. 2021. V. 22. № 1. P. 3–57.
10. Климонтович Ю.Л. Введение в физику открытых систем. М.: Янус-К, 2002. 284 с.
11. Pelleg J. Mechanical Properties of Materials. Springer, Dordrecht. 2013. 634 p.
12. Newnham R.E. Properties of Materials. University Press, Oxford. 2005. 378 p.

13. *Caillard D., Martin J.L.* Thermally Activated Mechanisms in Crystal Plasticity. Elsevier, Oxford. 2003. 433 p.
14. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Гидродинамика. М.: Наука, 1988. 735 с.
15. *Компелл А.Х.* Дислокации и пластическое течение в кристаллах. М.: Metallurgizdat, 1958. 267 с.
16. *Al'shits V.I., Indenbom V.L.* Mechanism of dislocation drag // Dislocations in Solids. V. 7. Elsevier, Amsterdam. 1986. P. 43–111.
17. *Talonen J., Nenonen P., Pape G. and Hänninen H.* Effect of strain rate on the strain-induced $\gamma \rightarrow \alpha'$ -martensite transformation and mechanical properties of austenitic stainless steels // Met. Mat. Trans. A. 2005. V. 36A. P. 421–432.
18. *Caillard D.* Kinetics of dislocations in pure Fe // Acta Mater. 2010. V. 58. № 3. P. 3493–3515.
19. *Зуев Л.Б., Хон Ю.А.* Пластическое течение как процесс формирования пространственно-временных структур // Физич. мезомех. 2021. Т. 24. № 6. С. 5–14.
20. *Tavakkoli V., Mazilkin A., Scherer T., Mail M., Beygelzimer Y., Baretzky B., Estrin Y., Kulagin R.* Instability of a Molybdenum Layer under Deformation of a Cu-MoCu Laminate by High-Pressure Torsion // Mater. Let. 2021. V. 302. P. 130378-84. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2021.130378>
21. *Barannikova S., Zuev L., Li Yu.* Plastic flow heterogeneity and failure of bimetal material // Int. J. Geomate. 2018. V. 14. P. 112–117.

**ПРОЧНОСТЬ
И ПЛАСТИЧНОСТЬ**

УДК 669.295'24:539.4.015.1

**РОЛЬ СТРУКТУРНОЙ НАСЛЕДСТВЕННОСТИ
В УПРАВЛЕНИИ ФУНКЦИОНАЛЬНО-МЕХАНИЧЕСКИМИ
ХАРАКТЕРИСТИКАМИ СТАРЕЮЩЕГО НИКЕЛИДА ТИТАНА****© 2022 г. Е. П. Рыклина^{а, *}, К. А. Полякова^а, С. Р. Мурыгин^а, В. С. Комаров^а,
Н. Н. Реснина^б, В. А. Андреев^с**^аНИТУ “МИСиС”, Ленинский просп., 4/1, Москва, 119049 Россия^бСПбГУ, Университетская наб., 7–9, Санкт-Петербург, 199034 Россия^сИМЕТ РАН, Ленинский просп., 49, Москва, 119334 Россия

*e-mail: ryklina@tmo.misis.ru

Поступила в редакцию 09.06.2022 г.

После доработки 05.07.2022 г.

Принята к публикации 23.07.2022 г.

Проведены сравнительные исследования функционально-механических характеристик сплава Ti–50.8 ат. % Ni в разных исходных структурных состояниях и после старения при 430°C, 10 ч; проанализированы особенности эволюции исследуемых параметров при деформации растяжением в интервале температур $-196^{\circ}\text{C} \leq T \leq +100^{\circ}\text{C}$. Наиболее высокий уровень прочностных характеристик (до 1500 МПа), а также наибольшая разница между дислокационным и фазовым пределами текучести (до 1200 МПа) реализуется в результате старения сплава с исходной развитой дислокационной структурой и аморфизированным объемом ~30%. Эффективность старения материала с исходно рекристаллизованной структурой зависит от размера зерна: функционально-механические характеристики мелкозернистого сплава практически не изменяются; в исходно крупнозернистом они существенно повышаются. Полученные закономерности могут быть использованы для прогнозирования комплекса функционально-механических свойств, формирующегося в результате старения никелида титана с разной исходной структурой.

Ключевые слова: никелид титана, старение, структурная наследственность, мартенситные превращения, функционально-механические свойства

DOI: 10.31857/S0015323022600605**ВВЕДЕНИЕ**

Научные основы управления функционально-механическими свойствами никелида титана базируются на установленной взаимосвязи между структурой, полученной в результате деформации с применением разных схем напряженно-деформированного состояния и последеформационного отжига (ПДО) [1–3]. Стареющие сплавы на основе никелида титана остаются наиболее востребованными, поскольку именно старение позволяет варьировать их структуру и характеристики формовосстановления в широком диапазоне; эта уникальная особенность делает их незаменимыми при разработке и создании интеллектуальных конструкций медицинского назначения [4–6]. Анализ опубликованных данных [7–10] позволяет заключить, что исходная (перед старением) структура оказывает выраженное влияние на размер, морфологию и характер распределения частиц фазы Ti₃Ni₄, выделяющихся при ста-

рении, что позволяет констатировать существование структурной наследственности.

Сформировавшаяся в результате старения микроструктура (далее “микроструктура старения”) влияет на стадийность и последовательность мартенситных превращений (МП) [7–9, 11, 12]. Оба этих фактора – особенности микроструктуры старения и МП, должны оказывать влияние на функционально-механические характеристики. Сравнение данных, полученных в работах [13–15], подтверждает это предположение. Цитируемые публикации, тем не менее, не позволяют составить исчерпывающего представления о характере корреляции исходной структуры, микроструктуры старения и функционально-механических свойств, поскольку сравнительные испытания проводили при конкретных температурах без учета температурного диапазона МП, в котором сплавы с ЭПФ проявляют свои свойства. Таким образом, возможности старения при варьировании исходной структуры как фактора, влияющего

на конечный комплекс свойств никелида титана, остаются неизученными. Отсутствие таких данных свидетельствует о существовании серьезных пробелов, препятствующих созданию полноценной научной базы для управления функционально-механическими характеристиками, определяющими ресурс формовосстановления сплавов с памятью формы. Очевидно, что проведение подобных исследований принципиально важно, поскольку известно, что варьирование исходного фазового состояния, определяемого температурой, является мощным инструментом управления функциональными характеристиками [13–17]. Исследования, выполненные в рамках настоящей работы, восполняют обозначенный пробел и позволяют выявить особенности проявления структурной наследственности при старении никелида титана в реализации функционально-механических характеристик в широком температурном диапазоне.

МАТЕРИАЛ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ

Исследования проводили на проволочных образцах сплава Ti–50.8 ат. % Ni (с содержанием примесей, ат. %: O – 0.1; C – 0.037; N – 0.0072; H – 0.009 ат. %), полученного в ООО “ПЦ МАТЭК-СПФ” в соответствии с технологическим процессом, описанным в [18]. Образцы диаметром 0.6 мм, полученные в результате многопроходного холодного волочения с накопленной истинной (логарифмической) деформацией $e = 0.6$, были разделены на 3 группы: одна часть образцов оставлена в исходном деформированном состоянии, вторую и третью часть подвергали ПДО при 600 и 800°C, 1 ч для получения рекристаллизованной структуры с размером зерна 3 и 9 мкм соответственно (табл. 1). В правом столбце табл. 1 приведены ссылки на источники, содержащие детальное описание исходных структурных состояний исследуемого сплава.

Все три группы образцов подвергали последующему старению при 430°C в течение 10 ч; интервал температур 420–440°C был определен в работах [12, 20] как оптимальный с точки зрения максимальной интенсивности старения.

Структурные исследования проводили с использованием просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) JEM-2100 при ускоряющем напряжении 200 кВ. Калориметрические кривые записывали при скоростях нагрева и охлаждения 10°C/мин с использованием калориметра марки “Mettler Toledo 822e”; температуры начала и окончания прямых и обратных мартенситных превращений определяли методом касательных по стандарту ASTM F2004-17. Испытания на растяжение проводили с использованием образцов длиной 100 мм на универсальной разрывной машине “INSTRON 5966” до разрушения со скоро-

Таблица 1. Режимы обработки образцов, полученных холодным волочением с накопленной деформацией $e = 0.6$ и соответствующие им структурные состояния

№	Режим ПДО	Структура	Источник
1	–	Дислокационная структура с аморфизацией ~30%	[19]
2	600°C, 1 ч	Рекристаллизованная структура с размером зерна ~ 3 мкм	[9]
3	800°C, 1 ч	Рекристаллизованная структура с размером зерна ~ 9 мкм	[9]

стью деформации 20 мм/мин в диапазоне температур $-196 \leq T \leq 100^\circ\text{C}$. Непосредственно перед испытанием образцы погружали в кипяток и сразу переносили в испытательную камеру с заданной температурой. По диаграммам растяжения определяли функционально-механические характеристики в исходном состоянии и после старения.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В условиях старения (430°C, 10 ч) холодно-деформированного сплава формируется структура, представляющая собой смесь рекристаллизованных зерен и субзерен полигонизованной субструктуры B2-аустенита размером ~40 нм (рис. 1а). На картине микродифракции определяется наложение дуговых рефлексов от наносубзерен и распределенных по кольцу точечных рефлексов от нанозерен; регистрируются рефлексы фаз $(110)_{B2}$ и $(211)_{B2}$, $(221)_R$, $(121)_{B19'}$. Выделения фазы Ti_3Ni_4 на светлопольных и темнопольных изображениях визуально не определяются, при этом соответствующие рефлексы (133) на электронограммах присутствуют.

Размер частиц фазы Ti_3Ni_4 и характер их распределения в структуре с исходным рекристаллизованным зерном зависит от его размера. В обоих случаях характер распределения частиц в объеме зерна гетерогенный: в мелкозернистой структуре он выражен слабо (рис. 1б), а в материале с более крупным зерном усиливается (рис. 1в).

Размер частиц минимален в приграничных зонах и увеличивается к центру зерна, расстояние между частицами растет, а линейная частота их распределения и объемная доля уменьшаются. Трехкратное увеличение размера зерна (с 3 до 9 мкм) коррелирует с ростом диаметра частиц в 2 раза в приграничных зонах и в 3 раза в центре зерна. При переходе от приграничной зоны к центру зерна, а также при увеличении размера зерна

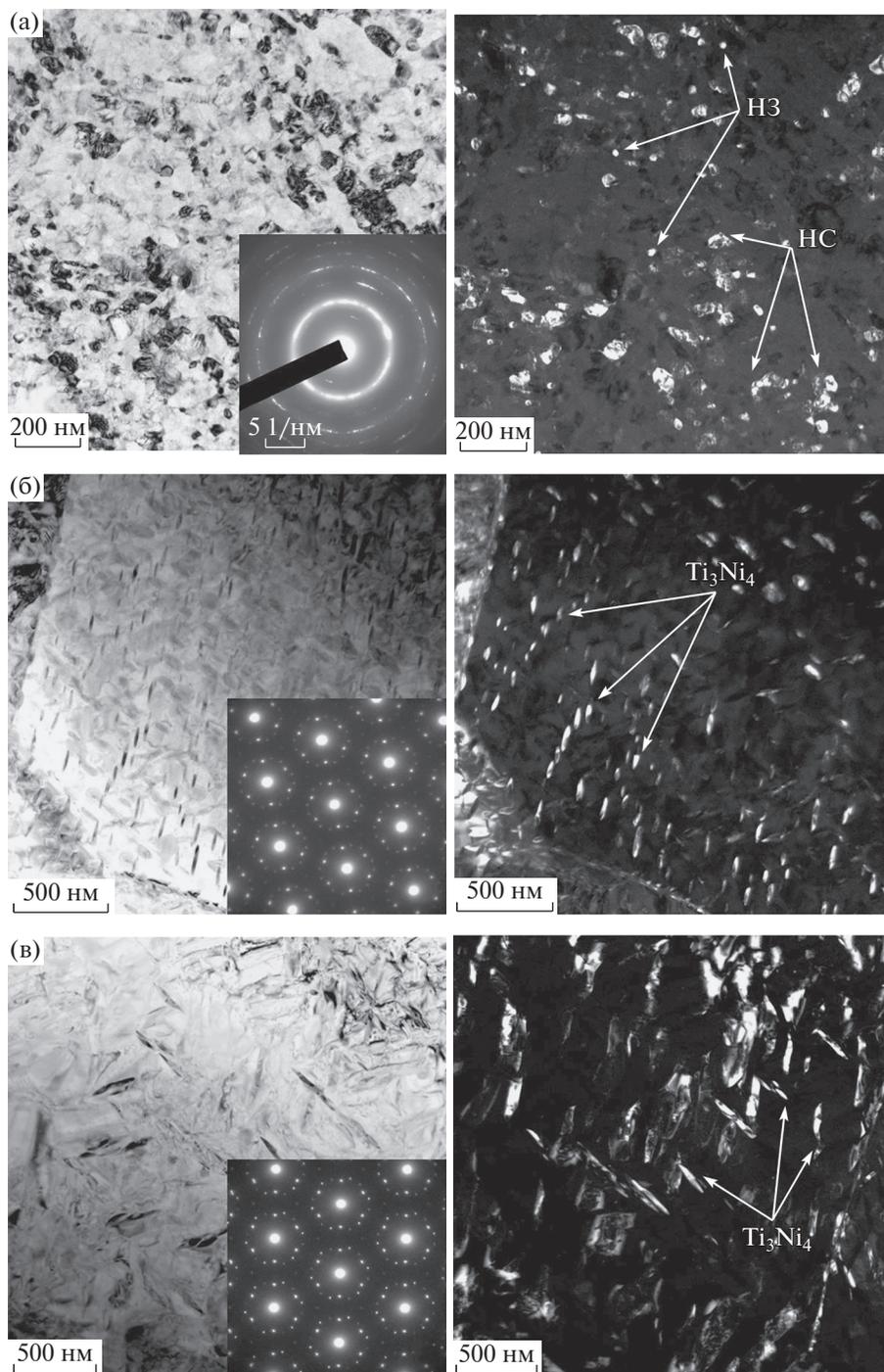


Рис.1. Микроструктура (ПЭМ) после старения в разных исходных состояниях: а) $e = 0.6$; б) 600°C ; в) 800°C ; НЗ – нанозерна; НС – наносубзерна.

форма частиц изменяется с эллиптической на линзовидную уплощенную. Наиболее вытянутые частицы, диаметр которых в 8 раз превосходит их толщину, обнаружены в центре зерна размером 9 мкм [9]. В крупных частицах фазы Ti_3Ni_4 после старения наблюдается фрагментация за счет образования субграниц (рис. 1в), что косвенно сви-

детельствует о потере когерентности частиц фазы Ti_3Ni_4 с $B2$ -матрицей [21].

Формирующаяся при старении микроструктура оказывает выраженное влияние на кинетику и стадийность МП. Результаты calorimetric исследований позволяют выявить следующие закономерности. Непосредственно после холодной

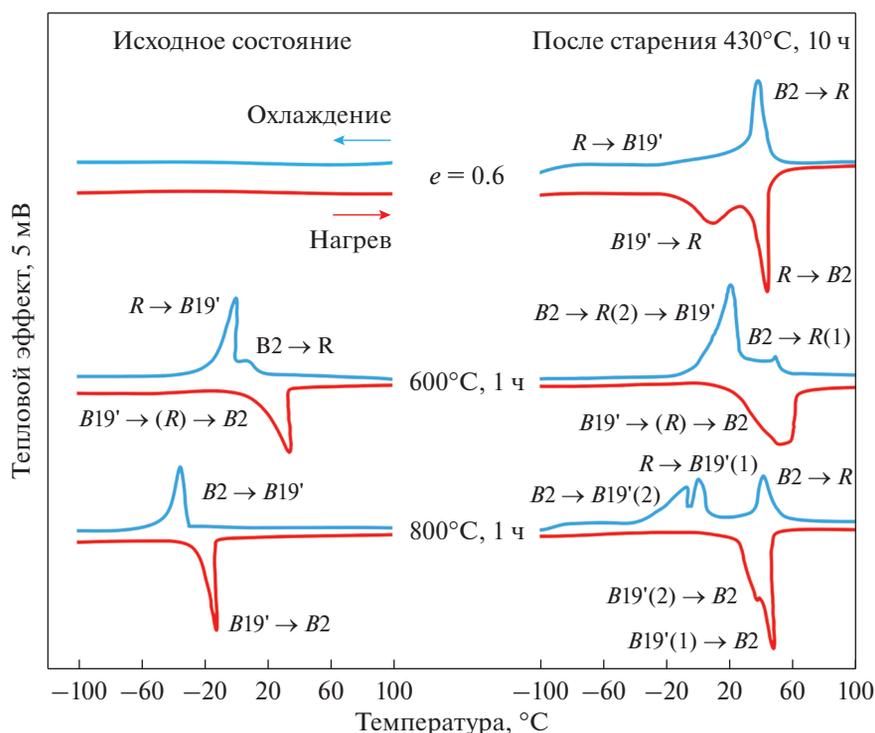


Рис. 2. Калориметрические кривые МП в исходном состоянии и после старения при 430°C, 10 ч.

деформации прямые и обратные МП отсутствуют, что характерно для сильно наклепанного материала ($\rho \cong 10^{12-13} \text{ см}^{-2}$) с частично аморфизированной структурой [1]. После отжига при 430°C, 10 ч определяется одно прямое превращение $B2 \rightarrow R$ при 40°C и соответствующее обратное $R \rightarrow B2$ при 44°C (рис. 2). Начало прямого МП $R \rightarrow B19'$ определяется при температуре -48°C , при этом само превращение протекает в широком интервале температур. Пик обратного МП $B19' \rightarrow R$ регистрируется при температуре 20°C.

После рекристаллизационного отжига при 600°C прямые МП $B2 \rightarrow R$ и $R \rightarrow B19'$ перекрываются, их пики очень близки (9 и 1°C соответственно). Обратные МП протекают по схеме $B19' \rightarrow R(2) \rightarrow B2$. Последующее старение приводит к обособлению калориметрических пиков прямых МП и почти двукратному уширению общего интервала прямых МП (с 24 до 46°C).

Увеличение размера рекристаллизованного зерна до 9 мкм (ПДО 800°C, 1 ч) приводит к появлению одностадийного МП $B2 \rightarrow B19'$ (без промежуточной R фазы); с пиком при -37°C ; обратное МП $B19' \rightarrow B2$ определяется при -13°C . После старения наблюдается трехступенчатое МП $B2 \rightarrow R$, $R \rightarrow B19'(1)$, $B19' \rightarrow B2(2)$; пики регистрируются при 43, 6 и -9°C соответственно. При обратном МП определяются практически два сливающихся пика $B19'(2) \rightarrow B2$ и $B19'(1) \rightarrow B2$ -превращений при температурах 45 и 50°C соответственно (рис. 2).

Полученные закономерности могут быть объяснены с привлечением опубликованных данных [9]. Известно, что зарождение частиц фазы Ti_3Ni_4 энергетически более выгодно в зонах с дисторсией кристаллической решетки $B2$ -аустенита [16]: чем выше дефектность исходной структуры, тем больше центров зарождения частиц. Наибольшей дефектностью из трех типов исходной структуры обладает холоднодеформированная (рис. 1а), плотность дефектов в которой оценивается как $\rho \cong 10^{12-13} \text{ см}^{-2}$ при относительно равномерном их распределении [1]. В такой структуре частицы фазы Ti_3Ni_4 растут в одинаковых условиях конкурирующего роста, их размер остается в пределах 3–5 нм [10].

В исходной мелкозернистой структуре плотность дефектов решетки в целом выше ($\rho \cong 10^8 \text{ см}^{-2}$), чем в более крупнозернистой ($\rho \cong 10^{6-7} \text{ см}^{-2}$) [1]. Концентрация дефектов в приграничной зоне зерна выше, чем в центре [22]; эта разница не так значительна в мелком зерне по сравнению с крупным. Аналогичный характер изменения концентрации никеля по сечению зерна обнаружен в работе [9] при использовании энергодисперсионного анализа: в более крупном зерне сегрегация Ni в приграничной зоне достигает 54 ат. %. Это объясняет наблюдаемые различия: в мелком зерне центров зарождения частиц больше, чем в крупном, а при одинаковой концентрации никеля по сечению зерна частицы фазы Ti_3Ni_4 зарождаются и растут в

условиях конкурирующего роста [23, 24]. В крупнозернистой структуре с более низкой общей плотностью дефектов центров зарождения частиц меньше, а в условиях повышенной концентрации никеля в приграничных зонах частицы в процессе их роста при таком же времени старения достигают значительно больших размеров. Эти же факторы объясняют различие в размере и характере распределения частиц в приграничной зоне и центре более крупного зерна.

Наблюдаемый характер МП в различной исходной структуре в целом отвечает известным закономерностям. Уменьшение концентрации дефектов структуры при повышении температуры рекристаллизационного отжига способствует “вырождению” $B2 \rightarrow R$ -превращения, переходу к одностадийному мартенситному превращению, сужению интервалов превращений вследствие повышения структурной однородности аустенита и их смещению в область более высоких температур [1, 9, 16].

После старения при 430°C исходного холоднодеформированного материала плотность дефектов остается достаточно высокой ($\rho \cong 10^{10} \text{ см}^{-2}$) [1], что создает серьезные препятствия для движения межфазных границ при протекании прямого МП и подавляет образование мартенсита. В мелкозернистой структуре в соответствии с законом распределения Гаусса присутствует большое количество мелких зерен (менее 2 мкм), в которых образование мартенсита также подавлено за счет выделения дисперсных частиц фазы Ti_3Ni_4 при высокой плотности их распределения [24]. В соответствии с данными, полученными с использованием съемки “*in situ*” в работе [23], в приграничных зонах зерна с мелкими частицами при их высокой плотности распределения образование мартенсита также подавлено. Такая структурная неоднородность объясняет расширение интервала прямых МП.

В структуре с размером исходного зерна 9 мкм, в соответствии с данными [23], полученными в результате исследований “*in situ*”, МП в зерне с гетерогенным распределением частиц фазы Ti_3Ni_4 протекают не одновременно, а последовательно в разных зонах зерна, отличающихся размером, морфологией и плотностью распределения частиц. В такой структуре присутствуют все типы МП, присущих стареющим сплавам Ti-Ni [9, 23]. При охлаждении и нагреве МП в приграничной зоне зерна развиваются через промежуточную R -фазу. Прямое $B2 \rightarrow B19'$ -превращение протекает в центральной зоне зерна при самой низкой температуре [23]; оно является следствием нарушения когерентной связи при укрупнении частиц до ~ 350 нм и обеднения $B2$ -аустенита никелем (трактовка этого МП обоснована Зельдовичем с соавторами [25]).

На основании результатов калориметрических исследований были выбраны температуры деформации для проведения испытаний на растяжение, соответствующие разным фазовым состояниям; температура M_s (температура начала прямого МП, она же температура легкой деформации [16]) была выбрана для всех структурных состояний.

На рис. 3 приведены сравнительные диаграммы температурной зависимости исследуемых характеристик до и после старения: предела прочности (σ_{uts}), дислокационного предела текучести (σ_y), фазового предела текучести (σ_{tr}); критического напряжения переориентации мартенсита охлаждения (σ_{cr}). Обозначены точки M_s и M_s^σ (температура образования мартенсита напряжений [16, 26]). Во всех случаях анализировали изменение значений $\Delta\sigma = \sigma_y - \sigma_{\text{tr}}$, поскольку эта характеристика определяет ресурс обратимой деформации материала [14, 16, 26] и позволяет оценить эффективность старения никелида титана в разных исходных структурных состояниях.

Максимальные значения прочностных характеристик реализуются непосредственно после холодного волочения: σ_{uts} в диапазоне 1600–1700 МПа и σ_y в диапазоне 1100–1200 МПа, снижаясь с повышением температуры испытания (рис. 3а). Фазовый предел текучести не определяется из-за подавления всех МП (см. рис. 2а).

При развитии рекристаллизации и росте размера зерна (ПДО 600–800 $^\circ\text{C}$) происходит снижение общего уровня прочностных характеристик (σ_{uts} и σ_y). Общий уровень значений σ_{tr} и σ_{cr} при этом меньше в мелкозернистом материале (70–500 МПа, см. рис. 3б) по сравнению с крупнозернистым (180–650 МПа, см. рис. 3в). При увеличении размера зерна происходит сближение дислокационного и фазового пределов текучести за счет снижения общего уровня значений σ_y и повышения значений σ_{cr} и σ_{tr} (см. рис. 3б, 3в). При этом максимальное значение $\Delta\sigma$ при температуре M_s снижается с 590 МПа до 230 МПа. В крупнозернистом материале при температурах испытания выше 10°C значения σ_y и σ_{tr} отдельно не определяются (см. рис. 3в).

После старения во всех случаях происходит сближение прочностных характеристик по сравнению с исходным состоянием (см. рис. 3). Следует заметить, что после старения значения предела прочности становятся нечувствительными к температуре испытания во всех структурных состояниях. Максимальный уровень значений σ_{uts} и σ_y реализуется в диапазоне 1350–1450 МПа в результате старения сплава с исходной структурной деформационного наклепа (см. рис. 3г). Несмотря на подавление прямого МП (см. рис. 2), фазовый предел текучести уверенно определяется при всех температурах деформации; общий уровень значений

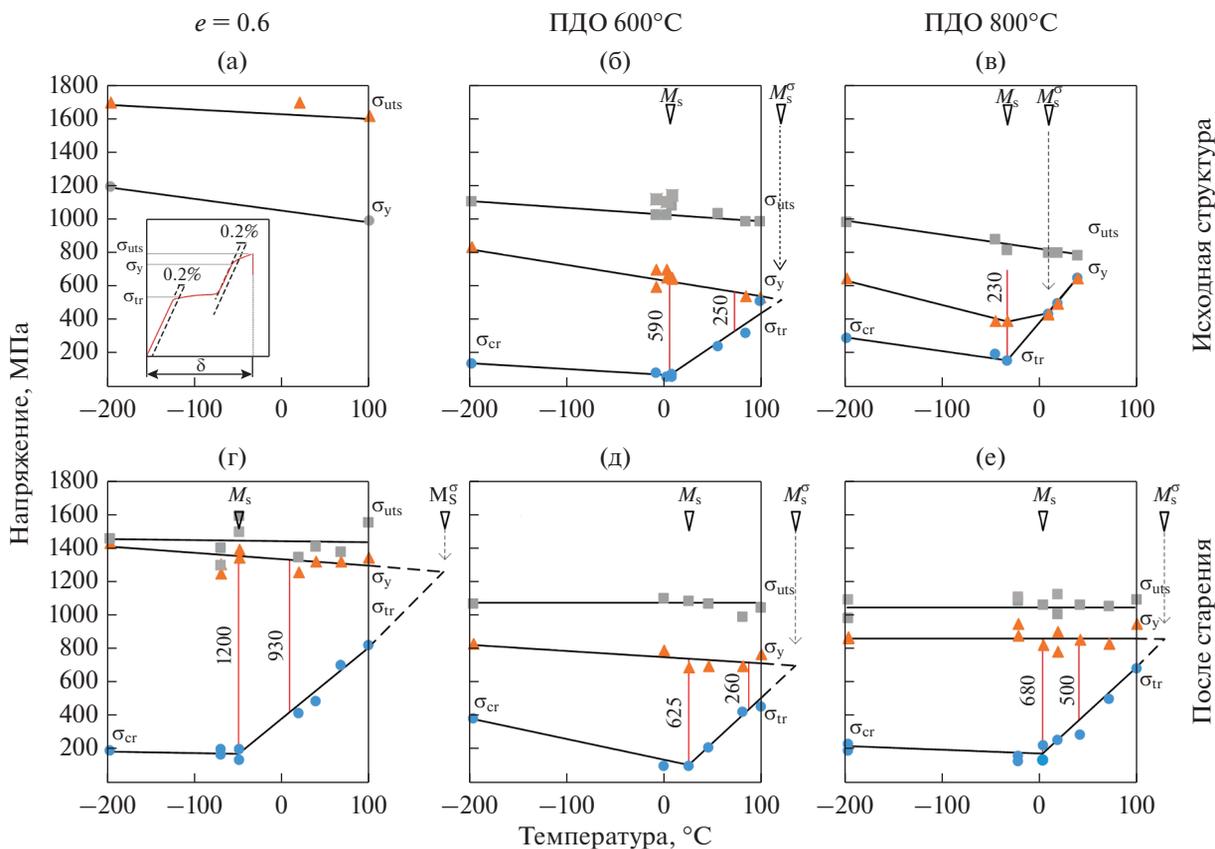


Рис. 3. Диаграммы температурной зависимости функционально-механических характеристик и пример их определения (а) в исходном состоянии (а–в) и после старения (г–е): σ_{uts} – предел прочности; σ_y – дислокационный предел текучести; σ_{tr} – фазовый предел текучести; $\Delta\sigma = \sigma_y - \sigma_{tr}$ (на диаграммах показаны значения $\Delta\sigma$ при температурах M_s и $M_s + 60^\circ\text{C}$; σ_{cr} – критическое напряжение переориентации мартенсита охлаждения.

$\sigma_{cr} - \sigma_{tr}$ изменяется в пределах 180–800 МПа. Этот режим обработки обеспечивает наибольшую разницу $\Delta\sigma = 1200$ МПа при температурах испытания ниже M_s .

Старение сплава с мелкозернистой структурой приводит к некоторому сближению прочностных характеристик за счет повышения общего уровня дислокационного предела текучести до 560–820 МПа (см. рис. 3д); при этом значения предела прочности не изменяются по сравнению со значением в исходном несостаренном состоянии (см. рис. 3б). Общий уровень значений фазового предела текучести практически не изменяется после старения по сравнению с исходным состоянием; величина $\Delta\sigma$ увеличивается незначительно (с 590 до 625 МПа) при температуре M_s .

В результате старения исходно крупнозернистого материала происходит значительный рост прочностных характеристик и их заметное сближение (см. рис. 3в, 3е). При этом уровень их значений во всем температурном диапазоне остается постоянным. Общий уровень значений фазового

предела текучести практически не изменяется после старения по сравнению с исходным несостаренным состоянием (см. рис. 3е). Величина $\Delta\sigma$ после старения увеличивается в 3 раза по сравнению с исходным состоянием (с 230 до 680 МПа). Температура образования мартенсита напряжений M_s^σ в результате старения сдвигается в область более высоких температур, причем этот эффект более выражен в крупнозернистом материале по сравнению с мелкозернистым.

Особенности эволюции пластичности в исходном состоянии и после старения позволяют проследить диаграммы, приведенные на рис. 4. Минимальные значения относительного удлинения при разрушении ($\delta \leq 8\%$) определяются в исходной деформированной структуре и повышаются до 14–16% в результате старения.

Старение исходной мелкозернистой структуры не приводит к заметным изменениям пластичности. В исходной крупнозернистой структуре пластичность выше ($45 \leq \delta \leq 55\%$), чем в состаренном состоянии ($18 \leq \delta \leq 42\%$, см. рис. 4). Максимальные значения пластичности наблюдаются

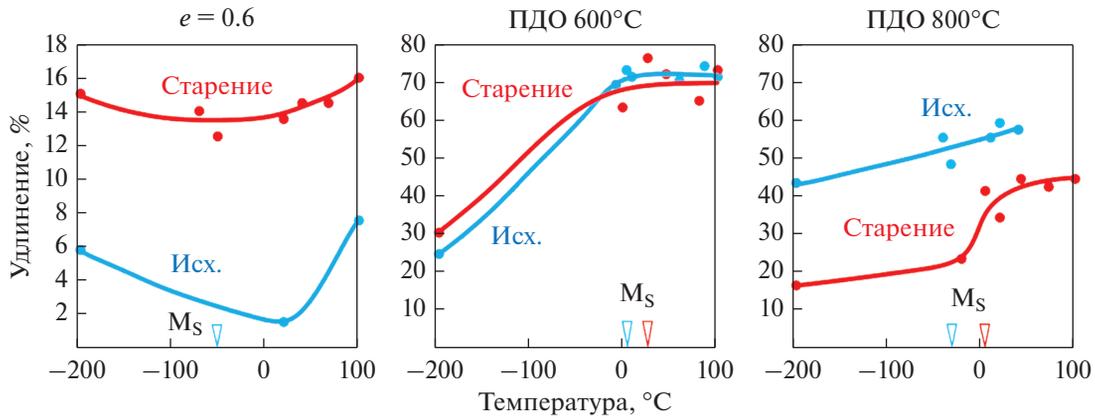


Рис. 4. Температурная зависимость относительного удлинения в исходном состоянии (синие кривые) и после старения (красные кривые).

вблизи точки M_s , что хорошо согласуется с данными [16, 27].

Полученные результаты представляются вполне логичными и закономерными. Дислокационный предел текучести определяется в основном размером зерна (субзерна), подчиняется закону Холла–Петча и коррелирует с изменением предела прочности в интервале температур от -196°C до 100°C . Характер температурной зависимости исследуемых параметров на всех стадиях разупрочнения в целом укладывается в известные сведения о механизмах структурных процессов при деформации никелида титана [16, 26]. Значения фазового предела текучести определяется положением температуры деформации относительно температуры начала прямого МП и подчиняется уравнению Клапейрона–Клаузиуса. Для напряжения критической переориентации мартенсита (σ_{cr}) характерна слабая температурная зависимость в отличие от фазового предела текучести. Максимальные значения параметра $\Delta\sigma$ определяются в области температур испытаний ниже точки M_s при переориентации мартенсита охлаждения. Развитие рекристаллизации сопровождается снижением прочностных характеристик и сближением значений дислокационного и фазового пределов текучести, преимущественно за счет снижения σ_y .

Снижение прочностных характеристик в зависимости от температуры деформации при растяжении объясняется изменением фазового состояния: ниже температуры M_s стабильной фазой является $B19'$ -мартенсит, а выше точки M_s – $B2$ -аустенит, R -фаза или их смесь, которые обладают меньшей прочностью [16, 26]. После старения значения предела прочности не зависят от температуры испытания, что характерно для всех структурных состояний.

Выявленные закономерности позволяют заключить, что эффективность влияния старения

на функционально-механические характеристики никелида титана определяется особенностями исходной структуры, в частности, плотностью и характером распределения дефектов кристаллической решетки, и размером зерна. Смещение температуры легкой деформации (минимальное значение σ_{tr}) на диаграммах в точности совпадает со смещением положения точки M_s на калориметрических кривых и также позволяет судить об эффективности старения.

В холоднодеформированном материале при температуре 430°C процессы старения и разупрочнения протекают одновременно; эти факторы являются конкурирующими. Наблюдаемое снижение прочностных характеристик в результате старения (рис. 3г) позволяет предположить, что предел прочности оказывается в большей степени чувствителен к разупрочнению, в результате которого напряжение, необходимое для зарождения микротрещины, смещается в область более высоких значений. При этом упрочнение в результате старения вносит больший вклад в повышение дислокационного предела текучести.

Полученные результаты хорошо согласуются с данными авторов [27, 28], полученными в результате испытаний по схеме растяжения при комнатной температуре никелида титана, подвергнутого холодной деформации и последующему старению в интервале температур 400 – 500°C .

Наблюдаемые различия влияния старения сплава с разным размером рекристаллизованного зерна могут быть объяснены с использованием следующих известных данных. Ресурс повышения прочностных характеристик рекристаллизованного никелида титана за счет дисперсионного твердения при старении ограничивается уровнем значений 1200 МПа для предела прочности и 600 – 800 МПа для дислокационного предела текучести [14, 27, 28]. Поскольку мелкозернистый нике-

лид титана имеет достаточно высокие прочностные характеристики в исходном несостаренном состоянии ($\sigma_{\text{uts}} = 1100\text{--}1200$ МПа и $\sigma_y = 600\text{--}800$ МПа), в результате старения мы наблюдаем небольшое повышение этих характеристик на 100–200 МПа. Следует подчеркнуть, что в результате старения исходно более крупнозернистого никелида титана реализуется эквивалентный уровень прочностных характеристик. Другими словами, размер рекристаллизованного зерна оказывает выраженное влияние на комплекс функционально-механических характеристик никелида титана в широком интервале температур. В результате старения это различие практически стирается.

Неизменный уровень предела прочности после старения во всем интервале температур испытаний свидетельствует об упрочнении B2-аустенита и R-мартенсита; при этом старение не приводит к дополнительному упрочнению мартенсита охлаждения. Слабо выраженное влияние старения на уровень значений фазового предела текучести и критического напряжения переориентации мартенсита согласуется с данными [16].

Сравнительный анализ данных, полученных авторами [14, 15, 27, 28], позволяет заключить, что для реализации максимального уровня прочностных характеристик никелида титана продолжительность старения может быть ограничена одним часом; при этом для достижения максимальной реализации эффектов памяти формы в сплаве с исходно крупнозернистой структурой время старения целесообразно увеличивать до 10 ч.

Полученные закономерности могут быть использованы для прогнозирования комплекса функционально-механических свойств, формирующегося в результате старения никелида титана с разной исходной структурой.

ВЫВОДЫ

1. Исходная структура никелида титана решающим образом определяет микроструктуру, формирующуюся в процессе старения: размер, форму и характер распределения частиц фазы Ti_3Ni_4 . Это влияние обусловлено различием в плотности дефектов кристаллической решетки в исходной структуре и характере их распределения, размером рекристаллизованного зерна, а также градиентом концентрации никеля в объеме рекристаллизованного зерна.

2. Исходная структура B2-аустенита и микроструктура старения выражено влияют на последовательность и стадийность мартенситных превращений.

3. Эффективность старения с точки зрения воздействия на функционально-механические характеристики определяется особенностями исходной структуры:

– наиболее высокий уровень прочностных характеристик, а также наибольшая разница между дислокационным и фазовым пределами текучести до 1200 МПа реализуется в результате старения при 430°C (10 ч) сплава с исходной развитой дислокационной структурой и частичной аморфизацией;

– функционально-механические характеристики сплава с мелкозернистой структурой изменяются незначительно;

– в материале с исходно крупнозернистой структурой комплекс функционально-механических характеристик существенно повышается.

4. Старение позволяет обеспечить эквивалентный уровень функционально-механических характеристик никелида титана в широком температурном интервале вне зависимости от размера исходного зерна.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания (код проекта 0718-2020-0030).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Prokoshkin S., Brailovski V., Inaekyan K., Korotitskiy A., Kreitsberg A. Thermomechanical Treatment of TiNi Intermetallic-Based Shape Memory Alloys // *Mat. Sci. Found.* 2015. V. 81–82. P. 260–341.
2. Zhapova D., Grishkov V., Lotkov A., Timkin V., Gusarenko A., Rodionov I. Behavior of inelastic and plastic strains in coarse-grained Ti–49.3Ni–50.7 (at %) alloy deformed in B2 states // *Metals*. 2021. V. 11. № 5. P. 741.
3. Kreitsberg A., Brailovski V., Prokoshkin S., Gunderov D., Khomutov M., Inaekyan K. Effect of the grain/subgrain size on the strain-rate sensitivity and deformability of Ti–50 at % Ni alloy // *Mat. Sci. Eng. A*. 2015. V. 622. P. 21–29.
4. Auricchio F., Boatti E., Conti M., Marconi S. SMA biomedical applications. *Shape Memory Alloy Engineering: For Aerospace, Structural, and Biomedical Applications*. Butterworth-Heinemann. 2021. P. 627–658.
5. Mohd Jani J., Leary M., Subic A., Gibson M.A. A review of shape memory alloy research, applications and opportunities // *Mater. Des.* 2014. V. 56. P. 1078–1113.
6. Khmelevskaya I.Yu., Ryklina E.P., Prokoshkin S.D., Markossian G.A., Tarutta E.P., Iomdina E.N. A shape memory device for the treatment of high myopia // *Mat. Sci. Eng. A*. 2008. V. 481–482. P. 651–653.
7. Khalil-Allafi J., Eggeler G., Dlouhy A., Schmahl W., Somsen C. On the influence of heterogeneous precipitation on martensitic transformations in a Ni-rich NiTi shape memory alloy // *Mater. Sci. Eng. A*. 2004. V. 378. № 1–2. P. 148–151.
8. Khalil-Allafi J., Dlouhy A., Eggeler G. Ni₄Ti₃-precipitation during aging of NiTi shape memory alloys and its influence on martensitic phase transformations // *Acta Mater.* 2002. V. 50. № 17. P. 4255–4274.
9. Ryklina E.P., Polyakova K.A., Tabachkova N.Y., Resnina N.N., Prokoshkin S.D. Effect of B2 austenite grain

- size and aging time on microstructure and transformation behavior of thermomechanically treated titanium nickelide // *JALCOM*. 2018. V. 764. P. 626–638.
10. *Poletika T.M., Girsova S.L., Lotkov A.I.* Ti3Ni4 precipitation features in heat-treated grain/subgrain nanostructure in Ni-rich TiNi alloy // *Intermet*. 2020. V. 127. Статья № 106966.
 11. *Wang X., Kustov S., Li K., Schryvers D., Verlinden B., Humbeeck V.* Effect of nanoprecipitates on the transformation behavior and functional properties of a Ti–50.8 at % Ni alloy with micron-sized grains // *Acta Mater*. 2015. V. 82. P. 224–233.
 12. *Kolobova A.Y., Ryklina E.P., Prokoshkin S.D., Inaekyan K.E., Brailovskii V.* Study of the Evolution of the Structure and Kinetics of Martensitic Transformations in a Titanium Nickelide upon Isothermal Annealing after Hot Helical Rolling // *Phys. Met. Metall*. 2018. V. 119. № 2. P. 134–145.
 13. *Ostropiko E., Yu Konstantinov A.* Functional behaviour of TiNi shape memory alloy after high strain rate deformation // *Mat. Sci. Techn.* 2021. V. 37. № 8. P. 794–804.
 14. *Polyakova, K.A., Ryklina, E.P., Prokoshkin, S.D.* Effect of Grain Size and Ageing-Induced Microstructure on Functional Characteristics of a Ti–50.7 at % Ni Alloy // *Shape Mem. Super*. 2020. V. 6. № 1. P. 139–147.
 15. *Polyakova K., Ryklina E., Prokoshkin S.* Thermomechanical response of Titanium Nickelide on austenite grain/subgrain size // *Mat. Tod.: Proc*. 2017. V. 4. № 3. P. 4836–4840.
 16. *Otsuka K., Ren X.* Physical metallurgy of Ti–Ni-based shape memory alloys // *Progr. Mat. Sci*. 2005. V. 50. № 5. P. 511–678.
 17. *Ryklina E., Prokoshkin S., Vachiyani K.* Nanostructured titanium nickelide: Realization of abnormally high recovery strain // *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng*. 2014, V. 63. № 1. P. 012110.
 18. *Prokoshkin S., Khmelevskaya I., Andreev V., Karelin R., Komarov V., Kazakbiev A.* Manufacturing of long-length rods of ultrafine-grained Ti–Ni shape memory alloys // *Mat. Sci. For*. 2018. V. 918 MSF. P. 71–76.
 19. *Ryklina E.P., Ashimbaev D.A., Murygin S.R.* Thermokinetics of shape recovery of nanostructured titanium nickelide // *Lett. Mat*. 2022. V.12. № 2. P. 89–93.
 20. *Ryklina E.P., Prokoshkin S.D., Chernavina A.A., Perevoshchikova N.N.* Investigation on the influence of thermomechanical conditions of induction and structure on the shape memory effects in Ti–Ni alloy // *Inorg. Mat*. 2010. V. 1. № 3. P. 188–194.
 21. *Зельдович В.И., Собянина Г.А., Пушкин В.Г., Хачин В.Н.* Фазовые превращения в сплавах никелида титана. II. Процесс старения при непрерывном охлаждении // *ФММ*. 1994. Т. 77. № 1. С. 114–120.
 22. *Горелик С.С., Добаткин С.В., Капуткина Л.М.* Рекристаллизация металлов и сплавов. М.: МИСиС, 2005. 432 с.
 23. *Karbaksh Ravari B., Farjami S., Nishida M.* Effects of Ni concentration and aging conditions on multistage martensitic transformation in aged Ni-rich Ti–Ni alloys // *Acta Mater*. 2014. V. 69. P. 17–29.
 24. *Wang X., Li C., Verlinden B., Humbeeck J.V.* Effect of grain size on aging microstructure as reflected in the transformation behavior of a low-temperature aged Ti–50.8 at % Ni alloy // *Scr. Mater*. 2013. V. 69. № 7. P. 545–548.
 25. *Зельдович В.И., Хомская И.В., Фролова Н.Ю., Сбитнева Г.А.* О зарождении R-мартенсита в никелиде титана // *ФММ*. 2001. Т. 92. № 5. С. 71–76.
 26. *Prokoshkin S.D.* Chapter 4 Shape memory effects / in: Brailovski V., Prokoshkin S., Terriault P., Trochu F.: *Shape Memory Alloys: Fundamentals, Modeling, Applications*. ÉTS Publ, Montreal 2003. 851 p.
 27. Сплавы никелида титана с памятью формы. Часть I. Структура и фазовые превращения. / Под научной редакцией В.Г. Пушина. Екатеринбург: Изд. РАН, 2006. 440 с.
 28. *Pushin V.G.* Alloys with a thermomechanical memory: structure, properties, and application // *Phys. Met. Metal*. 2000. V. 90. № 1. P. 68–95.

ПРОЧНОСТЬ И ПЛАСТИЧНОСТЬ

УДК 539.4

ЭФФЕКТ РЕБИНДЕРА В РАЗРУШЕНИИ МЕТАЛЛОВ И ГОРНЫХ ПОРОД

© 2022 г. А. И. Малкин^а, *, Д. А. Попов^а^аИнститут физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН (ИФХЭ РАН),
Ленинский просп., д. 31, корп. 4, Москва, 119071 Россия

*e-mail: mlkn@list.ru

Поступила в редакцию 16.06.2022 г.

После доработки 27.10.2022 г.

Принята к публикации 31.10.2022 г.

Представлен краткий обзор исследований в области адсорбционного понижения прочности (эффекта Ребиндера) металлов и горных пород. Рассматриваются современные представления о природе этого эффекта. Обсуждаются механизмы и особенности разрушения материалов в контакте с адсорбционно-активными средами.

Ключевые слова: эффект Ребиндера, прочность, активная среда

DOI: 10.31857/S0015323022600678

ВВЕДЕНИЕ

Хорошо известно, что прочность твердых тел в контакте с адсорбционно-активными средами часто оказывается значительно ниже, чем при нагружении в инертной среде. Иногда понижение прочности оказывается столь значительно, что разрушение приобретает катастрофический характер. Адсорбционное понижение прочности (эффект Ребиндера, АПП) проявляется в твердых телах с различными типом межатомных связей и надатомной структурой, но отличается при этом химической селективностью, чувствительностью к структуре и условиям испытаний. Химическую селективность обычно связывают с величиной межфазной поверхностной энергии в системе “металл–среда” в отсутствие внешней нагрузки. Однако в общем случае сильное снижение поверхностной энергии не является гарантией значительного понижения прочности. С другой стороны, относительно слабое снижение поверхностной энергии не гарантирует отсутствие значимого эффекта.

Практическая значимость исследований АПП чрезвычайно велика. Непрогнозируемое разрушение конструкций под действием среды приводит к значительным экономическим потерям и иногда к катастрофическим последствиям. Вместе с тем разрушение с участием поверхностно-активных сред является ключевым элементом множества технологических процессов. Примером может служить резание металлов с использованием смазочно-охлаждающих жидкостей, бурение горных пород в водных растворах поверхностно-активных веществ, дробление и измельчение материалов

в жидких размольных средах. Интерес к этому явлению связан, однако, не только с приложениями, но и с его глубоким научным содержанием. Последнее в значительной степени определяется междисциплинарным характером проблемы, решение которой требует привлечения теоретических и экспериментальных методов физики твердого тела, химии и механики.

Ниже рассматриваются закономерности и существующие представления о механизмах АПП. Представлен краткий обзор результатов исследований АПП металлов и горных пород. Обсуждаются особенности разрушения материалов в контакте с адсорбционно-активными средами.

ОБЩАЯ КОНЦЕПЦИЯ АПП

Идея о связи механического поведения твердых тел с физико-химическими явлениями на их поверхности была впервые сформулирована Ребиндером в 1928 г. на основе результатов исследования механического поведения кальцита, каменной соли, гипса и слюды в контакте с растворами поверхностно-активных веществ. Предложенное Ребиндером объяснение наблюдавшегося в экспериментах снижения прочности и твердости заключалось в “...ослаблении связей между поверхностными элементами решетки благодаря адсорбции поверхностно-активных молекул” [1]. Интерес к этому явлению резко возрос в 60-е годы прошлого века, когда исследование АПП стало фактически самостоятельным междисциплинарным направлением. К настоящему времени достигнут значительный прогресс в выявлении

общих закономерностей, механизмов и условий АПП в различных по химическому составу и структуре системах “материал–среда”. Тем не менее в главном выдвинутая Ребиндером концепция не претерпела существенных изменений. Причина понижения прочности по Ребиндеру заключается в ослаблении взаимодействия атомов твердого тела при адсорбции на деформируемых связях активных компонентов среды и, в конечном счете, в энергетической компенсации разрываемых связей. Естественной термодинамической мерой этой компенсации является снижение поверхностной энергии твердого тела в контакте со средой, чем и объясняется существование общей корреляционной зависимости “снижение поверхностной энергии–снижение прочности”.

Разрушению твердых тел в контакте с жидкими и газофазными адсорбционно-активными средами посвящена обширная литература. После появления первых монографий [2, 3] было опубликовано огромное количество оригинальных работ и обзоров [4–9]. Проблема регулярно обсуждается на представительных международных конференциях. Тем не менее некоторые фундаментальные аспекты АПП до сих пор остаются предметом дискуссий.

В случае абсолютно хрупкого разрушения связь прочности твердого тела и свободной энергии поверхности, возникающей при разрушении, определяется формулой Гриффитса [10]:

$$\sigma_s = \text{const} \sqrt{E_Y \gamma_s / L_c}, \quad (1)$$

где σ_s – кратковременная прочность, E_Y – модуль Юнга, γ_s – свободная поверхностная энергия единицы площади, L_c – размер исходной поверхностной трещины. В соответствии с формулой (1), снижению поверхностной энергии при адсорбции на поверхности разрушения компонентов среды отвечает снижение прочности. Соотношение (1) вместе с уравнением адсорбции Гиббса [3], связывающим изменение свободной поверхностной энергии с величиной адсорбции, представляет собой простейшую термодинамическую трактовку эффекта адсорбционного понижения прочности [4].

Однако хрупкое разрушение встречается довольно редко. Даже для весьма хрупких с макроскопической точки зрения твердых тел, разрушающихся при исчезающе малых остаточных деформациях, неупругие релаксационные процессы оказываются существенными в окрестности вершины трещины.

Если разрушение имеет квазихрупкий характер в формуле (1) следует заменить свободную по-

верхностную энергию на удельную работу разрушения W_f [10]:

$$\sigma_s = \text{const} \sqrt{E_Y W_f / L_c}. \quad (2)$$

Соотношение Ирвина–Орована (2) лежит в основе концепции квазихрупкого разрушения, применимой, хотя и с разной степенью точности, для очень широкого круга материалов и внешних условий.

Удельную работу разрушения в соотношении (2) можно представить в виде суммы

$$W_f = \gamma_s + W_p, \quad (3)$$

где работа пластической деформации W_p включает в себя и диссипативные потери. Для конструкционных материалов величина W_p обычно значительно превосходит поверхностную энергию γ_s . В частности, для сталей значение γ_s составляет по порядку величины 1 Дж/м², тогда как $W_p \sim 103$ –104 Дж/м² в зависимости от состава и структуры. Важно, однако, что влияние среды на работу разрушения не сводится к уменьшению первого слагаемого в правой части (3): работа пластической деформации зависит от величины поверхностной энергии и, при определенных условиях, резко уменьшается при значительном ее понижении [4]. Иначе говоря, имеет место охрупчивание твердого тела, следствием которого является, в соответствии с (2), понижение прочности. Таким образом, основной вопрос состоит в установлении причин снижения работы пластической деформации, что требует детализации кинетических механизмов разрушения с участием адсорбционно-активных компонентов внешней среды.

Количественные характеристики понижения прочности под действием среды существенно зависят от надатомной структуры твердого тела, внешних условий и условий нагружения. Более того, механизмы реализации эффекта заведомо различны для различных в структурном и химическом отношении пар материал–среда. По этим причинам единообразная теоретическая трактовка АПП с кинетических позиций вряд ли возможна. С другой стороны, общая особенность рассматриваемых явлений заключается в непосредственном участии компонентов среды в элементарных актах разрыва и/или перестройки напряженных межатомных связей. Активные компоненты среды включаются во взаимодействие с атомами твердого тела непосредственно в ходе элементарных процессов, предшествующих образованию нового фрагмента поверхности. Результатом является снижение активационных барьеров, препятствующих разрыву связей и, в конечном счете, компенсации разорванных связей между атомами твердого тела – блокирование свободных валентностей атомами среды. Последнее, очевидно, влечет за собой снижение поверхностной энергии.

Здесь необходимо сделать замечание, касающееся соотношения адсорбционных и коррозионных процессов при разрушении твердых тел. Принципиальным свойством коррозионных процессов является возникновение объемной фазы продуктов химического взаимодействия твердого тела со средой. В этом случае ведущим является химическое взаимодействие компонентов твердого тела и среды, обусловленное термодинамической неравновесностью исходного состояния двухфазной системы и захватывающее объем обеих фаз. Однако коррозионные и адсорбционные процессы чаще всего происходят одновременно, причем адсорбция компонентов среды на поверхности твердого тела неизбежно предшествует как растворению, так и росту твердой фазы продуктов коррозии на поверхности твердого тела. Ясно, что вызванное адсорбцией ослабление межатомных связей в твердом теле может иметь место и тогда, когда межфазная поверхность не является термодинамически стабильной.

В работе [7] предложено детализировать определение эффекта Ребиндера. Под АПП “в чистом виде” понимать понижение прочности твердого тела в случае, когда межфазная поверхность в отсутствие механической нагрузки является термодинамически устойчивой. АПП в широком смысле слова представляет собой понижение прочности, обусловленное ослаблением межатомных связей в твердом теле за счет адсорбции активных компонентов среды на деформируемых связях или в некоторой их окрестности.

Исходя из термодинамических соображений, Ребиндером был сформулирован качественный принцип химической избирательности АПП: наиболее сильного понижения прочности следует ожидать при контакте близких по химической природе и строению фаз. Необходимо подчеркнуть, что это утверждение относится к АПП “в чистом виде”, когда межфазная граница исходной системы твердое тело—среда в отсутствие механических напряжений термодинамически стабильна. Принцип Ребиндера указывает системы, в которых эффект наиболее вероятен, но не исключает возможность проявления АПП в неравновесных условиях или в системах, в которых слабое химическое взаимодействие между компонентами усиливается под влиянием деформации твердого тела.

ЖИДКОМЕТАЛЛИЧЕСКОЕ ОХРУПЧИВАНИЕ

Понижение прочности твердых металлов в контакте с жидкими — жидкометаллическое охрупчивание (ЖМО) — является наиболее подробно изученным проявлением АПП. В соответствии с общими представлениями о природе АПП, проявления ЖМО следует ожидать в систе-

мах, в которых жидкий и твердый металлы не склонны к образованию стабильных интерметаллидов с высокой температурой плавления и обладают не слишком малой, но ограниченной сверху и снизу взаимной растворимостью [3, 4, 11, 12]. Это эмпирическое правило Ребиндера—Перцова было сформулировано на основе анализа фазовых диаграмм бинарных систем и экспериментальных данных.

Ограниченная сверху взаимная растворимость, по-видимому, не является химическим условием проявления ЖМО. Высокая взаимная растворимость отвечает малым значениям энергии смещения, и, соответственно, низкой межфазной поверхностной энергии в системе “твердый металл—жидкий металл”. Отсутствие ЖМО в таких системах обусловлено, наиболее вероятно, двумя факторами. Во-первых, конкурирующим эффектом Иоффе, т.е. упрочнением твердого тела за счет растворения дефектного поверхностного слоя и устранения поверхностных концентраторов напряжения. Во-вторых, в системах с большой взаимной растворимостью компонентов область температур и составов, в которой межфазная поверхность термодинамически устойчива, узка и, что более важно, близка к температуре плавления твердой фазы. Поскольку вблизи температуры плавления твердые тела обладают низким пределом текучести, высокая скорость релаксации концентраторов напряжения — дислокационных скоплений и других микронеоднородностей, — препятствует проявлению ЖМО. Следует, впрочем, отметить и контрпримеры — сильно охрупчивание в паре “Sb—Bi” с большой взаимной растворимостью [12] и в некоторых сверхпластичных сплавах [13].

Что касается нижней границы, небольшая, но конечная растворимость свидетельствует о не слишком слабом химическом взаимодействии компонентов. Главный аргумент в пользу этого условия основан на изложенных выше соображениях о необходимости энергетической компенсации разрываемых при разрушении межатомных связей.

На первый взгляд, сильное охрупчивание в системах “Cd—Ga” и “Fe—Cd”, в которых взаимная растворимость настолько низка, что при плавлении они образуют несмешивающиеся жидкости, опровергает эту точку зрения. Следует, однако, иметь в виду, что взаимодействие компонентов среды с деформированными связями в твердом теле может происходить существенно иначе, чем в отсутствие деформации. Вызванное деформацией повышение химического потенциала атомов твердого тела должно, вообще говоря, интенсифицировать их изначально слабое химическое взаимодействие с атомами среды. При этом интегральный эффект охрупчивания — снижение

удельной работы разрушения по сравнению с разрушением в инактивной среде, объясняется, как и раньше, адсорбционным ослаблением межатомных связей в твердом теле. Однако при рассмотрении вопроса о корреляции понижения прочности и поверхностной энергии необходимо учесть, что при разрушении в инактивной среде новая поверхность образуется в неравновесном высокоэнергетичном состоянии.

Важно, что для снижения прочности, нет необходимости в адсорбции активных компонентов среды на всей свободной поверхности твердого тела. Достаточно, чтобы адсорбция происходила избирательно в зонах концентрации напряжений, там, где межатомные связи сильно деформированы. Для образования поверхностной микротрещины необходима адсорбция в головной части заторможенного дислокационного скопления. Последующее ускоренное развитие макроскопической трещины может иметь место, если адсорбция происходит в ее вершине. В результате поверхность излома будет образовываться в “смоченном” состоянии, тогда как внешняя поверхность образца может оставаться практически “сухой”. В качестве примера можно привести результаты исследования разрушения алюмооксидной керамики в контакте с легкоплавкими металлами [14]. В нормальных условиях расплавы не смачивают поверхность керамики. Тем не менее при разрушении в контакте с расплавами поверхность излома оказывается полностью смоченной. Прочность при этом снижается приблизительно в 1.5 раза.

Таким образом, не только адсорбция компонентов среды влияет на прочностные характеристики межатомных связей, но и деформация связей в твердом теле влияет на характеристики межфазного взаимодействия. По отношению к атомным механизмам разрушения это утверждение представляется тривиальным, поскольку АПП в целом и ЖМО в частности так или иначе обусловлены непосредственным участием компонентов среды в элементарных актах разрыва связей. Однако при использовании в качестве критерия возможности АПП величины понижения поверхностной энергии, механохимическую сторону вопроса необходимо принимать во внимание.

Эффективным и информативным способом исследования влияния химических факторов на уровень проявления ЖМО является метод инертных носителей [12]. Суть этого метода состоит в растворении активного металла в легкоплавком металле, сравнительно инертном по отношению к твердому телу. Это дает возможность сравнения охрупчивающего действия различных элементов при одинаковой температуре, в том числе и более низкой, чем температура плавления активного металла. Тем самым обеспечивается исключение эффектов, обусловленных температурной зави-

симостью предела текучести и растворимости твердого металла в жидком.

Наиболее важный результат этих исследований заключается в выявлении корреляции степени охрупчивания с разностью электроотрицательностей твердого металла и наиболее активно компонента металлического расплава [12].

Поскольку разность электроотрицательностей элементов является мерой их склонности к образованию соединений с ионными связями, корреляция между снижением прочности и электроотрицательностью подтверждает правило Ребиндера–Перцова, в соответствии с которым проявление ЖМО наиболее вероятно в системах, не склонных к образованию стабильных интерметаллидов. С другой стороны, хорошо известны примеры охрупчивания в системах с большой разницей в электроотрицательностях компонентов: “Al–Na” “Fe–Li” [3]. Можно заключить, что вопрос о химической природе ЖМО в настоящее время остается открытым.

К настоящему времени опубликовано множество работ в области исследования ЖМО; многочисленные экспериментальные данные суммированы в обзорах [4, 7, 11, 12, 15–17]. Тем не менее существующий уровень представлений о химической избирательности и, особенно, о механохимических аспектах этого явления нельзя признать удовлетворительным. Термодинамический критерий возможности охрупчивания – снижение поверхностной энергии, – будучи в высшей степени полезным и физически прозрачным, не является исчерпывающим. Для дальнейшего развития необходимо исследование атомных механизмов влияния адсорбции на силовые и деформационные характеристики межатомных связей в твердом теле.

АПП ГОРНЫХ ПОРОД

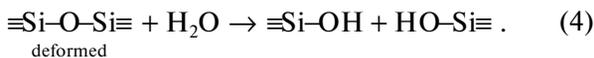
Прочность горных пород контролируется ионными или ионно-ковалентными связями. В соответствии с развитыми Ребиндером представлениями, наиболее яркого проявления АПП твердых тел этого класса следует ожидать в контакте с расплавами солей, водой, водными растворами электролитов и ионогенных поверхностно-активные веществ (ПАВ). Многочисленные примеры можно найти в обзорах и монографиях [18–27].

Наиболее подробно исследовано разрушение ионных и ионно-ковалентных твердых тел в контакте с водными средами и при адсорбции паров воды. Если двухфазная система твердое тело–водная среда в отсутствие механических напряжений является термодинамически равновесной, то наблюдаемый эффект обусловлен АПП “в чистом виде”. Однако разрушение в таких системах часто происходит в неравновесных условиях. Де-

Таблица 1. Пороговое значение коэффициента интенсивности напряжений K_{Isc} и удельная работа разрушения W_f силикатной матрицы и гематит-магнетитовых включений при микроидентировании в контакте с растворами СТАВ [28]

Концентрация СТАВ, моль/л	Силикатная матрица		Железосодержащие включения	
	K_{Isc} , МПа $\sqrt{м}$	W_f , Дж/м ²	K_{Isc} , МПа	W_f , Дж/м ²
1.25×10^{-6}	1.07	6.0	1.50	5.3
1.25×10^{-5}	1.21	7.8	2.02	9.7
1.25×10^{-4}	0.90	4.2	1.26	4.8
1.25×10^{-3}	0.98	5.0	1.44	4.9
Воздух 60%-й влажности	1.16	7.0	2.26	12.1

ло в том, что прочность большинства представляющих интерес твердых тел этого класса контролируется межатомными связями, потенциально способными к реакции с водой с образованием стабильной объемной фазы продуктов. К такого рода связям относятся, в частности, силоксановая и амидная, связи “металл–кислород” и “металл–галоген”. Химическое сродство элементов, образующих эти связи, к воде велико, тем не менее при не слишком высоких температурах реакция протекает крайне медленно. Деформация резко ускоряет процесс и приводит к сопряженному с реакцией гидролиза разрыву связей. Например, гидролитический разрыв силоксановых связей протекает по брутто-схеме:



По отношению к реакциям типа (4) в [22] предложен специальный термин “механически стимулированный гидролиз”, подчеркивающий механохимическую сторону явления. Хотя это определение представляется вполне адекватным, гидролитический разрыв связей представляет собой, очевидно, частный случай АПП в широком смысле слова, т.е. облегчение разрыва межатомных связей, обусловленное непосредственным участием в этом процессе компонентов среды.

Необходимо пояснить, что сильная зависимость скорости гидролитического разрыва межатомных связей от деформации влечет за собой пространственную локализацию последовательных разрывов, т.е. образование и развитие поверхностных трещин. В результате продукты механохимических превращений типа реакции (4) оказываются локализованными на поверхности излома или в микроскопически тонком приповерхностном слое. При этом поверхность образуется в состоянии с пониженной свободной энергией.

Особенностью горных пород является сложная, как правило, многокомпонентная структура. Влияние среды на механическое поведение различных структурных составляющих может оказать-

ся существенно различным, в т.ч. разнонаправленным. Примером может служить механическое поведение железистых кварцитов в контакте с водными растворами сильных электролитов [28].

Существенное различие в электрохимических свойствах поверхности основных компонентов железистых кварцитов – силикатной матрицы и железосодержащих включений – влечет за собой прямо противоположное действие одного и того же электролита на их прочностные характеристики. В результате интегральный эффект снижения удельной работы разрушения может оказаться довольно слабым или даже отрицательным. Вместе с тем при испытаниях кварцитов в рН-нейтральных растворах электролитов и катион-активных ПАВ обе главные структурные составляющие претерпевают снижение прочностных характеристик. Важно, что с практической точки зрения преимуществом рН-нейтральных сред показателем прочности является не столько возможность одновременного разупрочнения основных составляющих кварцитов, сколько минимизация коррозионного износа оборудования, используемого при их измельчении, бурении или обработке.

В табл. 1 представлены зависимости прочностных характеристик основных компонентов кварцита Курской магнитной аномалии от концентрации цетилтриметиаммоний бромид (СТАВ) в 10^{-3} моль/л водном растворе KCl (рН 5.93), полученные методом микроидентирования.

Как видно из приведенных данных имеет место симбатная зависимость прочностных характеристик компонентов от концентрации СТАВ. При этом минимальный, а для силикатной матрицы даже отрицательный, эффект реализуется при концентрации $\sim 10^{-5}$ моль/л. По-видимому, при такой концентрации баланс скоростей зарождения поверхностных микротрещин и пластической релаксации напряжений в приповерхностном слое смещен в сторону релаксации. Максимальное понижение прочности достигается при концентрации $\sim 10^{-4}$ моль/л. При концентрации $\sim 10^{-3}$ моль/л эффект АПП опять ослабевает,

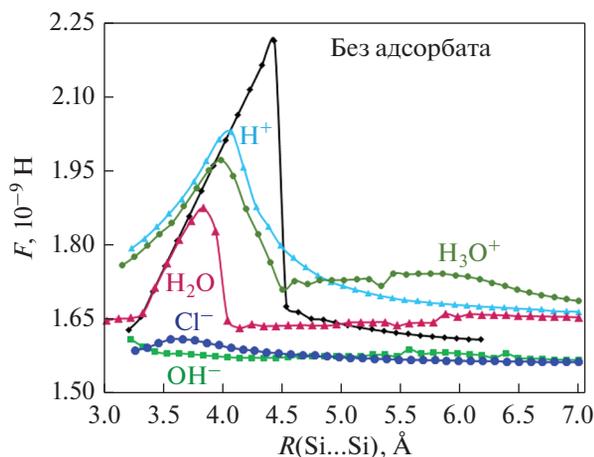
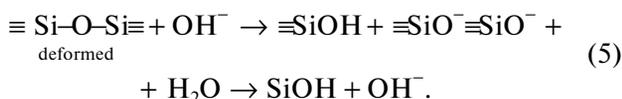


Рис. 1. Зависимость силы от расстояния между атомами кремния при деформации силоксановой связи с различными адсорбатами [29].

что, вероятно, обусловлено мицеллообразованием и включением конкурирующего мицеллярного механизма адсорбции. Следует также отметить, что при оптимальной концентрации СТАВ наиболее сильно снижается работа разрушения относительно пластичной, т.е. наиболее энергоемкой при разрушении, железосодержащей составляющей кварцита.

Вопрос об атомных механизмах разрушения горных пород, точнее, их отдельных составляющих, требует специального рассмотрения. Ясно, что элементарное событие разрушения твердых тел, прочность которых контролируется ионными или ионно-ковалентными связями, заключается в разрыве деформированной связи, сопряженном с химическим взаимодействием фрагментов с адсорбционно-активными компонентами среды. Иначе говоря, разрыв связей представляет собой механохимическую реакцию.

Для обсуждения механохимических аспектов обратимся к наиболее подробно изученному разрушению твердых тел, прочность которых контролируется силоксановыми связями. Можно, по-видимому, считать общепризнанным, что механическое разрушение по схеме (4) происходит путем автокаталитической реакции:



Скорость первой реакции (5) существенно зависит от деформации силоксановой связи, вторая же с деформацией практически не связана.

Имеющиеся экспериментальные данные свидетельствуют об адекватности схемы (5). Возникает, однако, вопрос, почему адсорбция на силоксановых связях именно гидроксил-ионов от-

ветственна за наблюдаемое снижение прочности и долговечности силикатов? В качестве альтернативы можно рассматривать реакцию (4), как подобный (5) автокаталитический процесс с ионами водорода или гидроксония. Кроме того, на разрыв силоксановых связей может существенно влиять адсорбция иных компонентов водных растворов электролитов и ионогенных поверхностно-активных веществ.

Квантово-химическое моделирование влияния различных адсорбатов на механическое поведение силоксановой связи выполнено в [29]. Моделирование проводилось путем пошаговой деформации мостиковой связи в кластере $\text{H}_3\text{Si-O-SiH}_3$; деформация задавалась изменением расстояния между атомами кремния, остальные параметры полностью оптимизировались. Силовые кривые представлены на рис. 1.

Как и следовало ожидать, физическая адсорбция молекулы воды приводит лишь к незначительному снижению силы. Реакция (4) становится энергетически выгодной только при большой деформации, когда энергия деформированной силоксановой связи сближается с энергией диссоциации связи HO-H . Адсорбция ионов водорода, гидроксила и хлора приводит к существенному снижению силовых и энергетических характеристик силоксановой связи. В частности, энергия активации разрыва связи снижается с 540 кДж/моль до, соответственно, 277, 191 и 194 кДж/моль. Однако наиболее сильный эффект имеет место при адсорбции ионов гидроксила. В этом случае величина энергии первой реакции (5) составляет всего 113 кДж/моль, что хорошо согласуется с экспериментальными данными [22].

Причина сильного ослабления силоксановых связей при адсорбции ионов гидроксила представляется очевидной. Как показано в [29], это обусловлено специфичным перераспределением электронной плотности в адсорбционном комплексе – многократным увеличением заселенности антисвязывающих орбиталей разрываемой Si-O связи. Сильный эффект адсорбции OH^- по сравнению с Cl^- объясняется сравнительно малой величиной сродства к электрону ионов гидроксила.

Значительная часть исследований разрушения твердых тел с ионной и ионно-ковалентной связью в контакте с водными растворами посвящена кинетическим аспектам – изучению долговечности и кинетики роста трещин [18–20, 22–26] в условиях статической усталости. На основе анализа большого количества экспериментальных данных в [22] сделан вывод, что общей особенностью гидролитического разрушения является низкое значение энергии активации, экстраполированное к нулевой внешней нагрузке. Если энергия связи большинства ионных и ионно-ко-

валентных кристаллов принадлежит интервалу 400–700 кДж/моль, то энергия активации разрушения в контакте с водными растворами обычно составляет 100–130 кДж/моль. Представляется вполне вероятным, что химический механизм гидролитического разрушения за счет адсорбции на разрушаемых связях ионов гидроксила является весьма общим.

МЕХАНИЗМЫ ЗАРОЖДЕНИЯ И РОСТА ТРЕЩИН

Вопрос о механизмах зарождения трещин представляет особый интерес. Соотношения Гриффитса и Ирвина–Орована связывают понижение прочности с наличием в твердом теле концентратора напряжения – поверхностной трещины, – размер которой достаточно велик. Однако исходный образец может не содержать таких дефектов, и, тем не менее, претерпевать сильное снижение прочности. Дело в том, что разрушению кристаллических твердых тел в большинстве случаев предшествует незначительная необратимая деформация. Обеспечивая снижение упругих напряжений в среднем, она одновременно оказывается причиной появления заторможенных на каких-либо прочных препятствиях дислокационных скоплений. Уровень напряжений в головной части скоплений при этом значительно превышает средний. В поликристаллах основным видом таких препятствий являются границы зерен. В монокристаллах изначально отсутствующие препятствия создаются в ходе пластической деформации. Примером может служить образование скоплений на пересечении полос скольжения. В любом случае зарождение микротрещин происходит путем термофлуктуационного слияния дислокаций в головной части скопления [30].

Влияние среды на зарождение микротрещин может, очевидно, иметь место, если головная часть заторможенного скопления имеет выход на поверхность кристалла. В связи с этим важно, что вызванное адсорбцией понижение поверхностной энергии должно способствовать выходу дислокаций на поверхность. В то же время адсорбция может существенно влиять на работу поверхностных источников и мобильность дислокаций в приповерхностном слое твердого тела. Для исследования этих явлений наиболее информативны методы микроидентификации и микросклерометрии. В частности, этими методами было установлено резкое увеличение концентрации поверхностных микротрещин при адсорбции активных компонентов среды, продемонстрировано сильное влияние адсорбции на интенсивность образования и длину пробега дислокаций в приповерхностном слое монокристаллов [6].

Дислокационные схемы зарождения трещин в контакте с адсорбционно-активными и инактив-

ными средами в основных чертах совпадают. В этом случае АПП проявляется в снижении энергии активации эмиссии и слияния дислокаций. Однако существуют специфические для АПП механизмы зарождения трещин.

Причиной возникновения концентраторов напряжения на межфазной поверхности твердого тела с жидкостью может также оказаться избирательное растворение областей с повышенным химическим потенциалом, например, образование канавок травления в местах выхода границ зерен на поверхность поликристалла. Возникновение концентраторов по такому механизму возможно и на первоначально гладкой однородной поверхности твердого тела под действием механической нагрузки. В этом случае эффект связан со специфической неустойчивостью поверхности, обусловленной сильной зависимостью химического потенциала от напряжения [31, 32].

Подчеркнем, что образование концентраторов напряжения является необходимым условием адсорбционного охрупчивания. Если по каким-либо причинам образование концентраторов затруднено, как это имеет место, например, при деформации нитевидных монокристаллов, эффект охрупчивания может не проявляться даже при очень сильном понижении поверхностной энергии твердого тела. Как правило, влияние среды в таких случаях сводится к пластификации поверхностных слоев твердого тела [4, 6].

В поликристаллических твердых телах трещины распространяются преимущественно по границам зерен. Вне зависимости от конкретного механизма разрушения, границы зерен, обладающие избыточной свободной энергией и объемом, наиболее уязвимы по отношению к АПП. Вместе с тем причины квазихрупкого межкристаллитного растрескивания могут быть принципиально разными.

Напряженное состояние материала в окрестности вершины трещины имеет сложный характер. Растягивающие напряжения стремятся вызвать продвижение трещины путем разрыва связей. Сдвиговые напряжения, напротив, стремятся вызвать затупление трещины за счет эмиссии дислокаций из вершины. Адсорбционное ослабление связей способствует, вообще говоря, обоим процессам. Если превалирует первый из них, трещина развивается путем декогезии в вершине. В противоположном предельном случае интенсивная эмиссия дислокаций влечет за собой снижение растягивающих напряжений в вершине и подавляет декогезию. Вместе с тем интенсивная эмиссия дислокаций приводит к образованию пластической зоны перед вершиной трещины. Деформация в этой зоне настолько велика, что становится возможным возникновение и рост микронесплошностей – дислокационных микротрещин

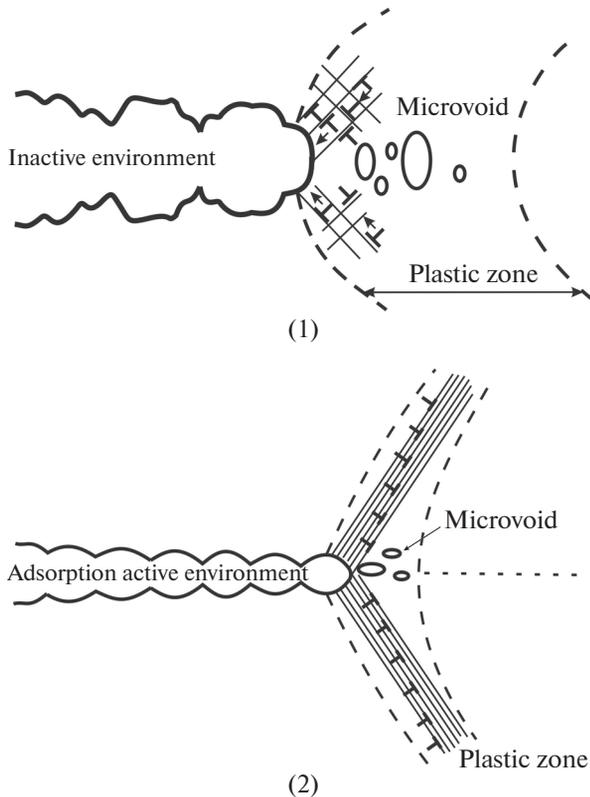


Рис. 2. Схема развития трещины путем зарождения и слияния микронесплошностей: (1) вязкое разрушение в инактивной среде; (2) квазихрупкое разрушение по механизму адсорбционно-стимулированной эмиссии дислокаций.

или микропор. В этом случае развитие разрушения обусловлено слиянием микронесплошностей с основной трещиной. Обобщенный сценарий роста трещин по механизмам адсорбционно-стимулированной эмиссии дислокаций предложен Линчем [33, 34] на основе детальных фрактографических исследований жидкометаллического и водородного охрупчивания.

Рост трещин может осуществляться путем последовательного разрыва межатомных связей. Этот механизм не связан с фазовым состоянием среды и может иметь место как при межкристаллитном растрескивании поликристаллов, так и при развитии трещин в монокристаллах и в стеклах. Следует только иметь в виду, что механизм прямой декогезии не исключает сопутствующих релаксационных процессов, приводящих к затуплению трещины. Например, при механогидролитическом разрушении высокопрочных силикатных кварцевых стекол раскрытие трещин в вершине составляет несколько нанометров [22].

Растрескивание поликристаллов в контакте с жидкими средами нередко происходит по механизму зернограничного смачивания, стимулированного растягивающими напряжениями [35]. В

этом случае диффузия активных компонентов среды приводит к формированию перед вершиной межкристаллитной трещины тонкого слоя жидкой фазы, причем контролирующим скоростью роста процессом является зернограничная диффузия. Разрушение по этому механизму наблюдалось при ЖМО [36–43] и в ионных кристаллах в контакте с расплавами солей и водными растворами [21, 44]. Следует особо отметить исследования методом молекулярной динамики, позволившие прояснить детали формирования смачивающих пленок [45, 46].

Еще один модельный механизм декогезии заключается в преимущественном растворении атомов твердого тела в вершине и осаждении их на стенках трещины, обусловленном повышенным химическим потенциалом атомов в вершине [47]. Принципиальная возможность развития трещин по механизму растворения – переосаждения не вызывает сомнения. Тем не менее этот механизм является характерным скорее для процессов коррозионного растрескивания, чем для АПП.

При разрушении по механизмам вызванной адсорбцией декогезии снижение удельной работы разрушения представляется очевидным. При разрушении же по дислокационным механизмам причина снижения работы пластической деформации требует пояснения. Как показано в [33], вызванная адсорбцией интенсивная эмиссия дислокаций из вершины трещины влечет за собой перераспределение сдвиговых напряжений, следствием которого является блокировка значительной части внешних источников дислокаций. Это приводит к локализации пластической деформации, к увеличению плотности дислокаций в пластической зоне и интенсивности образования микронесплошностей в пластической зоне (рис. 2). В результате работа пластической деформации в расчете на единицу площади новой поверхности оказывается значительно ниже, чем при разрушении в инактивной среде. Рост трещин происходит при этом как за счет присоединения микронесплошностей, так и за счет эмиссии дислокаций.

КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ РОСТА ТРЕЩИН

Кинетика роста трещин в условиях проявления АПП имеет ряд общих черт, специфичных для процессов разрушения с участием компонентов внешней среды. На рис. 3 представлен типичный вид кинетических диаграмм – зависимостей скорости роста трещины от коэффициента интенсивности напряжений (КИН) при заданном химическом составе среды, давлении и температуре. В общем случае на кинетических диаграммах выделяются три участка: область I характеризуется быстрым возрастанием скорости роста с увеличением КИН, в области II скорость практи-

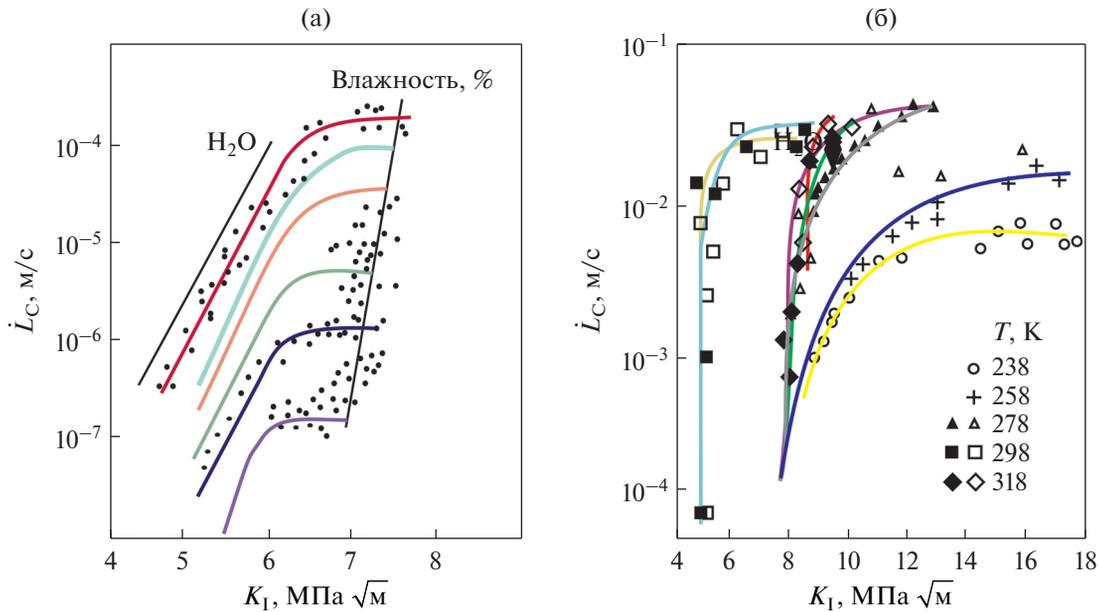


Рис. 3. Типичный вид кинетических диаграмм при разрушении в активных средах: (а) разрушение силикатного стекла во влажном воздухе [48], (б) разрушение латуни в контакте с ртутью [13].

чески постоянна; в области III рост трещины происходит без участия среды.

Температурная зависимость скорости на стадиях I–III обычно близка к аррениусовской. При этом энергия активации на стадии II много меньше, чем на стадии I и, тем более, III. В некоторых системах энергия активации на стадии II даже меняет знак. Различие в величине энергии активации указывает на изменение процесса, контролирующего скорость роста, с увеличением КИН.

Представление экспериментальных результатов в форме кинетических диаграмм не отражает реальные условия в окрестности вершины трещины. Внешние условия влияют на кинетику роста лишь опосредованно: термодинамические параметры, химический и даже фазовый состав среды в вершине и вне трещины могут быть существенно различными. Кроме того, при построении диаграмм предполагается, что различие между реальными и “геометрическими” значениями КИН (последнее определяется расчетным путем для свободных от нагрузки стенок трещины) несущественно, тогда как некоторые экспериментальные данные свидетельствуют об обратном.

В качестве примера можно привести экспериментальные данные по росту трещин при ЖМО [47]. Было установлено, что скорость роста трещины на стадии II зависит от внешней нагрузки. Иначе говоря, скорость не зависит от КИН, т.е. от локальных напряжений в вершине трещины, вычисленных в пренебрежении нагрузкой на стенках трещины, и в то же время зависит от напряжений вдали от вершины. Факты такого рода в дей-

ствительности указывают на существенную роль нелокального взаимодействия твердого тела со средой вне окрестности вершины трещины.

Качественное сходство кинетических диаграмм для совершенно различных по составу систем “материал–среда” породило широко распространенное мнение, что общий вид диаграмм определяется эффектами транспорта среды к вершине трещины. Открытым является вопрос о том, какими именно процессами контролируется скорость роста трещины на стадии II и что является причиной наблюдаемой смены режимов.

Скорость роста трещины должна, очевидно, определяться величиной КИН и состоянием среды в окрестности вершины. При этом КИН зависит не только от внешней нагрузки, но и от распределения напряжений на стенках трещины, а распределение давления и скорость течения жидкости связаны с раскрытием и скоростью роста трещины. Как показано в [49], особенности кинетических диаграмм могут быть обусловлены двумя нелокальными механизмами, контролирующими скорость роста трещин на стадии II. Первый – снижение локальных напряжений в вершине из-за отрицательных давлений в жидкости – реализуется для жидкостей с высоким поверхностным натяжением вдали от точки кипения, например, для жидких металлов и расплавов солей. Второй – возникновение и залечивание микронесплошностей в жидкости, в том числе в капиллярном конденсате внутри растущей трещины – наиболее важен для водных растворов и жидкостей с невысокой температурой кипения.

Разумеется, эти два механизма не следует рассматривать как единственно возможные. Для развития представлений о кинетике и механизмах распространения трещин в условиях АПП необходимо теоретическое описание процессов в вершине трещины и выяснение роли диффузионных, капиллярно-осмотических и электрокинетических эффектов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Несмотря на значительный прогресс в исследовании АПП, многие стороны этого явления остаются невыясненными. Согласно существующим представлениям причина АПП состоит в непосредственном участии адсорбционно-активных компонентов среды в элементарных актах разрыва межатомных связей в твердом теле, в снижении активационных барьеров и работы разрыва связей под действием механической нагрузки и, в итоге, в энергетической компенсации разрываемых при разрушении связей. Снижение поверхностной энергии является естественным макроскопическим индикатором принципиальной возможности АПП. Однако отсутствие заметного снижения поверхностной энергии ненагруженного твердого тела в контакте со средой не означает невозможности проявления снижения прочности. Влияние деформации межатомных связей на взаимодействие адсорбционно-активных компонентов среды с атомами твердого тела может приводить к сильному снижению работы пластической деформации и удельной работы разрушения в целом.

Установление механохимических закономерностей АПП требует выяснения атомных механизмов влияния адсорбции на деформационные характеристики связей, контролирующей прочность твердого тела. Для продвижения в этом направлении наиболее перспективным путем является квантово-химическое моделирование с использованием кластерного приближения. Это, безусловно, требует преодоления серьезных методических трудностей, связанных с обоснованием адекватности моделей, выбором рационального размера кластера и с учетом механической реакции окружения на его деформацию. Тем не менее такой подход представляется вполне доступным и наиболее информативным.

Вопрос о механизмах зарождения и развитии трещин в условиях проявления АПП также требует дополнительного изучения. Здесь, по-видимому, далеко не исчерпаны возможности эксперимента. С другой стороны, представляется необходимой разработкой моделей, детализирующих элементарное событие разрушения – образование нового фрагмента поверхности, с участием компонентов среды.

Наконец, особенностью разрушения при АПП является нелокальное взаимодействие твердого тела и среды вдоль внутренних поверхностей трещины. Для выяснения механизмов, контролирующей скорость развития трещин, необходима оценка роли гидродинамических, диффузионных и капиллярно-осмотических явлений.

Работа выполнена в рамках реализации программы стратегического академического лидерства “Приоритет-2030” (Проект ННГУ № Н-498-99_2021-2023).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ребиндер П.А.* Поверхностные явления в дисперсных системах. Физико-химическая механика. Избранные труды. М.: Наука, 1979. 384 с.
2. *Лихтман В.И., Шукин Е.Д., Ребиндер П.А.* Физико-химическая механика металлов. М.: Изд-во Академии наук СССР, 1962. 303 с.
3. *Rostoker W., McCaughey J.M., Markus H.* Embrittlement by Liquid Metals. Reinhold Publ. Corp. N.Y., 1960.
4. *Rebinder P.A., Shchukin E.D.* Surface phenomena in solids during the course of their deformation and failure // *Progr. Surf. Sci.* 1972. V. 3. № 2. P. 97–188.
5. *Westwood A.R.C., Ahern J.S., Mills J.J.* Development in the theory and applications of chemomechanical effects // *Colloids Surf.* 1981. V. 2. P. 1–35.
6. *Шукин Е.Д., Савенко В.И., Малкин А.И.* Влияние поверхностно-активной среды на механическую устойчивость и повреждаемость поверхности твердого тела. Обзор // *Физико-химия поверхности и защита материалов.* 2013. Т. 49. № 1. С. 44–61.
7. *Малкин А.И.* Закономерности и механизмы эффекта Ребиндера // *Коллоидный журн.* 2012. Т. 74. № 2. С. 219–256.
8. *Environment-Induced Cracking of Materials.* V. 1. Chemistry, Mechanics and Mechanisms / Ed. by S.A. Shipilov, R.H. Jones, J.M. Olive, R.B. Rebak. Oxford: Elsevier, 2008.
9. *Шукин Е.Д., Савенко В.И., Малкин А.И.* Лекции по физико-химической механике. М.: Нобель Пресс, 2015. 790 с.
10. *Черепанов Г.П.* Механика хрупкого разрушения. М.: Наука, 1974. 640 с.
11. *Westwood A.R.C., Preece C.M., Kamdar M.H.* Adsorption-induced brittle fracture in liquid-metal environments / *In Fracture. An Advanced Treatise.* Vol. 3. Engineering Fundamentals and Environment Effects; H. Ed. Leibowitz; Academic Press: N.Y., 1971. P. 589–644.
12. *Kamdar M.H.* Liquid metal Embrittlement / *In Treatise on Material Science and Technology.* V. 25. Embrittlement of Engineering alloys Briant C.L., Banerji S.K., Eds. Academic Press: N.Y., 1983. P. 361–459.
13. *Malkin A.I., Polukarova Z.M., Zanozin V.M., Lebedev B.D., Petrova I.V., Shchukin E.D.* Liquid metal embrittlement of superplastic alloys / *In Environment-Induced Cracking of Materials.* V. 1: Chemistry, Mechanics and

- Mechanisms. Proceedings of the Second International Conference of Environment-Induced Cracking of Materials, Banff, Alberta, Canada, Sept. 19–23, 2004. Shipilov, S.A., Jones, R.H., Olive J.-M., Rebak R.B. Eds. Elsevier: Amsterdam, 2008. P. 497–504.
14. *Shchukin E.D., Bravinskii V.G.* Reduction in strength of ceramic materials under the influence of molten metals // *Mat. Sci.* 1968. V. 4. № 3. P. 216–219.
 15. *Nicholas M.G., Old C.F.* Review liquid metal embrittlement // *J. Mat. Sci.* 1979. V. 14. P. 1–18.
 16. *Stoloff N.S.* Liquid and solid metal embrittlement. In *Atomistics of Fracture*, Proceedings of a NATO Advanced Research Institute, Calcatoggio, Corsica, May 22–31, 1981 / R.M. Latanision, J.R. Eds. Pickens Plenum Press: N.Y., 1983. P. 921–954.
 17. *Norkett J.E., Dickey M.D., Miller V.M.* A review of liquid metal embrittlement: cracking open the disparate mechanisms // *Metal. Mater. Trans. A.* 2021. V. 52 A. P. 2158–2172.
 18. *Anderson O.L., Grew P.C.* Stress Corrosion theory of crack propagation with applications to geophysics // *Rev. Geophys. Space Phys.* 1977. V. 15. № 1. P. 77–104.
 19. *Atkinson B., Meredith P.* Stress corrosion of quartz: A note on the influence of chemical environment // *Tectonophysics.* 1981. V. 77. № 1–2. P. 1–11.
 20. *Atkinson B.K.* Subcritical crack growth in geological materials // *J. Geophys. Research.* 1984. V. 89. № B6. P. 4077–4114.
 21. Физико-химическая механика природных дисперсных систем / Под ред. Е.Д. Шукина, Н.В. Перцова, В.И. Осиповой, Р.И. Злочевского М.: Изд-во Московского университета, 1983. 266 с.
 22. *Берштейн В.А.* Механогидролитические процессы и прочность твердых тел. Л.: Наука, 1987. 318 с.
 23. *Jones R.H.* Environment induced crack growth in ceramics and glasses / In *Environment-Induced Cracking of Materials. V. 1: Chemistry, Mechanics and Mechanisms.* Proceedings of the Second International Conference of Environment-Induced Cracking of Materials, Banff, Alberta, Canada, Sept. 19–23, 2004. Shipilov, S.A., Jones, R.H., Olive J.-M., Rebak R.B. Eds. Elsevier: Amsterdam, 2008. P. 449–466.
 24. *Waza T.* The effect of water on subcritical crack growth in silicate rocks // *Tectonophysics.* 1980. V. 67. № 1–2. P. 25–34.
 25. *Atkinson B.K.* Stress corrosion and the rate-dependent tensile failure of a fine-grained quartz rock // *Tectonophysics.* 1980. V. 65. № 3–4. P. 281–290.
 26. *Peck L.* Stress corrosion and crack propagation in sioux quartzite // *J. Geophys. Res. B.* 1983. V. 88. № 6. P. 5037–5046.
 27. *Малкин А.И., Савенко В.И., Топоров Ю.П.* Физико-химическая механика – теоретическая основа прогнозирования прочности горных пород / В сб. Деформация и разрушение материалов и наноматериалов. М.: ИМЕТ РАН, 2007. P. 498–500.
 28. *Малкин А.И., Кучумова В.М., Савенко В.И., Топоров Ю.П.* Влияние водных растворов поверхностно-активных веществ на механические характеристики кварцитов / В сб. Деформация и разрушение материалов и наноматериалов. М.: ИМЕТ РАН, 2009. P. 159–160.
 29. *Flyagina I.S., Malkin A.I., Dolin S.P.* Quantum-chemical simulation of the adsorption-induced reduction of siloxane bonds // *J. Molecular modeling.* 2019. V. 25. P. 161–169. <https://doi.org/10.1007/s00894-019-4057-9>
 30. *Владимиров В.И.* Физическая природа разрушения металлов. М.: Metallurgy, 1984. 280 с.
 31. *Yakobson B.I., Shchukin E.D.* Environmentally enhanced instability of stressed solid // *J. Mat. Sci.* 1993. V. 28. P. 4816–4820.
 32. *Yakobson B.I.* Stress-promoted interface diffusion as a precursor of fracture // *J. Chem. Phys.* 1993. V. 99. № 9. P. 6923–6933.
 33. *Lynch S.P.* Nucleation and egress of dislocation at crack tip. / In *Atomistics of Fracture*, Proceedings of a NATO Advanced Research Institute, Calcatoggio, Corsica, May 22–31, 1981. Latanision R.M., Pickens J.R. Eds. Plenum Press: N.Y., 1983. P. 955–964.
 34. *Lynch S.P.* Towards understanding the mechanisms and kinetics of environmentally assisted cracking / In *Environment-Induced Cracking of Materials. V. 1: Chemistry, Mechanics and Mechanisms.* Proceedings of the Second International Conference of Environment-Induced Cracking of Materials, Banff, Alberta, Canada, Sept 19–23, 2004. Eds. Shipilov S.A.; Jones R.H., Olive J.-M., Rebak R.B. Elsevier: Amsterdam, 2008. P. 167–177.
 35. *Страумал Б.Б.* Фазовые переходы на границах зерен. М.: Наука, 2003. 327 с.
 36. *Ludwig W., Pereiro-Lopez E., Bellet D.* In situ investigation of liquid Ga penetration in Al bicrystal grain boundaries: grain boundary wetting or liquid metal embrittlement? // *Acta Mater.* 2005. V. 53. № 1. P. 151–162.
 37. *Ohgaki T., Toda H., Sinclair I., Buffiere J.-Y., Ludwig W., Kobayashi T., Niinomi M., Akahori T.* Quantitative assessment of liquid Ga penetration into aluminium alloy by high-resolution X-ray tomography // *Mat. Sci. Eng.* 2005. V. A406. № 1–2. P. 261–267.
 38. *Ina K., Koizumi H.* Penetration of liquid metals into solid metal and liquid metal embrittlement // *Mat. Sci. Eng. A.* 2004. V. 387–389. P. 390–394.
 39. *Pereiro-Lopez E., Ludwig W., Bellet D., Cloeteyts P., Lemaignan C.* Direct evidence of nanometric invasionlike grain boundary penetration in Al/Ga system // *Phys. Rev. Lett.* 2005. V. 95. № 21. P. 215501(1–4).
 40. *Kobayashi M., Toda H., Uesugi K., Ohgaki T., Kobayashi T., Takayma Y., Ahn B.-G.* Preferential penetration path of gallium into grain boundary in practical aluminium alloy // *Phil. Mag.* 2006. V. 86. № 28. P. 4351–4366.
 41. *Glickman E., Levenstein M., Budic L., Eliaz N.* Surface spreading and penetration of liquid and solid Ga in thin polycrystalline Ag films // *Defect diffusion forum* 2007. V. 264. P. 219–226.
 42. *Hugo R.C., Hoagland R.G.* The kinetics of gallium penetration into aluminium grain boundaries – in situ TEM observation and atomic models // *Acta Mat.* 2000. V. 48. № 8. P. 1949–1957.

43. *Glickman E.* On the role of stress, strain and diffusion in dissolution-condensation mechanism of liquid metal embrittlement // *Defect Diffusion Forum.* 2007. V. 264. P. 141–149.
44. *Belousov V.V.* Liquid-channel grain-boundary structures // *J. Am. Ceram. Soc.* 1996. V. 79. № 16. P. 1703–1706.
45. *Nam H.-S., Srolovitz D.J.* Molecular dynamics simulation of Ga penetration along grain boundaries in Al: A dislocation climb mechanism // *Phys. Rev. Lett.* 2007. V. 99. P. 025501(1–4).
46. *Nam H.-S., Srolovitz D.J.* Molecular dynamics simulation of Ga penetration along symmetric tilt grain boundaries in Al bicrystal // *Phys. Rev. B.* 2007. V. 76. P. 184114(1–12).
47. *Glickman E.E., Goryunov Yu.V.* Mechanism of embrittlement by liquid metal and other manifestation of Rehbinder effect in metal systems // *Mat. Sci.* 1978. V. 14. № 4. P. 355–364.
48. *Wiederhorn S.M.* Influence of water vapor on crack propagation in soda-lime glass // *J. Am. Cer. Soc.* 1967. V. 50. № 8. P. 407–414.
49. *Malkin A.I.* Transport effects in environment-induced cracking / In *Environment-induced cracking of materials. V. 1. Chemistry, Mechanics and Mechanisms. Proceedings of the Second International Conference of Environment-induced cracking of materials, Banff, Alberta, Canada, Sept 19–23, 2004.* Shipilov S.A., Jones R.H., Olive J.-M., Rebak R.B. Eds. Elsevier: Amsterdam, 2008. P. 105–114.

**ПРОЧНОСТЬ
И ПЛАСТИЧНОСТЬ**

УДК 539.4

**ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ,
ДЕФОРМАЦИОННОГО УПРОЧНЕНИЯ И РАЗРУШЕНИЯ
ГЕТЕРОФАЗНОГО СПЛАВА FeMnNiCoCr****© 2022 г. Е. Г. Астафурова^а*, К. А. Реунова^а, М. Ю. Панченко^а, Е. В. Мельников^а,
И. А. Тумбусова^а, Е. А. Загибалова^а, С. В. Астафуров^а**^аИнститут физики прочности и материаловедения СО РАН, просп. Академический, 2/4, Томск, 634055 Россия

*e-mail: elena.g.astafurova@ispms.ru

Поступила в редакцию 20.06.2022 г.

После доработки 20.09.2022 г.

Принята к публикации 14.10.2022 г.

Установлено влияние механизма образования и распределения дисперсных фаз в гетерофазном многокомпонентном сплаве Кантора (FeMnNiCoCr) на температурную зависимость его механических свойств, деформационное поведение и механизмы разрушения при одноосном статическом растяжении в температурном интервале 77–300 К. Показано, что при отжиге сплава Кантора происходит гетерогенное образование обогащенных хромом σ -фазы и фазы с ГЦК-кристаллической решеткой: преимущественно на границах зерен при отжиге гомогенизированных образцов (частицы неоднородно распределены по структуре) и на деформационных дефектах при отжиге предварительно деформированных образцов (частицы распределены однородно по структуре). Установлено, что зернограничные фазы слабо влияют на температурную зависимость предела текучести $\sigma_{0,2}$, деформационное поведение и механизм деформации гетерофазного сплава, но способствуют снижению пластичности и формированию хрупких вторичных трещин на поверхностях разрушения при низкотемпературной деформации. Комплексное влияние дисперсионного твердения и зернограничного упрочнения в образцах с однородным распределением частиц, сформированных при старении предварительно деформированных образцов, вызывает значительный рост прочностных свойств сплава Кантора во всем интервале температур при сохранении высокой пластичности и сильной температурной зависимости $\sigma_{0,2}$.

Ключевые слова: высокоэнтروпийный сплав, прочностные свойства, структура, разрушение

DOI: 10.31857/S001532302260071X

ВВЕДЕНИЕ

Масштабное изучение высокоэнтропийных сплавов (ВЭС) началось в 2004 г. после опубликования работ Кантора и Й.-В. Йе [1, 2]. Идея создания ВЭС базировалась на том, что высокая энтропия смешения в сплавах, состоящих из пяти и более химических элементов, может обеспечить формирование разупорядоченной однофазной структуры с простой кристаллической решеткой. За последние без малого двадцать лет было опубликовано немало теоретических и экспериментальных работ, посвященных ВЭС [1–8]. Достаточно быстро стало понятно, что высокая конфигурационная энтропия не является достаточным условием для стабилизации структуры. Отто с соавторами исследовали пятикомпонентный сплав Кантора CoCrFeMnNi и заменяли в нем основные элементы на близкие по свойствам (таким, как электроотрицательность, размер атомов, тип

решетки при комнатной температуре) переходные металлы [3]. Несмотря на одинаковые значения конфигурационной энтропии, модифицированные сплавы обладали гетерофазной структурой, т.е. лишь сплав Кантора можно было считать “истинным” ВЭС [3]. Рогачев в своем обзоре [4] справедливо отметил, что критерий высокой энтропии системы зависит не только от числа компонентов, но и от величины изменения энтальпии при упорядочении и температуры. Т.е. исключать возможность упорядочения и формирования новых фаз в ВЭС необоснованно. В работе Горбань с соавторами [8] описана взаимосвязь фазообразования и усредненной электронной концентрации (C_{sd} , эл./ат.) в эквивалентных ВЭС. В соответствии с разработанными ими критериями величина $C_{sd} = 8$ эл./ат. для сплава Кантора обеспечивает формирование ГЦК-структуры [8]. Это значение C_{sd} выше верхней границы, соответствующей

формированию 100% интерметаллидных σ -фаз, но в составе сплава есть пары элементов, образующих такие фазы (Cr–Mn, Cr–Fe, Cr–Co), и образование небольшого их количества с точки зрения электронного строения сплава возможно.

Сплав Кантора при пониженных температурах обладает стабильной к переохлаждению и деформации аустенитной структурой и характеризуется высокими механическими свойствами [5–7, 9–11]. Однако его структура нестабильна при высокотемпературной деформации [12], продолжительных отжигах [13–15] и кратковременных постдеформационных отжигах [16, 17]. В гомогенизованном сплаве гетерогенное зарождение и рост вторичных фаз происходит в интервале температур 723–973 К (500 ч) [13]. При температуре 773 К образуются $L1_0$ -NiMn, $B2$ -FeCo и обогащенная хромом ОЦК-фаза, а при $T = 973$ К формируется обогащенная хромом σ -фаза. Последняя имеет такую же кристаллическую структуру, как и бинарная Fe–Cr σ -фаза в нержавеющей сталях [8, 13, 18]. В работах [14, 15] после длительного старения гомогенизованного сплава Кантора (до 1000 ч) при $T = 973$ К помимо зернограничной σ -фазы наблюдали ГЦК-фазу с параметром решетки ≈ 10.6 Å и идентифицировали ее как карбид $M_{23}C_6$. После пластической деформации скорость зарождения и роста вторичных фаз в сплаве Кантора происходит быстрее. В работах [16, 17] авторы наблюдали частицы σ -фазы в структуре сплава после деформирования (прокатки [16] и кручения под высоким давлением [17]) и часовых отжигов в интервале температур 873–1073 К, а при температурах 773–973 К образуется обогащенная по хрому ОЦК-фаза [16]. Пластическая деформация способствовала гомогенному росту частиц в теле зерен и обеспечивала формирование мелкого и ультрамелкого зерна.

Таким образом, общая картина о фазовых превращениях в сплаве Кантора, температурных интервалах образования фаз и их структуре уже сложилась. В описанных выше исследованиях доля выявленных вторичных фаз составляла единицы процентов, т.е. с точки зрения макроструктуры изменения, происходящие при отжигах, незначительны. При этом не ясно, как формируемые фазы влияют на деформационное поведение и механические свойства сплава Кантора в области пониженных температур, где он, находясь в однофазном состоянии, демонстрирует наилучшие механические свойства. Цель данной работы – установить влияние механизма образования дисперсных фаз (их распределения) при отжиге $T = 973$ К на структуру, механические свойства, деформационное поведение и механизмы разрушения сплава Кантора в температурном интервале 77–300 К.

МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве материала исследования был выбран эквиатомный сплав Кантора (19.9% Fe, 19.9% Mn, 20.0% Cr, 20.0% Ni, 20.2% Co, ат. %), полученный индукционной плавкой в вакууме. Для гомогенизации состава литые заготовки подвергали горячей ковке при $T = 1503$ К, а затем 2-часовому отжигу при $T = 1473$ К с охлаждением в воду комнатной температуры. Часть заготовок отжигали при $T = 973$ К в течение 1 ч, а другую прокатывали при 300 К до степени осадки 75% и отжигали по тому же режиму. Термические обработки проводили в электропечи СУОЛ 0.16/11 в среде инертного газа (гелий). Температура отжига была выбрана на основе данных работы [16] для формирования наибольшей доли σ -фазы.

Из заготовок вырезали пропорциональные образцы в форме двойных лопаток с размерами рабочей части $1.3 \times 2.5 \times 18$ мм³. После механической шлифовки их электролитически полировали в пересыщенном растворе CrO_3 в ортофосфорной кислоте. Одноосное статическое растяжение образцов проводили с начальной скоростью деформации 5×10^{-4} с⁻¹ в интервале температур от 77 до 300 К (Instron 1185).

Рентгеновский анализ образцов выполняли на дифрактометре Дрон-7 с использованием $CoK\alpha$ -излучения. Для металлографических исследований использовали микроскоп Альтами MET 1С. Фольги для электронно-микроскопических исследований утоняли струйной полировкой (110 Twin Jet Electropolisher, Fischione). Микроструктуру изучали с помощью просвечивающего электронного микроскопа JEOL JEM-2100 (ПЭМ). Микромеханизмы разрушения сплава выявляли с использованием методов растровой электронной микроскопии (РЭМ, микроскоп LEO EVO 50, Zeiss).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

После гомогенизации образцы сплава Кантора имели крупнокристаллическую аустенитную структуру с размером зерна 200 ± 110 мкм (рис. 1а). На рентгенограммах для гомогенизованного сплава присутствуют отражения только аустенитной фазы с параметром решетки $a = 3.601 \pm 0.004$ Å. Отжиг гомогенизованных и прокатанных образцов при $T = 973$ К не вызывает изменения вида рентгенограмм, дополнительных отражений не наблюдается. Параметр решетки аустенита при этом незначительно уменьшается до $a = 3.594 \pm 0.003$ Å. Поскольку рентгенофазовый анализ не выявил присутствия вторичных фаз, то их объемная доля после отжигов не превышает 5%, что коррелирует с данными работ [16, 17].

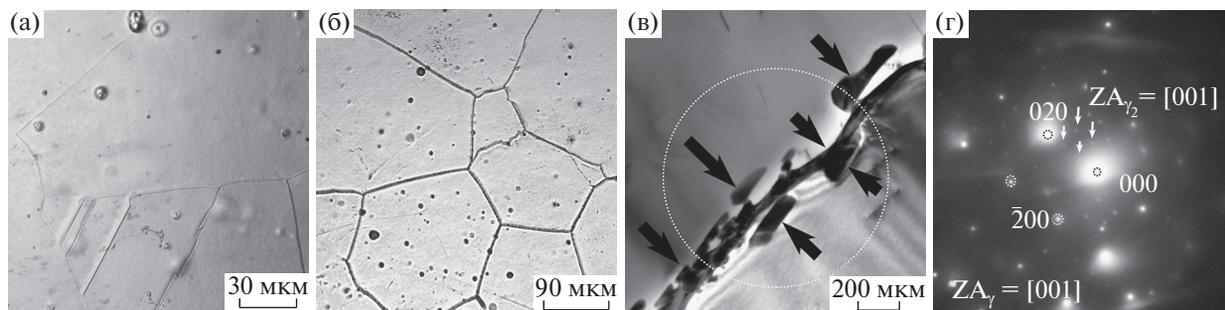


Рис. 1. Металлографические (а, б) и ПЭМ (в, г) изображения структуры сплава Кантора в гомогенизированном состоянии (а) и после отжига при $T = 973$ К (б, в, г). Стрелками на (в) показаны частицы дисперсных фаз. Область, для которой получена микродифракционная картина (г), выделена кружком на рисунке (в). ZA – ось зоны.

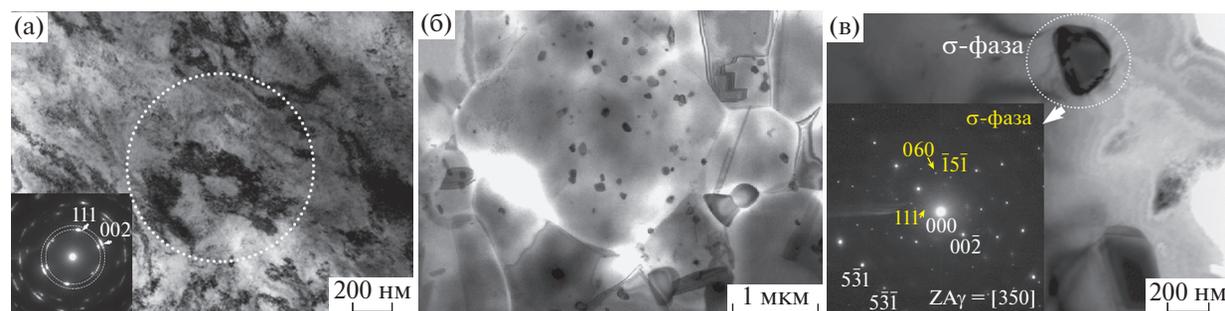


Рис. 2. ПЭМ-изображения микроструктуры и соответствующие им микродифракционные картины для сплава Кантора после прокатки (а) и отжига при $T = 973$ К (б, в). Изображение (б) получено в режиме сканирующей ПЭМ. Области, для которых получены дифракционные картины, выделены кружками.

Отжиг гомогенизированного сплава не влияет на размер аустенитного зерна (рис. 1б). Повышенная травимость приграничных участков после отжига говорит о том, что они имеют отличный от тела зерна состав. Методами ПЭМ в образцах выявлено формирование тонких прослоек обогащенной хромом σ -фазы вдоль границ зерен (рис. 1в). Чаще всего наблюдали пластины толщиной 76 ± 22 нм, смачивающие границы зерен, и частицы, расположенные непосредственно у границ (рис. 1в). Часть зернограничной фазы имела ГЦК-кристаллическую решетку (с параметром $a = 10\text{--}11$ Å), полностью когерентную аустенитной матрице, и была обогащена по хромов относительно базового состава сплава (рис. 1в, 1г). Ее параметры решетки близки к карбиду типа $M_{23}C_6$, как это было ранее показано в работах [14, 15], но энергодисперсионный анализ частиц не подтверждает повышенную концентрацию углерода в таких частицах. Полностью исключить из состава сплава неметаллические элементы сложно, в нем после выплавки содержится менее 0.011 мас. % углерода и 0.006 мас. % азота. Этих концентраций недостаточно для образования заметного количества карбидов или карбонитридов. Вопрос возможности образования σ -фазы в ВЭС через промежуточную упорядоченную ГЦК-фазу или фор-

мирования карбидов или карбонитридов хрома требует рассмотрения в рамках отдельной публикации. Важно понимать, что незначительное содержание углерода, который неизбежно присутствует при промышленном производстве сплава, может обеспечить формирование карбидов при нагреве.

При отжиге предварительно деформированного сплава происходит одновременно рост частиц σ -фазы (фаза с ГЦК-структурой также встречается) в теле аустенитных зерен, образование и рост зародышей рекристаллизации. Характерные ПЭМ-изображения микроструктуры сплава до и после отжига приведены на рис. 2. Сформированная при отжиге мелкозернистая структура имеет средний размер зерна 4.5 ± 3.0 мкм и содержит сферические частицы σ -фазы (средний размер частиц – 76 ± 22 нм, объемная доля – 1.1%). Размеры частиц близки к толщине пластин зернограничной фазы, формируемой в образцах, состаренных без предварительной деформации. Т.е. пластическая деформация не влияет на тип формируемых при отжиге фаз, а их рост определяется коэффициентом объемной диффузии элементов к зародышу [19]. Поскольку наряду с фазовым превращением при отжиге в структуре сплава происходит образование зародышей ре-

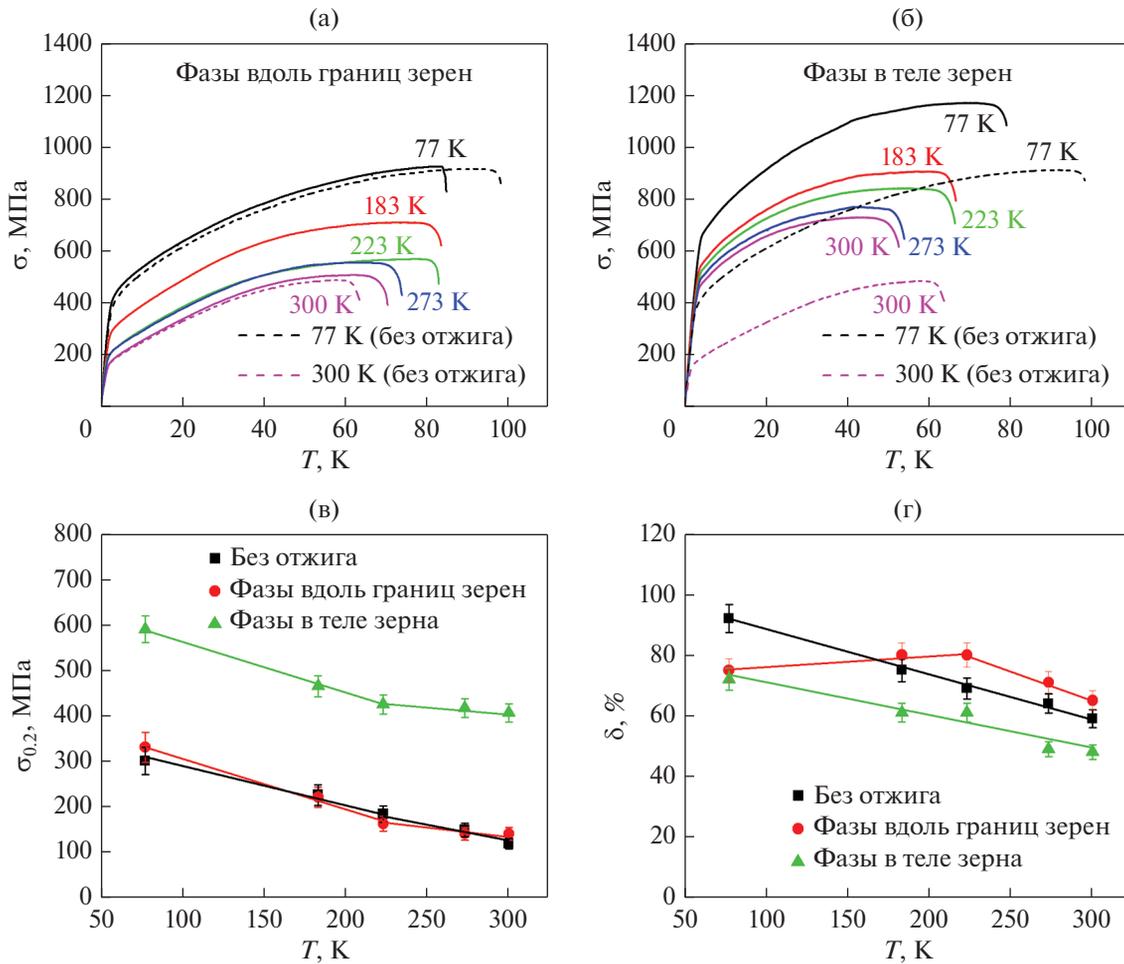


Рис. 3. Диаграммы растяжения в инженерных координатах (а, б) для сплава Кантора после старения при температуре 973 К и температурная зависимость условного предела текучести $\sigma_{0.2}$ (в) и удлинения до разрушения δ (г). На рисунке (а) показаны кривые течения для сплава с частицами по границам зерен, на рисунке (б) — с частицами в теле зерен, пунктирные линии соответствуют растяжению гомогенизированных образцов, не содержащих частиц вторичных фаз. Температура деформации приведена на рисунках.

кристаллизации, то рост зерна при отжиге сдерживается силой Зинера [20].

В обоих описанных выше случаях происходит гетерогенное зарождение и рост частиц вторичных фаз. Но в отличие от отжига гомогенизированного сплава, когда их формирование происходит преимущественно у границ зерен, при отжиге прокатанных образцов фазы формируются предпочтительно на дефектах кристаллического строения и субграницах (в теле зерен). Это происходит из-за того, что пластическая деформация, предшествующая отжигу, создает большое количество мест для формирования зародышей вторичных фаз и новых зерен — дислокаций, дефектов упаковки, субграниц [19]. Таким образом, в результате реализации разных механизмов образования дисперсных фаз были сформированы два типа образцов сплава Кантора — крупнозернистые с наноразмерными прослойками вторичных

фаз вдоль границ зерен и мелкозернистые с дисперсными фазами, однородно распределенными в структуре. Диаграммы растяжения для таких образцов, полученные в интервале температур 77–300 К, приведены на рис. 3а и 3б (пунктирные линии на рисунках соответствуют диаграммам растяжения однофазного сплава Кантора при 300 и 77 К).

Для отожженного гомогенизированного сплава (механизм образования фаз — гетерогенное зарождение на границах зерен, неоднородное распределение дисперсных фаз в структуре, частицы вдоль границ зерен) диаграммы растяжения и механические свойства близки к свойствам гомогенизированного сплава, не содержащего вторичных фаз (рис. 3а, 3в). Стадийность кривых течения, деформирующие напряжения, деформационное упрочнение в них одинаковы. Заметные различия наблюдаются только в величинах удлинения до раз-

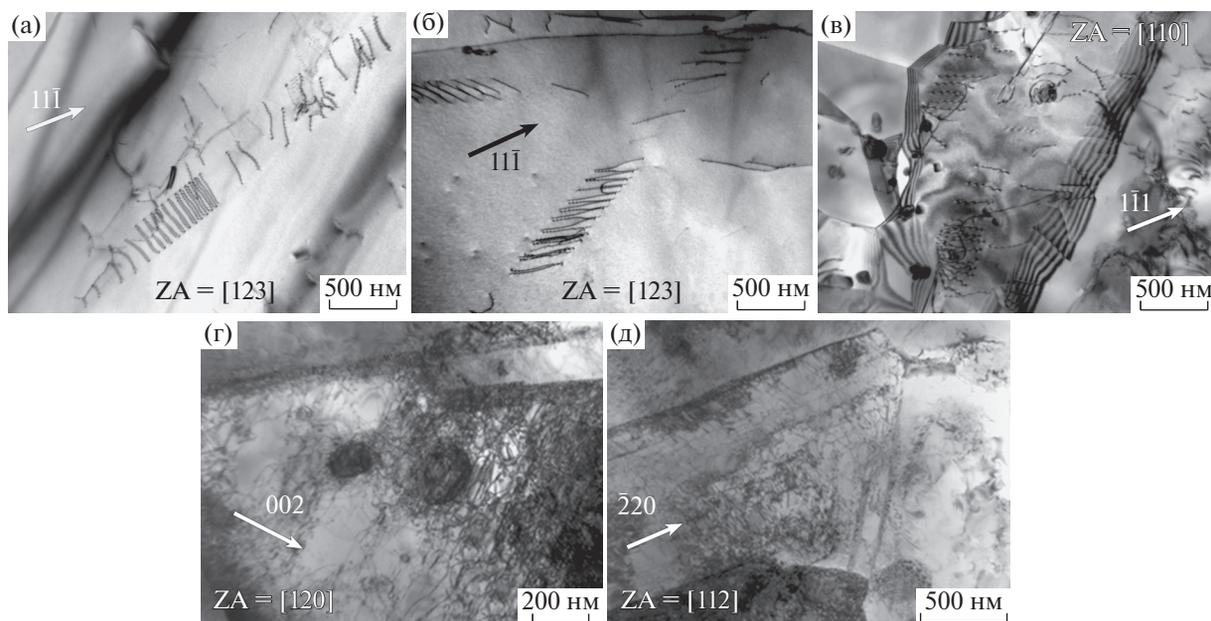


Рис. 4. ПЭМ-изображения дислокационной структуры в деформированных при испытаниях образцах сплава Кантора в гомогенизированном состоянии (а), после отжига при $T = 973$ К (б), после прокатки и отжига при $T = 973$ К (в–д): а–в – 0.5% пластической деформации, 300 К; г – 10% деформации, 300 К; д – 10% деформации, 77 К.

рушения (д) (рис. 3г). Для однофазного сплава Кантора характерен практически линейный рост удлинения при понижении температуры испытания, а для отожженных образцов можно выделить два характерных интервала температур с разным наклоном зависимостей $\delta(T)$. При температурах $T > 225$ К наклон $\Delta\delta/\Delta T$ такой же, как и в однофазном сплаве Кантора. При $T < 225$ К для отожженных образцов наклон зависимости $\delta(T)$ меняет знак, т.е. с понижением температуры величина удлинения снижается (рис. 3г). Анализ данных на рис. 3г свидетельствует о том, что формирование прослоек зернограницной фазы отрицательно влияет на пластичность крупнокристаллических образцов в области температур $T < 225$ К, но при этом способствует росту пластичности при $T > 225$ К.

Сильная температурная зависимость величин $\sigma_{0.2}$ характерна для сплава Кантора. Она превышает зависимости $\sigma_{0.2}(T)$ для чистых металлов и бинарных твердых растворов замещения [11, 21–23]. Температурные зависимости условного предела текучести ($\sigma_{0.2}$) для однофазного сплава и сплава с частицами вдоль границ совпадают (рис. 3в). Поскольку критическая температура, при которой происходит переход от термически-активируемого к атермическому течению, в ВЭС выше (473–673 К), чем в бинарных твердых растворах замещения [21, 23], то исследуемый в работе температурный интервал относится к области термически-активируемых деформационных процессов. Поэтому на зависимостях $\sigma_{0.2}(T)$ не наблюдается характер-

ного для области атермической деформации плато напряжений.

Для гомогенизированного сплава на ранних стадиях пластического течения характерно развитие планарной дислокационной структуры, которая достаточно быстро трансформируется в сетчатую, а затем в однородную с высокой плотностью дислокаций. При этом механическое двойникование развивается уже после значительной деформации скольжением, способствуя деформационному упрочнению и росту пластичности сплава (особенно при пониженных температурах, где активность двойникования высокая и структура более планарная, чем при комнатной температуре) [11, 21]. В отожженных образцах образованные вдоль границ фазы незначительно влияют на состав материала внутри зерен (за исключением приграничных областей) и не изменяют размеров зерен. Дислокационные структуры в гомогенизированном и отожженном сплавах одинаковы – наблюдаются плоские скопления дислокаций (рис. 4а, 4б). Поскольку механизм деформации (дислокационное скольжение), тип дислокационного скольжения (планарный) и длины свободного пробега дислокаций на ранних стадиях пластического течения не изменяются при отжиге, то и напряжения течения на пределе текучести близки в гомогенизированном и отожженном сплавах (рис. 3в).

Несмотря на единые механизмы упрочнения и деформационное поведение, для отожженного сплава характерно небольшое увеличение пла-

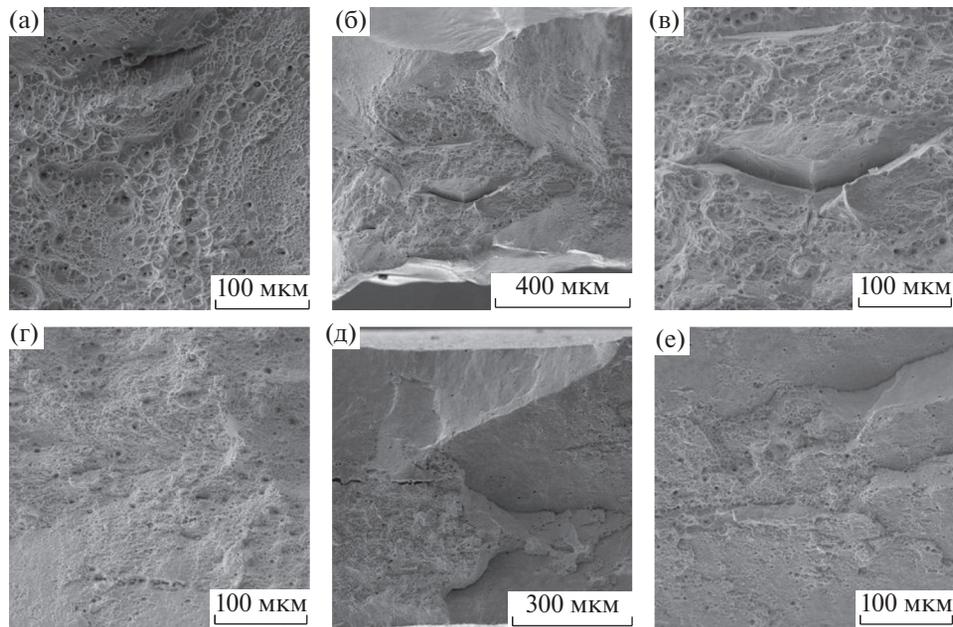


Рис. 5. РЭМ-изображения поверхностей разрушения отожженных при $T = 973$ К образцов сплава Кантора, деформированных растяжением до разрушения при температурах 300 (а, г) и 77 К (б, в, д, е): а–в – частицы по границам зерен; г–е – частицы в теле зерна.

стичности при $T > 225$ К. Причиной может служить атомное упорядочение, вызванное выдержкой образцов при $T = 973$ К. Формирование ближнего порядка в неэквивалентном сплаве $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{30}\text{Co}_{10}\text{Cr}_{10}$ было доказано в работе [24], и авторы предположили, что этот эффект в той или иной степени может наблюдаться в эквивалентных ВЭС. Небольшое уменьшение параметра решетки аустенитной фазы после отжига коррелирует с этим предположением [20]. Вероятно, степень упорядочения в данном случае недостаточно велика для того чтобы вызвать упрочнение и видимое усиление планарности дислокационной структуры, характерные для этого эффекта [20, 25], но достаточно для небольшого увеличения пластичности сплава при $T > 225$ К (рис. 3г).

На рис. 5а–5в показаны поверхности разрушения образцов, деформированных при температурах 300 и 77 К. При комнатной температуре образцы отожженного гомогенизированного сплава (частицы вдоль границ зерен) разрушаются транскристаллитно вязко с образованием выраженной шейки на последней стадии пластического течения. Микромеханизм разрушения – ямочный (рис. 5а), он аналогичен наблюдаемому для однофазного сплава Кантора, который разрушается вязко вплоть до криогенных температур деформации [9, 23]. Т.е. зернограничные фазы не влияют на механизм разрушения сплава при $T > 225$ К. При пониженных температурах также преобладает вязкий транскристаллитный излом, но на поверхностях разрушения видны вторич-

ные хрупкие трещины (рис. 5б, 5в). Они формируются из-за хрупкого разрушения материала вдоль границ зерен, что, очевидно, и является причиной снижения удлинения отожженного сплава в области температур деформации $T < 225$ К.

На рис. 3б представлены диаграммы растяжения образцов сплава Кантора, в которых при старении были сформированы дисперсные частицы в теле зерен (гетерогенное зарождение фаз на дефектах кристаллического строения, однородное распределение частиц в объеме материала, мелкое аустенитное зерно). Изменение механизма образования дисперсных фаз, связанное с предшествующей отжигу пластической деформацией, и, как следствие, дисперсионное твердение и формирование мелкозернистой структуры влияют на деформационное поведение и прочностные свойства сплава (рис. 3б, 3в). При этом удлинение остается достаточно высоким, и оно возрастает с понижением температуры также, как и в однофазном сплаве Кантора (рис. 3г).

Форма кривых течения изменяется, становится близкой к параболической, характерной для дисперсно-упрочненных сплавов с крупными некогерентными включениями [19, 20, 25]. Присутствие частиц в структуре сплава вызывает изменение типа дислокационной структуры по сравнению с однофазным сплавом, дисперсные фазы стимулируют “волнистое” скольжение. На электронно-микроскопических изображениях видно, что на ранних стадиях деформации в мелких аустенитных зернах не формируются мощные

плоские скопления, как в крупнокристаллическом однофазном сплаве (рис. 4в, 4г, 4д). Частицы не деформируются, препятствуют движению дислокаций, с ростом степени деформации “обрастают” дислокационными клубками (рис. 4г). В результате, накопление дислокаций за счет барьерного эффекта от частиц и границ зерен провоцирует сильное деформационное упрочнение и вызывает изменение формы диаграмм растяжения по сравнению с диаграммами однофазного крупнокристаллического сплава Кантора и отожженного сплава, в котором был реализован иной механизм дисперсионного твердения – гетерогенное зарождение и рост частиц по границам зерен.

Температурная зависимость условного предела текучести в образцах с мелким зерном и гомогенным распределением дисперсных частиц остается такой же высокой, как и в двух других состояниях. Это происходит, несмотря на изменение механизма образования фаз и их распределение в структуре, которые способствуют обеднению твердого раствора атомами замещения в аустенитных зернах. Наклон $\Delta\sigma_{0.2}/\Delta T$ близок для всех исследуемых состояний (рис. 3в). Сохранение сильной температурной зависимости $\sigma_{0.2}$ несмотря на снижение концентрации элементов замещения в твердом растворе аустенита при отжиге компенсируется сильной температурной зависимостью зернограничного упрочнения, подтвержденной в литературе для сплава Кантора [9, 23]. В частности, экспериментально определенные величины коэффициента K_y в соотношении Холла–Петча $\Delta\sigma_{Х-П} = K_y d^{-1/2}$ [19, 20, 25] составляют $K_y = 494$ МПа/мкм^{1/2} при $T = 293$ К и $K_y = 538$ МПа/мкм^{1/2} при $T = 77$ К [11]. Согласно расчетам по соотношению Холла–Петча, вызванное отжигом измельчение зерна привело к росту предела текучести на 200 МПа при комнатной температуре и на 230 МПа при 77 К. Эти расчетные значения ниже экспериментально наблюдаемых различий между пределами текучести мелкозернистого гетерофазного сплава и однофазного крупнозернистого сплава: 250 МПа при 300 К и 290 МПа при 77 К (рис. 3в). Так как электронно-микроскопические данные свидетельствуют о том, что частицы образующихся в теле зерен фаз не когерентны аустенитной матрице, то для оценки дисперсионного твердения в отожженном сплаве можно использовать соотношение Орована [26] $\Delta\sigma_{дт} = (0.85MGb\Phi/2\pi\lambda)\ln(\lambda/2b)$, где $M = 3.06$ – фактор Тейлора, $G = 80(85)$ ГПа – модуль сдвига при 300К (77К) [27], $b = 2.54$ Å – вектор Бюргера для дислокации скольжения, $\Phi = 1.18$ (1.17) для $T = 300$ К (77 К) – коэффициент, характеризующий тип взаимодействующих с частицами дислокаций, $\lambda = 524$ нм – среднее расстояние между частицами (со средним размером 76 нм и

объемной долей 1.1%). Рассчитанный по этому соотношению вклад в упрочнение от дисперсных частиц меньше, но одного порядка с вкладом от зернограничного упрочнения: 130 МПа при 300 К и 140 МПа при 77 К. Суммарный вклад дисперсионного твердения и зернограничного упрочнения завьшен относительно экспериментальных данных, но в целом верно описывает увеличение предела текучести и его температурную зависимость. Приведенные расчеты показывают, что оба механизма упрочнения играют важную роль в формировании механических свойств сплава Кантора, подвергнутого прокатке и отжигу, а изменение механизма дисперсионного твердения (распределения частиц) обуславливает значительный рост предела текучести сплава Кантора при сохранении сильной температурной зависимости $\sigma_{0.2}(T)$.

Изучение температурной зависимости механизма разрушения сплава с дисперсными частицами в теле зерен показало, что в исследуемом интервале температур образцы разрушаются транскристаллитно вязко с формированием многочисленных ямок излома на поверхностях разрушения (рис. 5г–5е). Глубина ямок в мелкозернистых образцах с частицами в теле зерен меньше, чем в однофазном сплаве, что с понижением температуры испытания становится более выраженным. Это свидетельствует о меньшей степени локальной пластической деформации при разрушении и коррелирует с макромеханическим поведением сплавов.

Таким образом, на основе полученных экспериментальных данных и оценок основных механизмов упрочнения сплава Кантора при отжиге можно сделать вывод о том, что изменение механизма образования вторичных фаз позволяет существенно варьировать прочностные свойства, деформационное поведение и микромеханизмы разрушения сплава Кантора. Гетерогенное зарождение и рост частиц на границах зерен слабо влияет на прочностные свойства и деформационное поведение многокомпонентного сплава при одноосном растяжении. Гетерогенное формирование фаз в теле зерен на дефектах деформационной природы способствует не только однородному распределению частиц вторичных фаз в структуре, вызывая эффект дисперсионного твердения, но также препятствует миграции границ зерен при рекристаллизации, происходящей при отжиге деформированных образцов. Комплексное дисперсионное и зернограничное упрочнение способствуют существенному росту прочностных свойств сплава Кантора, влияют на деформационное упрочнение, подавляют формирование хрупких вторичных трещин при разрушении образцов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проанализировано влияние механизма образования и распределения дисперсных фаз, обра-

зующихся при отжиге ($T = 973$ К, 1 ч) сплава Кантора (FeMnNiCoCr), на механические свойства, деформационное поведение, механизмы деформации и микромеханизмы разрушения при одноосном статическом растяжении в температурном интервале 77–300 К.

Экспериментально установлено, что при отжиге в гомогенизированных крупнокристаллических образцах сплава происходит формирование наноразмерных зернограницных фаз (гетерогенное образование на границах зерен) – обогащенные хромом σ -фазы и фазы с ГЦК-кристаллической решеткой, $a = 10\text{--}11$ Å. Зернограницные фазы слабо влияют на температурную зависимость предела текучести, стадийность пластического течения, деформационное упрочнение и механизмы деформации сплава, но способствуют снижению пластичности и формированию хрупких вторичных трещин на поверхностях разрушения при низкотемпературной деформации ($T < 225$ К).

Показано, что предшествующая отжигу пластическая деформация обеспечивает формирование мелкозернистой аустенитной структуры с однородным распределением частиц в исследуемом гетерофазном сплаве (гетерогенное зарождение и рост фаз на деформационных дефектах). Предел текучести сплава возрастает в два раза за счет зернограницного и дисперсионного упрочнения при сохранении сильной температурной зависимости, характерной для однофазного сплава Кантора. Несмотря на то, что удлинение до разрушения снижается после отжига, оно остается достаточно высоким (50–70%), и образцы разрушаются транскристаллитно вязко во всем исследуемом интервале температур.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, проект № 20-19-00261. Исследования выполнены на оборудовании ЦКП “Нанотех” ИФПМ СО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Cantor B., Chang I.T.H., Knight P., Vincent A.J.B. Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys // Mater. Sci. Eng. A. 2004. V. 375–377. № 1–2. P. 213–218.
2. Yeh J.W., Chen S.K., Lin S.J., Gan J.Y., Chin T.S., Shun T.T., Tsau C.H., Chang S.Y. Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: novel alloy design concepts and outcomes // Adv. Eng. Mater. 2004. V. 6. № 5. P. 299–303.
3. Otto F., Yang Y., Bei H., George E.P. Relative effects of enthalpy and entropy on the phase stability of equiatomic high-entropy alloys // Acta Mater. 2013. V. 61. P. 2628–2638.
4. Рогачев А.С. Структура, стабильность и свойства высокоэнтропийных сплавов // ФММ. 2020. Т. 121. № 8. С. 807–841.
5. Miracle D.B., Senkov O.N. A critical review of high entropy alloys and related concepts // Acta Mater. 2017. V. 122. P. 448–511.
6. Zhang Y., Zuo T.T., Tang Z., Gao M.C., Dahmen K.A., Liaw P.K., Lu Z.P. Microstructures and properties of high-entropy alloys // Progress in Mater. Sci. 2014. V. 61. P. 1–93.
7. Li W., Xie D., Li D., Zhang Y., Gao Y., Liaw P.K. Mechanical behavior of high entropy alloys // Progress in Mater. Sci. 2021. V. 118. P. 100777.
8. Горбань В.Ф., Крапивка Н.А., Фирстов С.А. Высокоэнтропийные сплавы – электронная концентрация – фазовый состав – параметр решетки – свойства // ФММ. 2017. Т. 118. № 10. С. 1017–1029.
9. Gludovatz B., Hohenwarter A., Catoor D., Chang E.H., George E.P., Ritchie R.O. A fracture-resistant high-entropy alloy for cryogenic applications // Science. 2014. V. 345. № 6201. P. 1153–1158.
10. Астафурова Е.Г., Мельников Е.В., Реунова К.А., Москвина В.А., Астафуров С.В., Панченко М.Ю., Михно А.С., Тумбусова И.А. Температурная зависимость механических свойств и закономерностей пластического течения литых многокомпонентных сплавов Fe₂₀Cr₂₀Mn₂₀Ni₂₀Co_{20-x}C_x ($x = 0, 1, 3, 5$) // Физическая мезомеханика. 2021. Т. 24. № 4. С. 52–63.
11. Otto F., Dlouhý A., Somsen Ch., Bei H., Eggeler G., George E.P. The influences of temperature and microstructure on the tensile properties of a CoCrFeMnNi high-entropy alloy // Acta Mater. 2013. V. 61. P. 5743–5755.
12. He J.Y., Zhu C., Zhou D.Q., Liu W.H., Nieh T.G., Lu Z.P. Steady state flow of the FeCoNiCrMn high entropy alloy at elevated temperatures // Intermetallics. 2014. V. 55. P. 9–14.
13. Otto F., Dlouhý A., Pradeep K.G., Kuběnová M., Raabe D., Eggeler G., George E.P. Decomposition of the single-phase high-entropy alloy CrMnFeCoNi after prolonged anneals at intermediate temperatures // Acta Mater. 2016. V. 112. P. 40–52.
14. Pickering E.J., Muñoz-Moreno R., Stone H.J., Jones N.G. Precipitation in the equiatomic high-entropy alloy CrMnFeCoNi // Scripta Mater. 2016. V. 113. P. 106–109.
15. Heczko M., Mazánová V., Gröger R., Záležák t., Hooshmand M.S., George E.P., Mills M.J., Dlouhý A. Elemental segregation to lattice defects in the CrMnFeCoNi high-entropy alloy during high-temperature exposures // Acta Mater. 2021. V. 208. P. 116719.
16. Klimova M.V., Shaysultanov D.G., Zhrebtsov S.V., Stepanov N.D. Effect of second phase particles on mechanical properties and grain growth in a CoCrFeMnNi high entropy alloy // Mater. Sci. Eng. A. 2019. V. 748. P. 228–235.
17. Park N., Lee B.-J., Tsuji N. The phase stability of equiatomic CrMnFeNi high-entropy alloy: Comparison between experiment and calculation results // J. Alloys Compounds. 2017. V. 719. P. 189–193.
18. Hsieh C.C., Wu W. Overview of intermetallic sigma (σ) phase precipitation in stainless steels // International Scholarly Research Notices. 2012. V. 2012. № 4. P. 1–16.
19. Новиков И.И. Теория термической обработки металлов. Металлургия, 1986. 480 с.

20. Физическое металловедение: в 3-х т. / Под ред. Кана Р.У, Хаазена П.Т. Т.3: Физико-механические свойства металлов и сплавов: пер. с англ. Металлургия, 1987. 663 с.
21. Kawamura M., Asakura M., Okamoto N.L., Kishida K., Inui H., George E.P. Plastic deformation of single crystals of the equiatomic Cr–Mn–Fe–Co–Ni high-entropy alloy in tension and compression from 10 K to 1273 K // *Acta Mater.* 2021. V. 203. P. 116454.
22. Gali A., George E.P. Tensile properties of high- and medium-entropy alloys // *Intermetallics.* 2013. V. 39. P. 74–78.
23. Wu Z., Bei H., Pharr G.M., George E.P. Temperature dependence of the mechanical properties of equiatomic solid solution alloys with face-centered cubic crystal structures // *Acta Mater.* 2014. V. 81. P. 428–441.
24. Liu D., Wang Q., Wang J., Chen X.F., Jiang P., Yuan F.P., Cheng Z.Y., Ma E., Wu X.L. Chemical short-range order in Fe₅₀Mn₃₀Co₁₀Cr₁₀ high-entropy alloy // *Materials Today Nano.* 2021. V. 16. P. 100139.
25. Штремель М.А. Прочность сплавов. Ч. II. Деформация. МИСиС, 1997. 527 с.
26. Гольдштейн М.И., Литвинов В.С., Бронфин Б.М. Металлофизика высокопрочных сплавов. Металлургия, 1986. 312 с.
27. Haglung A., Koehler M., Catoor D., George E.P., Kerpens V. Polycrystalline elastic moduli of a high-entropy alloy at cryogenic temperatures // *Intermetallics.* 2015. V. 58. P. 62–64.

**ПРОЧНОСТЬ
И ПЛАСТИЧНОСТЬ**

УДК 539.4

**ПРОГНОЗ РАЗРУШЕНИЯ МАТЕРИАЛОВ
С НЕОДНОРОДНОЙ СТРУКТУРОЙ**© 2022 г. А. В. Кудря^а, *, Э. А. Соколовская^а^аФедеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
“Национальный исследовательский технологический университет “МИСиС”,
Ленинский просп., д. 4, стр. 1, Москва, 119049 Россия

*e-mail: avkudrya@misis.ru

**e-mail: sokolovskaya@misis.ru

Поступила в редакцию 04.08.2022 г.

После доработки 19.10.2022 г.

Принята к публикации 27.10.2022 г.

Рассматриваются структурные и металлургические факторы, оказывающие влияние на различия в сопротивлении сталей и сплавов разрушению, необходимые для прогноза разрушения сред с неоднородной структурой. Рассматриваются перспективы цифровизации измерения параметров структуры и поверхностей разрушения путем применения алгоритмов “*Big Data*”.

Ключевые слова: неоднородность структуры и разрушения, цифровизация измерений в металловедении, количественное описание структур и разрушения, прогноз разрушения материалов, алгоритмы “*Big Data*”, приемы когнитивной графики

DOI: 10.31857/S0015323022601088

ВВЕДЕНИЕ

Прогноз разрушения конструкций во многом определяется полнотой оценки качества исходных материалов, это также влияет и на оценку остаточного ресурса. В своей основе стали и сплавы представляют собой среду, неоднородность морфологии которой может быть весьма велика, особенно при промышленном производстве. Разнообразии структур и их геометрии затрудняет выработку общих подходов к выделению критических параметров структуры, лимитирующих свойства материалов [1–3]. Неоднородность морфологии структуры определяет разброс вязкости не только между изделиями, но и различие в механизмах разрушения в пределах одного изделия (образца). Для решения задач, связанных с получением объективной оценки поведения материала в конструкции, требуется понимание механизмов разрушения среды с неоднородной структурой. Стандартной техники измерений не всегда достаточно для оценки разрушения таких структур. Для этого необходимы цифровые процедуры измерения характеристик неоднородности структуры и разрушения, и сопоставление полученных результатов. Неотъемлемое условие успешного применения такого подхода — соответствующее метрологическое обеспечение.

Свойства металла являются — результатом совокупности операций, выполняемых на протяже-

нии всей технологической цепочки: от выплавки до конечной термической обработки. Однако прогноз его прочности, пластичности и вязкости могут дать “раскопки данных” (*data mining*) контроля технологического процесса и конечного продукта. Это важно и для выработки рекомендаций, направленных на улучшение качества продукции. Средства “интеллектуального анализа данных” пассивных наблюдений, “раскопки данных”, “*Big Data*” [4] стали быстро развивающейся областью прикладной статистики. Однако выбор алгоритмов для конкретной задачи производства требует анализа ее содержания технологом, что предполагает знание механизмов эволюции структур и дефектов по всей технологической цепочке и закономерностей разрушения металла, как среды с неоднородной структурой. Это предполагает возможность измерений параметров структур и разрушения с целью их прямого сопоставления и выделения на этой основе критических элементов структуры, лимитирующих неоднородность качества металла. В этой связи очевидно, что для прогноза разрушения материалов необходимо знание закономерностей разрушения материалов, как среды с неоднородной структурой, ее формирования в соответствии с разнообразными проявлениями технологической наследственности в рамках промышленной технологии [1].

1. МАСШТАБЫ НЕОДНОРОДНОСТИ СРЕДЫ СО СТРУКТУРОЙ И ЕЕ РАЗРУШЕНИЕ

Формирование различий в строении номинально однотипных структур в сталях, определяемых многообразием сценариев технологической наследственности (механизмов эволюции структур и дефектов) в рамках промышленной технологии, начинается со стадии выплавки металла. В соответствии с диаграммой фазового равновесия затвердевающий металл и расплав различаются по составу. Появление первых кристаллов от поверхности к оси слитка дает разницу в составе по его сечению (зональная ликвация). Ее масштабы – производная типа диаграммы состояния, скорости затвердевания и направления теплоотода при кристаллизации, которые зависят от размеров и формы слитка или непрерывнолитой заготовки.

Кристалл растет из расплава как дендрит, который может быть размером до 1–10 см. У дендритного скелета имеется два параметра: расстояние между осями дендритов Λ и отношение наибольшей и наименьшей концентрации элемента (в осях и в межосях дендритов) $K = c_{\max}/c_{\min}$ – коэффициент ликвации. В зависимости от размеров слитка и зон ликвации в нем шаг осей дендритов первого порядка может быть равен $\Lambda_1 = 0.1–3$ мм, а второго – $\Lambda_2 = 3–100$ и даже до 400 мкм, обычно на практике используют средний шаг (период) осей дендритов на случайной секущей $\Lambda \approx \Lambda_2$. Дендритную ликвацию определяют скорость фронта кристаллизации w и градиент температуры на этом фронте $\text{grad } T$. От поверхности к оси слитка градиент температуры $\text{grad } T$ убывает и шаг дендритов Λ растет. Отсюда наблюдаемое различие морфологии дендритной структуры не только между зонами ликвации, но и в пределах каждой из них.

Важен не только размер дендритов, но и связанная с ним степень дендритной ликвации. Дисперсность дендритов ограничивает диффузионное перераспределение примесей и уменьшает неоднородность состава. Степень ликвации может быть достаточно велика, например, в слитках легированных конструкционных сталей с 0.1–0.4% С находили степень ликвации $K_{\text{Cr}} = 1.3–2.1$; $K_{\text{Mn}} = 1.2–1.9$; $K_{\text{Si}} = 1.3–1.7$ [5]; $K_{\text{Ni}} = 1.2–1.8$ (поковки из стали 38ХНЗМФА-Ш). Ликвацию усиливает углерод, одновременно перераспределяясь вслед за основными легирующими элементами (уже после затвердевания): выравнивая свою термодинамическую активность и уходя в объемы с избытком карбидообразователей (W, Mo, Cr, Mn), покидая объемы с избытком ферритообразователя (Si) [1].

Примеси и обогащенный серой легкоплавкий ликват оттесняется в межосные и междендритные промежутки слитка. Отсюда дальнейшие последствия

ликвации в слитке – неравномерность геометрии неметаллических включений (НВ): размеров, формы и размещения. Чем мельче дендриты, тем меньше ликвация серы [1] и мельче сульфиды. Статистику геометрии включений в масштабах изделия (образца) может дать серный отпечаток по Бауману. Так, например, для поковки из стали 38ХНЗМФА измерения параметров его темных пятен (на серии последовательных кадров площадью 100 мм², вырезанных в масштабе сечения поковки в горизонтальном, вертикальном и диагональном направлениях) дали следующие данные о загрязненности сульфидами по сечению поковки (центральная, промежуточная и периферийная зоны поковки): плотность ρ – от 1.15–1.50 до 0.60–0.90 и 0.60–0.97 шт./мм²; объемная доля $V_{\text{тп}}$ – от 3.5–5.0 до 1.5–2.7 и 0.9–2.0%; средний диаметр $\langle d_{\text{тп}} \rangle$ – от 0.18–0.21 до 0.16–0.18 и 0.11–0.16 мм. Распределение темных пятен по размерам имеет асимметричный характер (рис. 1) [6], он отражает характер распределения НВ в целом, чем больше их размер, тем меньше вероятность появления в поле зрения. Вид распределения важен для оценки эффективности применения средних значений размеров НВ при сопоставлении различных выборок результатов измерения их геометрии.

Следующий важный фактор – корреляция в размещении включений, например, строчечность хрупких оксидов из-за их дробления при прокатке. Возможна также неоднородность распределения частиц, в частности, сульфидов вследствие зональной ликвации или образования более компактного кластера в объеме грязного ликвата, локализованного в междуветвях дендрита на завершающем этапе кристаллизации. Выделить из случайной россыпи частиц плотную цепочку точек вдоль некоторой кривой (известного вида) можно, используя конформные преобразования плоскости [7]. Оценку различий между случайными множествами точек на плоскости (или центров частиц, малых в сравнении с расстоянием r между ними) можно провести, например, с помощью алгоритмов, использующих разбиение плоскости на полиэдры Вороного [8]: все точки внутри каждого из полиэдров лежат ближе к его центру, чем к центрам всех других соседних полиэдров. Такое разбиение позволяет определить ближайших соседей каждой частицы и измерить расстояние между ними. Левый и правый хвосты такого распределения характеризуют высокую вероятность образования вязкого излома и благоприятные условия для развития пластической деформации соответственно. Отличие в размещении НВ может быть достаточно велико даже в пределах одного изделия. Например, в пределах поковки из стали 38ХНЗМФА, для двух случайных мест вырезки фрагментов изображений НВ (одинаковой площади), средние значения расстояний между

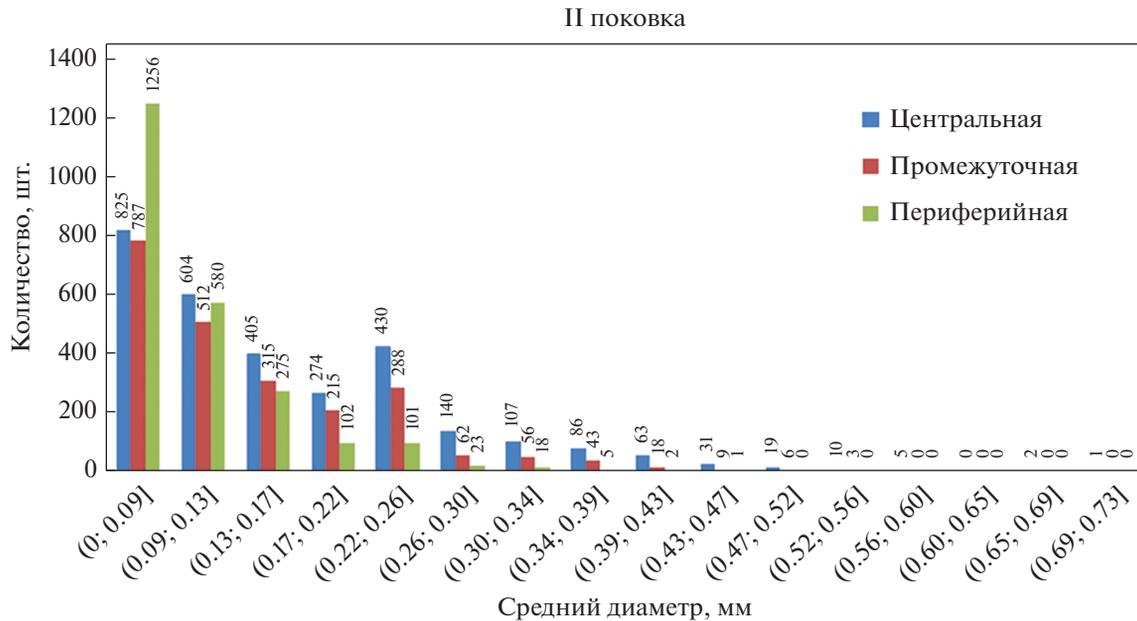


Рис. 1. Распределение пятен серного отпечатка по размерам в различных зонах поковки из стали 38ХНЗМФА.

частицами $\langle r \rangle$ составили 447 ± 14 и 314 ± 12 мкм. Отличаются не только средние значения, но и выборки измерений в целом (рис. 2): по критерию Колмогорова–Смирнова [9, 10] при риске 0.001 $\lambda_{\text{эксп}} = 12.98 > \lambda_{\text{табл}} = 1.95$, следовательно, отличие выборок значимое. Такое различие также может внести вклад в появление разброса ударной вязкости по сечению поковки.

Переменное содержание легирующих элементов (а с ними и углерода) в литой структуре приводит к разнице в критической скорости охлаждения аустенита, в результате чего при одной и той же скорости охлаждения стали в осях дендритов и между ними можно получить разную структуру. Отсюда влияние ликвации на прокат — структурная полосчатость среднеуглеродистой стали: мартенсит-бейнитная, бейнит-перлитная, феррит-перлитная, и карбидная строчечность в высокоуглеродистой стали.

Другая причина полосчатости микроструктуры также связана с ликвацией: размещение легкоплавких неметаллических включений (сульфидов и силикатов) внутри ячейки дендрита и “раскатка их в нить” прокаткой. В месте соприкосновения с силикатом аустенит обогащен кремнием, отчего термодинамическая активность растворенного углерода здесь выше, и он отсюда вытесняется. Это приводит к феррито-перлитной полосчатости, в структуре возникают ферритные строчки с нитью силиката на оси ферритной полоски.

Слой вблизи нитей MnS обогащен марганцем, из-за чего туда “втягивается” углерод, что после охлаждения приведет к образованию полос перли-

та. В итоге получается тот же результат — чередующиеся полосы феррита и перлита вдоль направления прокатки.

При описании структуры и морфологии изломов важное значение имеет выбор информативных параметров их геометрии. Ручные измерения объективно ограничены трудоемкостью, отсюда преобладание эталонных шкал или словесного описания в нормативных документах. При этом необходимо знание механизмов деформации и разрушения неоднородных структур и статистика распределения отдельных элементов структуры по размерам. Например, при оценке неоднородности морфологии включений НВ в подшипниковой стали представляет интерес не весь их размерный ряд, наблюдаемый в световом микроскопе (от 1 мкм и выше), а включения поперечного размера от 10 до 20 мкм. Это те “крупные” включения, вероятность попадания которых в приповерхностный слой, где действуют максимальные контактные напряжения, будет максимальна. Именно они будут определять массовое качество подшипников, в отличие от частиц большего размера, которые будут вызывать провал свойств отдельного подшипника, но такой дефект можно будет выявить средствами неразрушающего контроля.

При вязком разрушении сплавов отстой НВ (пластичных) от матрицы или их растрескивание (хрупких) приводит к появлению пор, а пластический рост и слияние последних обеспечивает рост макротрещины. Это приводит к ямочному строению вязкого излома в виде половинок слившихся пор (нередко с включением в центре). В условиях

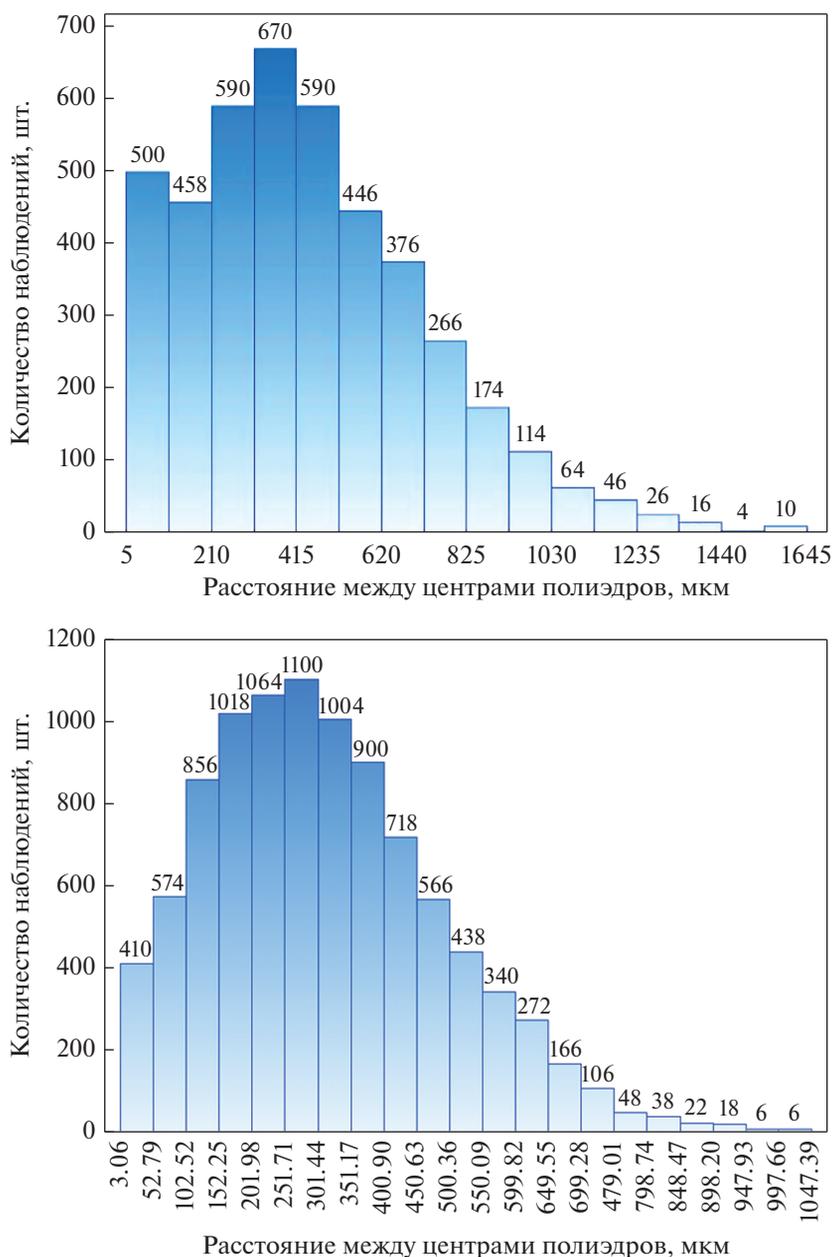


Рис. 2. Различия в статистике распределения расстояний между НВ – по разбиениям на полиэдры Вороного их изображений ($\times 100$) в масштабе образцов, вырезанных из различных мест зон крупной поковки из улучшаемой стали 38ХНЗМФА.

плоской деформации зависимость вязкости разрушения K_{Ic} от поперечного размера d и объемной доли включений V (одинаковых и равноосных) выражается через среднее (в трех измерениях) расстояние $\Lambda \approx d/V^{1/3}$ между частицами [11].

Однако особенность неметаллических включений заключается в широком диапазоне их размеров (от 1 до 10^6 мкм) при незначительной объемной доле $\sim 0.01-0.1\%$. Причем с увеличением размера НВ снижается вероятность их наблюдения на шлифе. Распределение размеров ямок в

вязком изломе повторяет распределение НВ [8, 11]. При этом нет оснований считать, что их размещение всегда будет иметь случайный характер, в силу протекания различных сценариев технологической наследственности возможно образование их скоплений или областей с пониженной концентрацией. Это облегчает зарождение вязкого излома и протекание пластической деформации соответственно.

Такое многообразие различий в загрязненности стали неметаллическими включениями (на-

ряду с неоднородностью микроструктуры) приводит к различиям в уровне энергоемкости вязкого разрушения. Качественной оценки морфологии сопутствующих однотипных вязких изломов обычно недостаточно для выявления причин такого разброса, например, более чем двукратного роста различия ударной вязкости сталей с разнородной структурой (сорбит отпуска в сортовом прокате, разномасштабная ферритно-перлитная полосчатость в микроструктуре листовых сталей, различие в неоднородности морфологии НВ и неоднородности областей феррита в сталях, где после малого укова сохранился рисунок дендритной структуры; стали 40Х2Н2МА, 09Г2С, 16Г2АФ, 15Х2НМФА и 38ХН3МФА соответственно) [8]. Различия в строении изломов смогла выявить только представительная статистика результатов измерений параметров изломов средствами 2D- и 3D-размерности. К их числу, например, относится различие значений коэффициентов асимметрии эмпирических распределений количества соседней ямок, определяемых на основе разбиения 2D-изображений изломов на полиэдры Вороного, значений диаметров и глубин ямок, толщин перемычек между соседними ямками, определенных из 3D-моделей рельефа, полученных методами стереофотограмметрии.

Было обнаружено, что сопротивление разрушению связано с долей перемычек и их толщиной в изломе между смежными ямками. Снижению их доли с 0.50 до 0.27 сопутствует изменение относительного сужения ψ с 40 до 80% и ударной вязкости от 0.52 до 2.72 МДж/м² (коэффициенты корреляции линейных зависимостей R составили 0.81 и 0.96 соответственно). При этом в зависимости от уровня ударной вязкости соотношение доли перемычек, разрушившихся по механизмам мезоотрыва $v_{\text{мо}}$ и среза $v_{\text{ср}}$ ($v_{\text{мо}}/v_{\text{ср}}$), изменялось в диапазоне от 0.65 до 1.9. Максимальным значениям вязкости соответствовало разрушение перемычек по линии действия касательных напряжений (разрушение срезом). В развитии микропластической деформации металлической матрицы, предшествующей слиянию смежных пор, что определяет работу распространения трещины по дну макрохрупкого квадрата (хрупкая составляющая в изломе ударных образцов, окруженная по периметру вязкой составляющей – ГОСТ 4543), существенную роль играет также уровень пластичности самой матрицы отсюда наблюдаемая корреляция параметров изломов с характеристикой пластичности ψ .

Вариация значений характеристик распределения неоднородностей структуры и их связь с ударной вязкостью показывает, что для выявления различий в морфологии изломов необходимо применение более широкого спектра характери-

стик, в частности, тех, что оценивают статистику их распределения по размерам.

Морфология вязких изломов прямо связана со структурой, например, с размещением НВ. Так, статистика полиэдров Вороного выявила взаимосвязь между размещением ямок в изломах (трех образцов, вырезанных из различных мест крупной поковки из стали 38ХН3МФА) и темных пятен серного отпечатка по Бауману [6]. Это указывает на возможность прогноза вязкого разрушения на основании анализа структуры стали.

Для прогноза разрушения неоднородных структур необходимы соответствующие количественные оценки сопротивления разрушению, в первую очередь хладноломкости и вязкости разрушения. Существующие подходы, например, сериальные ударные испытания по методике Давиденкова обычно фиксируют значительный разброс значений ударной вязкости в интервале температур вязко-хрупкого перехода. Например, для листовой стали 09Г2С (по результатам приемосдаточных испытаний ~1200 плавок) размах значений $KCU \Delta = KCU^{\text{max}} - KCU^{\text{min}}$ при температурах -40 , -60 и -70°C составил 200, 340 и 280 Дж/см² соответственно. Это косвенный признак неоднородности структур, как в масштабах образца, так и от образца к образцу, что порождает “размытие” порога хладноломкости. Развитая структурная неоднородность, в частности, в крупных поковках из улучшаемой стали 38ХН3МФА-Ш приводит к значительному разбросу ударной вязкости во всем диапазоне температур испытания, отчего порог хладноломкости “размывается”, и сериальные кривые удовлетворительно описываются линейной функцией (коэффициент детерминации в диапазоне 0.84–0.92). Это затрудняет оценку степени влияния различных аномалий структуры на хладноломкость [1].

В таких случаях могут быть перспективны микромеханические сериальные испытания на микрообразцах, габариты которых сопоставимы с масштабом структурной неоднородности, где критерием перехода от вязкого к хрупкому разрушению является изменение пиковой амплитуды акустической эмиссии не менее, чем на порядок [12]. Именно они, в частности, позволили показать [13], что в крупных поковках из улучшаемой стали 38ХН3МФА-Ш в интервале от -130 до -100°C хрупко разрушается только межосевое пространство, а ниже -130°C хрупко разрушаются и оси дендритов. При этом наблюдаемая в этих же поковках аномалия вязкого разрушения – камневидный излом (разрушение по кластерам субмикронных и микронных НВ, выделившихся по границам перегретого зерна аустенита), с хладноломкостью не связана.

Разрушение среды с неоднородной структурой достаточно сложно оценить в терминах механики разрушения, особенно при развитой пластической деформации, когда не удается достоверно оценить критический коэффициент интенсивности напряжений при плоской деформации K_{IC} . Например, при определении критериев нелинейной механики разрушения: деформационного – критическое раскрытие трещины (КРТ) δ_c , и энергетического – интеграл Черепанова–Райса (J -интеграл), в соответствии с ГОСТ 25-506–85 не всегда однозначен выбор максимального значения нагрузки (точка C на регистрируемой в процессе испытания диаграмме “нагрузка–смещение берегов трещины”) при нахождении величин δ и J -интеграла. Если исходить из концепции КРТ, как максимального раскрытия в устье трещины, при котором начинается ее распространение, то очевидно, что только мониторинг разрушения способен объективно выделить критические стадии статического роста трещины. Этот же подход правомерно отнести и к определению J -интеграла.

Не исключено, что при нахождении КРТ более корректным будет применение классической концепции [14], исходящей из представления о том, что раскрытие трещины происходит путем вращения ее берегов относительно некоторого центра. При таком подходе есть возможность определения величины δ_c с привязкой к структуре, при условии учета геометрии раскрытия и кинетики распространения трещины [15]. Показано, в частности, что для крупных поковок из улучшаемой стали 38ХНЗМФА–Ш разброс значений δ_c только в пределах одного положения переднего фронта статической трещины (по толщине образца), при учете не только его кривизны, но и изрезанности, отражающей неоднородность морфологии разнородных структур, может достигать 10–20% и более.

Понимание механизмов разрушения среды с разнородной структурой важно не только для прогноза ее сопротивляемости разрушению по имеющемуся ее строению – *post factum*, но и для выработки принципов конструирования оптимальной конфигурации структур и размеров (формы) отдельных ее элементов под заданный уровень свойств. Такой подход был реализован при определении оптимального состава умеренно легированной быстрорежущей стали 17М6Ф5Б (“под гранульную технологию”) для мелкого фасонного инструмента, режущего труднообрабатываемые материалы [16]. Так же “конструировались” жаропрочные интерметаллидные композиты с сотовой структурой – “драже”, из алюминидов никеля внутри и тугоплавкого металла снаружи [17].

Для твердых сплавов – наплавов рабочих органов почвообрабатывающих сельскохозяйствен-

ных машин, обычно характерна сложная структура, состоящая из достаточно прочной матрицы, в которой размещены упрочняющие частицы (бориды, карбиды различной природы и др.) [18]. Многократное воздействие на сплав абразивных частиц почвы приводит к достижению в локальных объемах наплавки предела прочности матрицы и к появлению в них трещин (очагов разрушения).

Сопоставление результатов измерения геометрии строения структуры и морфологии изломов в масштабе наплавки [19] выявило зависимость критической степени локальной деформации ϵ прослоек материала, окружающего упрочняющие частицы, от средней толщины вязких прослоек и коэффициента асимметрии распределения значений их толщин. Из полученного соотношения можно определить геометрические параметры структуры, при которых достигается необходимый уровень критической деформации ϵ , при котором начинается разрушение матрицы. Или решить обратную задачу: по имеющимся типам морфологии структуры твердых сплавов составить прогноз риска преждевременного разрушения наплавки.

2. ЦИФРОВИЗАЦИЯ ИЗМЕРЕНИЙ ПАРАМЕТРОВ СТРУКТУР И РАЗРУШЕНИЯ

Для прогноза разрушения конструкционных материалов есть три источника информации: изображения структуры и изломов, результаты испытаний (механических и физических), базы данных производственного контроля процесса и конечного продукта. До последнего времени оценка изображений структуры и поверхностей разрушения предусматривала в основном их сравнение с эталонными изображениями, сейчас современные вычислительные мощности и программное обеспечение дают возможность получения принципиально иной информации об их строении. Однако ее объективность будет определяться уровнем метрологического обеспечения процедуры анализа изображения. На этой основе оказывается возможным прогноз свойств неоднородной структуры из описания геометрии ее составляющих в сопоставлении с морфологией изломов.

Цифровые изображения структуры и изломов представляют собой поле яркости $z(x, y)$ – однозначной функции координат на плоскости кадра в 256 оттенках серого, где светлые и темные участки отвечают той или иной составляющей структуры или излома. Отдельные точки изображения – пиксели со своим уровнем яркости (серого) объединены чаще всего в прямоугольную матрицу размера $m \times n$.

При прочих равных условиях (оптические параметры, характеристики светочувствительной мат-

рицы) качество цифрового изображения лимитируется контрастом K — отношением разности яркостей B_0 различных элементов изображения и фона B_f к одной из этих яркостей $K = (B_0 - B_f)/B_f$. Варьирование в пределах переходной зоны “объект — фон” на первичном цифровом изображении в 256 уровнях серого с целью его перевода в бинарное (матрица вида “1-0”, где элементу структуры отвечает “1”, а фону — “0”) может привести к изменению геометрии отдельных однотипных элементов (размеров, площадей и формы), а в результате дробления или слияния нескольких элементов — к изменению их количества [20]. Это может исказить статистику измерений геометрических характеристик объектов. Например, измерения объемной доли мелких включений сопоставимы лишь при едином алгоритме и параметрах настройки для опознавания “края” частиц. Меняя аппаратуру (различные модификации одного и того же автоматического анализатора изображений), на одних и тех же шлифах (полях зрения) получали разницу в объемной доле мелких частиц до 2–3-кратной, а вытянутых включений — до 4–5 раз [1].

Существующее многообразие алгоритмов бинаризации, например, [21] указывает на различные подходы к выбору порогового значения. В частности, для одних и тех же изображений (полей зрения) типичных структур: дендритной, феррито-перлитной полосчатости в микроструктуре, НВ стали 38ХН3МФА, 09Г2С, использование таких распространенных алгоритмов бинаризации, как метод среднего, локального среднего и Оцу [21] выявило существенное различие результатов. Так, максимальное и минимальное средние значения (для трех бинарных изображений, полученных таким образом) поперечных размеров дендритов $\langle d \rangle_{\max}/\langle d \rangle_{\min}$ различались в 5 раз; этому соответствовало и различие в количестве дендритов — 2.7 раз; средний шаг полос перлита отличался более чем в 7 раз; количество НВ — в 43 раза, а их объемная доля V — почти в 30 раз.

Их этого вытекает, что обоснованный выбор уровня (порога) бинаризации в значительной мере определяет воспроизводимость и сопоставимость результатов измерения элементов изображения. Для изображений со сложным иерархическим строением, например, таких как дендритная структура, в этой связи полезным оказалось построение зависимости площади дендритов F от их периметра P , при последовательном варьировании порога бинаризации с шагом, соответствующим одному уровню серого от 0 до 255 (рис. 3а). Полученная в результате S -образная кривая отражает характер изменения морфологии изображения с изменением порога бинаризации: от абсолютно черного (уровень серого равен нулю) с последующим его “собираанием” в цельную бинарную карти-

ну за счет добавления составляющих структуры исходно более светлого цвета.

Перегибу на кривой соответствует начало перехода к постепенному “вымыванию” темной составляющей на изображении, которое завершается формированием абсолютно белого изображения. Линейный характер двух составляющих кривой отражает самоподобность изображений структуры [22], полученных при пошаговом изменении контраста.

“Нос” кривой соответствует смене механизма формирования бинарного изображения, и отвечающий ему уровень контраста может быть использован в качестве величины порога бинаризации [23].

В тех структурах, где есть несколько составляющих, отличающихся уровнем интенсивности яркости, на S -образной кривой может появиться несколько перегибов (рис. 3б), которые будут определять индивидуальные условия контраста для каждой из них. Применение такого подхода может обеспечить поэтапное выделение групп объектов идентичной природы для последующего их измерения.

Для изображений объектов точечной природы, например НВ, предпочтительнее будет применение локальных алгоритмов бинаризации. В таких случаях решение об уровне бинаризации принимается на основе анализа полей яркости частиц, фона и переходной зоны “частица—фон”. Очевидно, что выбор процедуры бинаризации предполагает индивидуальную “настройку” под определенный тип структуры, основанную на изучении закономерностей строения ее поля яркости.

При количественном анализе изображений в материаловедении важное значение играет “отсечение” шумов, интенсивность яркости которых может соответствовать оттенкам серого одной или нескольких структурных составляющих, однако при этом наблюдается их отличие в размерах и форме. Для этого эффективным может оказаться сочетание процедур “эрозия—дилатация”, проводимых с учетом имеющихся представлений о природе структур, представленных на рассматриваемых изображениях. Например, для изображений сохранившейся литой структуры в крупных поковках из улучшаемой стали 38ХН3МФА в зонах ликвации с грубыми равноосными дендритами, метод “случайной хорды” на длине 250 мм дал среднее расстояние между осями первого порядка 1.6 ± 0.1 мм. На них наблюдались “наросты”, отдаленно напоминавшие зародыши осей первого, возможно, второго порядка. Локальные измерения содержания хорошо ликвирующих элементов в этих областях не выявили закономерности в их размещении. При обычном визуальном наблюдении наличие таких составляю-

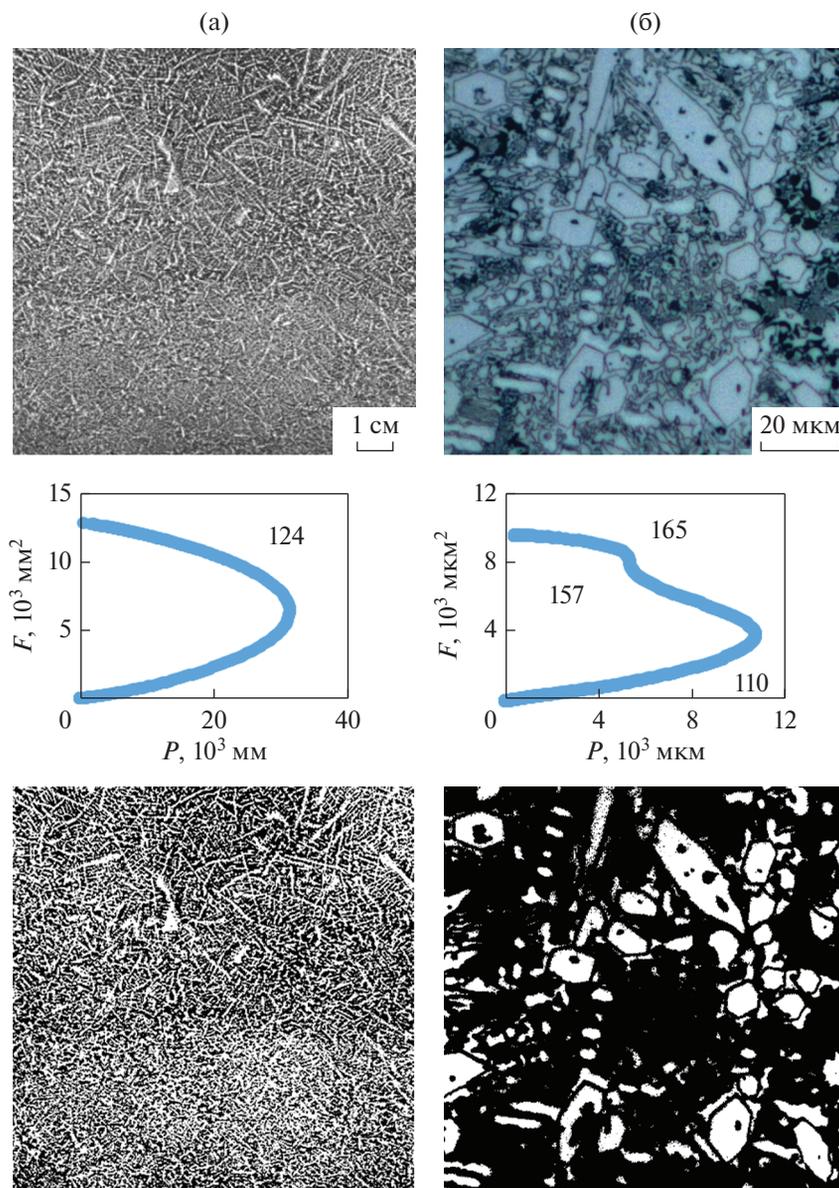


Рис. 3. Бинаризация изображений дендритной структуры стали 38ХНЗМФА (а) и твердого сплава на основе железа (б) на основе построения зависимости площади светлых структурных составляющих F от их периметра P , при последовательном варьировании порога бинаризации с шагом, равным одному уровню серого (от 0 до 255). Итоговые изображения при уровнях бинаризации 124 и 157 соответственно.

ших не должно сказаться на оценках строения структуры. Однако при массовых автоматических измерениях геометрии дендритной структуры, например, методом “случайной хорды”, такие артефакты могут исказить результаты определения средних значений поперечных размеров дендритов или их шага. Это делает необходимой фильтрацию артефактов на изображении.

Аналогичная ситуация наблюдается при измерении геометрии НВ. ГОСТ 1778 предусматривает их просмотр при увеличении 100 крат, при этом 1 мм на изображении соответствует 10 мкм в масштабе образца. Сопутствующее разрешение тако-

го цифрового изображения обычно достаточно высоко (1 пкс ~ 0.40–0.60 мкм) устанавливает нижнюю границу регистрируемых размеров темных объектов. Однако меру их соответствия НВ в спорных случаях металлограф может установить только визуально. Для выделения единичных объектов друг от друга глазом человека на изображении, их минимальный размер должен составлять 0.1–0.3 мм. Большее значение уже используется для нанесения мелких деталей на карты и технические планы, но в металлографии важно не только различить объект, но и идентифицировать его. Поэтому возможные противоречия при

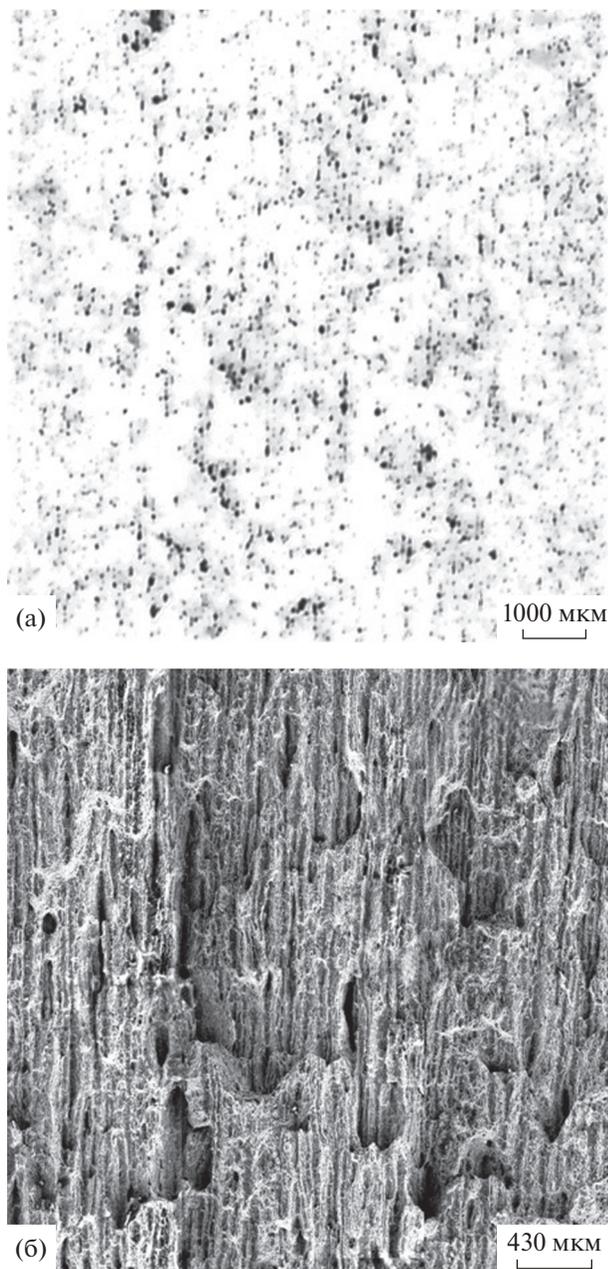


Рис. 4. Размещение сульфидов в листовой стали 16Г2АФ – по изображению серного отпечатка по Баману (а), приводящих к зарождению на границе их раздела с полосками перлита в микроструктуре шиферообразного излома (б); ориентация всех изображений относительно направления прокатки идентичная.

оценке загрязненности стали НВ могут быть устранены при ограничении минимальных размеров поперечника частиц величиной $d \geq 10$ мкм (или при подтверждении их природы в случае рассмотрения этих же полей зрения при больших увеличениях).

В ряде случаев задача фильтрации состоит в разделении или выделении объектов различной

(однотипной) природы. Например, “кучность” пятен серного отпечатка, оцениваемая по уменьшению их периметра при слиянии вследствие дилатации (попиксельного последовательного смещения с шагом 1 пиксел их контуров в сторону увеличения размеров каждого пятна), помогла выявить преимущественное местонахождение сульфидов в крупных поковках из улучшаемой стали 38ХНЗМФА –междендритные области [13]. Однако, только в графическом редакторе Adobe PHOTOSHOP™ существует более десятка фильтров, реализующих процедуру различных схем дилатации, и только 3–4 из них позволяют реализовать процедуру с учетом геометрии размещения пятен серного отпечатка (в междендритных областях).

Эти фильтры были уже не столь эффективны при обработке изображения серного отпечатка в листе из стали 16Г2АФ (рис. 4а), где наблюдалась слабо выраженная ориентация темных пятен вдоль направления прокатки. Ее причиной могли быть крупные сульфиды марганца, вытянутые при прокатке в нитку, поперечником ~ 2 мкм, суммарной длиной 100–300 мкм и более, сориентировавшиеся в изломе шиферообразного типа – последовательности чередующихся выступов и впадин, вытянутых вдоль направления прокатки. Отслой по границе раздела ниток сульфидов марганца и примыкающих к ним полосок перлита с образованием вытянутых пор и их слиянием-сопутствует снижению ударной вязкости (рис. 4б). Однако только комбинация последовательной дилатации и фильтрации (с шагом 1 пкс) темных пятен на бинарном изображении серного отпечатка, сначала в направлении прокатки, а затем – в перпендикулярном ему, позволила оценить степень вытянутости темных объектов и их преимущественную ориентацию в направлении прокатки. Это означает, что по серному отпечатку возможно оценить риск образования шиферообразного излома.

При измерении по изображению параметров разномасштабных структур и изломов неизбежно возникает необходимость проведения оценки масштабов измерений, дающих воспроизводимые результаты. Это обстоятельство уже достаточно давно нашло свое отражение при классификации структур и изломов в требованиях нормативных документов к минимальным площадям объектов наблюдения, например, шлифов. Они сохраняют свою актуальность и при работе с цифровыми изображениями структур и изломов, где выбор минимально необходимого объема измерений, обеспечивающего воспроизводимость результатов, может быть строго обоснован. В качестве такого критерия может явиться достижение значений геометрического параметра какого-либо элемента структуры или обобщенной характеристики морфологии всего изображения в целом, инвариантных по отношению к последующему

увеличению объема наблюдения. Такой подход был, в частности, реализован для металла крупных поковок с сохранившимся рисунком дендритной структуры (рис. 5), где была установлена минимальная площадь изображения для каждой из зон ликвации. Ее можно оценить, например, по объемной доле V_d – количеству “светлых” объектов (дендритов) (%) на единице площади, и по соотношению числа “белых” точек в двух взаимно перпендикулярных направлениях – анизотропии A изображения макроструктуры. Минимальная площадь изображения S , начиная с которой объемная доля дендритов V_d и их анизотропия A значимо не изменялись составила 130–190; 260–790 и 200–450 мм² (в масштабе образца) для периферийной, промежуточной и центральной зон поковок соответственно. Для каждой из зон такая площадь кадра оказалась в 1.7–10 раз больше площади рабочих сечений стандартных ударных образцов и восьмикратных тангенциальных образцов типа III (Ø10 мм) на растяжение, что уже предполагает возможность разброса значений прочности, пластичности и вязкости металла из-за различий в строении структуры от образца к образцу.

Это означает, что прогноз свойств материалов на основе результатов стандартных испытаний может содержать в себе существенные риски, связанные со значительным разбросом экспериментальных данных вследствие неоднородности структуры.

При измерении параметров феррито-перлитной микроструктуры с полосчатостью стали 09Г2С (при увеличении 200 крат) было показано, что с увеличением объема измерений значения коэффициента асимметрии изменялись от 1.0 до 2.6, эксцесса – от 4.7 до 10.4, и стабилизировались, начиная с полей зрения площадью 0.5–4.3 мм² (в масштабе образца). Размеры таких площадей определяются масштабом неоднородности микроструктуры, которая может изменяться как по толщине листа, так и от листа к листу, от партии к партии.

Масштаб измерений важен и при оценке морфологии изломов. Их цифровая обработка на любых масштабах наблюдения (макро-, мезо- и микро) характеризуется высокой трудоемкостью, что лимитирует объем измерений. Отсюда известны трудности в описании изломов, например, в связи с попытками применить понятие фрактальной размерности D для объективной ранжировки изломов различной морфологии, например [24]. Полученные результаты оказались противоречивыми: на изломах идентичной природы значения D могли отличаться и практически совпадать, например, для хрупких и вязких изломов. Цифровизация измерений параметров поверхностей разрушения обеспечила быстрое на-

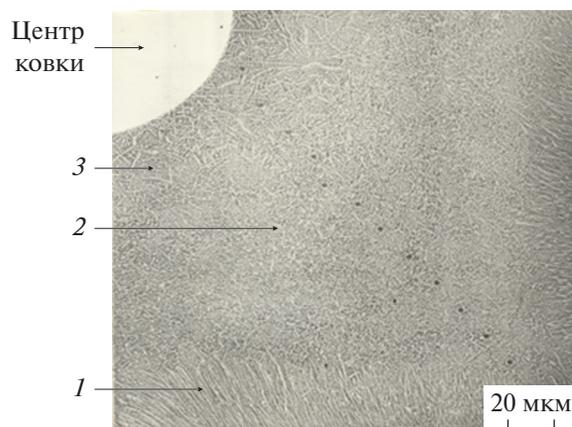


Рис. 5. Зоны столбчатых (периферийная – 1), мелкодисперсных (промежуточная – 2) и грубых (центральная – 3) дендритов в макроструктуре крупнойковки из улучшаемой стали 38ХНЗМФА.

копление необходимого массива воспроизводимых результатов в широком диапазоне масштабов (от микро- до мезо-), обработка которых не выявила существенных различий в значениях фрактальной размерности изломов различной природы: вязкого, хрупкого, смешанного и камневидного [25]. Получаемые на практике значения тангенса угла наклона (фрактальной размерности D) логарифмической зависимости длины профиля трещины L_k , измеренной с шагом δ_k , размах которого отличался более чем на два порядка, от величины шага, видимо, не имеют практического смысла, поскольку даже при их совпадении (при условии корректного их определения), это не означает, что механизмы разрушения будут идентичны. Полученные результаты еще раз подтверждают необходимость обоснования объема цифровых измерений, обеспечивающих достоверность и воспроизводимость результатов.

Таким образом, практика разработки и применения процедур цифровой обработки и измерений параметров структур и изломов показывает возможность получения воспроизводимых характеристик их морфологии, отражающих природу рассматриваемых объектов. Для этого при их обработке важен обоснованный выбор критериев бинаризации и фильтрации – на основе физических закономерностей формирования поля яркости изображений. При измерении – представительных объемов объектов измерений, с учетом их статистической природы. Из прямого сопоставления морфологии структур и изломов возможно выделение критических элементов, определяющих разрушение.

Это основа не только для совершенствования существующих технологий получения материалов с целью улучшения их качества, но и для разработки принципиально новых материалов (кон-

струирование структур под заданные свойства), прогноза разрушения материалов в конструкциях [1–3, 13, 26, 27].

3. ПРОГНОЗ СОПРОТИВЛЕНИЯ РАЗРУШЕНИЮ НА ОСНОВЕ “РАСКОПОК ДАННЫХ” ПРОИЗВОДСТВЕННОГО КОНТРОЛЯ

Ранний прогноз разрушения материала можно сделать еще на стадии его получения, на основе рассмотрения взаимосвязей между вариацией значений управляющих параметров технологии, включая химический состав стали, и характеристик материала, отвечающих за сопротивление разрушению. Металлургическая промышленность оснащена средствами измерения и сбора информации по всей технологической цепочке, в т. ч. в реальном времени. Это существенно расширило объем информации о технологии производства и конечном продукте. Если раньше такой анализ ограничивался статистическим обоснованием выборочного приемочного контроля, то затем он распространился на локальный мониторинг производственных операций. Сегодня же это анализ всей последовательности технологических операций производственного цикла (сквозной – от исходных материалов до конечного продукта). Его конечная цель – на основе разнообразных процедур обеспечить обнаружение слабых мест производства, прогноз качества продукта и непрерывное управление им на основе оптимизации технологии. Прогноз основывается на анализе различных сценариев выполнения технологических операций (в пределах нормативного поля допуска). Его главная сложность – в выдвигании различных вариантов обоснованных (и в принципе проверяемых) гипотез о различных цепочках событий, траекториях технологии (эволюции структур и дефектов), приводящих к широкой вариации качества металла.

При этом следует учитывать разнообразие статистической природы рассматриваемых объектов. В частности, распределения значений управляющих параметров (состава и технологии) не принадлежат к нормальному в принципе, поскольку формирование их хвостов ограничено снизу и сверху полем допуска. Нередко наблюдаются асимметричные распределения, например, из-за поддержания химического состава на верхнем или нижнем пределе марки сплава, и встречаются бимодальные распределения [28]. Это ограничивает применение классической статистики. Однако основное препятствие – отсутствие единого пространства параметров технологии: попадание в зону риска значений параметров (например, содержание фосфора на верхнем пределе) не обязательно приводит к негативным последствиям, ровно также, как и попадание их в

благоприятную зону не гарантирует положительного прогноза.

У снижения качества металла обычно много причин, и нередко это происходит неожиданно, когда все параметры технологии не выходят за пределы поля допуска (так называемые “внезапные вспышки брака”). В существующей последовательности технологических операций измеряемы и отчасти управляемы $K \sim 100$ параметров процесса ξ_k (“режимы”). На выходе регистрируется от десятка параметров качества y_i и более, у них свой уровень допуска d_i (свойства, структура, излом).

При наличии разветвленных сложно связанных причин, вызванных действием сложно взаимосвязанных факторов, традиционный “прогноз по возмущению” – действию одного из параметров технологии – обычно не эффективен. Для прогноза, а в последствии и управления необходимо описание K -мерной нелинейной (действующая технология находится вблизи оптимума) зависимости y_i (ξ_k). Для каждой из N партий продукта (плавки, садки, рулона) есть результаты измерения значений “режимов” $\{\xi_k\}$ и свойств y_i – “траектории процесса в пространстве параметров”. Ретроспективный анализ массивов данных заводского контроля должен дать вид и параметры зависимости y_i (ξ_k).

Из объема N вытекают математические ограничения на выбор метода выявления значимых связей “входной–выходной параметра”. Если “партией” является плавка (данной марки и сортамента), то обычно $N < 1000$ [1]. Уравнение регрессии y_i (ξ_k) в окрестностях оптимума при $K \sim 100$ параметрах ξ_k должно содержать $\sim K^2/2$ “перекрестных” членов $c_{ks} \xi_k \xi_s$, описывающих взаимодействие факторов. Отсюда поиск неизвестных c_{ks} ограничен в принципе, поскольку $K^2/2 \gg N$ – их количество существенно больше, чем число уравнений.

Однако можно ограничить саму задачу. Поскольку, как правило, грубо дискретны как аргументы ξ_k , так и функции – меры качества y_i , регрессию можно заменить дискриминантным анализом. Искать в пространстве $\{\xi_k\}$ только границу между областью риска, где находят $y < d_0$, и областью “благополучных” исходов “приемлемого качества”, где $y > d_0$, например, ниже и выше среднего значения по выборке результатов измерения параметра качества y_i . Минимум суммы двух ошибок дискриминации дает точка x , где разность соответствующих эмпирических распределений $\Phi_1(x)$ и $\Phi_2(x)$ наибольшая [9]. Такая непараметрическая дискриминация инвариантна к виду распределений, а для учета возможных корреляций обобщаема и на многомерные распределения [29].

Для поиска областей с доминирующим типом зависимости эффективными оказались сложные эвристические приемы когнитивной графики (выявление неочевидных зависимостей графическим путем). Например, полезным стало двумерное отображение областей существования объектов зависимостей $y_i(\xi_k)$ в виде “плотных облаков точек” на разных плоскостях $\xi_i - \xi_m$. В случае разделения облака на два, есть все основания предполагать соответствие этому объективных причин – наличие областей изменения параметров технологии, приводящего к качественной смене поведения системы. В целом, такой подход позволил оценить риски появления аномального вязкого разрушения (камневидного излома) в крупных поковках из улучшаемой стали 38ХНЗФМА-Ш еще в рамках технологического процесса. Он также дает возможность получить рекомендации по его предотвращению нелокальной корректировкой последствий отрицательных возмущений на последующих этапах технологического процесса в пределах его поля допуска [27].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что определение закономерностей разрушения среды с неоднородной структурой на основе применения цифровых технологий способно обеспечить прогноз разрушения материалов, провести оценку их остаточного ресурса, а также позволяет сформулировать рекомендации по совершенствованию технологии производства, обеспечивающей повышение качества конечного продукта.

Для прогноза риска разрушения материалов с неоднородной структурой необходимы метрологически обеспеченные цифровые измерения морфологии разнородных структур, изломов в макро-, мезо- и микромасштабах наблюдения и акустической эмиссии, проводимые с учетом статистической природы исследуемых объектов.

Сопоставление морфологии структур, изломов и свойств для данной группы сплавов или их состояний позволяет решить обратную задачу: выявить критические элементы структуры (или их группы и сочетания), величина которых x определяет данное свойство, и найти зависимость $Y(x)$, прогнозирующую это свойство для структур данного типа, отличающихся геометрией строения.

Ранний прогноз разрушения материалов возможен еще на стадии их получения, на основе рассмотрения взаимосвязей между вариацией значений управляющих параметров технологии и характеристик материала, отвечающих за сопротивление разрушению. Прогноз может быть осуществлен средствами непараметрической статистики и с использованием сложных эвристических

приемов когнитивной графики, предполагающих понимание закономерностей технологической наследственности и разрушения металла, как среды с неоднородной структурой.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сталь на рубеже столетий / Под ред. Ю.С. Карабасова. М.: МИСиС, 2001. С. 445–543.
2. Разрушение. В 2 кн. Кн. 1. Разрушение материала: моногр. / М.А. Штремель. М.: Изд. Дом МИСиС, 2014. 670 с.
3. Разрушение. В 2 кн. Кн. 2. Разрушение структур: моногр. / М.А. Штремель. М.: Изд. Дом МИСиС, 2015. 976 с.
4. Дюк В., Самойленко А. Data Mining. Учебный курс. СПб.: Питер, 2001. 368 с.
5. Голиков И.Н., Масленков С.Б. Дендритная ликвация в сталях и сплавах. М.: Металлургия, 1997. 224 с.
6. Кудря А.В., Соколовская Э.А., Нго Х.Н.Х., Кайкибаева А.С. Связь неоднородности свойств крупных поковок со структурой // Электротехнология. 2018. № 5. С. 30–35.
7. Методы анализа данных в физическом эксперименте / Ред. М. Реглер. М.: Мир, 1993. 478 с.
8. Кудря А.В., Соколовская Э.А., Ле Х.Н., Нго Н.Х. Связь морфологии вязких изломов различной природы и свойств конструкционных сталей // МиТОМ. 2018. № 4. С. 36–41.
9. Никитин Я.Ю. Асимптотическая эффективность непараметрических критериев. М.: Физматлит, 1995. 240 с.
10. Большев Л.Н., Смирнов Н.В. Таблицы математической статистики. М.: Наука, 1965. 464 с.
11. Брок Д. Основы механики разрушения. Пер. с англ. М.: Высшая школа, 1980. 368 с.
12. Scriby C.B. An introduction to acoustic emission // J. Physics E: Scientific Instruments. 1987. V. 20. P. 946–953.
13. Кудря А.В., Соколовская Э.А. Неоднородность разномасштабных структур и сопротивление разрушению конструкционных сталей // Известия РАН. Сер. Физическая. 2004. Т. 68. № 10. С. 1495–1502.
14. Новые методы оценки сопротивления металлов хрупкому разрушению / Пер. с англ. под ред. Ю.Н. Работнова. М.: Мир, 1972. 439 с.
15. Кудря А.В., Соколовская Э.А., Нго Н.Х., Кузько Е.И., Котишевский Г.В. Прогноз разрушения крупных поковок с неоднородной структурой // Электротехнология. 2019. № 6. С. 33–39.
16. Штремель М.А., Карабасова Л.В., Чижиков В.И., Водениктов С.И. Об оптимальном легировании высокованадиевой быстрорежущей стали // МиТОМ. 1999. № 4. С. 16–20.
17. Штремель М.Л., Беломытцев М.Ю., Медведев В.В., Мочалов Б.В., Чернуха Л.Г. Структура и свойства композиционных материалов на основе интерметаллида NiAl // Изв. вузов. Черная металлургия. 2006. № 1. С. 40–44.
18. Восстановление деталей машин напылением и наплавкой. М.: Колос, 1993. 195 с.

19. *Mel'nichenko A.S., Kudrya A.V., Akhmedova T.S., Sokolovskaya E.A.* Predicting the risk of destruction of hard-facing alloys based on the morphology of their structure // *Metallurgist*. 2018. V. 61. № 11–12. P. 1130–1134.
20. *Крупин Ю.А., Сухова В.Г.* Компьютерная металлография. М.: МИСиС, 2009. 87 с.
21. *Metallography Principles and Practice* George F. Vander Voort, ASM International, 1999. 752 p.
22. *Мандельброт Б.* Фрактальная геометрия природы. Пер. с англ. М.: ИКИ, 2002. 656 с.
23. *Соколовская Э.А.* О воспроизводимости результатов измерений структур и изломов с использованием компьютеризированных процедур // *Вопр. материаловедения*. 2013. № 4(76). С. 143–153.
24. *Иванова В.С., Баланкин А.С., Бунин И.Ж., Оксогоев А.А.* Синергетика и фракталы в материаловедении. М.: Наука, 1994. 383 с.
25. *Кудря А.В., Соколовская Э.А., Арсенкин А.М.* Морфология вязкого излома по измерениям средствами наблюдения различной размерности // *Деформация и разрушение материалов*. 2010. № 1. С. 38–44.
26. *Хлусова Е.И., Сыч О.В., Орлов В.В.* Хладостойкие стали. Структура, свойства, технологии // *ФММ*. 2021. № 7. С. 621–657.
27. *Лепихин А.М., Махутов Н.А., Шокин Ю.И.* Вероятностное многомасштабное моделирование разрушений структурно-неоднородных материалов и конструкций // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2020. Т. 86. № 7. С. 45–54.
28. *Kudrya A.V., Sokolovskaya E.A., Kodirov D.F., Bosov E.V., Kotishevskiy G.V.* On necessity of taking into account statistical nature of the objects using Big Data in metallurgy // *CIS Iron and Steel Review*. 2022. V. 23. P. 105–112.
29. *Штремель М.А., Кудря А.В., Иващенко А.В.* Непараметрический дискриминантный анализ в задачах управления качеством // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2006. № 5. С. 53.

**ПРОЧНОСТЬ
И ПЛАСТИЧНОСТЬ**

УДК 539.4

**РАЗРУШЕНИЕ МЕТАЛЛОВ ПРИ НАСЫЩЕНИИ ВОДОРОДОМ
В КОРРОЗИОННОЙ СРЕДЕ**© 2022 г. В. А. Полянский^а, *, А. М. Полянский^б, Ю. А. Яковлев^а^аИнститут проблем машиноведения РАН, Большой проспект В.О., д. 61, Санкт-Петербург, 199178 Россия^бООО «НПК ЭПТ», ул. Политехническая, д. 28, лит. А, пом. 20-Н, Санкт-Петербург, 195294 Россия

*e-mail: vapol@mail.ru

Поступила в редакцию 26.08.2022 г.

После доработки 21.10.2022 г.

Принята к публикации 24.10.2022 г.

Описаны результаты исследования объемного распределения водорода после разрушения металлических цилиндрических корсетных образцов под нагрузкой в коррозионной среде. Обнаружен скин-эффект насыщения водородом, аналогичный наблюдаемому при насыщении водородом свободных ненагруженных образцов. Полученные результаты позволяют объяснить влияние обработки поверхностного слоя металлических деталей на их стойкость к водородному растрескиванию и механические характеристики. В проведенных нами испытаниях разрушение образцов произошло за двести часов при нагрузке растягивающими усилиями на 20% меньше предела текучести. Это говорит о ключевом влиянии водородного скин-эффекта на прочность металлических деталей и узлов конструкций. Сделан краткий обзор результатов исследования поверхностных эффектов, сильно влияющих на механическую прочность металлов: хрупкость в жидких металлах, поверхностный эффект при пластической деформации. Сопоставление результатов показывает, что механизмы влияния поверхностных эффектов похожи и во многих случаях они возникают совместно.

Ключевые слова: водородная хрупкость, коррозия, разрушение металлов, испытания на коррозионную стойкость, испытания на прочность, скин-эффект, жидкометаллическое охрупчивание

DOI: 10.31857/S0015323022601167

ВВЕДЕНИЕ

Водородную хрупкость принято описывать как процесс, развивающийся в объеме металла [1]. Поверхностные эффекты сводятся к тому, что различают поверхностную и объемную сорбцию водорода [2]. Но в этом случае поверхность рассматривается как сверхтонкий слой металла, толщина которого составляет около 10 нм (десятки монослоев атомов). В ряде работ обосновывается, что на поверхности металла молекулярный водород диссоциирует на атомы и в атомарном виде транспортируется внутрь металла [3, 4].

Считается, что при объемной сорбции водорода работают механизмы диффузии и захвата в ловушки [5]. Перераспределению водорода также способствуют внешние механические нагрузки. В работах Горского [6, 7] было дано объяснение перераспределению диффундирующего в твердом теле вещества в области растягивающих напряжений (закон Горского для водорода). В большинстве современных моделей водородной хрупкости для описания транспорта водорода используют дифференциальные уравнения, которые включают за-

кон Горского, как часть химического потенциала в уравнениях диффузии [8, 9].

Так как водородная хрупкость в реальных условиях эксплуатации металлических деталей может развиваться в течение длительного времени (даже годами), большое практическое и научное значение при исследовании водородной хрупкости и тестировании металлов на стойкость к водородной хрупкости имеет метод искусственного насыщения водородом в водных растворах электролитов. Эту методику можно использовать с дополнительным приложением к испытываемому металлическому образцу отрицательного электрического потенциала (метод катодной поляризации). Следует специально отметить, что метод стандартизован для промышленного тестирования [10, 11] и является основным способом насыщения водородом при испытании металлов на стойкость к водородной хрупкости. Большинство из опубликованных в настоящее время результатов исследований водородной хрупкости получено именно после такого насыщения. Наконец, в процессе эксплуатации металлоконструкции часто взаимодействуют с водными растворами электролитов, что, по крайней мере, в течение

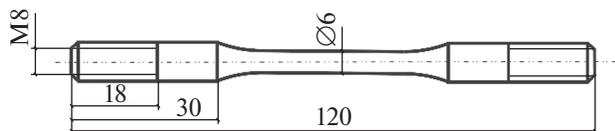


Рис. 1. Образец из стали 06X13H5M2Ф для испытаний.

примерно ста первых часов эксплуатации полностью эквивалентно стандартизованному насыщению водородом.

При насыщении металла водородом в коррозионных растворах без дополнительной механической нагрузки был обнаружен так называемый скин-эффект [12]. Этот эффект имеет поверхностную природу и заключается в том, что у некоторых сталей [12–14] и титановых сплавов [15, 16] практически весь водород, поглощенный металлом, концентрируется в поверхностном слое толщиной 50–100 мкм.

Насыщенный водородом слой формируется быстро по сравнению с характерными временами эксплуатации конструкций и рекомендованным стандартами характерным временем насыщения водородом. Минимальное время насыщения в приведенных выше исследованиях скин-эффекта составляло 16 ч. В течение длительного времени (сотни часов) при насыщении такой слой имеет одинаковой глубину. При этом экспериментально наблюдаются огромные градиенты концентраций водорода на границе скин-слоя (для массовых концентраций порядка 1–5 млн⁻¹/мкм), но толщина слоя практически не меняется.

В отличие от стандартизованных условий искусственного насыщения водородом, в реальных условиях эксплуатации металлы взаимодействуют с коррозионной средой, находясь под механической нагрузкой. Если нагрузка вызывает растягивающие напряжения, то согласно закону Горского, с точки зрения диффузии водорода создаются дополнительные условия для более интенсивного транспорта водорода внутрь металла. Эту разницу учитывают при промышленных испытаниях, например, в стандарте NACE TM0177 [17] описывается процедура испытаний корсетных металлических образцов под нагрузкой в коррозионной среде. Опыт проведения испытаний показывает, что под растягивающей нагрузкой коррозионные процессы идут более интенсивно. Этот момент, а также весь массив опубликованных данных и общепризнанные модели развития водородной хрупкости позволяют сделать вывод, что под рас-

тягивающей механической нагрузкой насыщение водородом будет происходить более равномерно, а механизм разрушения образцов при таком насыщении будет полностью соответствовать общепринятым механизмам водородной хрупкости [1]. Для проверки этого предположения были проведены испытания по насыщению водородом образцов при приложении внешней нагрузки. Главной целью является исследование влияния внешней растягивающей нагрузки на формирование скин-эффекта.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для испытаний были изготовлены цилиндрические корсетные образцы из прутка стали 06X13H5M2Ф, предел текучести 758 МПа (рис. 1). Химический состав стали приведен в табл. 1.

Коррозионные испытания проводили в соответствии со стандартом NACE TM0177 (испытания типа А) [17]. На цилиндрические части в конце образца герметично закрепляли емкость из органического стекла с испытательным раствором. Испытательный раствор состоял из 5.0 мас. % NaCl и 0.5 мас. % ледяной уксусной кислоты, растворенных в дистиллированной воде. Методом барбатирувания (продувания газа через сопла, расположенные внутри емкости с образованием потока пузырьков) раствор насыщается газообразным сероводородом до pH 2.8 с последующим поддержанием pH за счет барбатирувания сероводородом в диапазоне 3–4.

Образец имеет на одном конце правую резьбу, на другом левую. Он вкручивается вместе с емкостью в кольцевую пружину так, что в образце создаются растягивающие напряжения, величина которых составляет 0.8 от предела текучести $\sigma_{0.2}$. Деформацию образца контролировали по его удлинению под нагрузкой с помощью часового индикатора. Максимальное время выдержки согласно NACE TM0177 [17] составляло 720 ч, однако все три испытанных образца разрушились значительно раньше, через 148, 162 и 198 ч.

При разрушении помимо магистральной трещины, которая привела к разрыву образца на части, образовывались еще две-три крупные трещины в различных сечениях рабочей части образца. Изображение фрагмента рабочей части разрушенного образца с одной из таких трещин приведено на рис. 2.

Таблица 1. Химический состав стали 6X13H5M2Ф, вес. %

C	S	P	Mn	Cr	V	Si	Ni	Nb	Mo	Fe	Ce
0.04–0.07	≤0.02	≤0.02	≤0.03	13.0–13.5	0.05–0.15	≤0.03	5.0–5.5	0.05–0.15	5.0–5.5	Ост.	0.01–0.15



Рис. 2. Изображение фрагмента с трещиной рабочей части разрушенного в коррозионной среде образца.

Изображение поверхности излома образца приведено на рис. 3. Фрактограммы из периферийной (первичная трещина) и центральной части излома приведены на рис. 4 и 5.

Из рис. 2, 3 видно, что при разрушении под нагрузкой практически не образуется шейка, и зона хрупкого разрушения составляет более половины площади сечения образца. При этом хрупкая трещина опоясывает снаружи зону пластичного разрушения. Следовательно, происходит хрупкое разрушение образцов под растягивающей нагрузкой ниже предела текучести в коррозионной среде, которое согласно установившемуся мнению должно сопровождаться насыщением металла водородом.

Были проведены измерения распределения концентрации водорода в образцах. Измерения производили методом высокотемпературной вакуум-экстракции с помощью анализатора водорода АВ-1. Из рабочей части каждого из разрушенных при испытаниях образцов были вырезаны по шесть мелких образцов высотой 4–5 мм. Схема нарезки показана на рис. 6.

Нарезку производили на воздухе ручной пилой с тем, чтобы не допустить перегрева образцов выше 40–50°C. Скорость нарезки подбирали опытным путем. Восемь образцов для измерения концентрации водорода включали поверхности разрушения. Шесть – поверхность излома и еще два – трещины. Образцы без трещин были разделены на две партии. В первой партии поверхности, соприкасавшиеся с коррозионным раствором, были отшлифованы на глубину 100 мкм. Затем все образцы были загружены в вакуумную экстракционную систему анализатора водорода АВ-1. Так как в вакууме возможна значительная

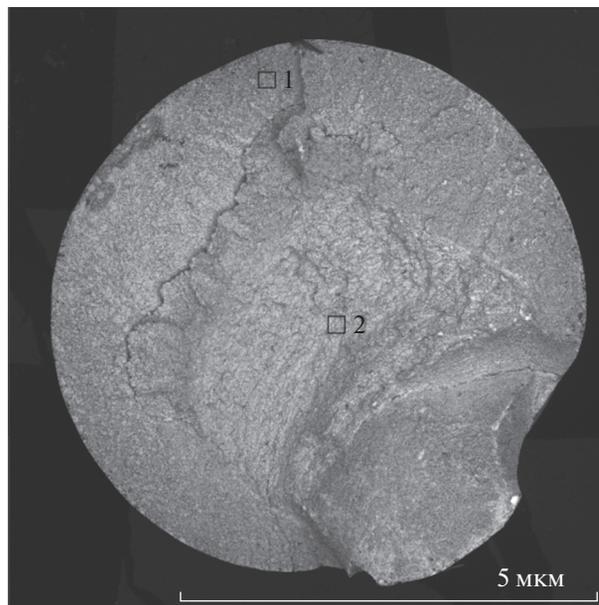


Рис. 3. Излом разрушенного в коррозионной среде образца с указанием точек построения фрактограмм.

экстракция диффузионно-подвижного водорода, измерения производили по методу “через один”, когда за образцом со шлифованными поверхностями следовал необработанный образец. Результаты измерений концентрации водорода приведены на рис. 7.

Результаты измерений показывают, что имеется разница между концентрацией водорода внутри металла и в тонком поверхностном слое, которая составляет около 40 раз. Нешлифованные образцы с поверхностным слоем, контактировавшим с коррозионной средой, имеют среднюю концентрацию водорода примерно вдвое выше, чем у шлифованных. При этом наблюдается тенденция к убыванию концентрации в поверхностном слое при выдержке образцов в вакууме в “очереди” на измерения от первого до 18-го (примерно 20 ч).



Рис. 4. Фрактограмма поверхности излома (точка 1 рис. 3) разрушенного в коррозионной среде образца.

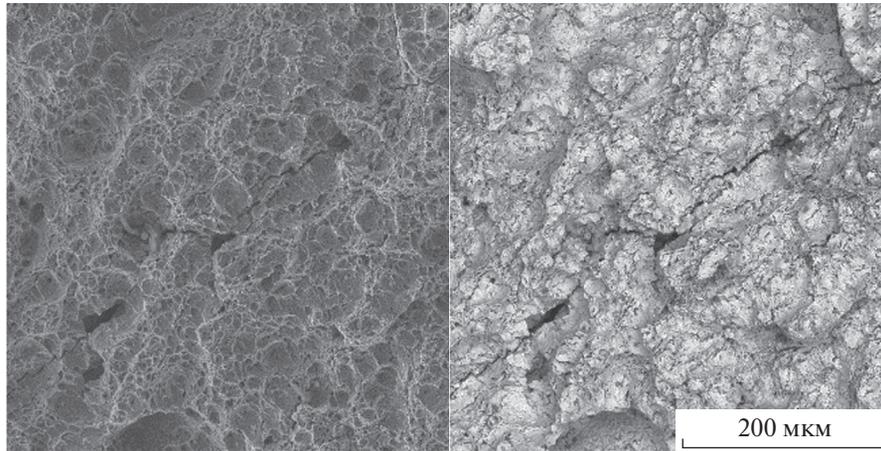


Рис. 5. Фрактограмма поверхности излома (точка 2 рис. 3) разрушенного в коррозионной среде образца.

Большой разброс и недостаточная точность в определении глубины шлифовки, которую измеряли с точностью 0.05 мм, не позволили точно определить концентрацию водорода в поверхностном слое. Грубая оценка показывает, что она составляла при загрузке образцов примерно 30 млн^{-1} (концентрация водорода внутри образца – около 0.5 млн^{-1}).

Таким образом, при растяжении корсетных цилиндрических образцов из стали 6Х13Н5М2Ф в коррозионной среде наблюдается такой же скин-эффект, как и при насыщении образцов водородом в растворах электролитов (результаты для конкретных сплавов приведены в [12–16]).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В описанном выше случае морфология поверхности разрушения образцов была неоднородной (см. рис. 3): к хрупкому разрушению можно отнести только область, где росла внешняя трещина, имеющую значительную площадь. Как правило, наличие таких трещин связывают с водородным охрупчиванием и предполагают, что металл в зоне хрупкого развития трещины насыщен водородом. Более того, наиболее популярный современный подход к описанию механизмов влияния водорода на разрушение и развитие трещин в металлах предполагает, что при взаимодействии с агрессивной внешней средой трещина развивается по хрупкому механизму в зоне очень больших концентраций водорода (механизм ин-



Рис. 6. Схема нарезки образцов (заштрихованные части) для измерений концентрации водорода.

дуцированной водородом декогезии HEDE), а в зоне с чуть меньшими, но все равно повышенными концентрациями водорода трещина развивается по вязкому механизму водородного размягчения (механизм индуцированной водородом локализованной пластичности HELP) [18–21].

Скин-эффект позволяет объяснить эффект смены характера разрушения металлических образцов с использованием только одного декогезионного механизма HEDE при наличии превышения концентрации водорода над фоновой [22]. Конечноэлементный расчет в модели хрупкого разрушения HEDE показывает, что при толщине насыщенного водородом слоя 50 мкм ширина зоны хрупкого разрушения увеличивается при уменьшении скорости деформации и достигает размера порядка одного миллиметра.

Полученный результат имеет важное значение для физики прочности и пластичности, так как



Рис. 7. Диаграмма результатов измерения концентрации водорода в малых образцах.

оказывается, что характер разрушения образца является результатом влияния поверхностного слоя.

Можно назвать ряд эффектов, которые имеют ярко выраженную поверхностную природу и вместе с тем существенным образом влияют на механические свойства материала [23]. Наиболее известный эффект по влиянию поверхности металла на предел текучести и различные стадии деформационного упрочнения [23]. В начале 20 в. заметили, что остаточные напряжения, возникающие при пластической деформации металлических образцов, полностью исчезают после химического и электрохимического травления поверхностного слоя [24, 25]. В работе [26] приведены экспериментальные данные о том, что начало пластического течения связано с пластической деформацией поверхностных слоев кристалла. Исследования, обзор которых приведен в [23], показывают, что поверхностный эффект при пластической деформации имеет глубину порядка 10–50 мкм и наблюдается как в поликристаллических, так и в монокристаллических образцах металлов. Механическое или химическое удаление слоя такой толщины с поверхности образцов снимает остаточные напряжения и упрочнение, произошедшее в результате пластической деформации, что позволяет приравнивать такое удаление к действию отжига.

С точки зрения физической механики материалов, мы имеем критическое влияние слоя с очень малым относительным объемом на деформации и напряжения в массивных металлических образцах, которое начинается сразу за пределами чистых упругих деформаций (по оценкам не превышающих 0.2%). Для объяснения механизма такого влияния используются различные подходы, начиная от дислокационных и заканчивая квантово-механическими моделями [27]. Вместе с тем при инженерных расчетах на прочность при проектировании конструкций такие модели не используют ввиду их сложности. Поэтому, несмотря на многодесятилетнюю историю исследований влияния поверхностного слоя на прочность материала, в большинстве моделей механики сплошной среды предполагается равномерная по объему металла пластическая деформация. Для этой деформации задают полученные экспериментально или путем моделирования эффективные зависимости напряжений от деформаций [28, 29]. Различные масштабные уровни структуры металла: нано, микро, мезо опосредованно учитываются в этих зависимостях. Но в пределах каждого уровня рассматривают однородные деформации, вплоть до макроскопического масштаба, где используются усредненные эффективные свойства материала [30].

К поверхностному эффекту можно отнести и жидкометаллическое охрупчивание металлов [31–33]. Этот эффект связывают с понижением поверхностной энергии за счет смачивания поверхности образца, но в ряде работ показано, что механизм хрупкого разрушения связан с проникновением жидкого металла внутрь микротрещин на поверхности за счет сил поверхностного натяжения. Глубина таких трещин составляет те же 10–50 мкм [34–36]. Важной чертой жидкометаллической хрупкости является критическое влияние малого объема в поверхностном слое металла на механические свойства массивных образцов и характер их разрушения. При этом смачивание поверхности образцов жидким металлом приводит не к размягчению более тугоплавкого металла, за счет снижения энергии поверхностных сил, а напротив, к его хрупкому разрушению под нагрузкой.

Специфическое, по отношению к объему, строение поверхностного слоя, возникающего при пластической деформации, можно обнаружить с помощью акустических методов. При акустической тензометрии методом акустоупругости пластические деформации вызывают очень сильные изменения акустической анизотропии. Акустическая анизотропия даже при небольших пластических деформациях может увеличиваться в десятки раз по сравнению с максимальными значениями в области упругих деформаций [37]. Классическая теория акустоупругости базируется на модели нелинейно упругого материала Мурнана [37]. Резкий скачок анизотропии описывается на основании гипотезы об однородной пластической деформации. Несмотря на это, для алюминия и стали 14ХГНДц методом сошлифовывания слоев было показано, что толщина слоя, влияющего на акустическую анизотропию при пластической деформации, составляет порядка 100–500 мкм [38]. В работе [39] в модели накопления поврежденности в поверхностном слое при пластической деформации дано теоретическое обоснование для акустического метода исследования объемного распределения поврежденности. Имеющиеся данные позволяют сделать вывод о том, что вышеперечисленные поверхностные эффекты либо связаны похожими проявлениями, либо могут наблюдаться вместе.

В работе [40] отмечено, что с точки зрения фрактографии, между водородной хрупкостью и жидкометаллическим охрупчиванием металла существует сходство. В работе [41], где измеряли и вычисляли концентрации водорода в стали с цинковым покрытием и в самом покрытии, констатируется, что водород присутствует в цинковом покрытии и практически не обнаруживается в стали под ним. В работе [42] на основании исследования оцинкованных стальных образцов сделано предположение, что водород инициирует тре-

щины, а жидкий металл приводит к их распространению.

В работах [32, 44] показано, что после пластической деформации плоских корсетных образцов толщиной 15–17 мм из алюминиевого сплава АМц, распределение акустической анизотропии по поверхности рабочей части образца полностью повторяет распределение средней концентрации водорода, которую измеряли методом высокотемпературной вакуум-экстракции, и распределение нормы пластической деформации, которую оценивали по толщине образца. В работе [45] на примере таких же плоских корсетных образцов из АМц показано, что после пластической деформации образцов в распределении водорода наблюдается поверхностный эффект, аналогичный скин-эффекту при насыщении металлических образцов водородом. При этом концентрация водорода в поверхностном слое коррелирована с нормой пластической деформации и с величиной акустической анизотропии.

В работах [46, 47] на основании прямых измерений распределения концентрации водорода показано, что обработка поверхности плоских стальных образцов толщиной 6–8 мм с помощью ультразвукового ударника (short peening) приводит к четырехкратному уменьшению концентрации диффузно-подвижного водорода в обработанной части образцов. В работе [48] установлено, что ультразвуковая обработка алюминиевого сплава 7075-T6 имеет глубину модификации свойств сплава около 100 мкм и приводит к четырех- пятикратному снижению индекса чувствительности к водородной хрупкости. Этот индекс устанавливали путем сравнительного испытания на растяжение корсетных образцов в среде сухого азота и газообразного водорода по остаточной деформации образцов после разрушения. Аналогичный результат для корсетных образцов и при насыщении их водородом в растворе электролита получен для сталей в работах [49, 50].

Перечисленные выше данные позволяют говорить о ключевом влиянии поверхностного слоя на разрушение металлических образцов и конструкций под нагрузкой в коррозионных средах. Деградация этого слоя, вызванная скин-эффектом насыщения водородом, инициирует образование трещин, которые стартуют на поверхности и растут на глубину порядка миллиметра по механизму хрупкого разрушения, а затем начинают развиваться по вязкому механизму.

Предварительная деформация поверхностного слоя позволяет одновременно уменьшить концентрацию водорода и увеличить усталостную прочность и коррозионную стойкость металла. Это подчеркивает не только связь между собой этих эффектов, но и наличие единого механизма влияния поверхностного слоя на прочность ме-

таллических конструкций и разрушение металлов в различных средах.

Многие исследователи считают доказательством равномерного насыщения водородом факт образования при механическом растяжении хрупкой инициирующей трещины во внутренней центральной части металлического образца [51–53]. Однако такие, не связанные с внешней поверхностью образца, трещины могут образовываться в результате наличия дефектов, как, например, тангенциальные или фректовые трещины в стенках газопроводов. Поэтому вопрос условий образования и влияния водородного скин-эффекта требует дополнительных исследований.

Полученные экспериментальные результаты дополняют список металлов и сплавов, в которых наблюдается скин-эффект. По нашему мнению, его наличие можно установить только прямыми измерениями распределения концентрации водорода.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Экспериментальные исследования образцов из нержавеющей стали 6Х13Н5М2Ф, разрушенных при выдержке в коррозионной среде под нагрузкой показывают, что наблюдается водородный скин-эффект, который проявляется как в объемном распределении концентрации водорода в разрушенных образцах, так и в смене моды разрушения с хрупкой на вязкую при движении трещины вглубь образца.

Сопоставление результатов исследований влияния поверхностных эффектов на механические свойства металлов показывает, что водородный скин-эффект, жидкометаллическое охрупчивание и поверхностный эффект при пластической деформации оказывают схожее влияние на разрушение металлов и часто возникают совместно под нагрузкой. Скин-эффект можно использовать для повышения прочностных свойств металлов и сплавов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Колачев Б.А. Водородная хрупкость металлов. Итоги науки и техники. Серия “Металловедение и термическая обработка”. 1989. 221 с.
2. Нечаев Ю.С. О природе, кинетике и предельных значениях сорбции водорода углеродными наноструктурами // Успехи физ. наук. 2006. Т. 176. № 6. С. 581–610.
3. Hirth J.P. Effects of hydrogen on the properties of iron and steel // Metal. Trans. A. 1980. V. 11(6). P. 861–890.
4. Gibala R., Kumnick A.J. Hydrogen Trapping in Iron // Hydrogen Embrittlement and Stress Corrosion Cracking: A Troiano Festschrift editors: Troiano A.R, Gibala R., Hehemann R.F. 1984. 324 p.

5. *McNabb A.C., Foste, K.* A new analysis of the diffusion of hydrogen in iron and ferrite // *Trans. Metal. Soc.* 1963. V. 227. P. 618–627.
6. *Gorsky W.* Theorie der ordnungsprozesse und der diffusion in mischkristallen von CuAu // *Sow. Phys.* 1935. V. 8. P. 443–456.
7. *Gorsky W.* Theorie der elastischen nachwirkung in ungeordneten mischkristallen (elastische nachwirkung zweiter art. // *Sow. Phys.* 1935. V. 8. P. 457–471.
8. *Taha A., Sofronis P.* A micromechanics approach to the study of hydrogen transport and embrittlement // *Eng. Fracture Mechanics.* 2001. V. 68(6). P. 803–837.
9. *Sofronis P., Liang Y., Aravas N.* Hydrogen induced shear localization of the plastic flow in metals and alloys // *Europ. J. Mech.-A/Solids.* 2001. V. 20(6). P. 857–872.
10. ISO 17081:2014 Method of measurement of hydrogen permeation and determination of hydrogen uptake and transport in metals by an electrochemical technique, Publication date: 2014-06. 19 p.
11. ANSI/NACE TM0284-2016, Evaluation of Pipeline and Pressure Vessel Steels for Resistance to Hydrogen-Induced Cracking ISBN: 1-57590-163-3. Publication Date: 2016, 36 p.
12. *Polyanskiy V.A., Belyaev A.K., Alekseeva E.L., Polyanskiy A.M., Tretyakov D.A., Yakovlev Y.A.* Phenomenon of skin effect in metals due to hydrogen absorption // *Cont. Mech. Thermodyn.* 2019. V. 31(6). P. 1961–1975.
13. *Полянский В.А., Беляев А.К., Полянский А.М., Третьяков Д.А., Яковлев Ю.А.* Водородная хрупкость как результат поверхностных явлений при деформации металлов // *Физ. мезомеханика.* 2022. Т. 25. № 3. С. 27–37.
14. *Duport M., Oudriss A., Savall C., Renaud A., Labrugère-Sarroste C., Feaugas X.* On the implication of mobile hydrogen content on the surface reactivity of an austenitic stainless steel // *Electrochim. Acta.* 2022. V. 403. P. 139684:1–13. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2021.139684>
15. *Martinsson Å., Sandström R.* Hydrogen depth profile in phosphorus-doped, oxygen-free copper after cathodic charging // *J. Mater. Sci.* 2012. V. 47(19). P. 6768–6776. <https://doi.org/10.1007/s10853-012-6592-y>
16. *Wu R., Ahlström J., Magnusson H., Frisk K., Martinsson A., Kimab S.* Charging, Degassing and Distribution of Hydrogen in Cast Iron. Stockholm: Svensk Kärnbränslehantering AB, 2015.
17. ANSI/NACE TM0177-2016, Laboratory Testing of Metals for Resistance to Sulfide Stress Cracking and Stress Corrosion Cracking in H2S Environments ISBN 1-57590-036-X Publication Date: 2016, 77 p.
18. *Djukic M.B., Zeravcic V.S., Bakic G.M., Sedmak A., Rajicic B.* Hydrogen damage of steels: A case study and hydrogen embrittlement model // *Engineering Failure Analysis.* 2015. V. 58. P. 485–498.
19. *Djukic M.B., Zeravcic V.S., Bakic G.M., Sedmak A., Rajicic B.* Hydrogen embrittlement of low carbon structural steel // *Proc. Mater. Sci.* 2014. V. 3. P. 1167–1172. <https://doi.org/10.1016/j.mspro.2014.06.190>
20. *Djukic M.B., Zeravcic V.S., Bakic G.M., Sedmak A., Rajicic B.* The synergistic action and interplay of hydrogen embrittlement mechanisms in steels and iron: Localized plasticity and decohesion. // *Engineering Fracture Mechanics.* 2019. V. 216. P. 106528. <https://doi.org/10.1016/j.engfracmech.2019.106528>
21. *Djukic M.B., Zeravcic V.S., Bakic G.M., Sedmak A., Rajicic B.* Hydrogen Embrittlement of Industrial Components: Prediction, Prevention, and Models // *Corrosion.* 2016. V. 72(7). P. 943–961. <https://doi.org/10.5006/1958>
22. *Полянский В.А., Беляев А.К., Седова Ю.С., Яковлев Ю.А.* Мезоэффект двойственного механизма индуцированного водородом растрескивания // *Физ. мезомеханика.* 2022. Т. 25. № 3. С. 98–112.
23. *Алехин В.П.* Физика прочности и пластичности поверхностных слоев материалов. М.: Наука, 1983. 280 с.
24. *Wassermann G.* Quenching Stresses // *Mitt. KW Inst. Eisenforschung.* 1935. V. 17. P. 167–174.
25. *Pearson W.B.* A handbook of lattice spacings and structures of metals and alloys: International series of monographs on metal physics and physical metallurgy, V. 1. Pergamon Press. 1958.
26. *Краснов В.М., Степанов А.В.* Исследование зародышей разрушения оптическим методом // *ЖЭТФ.* 1952. Т. 23. № 2. С. 199–203.
27. *Solid State Surface Science*, ed. *M. Green*, V. 1. Marcel Dekker, N.Y. 1969.
28. *Трусов П.В., Останина Т.В., Швейкин А.И.* Эволюция зеренной структуры металлов и сплавов при интенсивном пластическом деформировании: континуальные модели // *Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Механика.* 2022. № 1. С. 123–155.
29. *Trusov P.V., Shveykin A.I., Kondratyev N.S., Yants A.Y.* Multilevel models in physical mesomechanics of metals and alloys: results and prospects // *Physical Mesomechanics.* 2021. Т. 24. № 4. С. 391–417.
30. *Horstemeyer M.F., Bammann D.J.* Historical review of internal state variable theory for inelasticity // *Int. J. Plasticity.* 2010. V. 26. P. 1310–1334. <https://doi.org/10.1016/j.ijplas.2010.06.005>
31. *Nicholas M.G., Old C.F.* Liquid metal embrittlement // *J. Mater. Sci.* 1979. V. 14(1). P. 1–18.
32. *Kolman D.G.* A review of recent advances in the understanding of liquid metal embrittlement // *Corrosion.* 2019. V. 75(1). P. 42–57.
33. *Norkett J.E., Dickey M.D., Miller V.M.* A review of liquid metal embrittlement: cracking open the disparate mechanisms // *Metal. Mater. Trans. A.* 2021. V. 52(6). P. 2158–2172.
34. *Lee H., Jo M.C., Sohn S.S., Kim S.H., Song T., Kim S.K., Lee S.* Microstructural evolution of liquid metal embrittlement in resistance-spot-welded galvanized Twinning-Induced Plasticity (TWIP) steel sheets // *Mater. Characterization.* 2019. V. 147. P. 233–241.
35. *Bhattacharya D., Cho L., Van der Aa E., Ghassemi-Armani H., Pichler A., Findley K.O., Speer J.G.* Transgranular cracking in a liquid Zn embrittled high strength steel // *Scripta Mater.* 2020. V. 175. P. 49–54.
36. *Norkett J.E., Dickey M.D., Miller V.M.* A review of liquid metal embrittlement: cracking open the disparate

- mechanisms // *Metal. Mater. Trans. A*. 2021. V. 52(6). P. 2158–2172.
37. *Hirao M., Pao Y.H.* Dependence of acoustoelastic birefringence on plastic strains in a beam // *The J. Acoustical society of America*. 1985. V. 77(5). P. 1659–1664.
 38. Патент № 2648309 С1 Российская Федерация, МПК G01N 29/07. Способ определения вклада пластической деформации в величину акустической анизотропии при измерении в деталях машин и элементах конструкции: № 2016151104: заявл. 23.12.2016: опубл. 23.03.2018 / В.А. Полянский, А.И. Грищенко, А.К. Беляев [и др.]; заявитель Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем машиноведения Российской академии наук (ИПМаш РАН). EDN SBSCFJ.
 39. *Семенов А.С., Полянский В.А., Штукин Л.В., Третьяков Д.А.* Влияние поврежденности поверхностного слоя на акустическую анизотропию // *Прикладная механика и техническая физика*. 2018. Т. 59. № 6. С. 201–210.
 40. *Auger T., Vogt J.B., Serre I.P.* Liquid Metal Embrittlement // *Mechanics–Microstructure–Corrosion Coupling*. Elsevier, 2019. P. 507–534.
 41. *Carpio J., Casado J.A., Álvarez J.A., Méndez D., Gutiérrez–Solana F.* Stress corrosion cracking of structural steels immersed in hot-dip aluminizing baths // *Eng. Fail. Anal.* 2010. V. 17(1). P. 19–27.
 42. *Mraz L., Lesay J.* Problems with reliability and safety of hot dip galvanized steel structures // *Soldagem Insp. São Paulo*. 2009. V. 14(2). P. 184–190.
 43. *Tretyakov D., Belyaev A., Polyanskiy V., Stepanov A., Yakovlev, Y.* Correlation of acoustoelasticity with hydrogen saturation during destruction // *E3S Web of Conferences*. EDP Sciences, 2019. V. 121. P. 01016.
 44. *Belyaev A.K., Grishchenko A.I., Polyanskiy V.A., Semenov A.S., Tretyakov D.A., Shtukin L.V., Arseniev D.G., Yakovlev Y.A.* Acoustic anisotropy and dissolved hydrogen as an indicator of waves of plastic deformation / 2017 Days on Diffraction (DD) // *IEEE*. 2017. P. 39–44.
 45. *Belyaev A.K., Polyanskiy V.A., Yakovlev Y.A., Mansyrev D.E., Polyanskiy A.M.* Surface effect of the waves of plastic deformation and hydrogen distribution in metals / 2017 Days on Diffraction (DD) // *IEEE*. 2017. P. 45–50.
 46. *Yakovlev Y.A., Zumberov P.A.* Protection of materials from hydrogen accumulation // *E3S Web of Conferences*. EDP Sciences, 2019. V. 121. P. 02014.
 47. *Polyanskiy V.A., Belyaev A.K., Arseniev D.G., Yakovlev Y.A., Polyanskiy A.M., Stoschka M.* Measurement of dissolved hydrogen distributions after ultrasonic peening of heat-affected zone of welded joint // *AIP Conference Proceedings*. AIP Publishing LLC. 2016. V. 1785(1). P. 030022.
 48. *Safyari M., Moshtaghi M.* Role of ultrasonic shot peening in environmental hydrogen embrittlement behavior of 7075-T6 Alloy // *Hydrogen*. 2021. V. 2(3). P. 377–385.
 49. *Kawamori M., Urushihara W., Yabu S.* Improved hydrogen embrittlement resistance of steel by shot peening and subsequent low-temperature annealing // *ISI International*. 2021. V. 61(4). P. 1159–1169.
 50. *Li X.F., Zhang J., Ma M.M., Song X.L.* Effect of shot peening on hydrogen embrittlement of high strength steel // *Intern. J. Minerals, Metal. Mater.* 2016. V. 23(6). P. 667–675.
 51. *Giuliani L., Mirabile M., Sarracino M.* Embrittlement kinetics of N 80 steel in H₂S environment // *Metall. Mater. Trans. B*. Springer Boston, 1974. V. 5(9). P. 2069–2073.
 52. *Louthan M.R.* Hydrogen Embrittlement of Metals: A Primer for the Failure Analyst // *J. Fail. Anal. Prev.* Springer Boston, 2008. V. 8(3). P. 289–307.
 53. *Siquara P.C., Eckstein, C.B. de Almeida L.H., Dos Santos D.S.* Effects of hydrogen on the mechanical properties of a 2 1/4Cr–1Mo steel // *J. Mater. Sci.* Springer Netherlands, 2007. V. 42(7). P. 2261–2266.

**ПРОЧНОСТЬ
И ПЛАСТИЧНОСТЬ**

УДК 539.4

**СВЕРХПРОЧНОСТЬ НАНОСТРУКТУРНЫХ
МЕТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ: ФИЗИЧЕСКАЯ ПРИРОДА
И МЕХАНИЗМЫ УПРОЧНЕНИЯ**© 2022 г. Р. З. Валиев^{a, b, *}, Э. И. Усманов^{a, b}, Л. Р. Резяпова^a^aИнститут физики перспективных материалов ФГБОУ ВО УГАТУ, ул. К. Маркса, 12, Уфа, 450000 Россия^bФГБОУ ВО Башкирский государственный университет, ул. Заки Валиди, 32, Уфа, 450076 Россия

*e-mail: ruslan.valiev@ugatu.su

Поступила в редакцию 02.09.2022 г.

После доработки 10.10.2022 г.

Принята к публикации 20.10.2022 г.

Ультрамелкозернистые (УМЗ) металлические материалы, полученные интенсивной пластической деформацией (ИПД), типично проявляют очень высокие прочностные свойства, значения которых значительно выше, чем предсказывает известное соотношение Холла–Петча. Наши исследования показывают, что причиной этого является то, что ИПД не только формирует УМЗ-структуру, но и приводит к образованию других наноструктурных особенностей – дислокационных субструктур, нанодвойников, наноразмерных выделений вторых фаз, которые вносят дополнительный вклад в упрочнение. При этом проведенный анализ механизмов упрочнения свидетельствует, что важный вклад в упрочнение вносят также структура и состояние границ зерен – их неравновесность, наличие зернограничных сегрегаций. На этой основе обсуждаются подходы достижения в металлических материалах очень высокой прочности, используя ИПД.

Ключевые слова: наноструктурные металлы и сплавы, прочность материалов, механизмы упрочнения, интенсивная пластическая деформация

DOI: 10.31857/S0015323022601180**ВВЕДЕНИЕ**

Как известно, прочностные свойства чистых металлов и сплавов определяются несколькими факторами, но средний размер зерна, как правило, играет основную роль [1, 2]. В частности, зависимость прочности различных поликристаллических материалов от среднего размера зерен d обычно описывается известным уравнением Холла–Петча, согласно которому предел текучести σ_y имеет вид:

$$\sigma_y = \sigma_0 + k_{\text{HP}}d^{-1/2}, \quad (1)$$

где σ_0 – напряжение трения решетки, k_{HP} – коэффициент Холла–Петча, d – средний размер зерен. Согласно уравнению (1), прочность материала увеличивается с уменьшением среднего размера зерен.

В этой связи прочность чистых металлов и сплавов может быть существенно повышена за счет формирования в их объеме ультрамелкозернистой (УМЗ) структуры со средним размером зерен менее 1 мкм и преимущественно большеугловыми границами, что возможно реализовать методами интенсивной пластической деформации (ИПД) [3–5]. Для этой цели в настоящее время наиболее популярными являются такие методы ИПД как равноканальное угловое прессование (РКУП), интенсивная пластическая деформация кручением (ИПДК) и ряд других. Деформационная обработка материалов с помощью методов ИПД стала ключевым шагом, положившим начало комплексным исследованиям механических свойств объемных наноматериалов, и сейчас является основой для многочисленных исследований различных наноструктурных металлических материалов (см. недавние обзоры и книги по этой тематике) [5–10].

Выполненные работы включают в себя изучение механизмов упрочнения, пластичности и способов ее повышения, усталости, ударной вязкости и других служебных свойств.

За последние два десятилетия в целом ряде работ (см., напр., [3–10]) было довольно подробно изучено влияние уменьшения размера зерен до нанометрового диапазона на прочность материалов. Во многих исследованиях, как правило, наблюдали повышение прочности с уменьшением размера зерна в соответствии с уравнением (1), однако для наноразмерных зерен (менее 50–100 нм) это соотношение часто нарушается, так что кри-

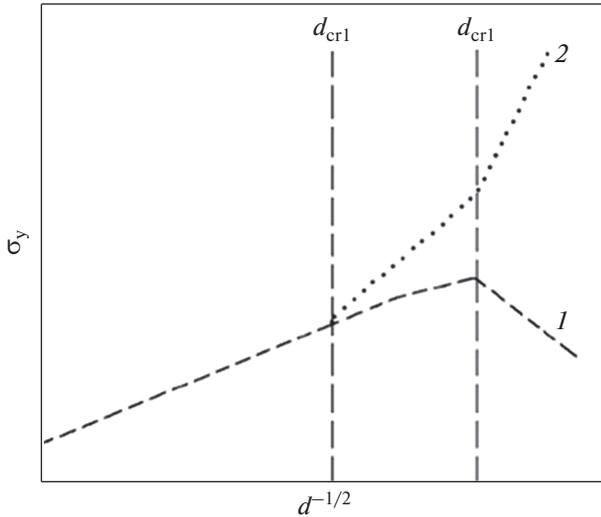


Рис. 1. Схема кривой Холла–Петча с разным типом наклона для различных размеров зерен.

вая Холла–Петча отклоняется от линейной зависимости, и ее наклон k_{HP} становится отрицательным (рис. 1, кривая 1) (см, напр., [5]). Эта проблема подвергалась широкому анализу во многих экспериментальных и теоретических исследованиях. Кроме этого, в нескольких недавних работах было показано, что УМЗ-материалы могут обладать значительно более высокой прочностью, чем прогнозируется по соотношению Холла–Петча для диапазона ультрамелких зерен (см. рис. 1, кривая 2) [11, 12]. Причина такой сверхпрочности может быть связана с влиянием различных наноструктурных особенностей, наблюдаемых в металлах и сплавах, подвергнутых ИПД и находящихся как в объеме зерен (дислокационные субструктуры, наноразмерные частицы вторичных фаз, нанодвойники), так и по их границам (нанокластеры и сегрегации) [10].

В связи с этим актуальной задачей, рассматриваемой в настоящей статье, является анализ природы сверхпрочности УМЗ-материалов с учетом действия различных механизмов упрочнения, включающих в себя как известные, обусловленные присутствием наночастиц и других указанных наноструктурных особенностей, так и новые, связанные с влиянием зернограницных структур в УМЗ-материалах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ НАБЛЮДЕНИЯ

В последнее десятилетие был выполнен целый ряд исследований прочностных свойств различных наноструктурных металлов и сплавов, включая Al сплавы [13, 14], стали [15, 16], а также титановые материалы [17]. Во всех случаях при измельчении микроструктуры методами ИПД

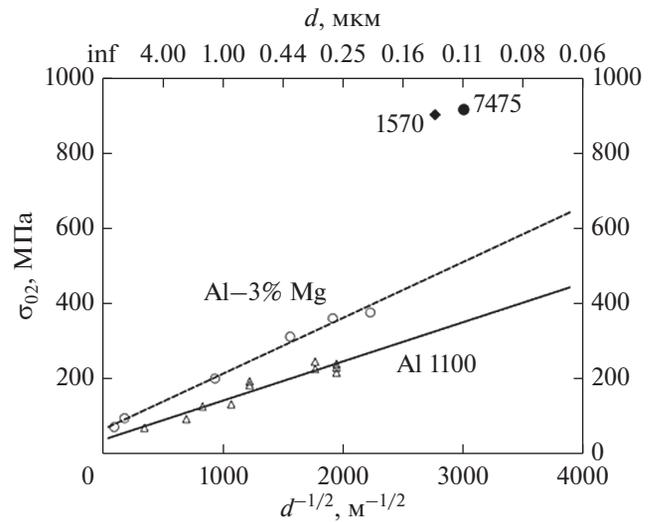


Рис. 2. Зависимость предела текучести от среднего размера зерен для Al сплавов 1100 и Al-3% Mg и значения предела текучести для УМЗ сплавов 1570 и 7475 [13].

наблюдали значительное повышение прочности материалов, при этом значения предела текучести существенно превышали значения, рассчитанные из соотношения Холла–Петча. Данное положение иллюстрирует рис. 2 [13], где видно, что значения пределов текучести для УМЗ Al-сплавов 1570 и 7475 с размером зерен около 100 нм значительно выше, чем предсказывает соотношение Холла–Петча для близких Al сплавов с аналогичным размером зерен.

Рассмотрим более внимательно результаты экспериментов по получению высокопрочного состояния в технически чистом титане Grade 4, обработанном методами РКУП и ИПДК. Данный материал (состав, вес. % Fe — 0.5, O — 0.4, C — 0.08, N — 0.05, H₂ — 0.015, Ti — основа) является весьма важным материалом для медицинских применений при изготовлении имплантатов. В то же время повышение его прочности важно для создания имплантатов улучшенной конструкции с повышенной остеоинтеграцией [18]. Детальное описание обработки технически чистого титана методами РКУП и ИПДК для формирования УМЗ-структуры опубликовано в предыдущих исследованиях [17–19]. Микроструктуру образцов после ИПД-обработки исследовали методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), рентгеновской дифракции и сканирующей электронной микроскопии с использованием дифракции обратного рассеяния электронов (ДОЭ). Испытания на растяжение проводили на испытательной машине “Instron 5982” при комнатной температуре после ИПДК на малых образцах размерами $1 \times 0.25 \times 3$ мм со скоростью деформации $3 \times 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ [10, 13] и на стандартных цилиндриче-

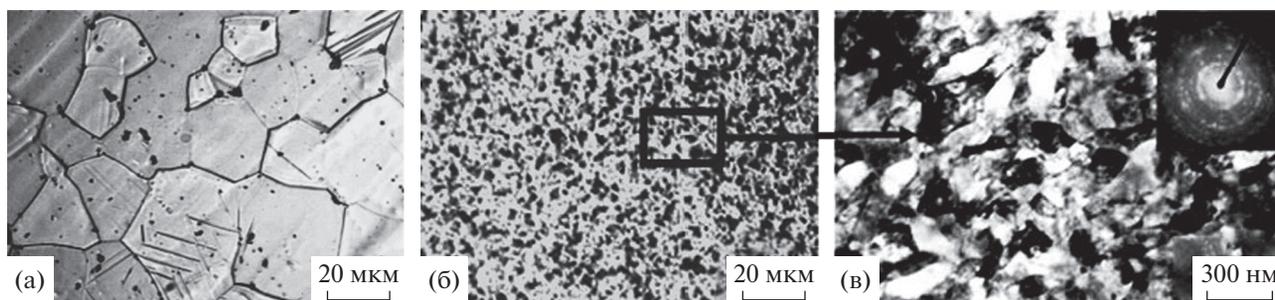


Рис. 3. Микроструктура технического чистого титана Grade 4: (а) в исходном горячекатаном состоянии; (б, в) после РКУП + ТМО; а, б – оптическая, в – просвечивающая электронная микроскопия [20].

ских образцах диаметром 3 мм и длиной 15 мм, полученных после РКУП обработки.

Исследования показывают, что обработка методами РКУП или ИПДК может обеспечить формирование различных типов границ зерен (ГЗ). После малого числа проходов при РКУП или первых оборотах при ИПДК в структуре появляется большое количество малоугловых границ. С увеличением числа проходов доля малоугловых границ уменьшается [5]. В частности, в технически чистом титане, подвергнутом ИПДК с пятью оборотами, доля большеугловых границ с углом разориентации более 15° составляет около 80% вместо 20–30% после одного оборота. При этом в титане, подвергнутом ИПДК, средний размер зерна составляет около 120 нм. Такая УМЗ-структура устойчива при нагреве до 300°C .

Интересным примером является исследование высокопрочного УМЗ Ti, полученного с помощью комбинированной ИПД обработки в форме длинномерных прутков, предназначенных для последующего изготовления медицинских имплантатов. Эта оригинальная технология изготовления прутков диаметром до 8 мм и длиной до 3 м из УМЗ Ti включает РКУП с последующей термомеханической обработкой (ТМО) [20].

Такая комбинированная ИПД-обработка приводит к формированию в прутках УМЗ-структуры, состоящей из равноосных зерен размером менее 150 нм (рис. 3), хотя присутствуют и вытянутые в продольном направлении зерна с субструктурой

внутри. Измерения разориентации границ зерен методом ДОЭ-анализа показали, что доля большеугловых границ в данном состоянии составляет менее 40%. В то же время, варьируя режимы деформации и проводя ТМО при $300\text{--}350^\circ\text{C}$, было обнаружено значительное уменьшение субструктурных элементов и увеличение доли большеугловых границ до 80% при сохранении среднего размера зерна.

В последние годы технология получения прутков из нанотитана была усовершенствована, и в настоящее время оригинальная установка РКУП-Конформ используется при получении опытно-промышленных партий прутков нанотитана для изготовления медицинских имплантатов для стоматологии и челюстно-лицевой хирургии [18].

Недавно обработка титана Grade 4, включающая ИПДК на 10 оборотов и отжиги по разным режимам (табл. 1), была подробно исследована в работе [19]. В табл. 1 приведены структурные параметры титана после этих обработок.

Также в табл. 2 приведены данные о механических свойствах титана после этих обработок. Из полученных данных следует, что формирование УМЗ-структуры в технически чистом титане методом ИПДК приводит к увеличению микротвердости до $353 \pm 7 \text{ HV}$ (табл. 2). Последующий отжиг при 700°C в течение 30 мин приводит к разупрочнению материала за счет развития процессов рекристаллизации и сопровождается снижением твердости до значений $266 \pm 5 \text{ HV}$ (ИПДК + 700). После последующей обработки двойной вклад в

Таблица 1. Структурные параметры технического чистого титана Grade 4 после различных обработок

Состояние	Средний размер зерен, d , мкм	Общая плотность дислокаций, ρ , м^{-2}	Средний размер частиц Fe_2Ti , r , нм	Объемная доля частиц Fe_2Ti , f , %
Горячекатаный	10 ± 2	$\approx 2.4 \times 10^{14}$	10^3	2–3
ИПДК	0.12 ± 0.03	$\approx 2.1 \times 10^{15}$	–	<1
ИПДК + 700°C	5 ± 1	$\approx 2.2 \times 10^{14}$	35 ± 7	4–5
ИПДК + 700°C + ИПДК	0.09 ± 0.03	$\approx 1.6 \times 10^{15}$	–	<1
ИПДК + 700°C + ИПДК + 350°C	0.12 ± 0.04	$\approx 2.3 \times 10^{14}$	18 ± 10	7–8

Таблица 2. Механические свойства титана Grade 4 в различных структурных состояниях

Состояние	Микротвердость, HV	$\sigma_{0.2}$, МПа	σ_{UTS} , МПа	ϵ , %
Горячекатаный	237 ± 2	500	680	23.9 ± 1.4
ИПДК	353 ± 7	1020	1170	8.9 ± 1.2
ИПДК + 700°C	266 ± 5	600	720	31 ± 2
ИПДК + 700°C + ИПДК	423 ± 8	1200	1340	0.9 ± 0.4
ИПДК + 700°C + ИПДК + 350°C	433 ± 3	1340	1510	10 ± 2

прочность от образовавшейся ω -фазы и полученной УМЗ-структуры обеспечивает еще большее повышение микротвердости до 423 ± 8 HV (ИПДК + 700 + ИПДК), а последующий отжиг при 350 °C в течение 30 мин для снятия напряжения в материале сохраняет достигнутые показатели микротвердости на весьма высоком уровне 433 ± 3 HV (ИПДК + 700 + ИПДК + 350). На рис. 4 представлены инженерные кривые зависимости напряжений течения от степени деформации при растяжении исследованных образцов. В исходном состоянии характер кривой типичен для материалов, полученных горячей прокаткой. После достижения предела текучести наблюдается постепенный рост напряжений до максимальных значений с последующим снижением, вызванным локализацией деформации. ИПД кручением существенно меняет характер кривой. Наблюдается уменьшение равномерной деформации, значительный рост параметров прочности и снижение пластичности. Высокотемпературный отжиг деформированного состояния приводит к развитию рекристаллизации и нивелированию эффекта упрочнения от формирования УМЗ-структуры и искажений кристаллической решетки. Повторное ИПДК приводит к резкому росту прочности материала, но значительной потере пластично-

сти. Однако последующий отжиг при температуре 350 °C для снятия напряжений обеспечивает увеличение пластичности с сохранением высокой прочности.

АНАЛИЗ МЕХАНИЗМОВ УПРОЧНЕНИЯ

С целью установить основные механизмы упрочнения после комбинированной деформационно-термической обработки технически чистого титана Grade 4, а также для понимания природы его сверхпрочного состояния, рассмотрим вклады различных микроструктурных параметров в общую прочность материала. В согласии с [1, 6, 9, 21], для данной цели применим подход, который учитывает аддитивный вклад таких механизмов упрочнения, как зернограничный (σ_{gb}), дислокационный (σ_d), твердорастворный (σ_{ss}) и дисперсионный (σ_{or}) в напряжение течения:

$$\sigma_y = \sigma_0 + \sigma_{gb} + \sigma_d + \sigma_{ss} + \sigma_{or}, \quad (2)$$

где $\sigma_0 \approx 80$ МПа – напряжение трения кристаллической решетки в титане [17, 22].

Зернограничное упрочнение (эффект Холла–Петча)

Зернограничное упрочнение может быть рассчитано с помощью уравнения Холла–Петча (1) [1, 2, 21, 22]. В работах [6, 22] показано, что значение коэффициента Холла–Петча k_{HP} для технически чистого титана может заметно снижаться при измельчении его структуры до УМЗ-состояния. Следуя данным из источника [22], использовали два значения k_{HP} : 0.45 МПа м^{1/2} для крупнозернистого Ti и 0.12 МПа м^{1/2} для УМЗ-Ti.

Данные о средних размерах зерен титана Grade 4 в различных состояниях представлены в табл. 1. Рассчитанные данные σ_{gb} приведены в табл. 3. Для титана Grade 4 в исходном состоянии вклад зернограничного упрочнения составил около 140 МПа. Последующая обработка методом ИПДК с 10 оборотами приводит к значительному росту данного показателя до значений примерно 350 МПа за счет сильного измельчения зеренной структуры. Последующий отжиг при 700 °C в течение 30 мин приводит к рекристаллизации

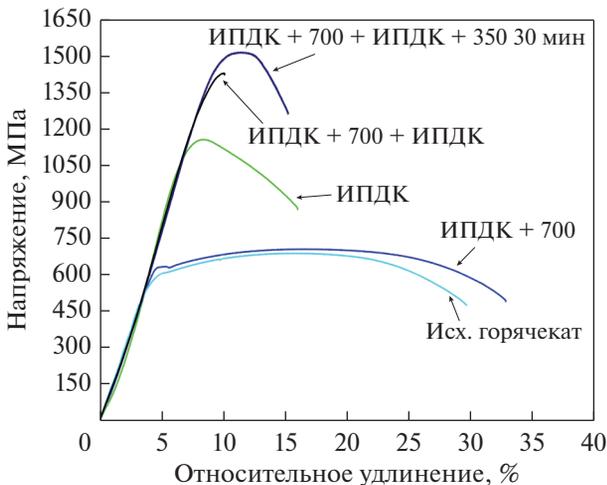


Рис. 4. Кривые напряжение–деформация титана Grade 4 после различных обработок.

Таблица 3. Расчетные вклады в предел текучести УМЗ титана Grade 4 различных механизмов упрочнения и экспериментальные данные о величинах предела текучести σ_y для всех исследованных состояний

Состояние	σ_y , МПа	$\sigma_{y \text{ расч}}$, МПа	σ_0 , МПа	σ_{gb} , МПа	σ_d , МПа	σ_{ss} , МПа	σ_{or} , МПа	σ_{SL} , МПа
Горячекатаный	500	480		140	150		0	0
ИПДК	1020	980		350	440		0	0
ИПДК + 700°C	600	600	80	200	140	110	70	0
ИПДК + 700°C + ИПДК	1200	1170		400	380		0	200
ИПДК + 700°C + ИПДК + 350°C	1340	830		340	150		150	0

структуры и соответственно к росту зерен, в следствии этого, зернограничное упрочнение снизилось до значения 200 МПа. Комбинированная обработка по режиму ИПДК + отжиг 700°C + ИПДК позволила получить структуру с еще меньшим размером зерен, и как следствие, привела к увеличению величины зернограничного упрочнения до 400 МПа. Применение отжига при 350°C в течение 30 мин после комбинированной деформационно-термической обработки привело к небольшому укрупнению зеренной структуры и соответственно к изменению значения зернограничного упрочнения до примерно 340 МПа.

Дислокационное упрочнение

Вклад дислокаций в упрочнение материала обычно описывают с помощью уравнения Тейлора [1, 2, 21]:

$$\sigma_d = M \alpha_1 G b \sqrt{\rho}, \quad (3)$$

где для Ti [22] $\alpha_1 = 0.2$ – константа дислокационного упрочнения, $b = 0.347$ нм – вектор Бюргерса, $G = 45.6$ ГПа – модуль сдвига и $M = 3$ – фактор Тейлора, ρ – общая плотность дислокаций.

Данные о плотности дислокаций титана Grade 4 в различных состояниях представлены в табл. 1. Результаты расчетов σ_d приведены в табл. 3. Для образцов в исходном состоянии рассчитанный вклад в прочность составляет 150 МПа. После обработки методом ИПДК наблюдается увеличение плотности дислокаций, рассчитанное по этим данным дислокационное упрочнение равно 440 МПа. Последующий отжиг при 700°C приводит к рекристаллизации структуры и соответственно к аннигиляции дефектов кристаллической решетки, рассчитанный вклад дислокационного упрочнения снижается до 140 МПа. После комбинированной деформационно-термической обработки по режиму: ИПДК + отжиг 700°C + ИПДК наблюдается достаточно высокая плотность дислокаций. В этом случае дислокационное упрочнение составляет 380 МПа. Последующий отжиг при 350°C приводит к интенсивной аннигиляции дефектов кристаллической решетки, в результате чего наблюдается значительное снижение плот-

ности дислокаций. В данном состоянии упрочнение от дислокаций составляет 150 МПа.

Твердорастворное упрочнение

Твердорастворное упрочнение пропорционально квадратному корню из концентрации примесей O, N и C в Ti, и определяется с помощью следующего уравнения [22, 23]:

$$\sigma_{ss} = 0.02G\sqrt{c}, \quad (4)$$

где c – кислородный эквивалент в атомных процентах, определяемый как $O + 20N + \frac{3}{4}C$.

Долю O, N и C в составе титана Grade 4 в исходном состоянии определяли с помощью оптико-эмиссионного спектрометра. Рассчитанное по полученному кислородному эквиваленту σ_{ss} представлено в табл. 3. В исходном состоянии твердорастворное упрочнение титана Grade 4 составило 110 МПа. Судя по работе [23], изменение концентрации примесных элементов в технически чистом титане после деформационно-термических обработок незначительно влияет на его упрочнение. В связи с этим твердорастворное упрочнение титана Grade 4 после деформационно-термических обработок можно принять приблизительно равным значению σ_{ss} для данного материала в исходном состоянии.

Дисперсионное упрочнение

Дисперсионное упрочнение, обусловленное влиянием дисперсных частиц, обычно оценивают с помощью уравнения Орована, которое имеет следующий вид [21, 23]:

$$\sigma_{or} = \frac{0.16Gb}{\lambda} \ln \frac{r}{b}, \quad (5)$$

где r – радиус частиц и λ – среднее расстояние между центрами частиц, которое определяется следующим уравнением [21, 23]:

$$\lambda = \left(\frac{4\pi r^3}{3f} \right)^{\frac{1}{3}}, \quad (6)$$

где f – объемная доля частиц.

Размеры наночастиц интерметаллидов и их объемная доля представлены в табл. 1. Наиболее крупные частицы наблюдаются в состоянии после ИПДК + отжиг 700°C. Расчеты по уравнению Орована демонстрируют, что данные частицы вносят дополнительный вклад в упрочнение титана после ИПДК + отжиг 700°C примерно равный 70 МПа. Наибольшая объемная доля наноразмерных частиц наблюдается в состоянии после ИПДК + отжиг 700°C + ИПДК + отжиг 350°C. Проведенные расчеты по уравнению Орована демонстрируют дополнительный вклад в упрочнение титана Grade 4 в данном состоянии в размере 150 МПа. В горячекатаном состоянии и после ИПДК дисперсионное упрочнение не учитывается в связи с малой долей выделившихся частиц и трудностью их выявления на снимках ПЭМ. В случае состояния после ИПДК + отжиг 700°C + ИПДК дополнительный вклад в упрочнение вносит метастабильная ω -фаза (σ_{SL}), которая, как показали исследования, формируется в результате данной ИПДК.

Рассчитанное упрочнение Grade 4 после ИПДК + отжиг 700°C + ИПДК, обусловленное дополнительным вкладом ω -фазы, составило 200 МПа.

В табл. 3 представлено сравнение рассчитанного упрочнения титана Grade 4 в различных состояниях с экспериментальными результатами механических испытаний. Как видно из представленных данных – вклад в прочность УМЗ-титана вносят разные механизмы упрочнения. Однако в состоянии с наибольшей прочностью ($\sigma_y = 1340$ МПа) суммарный вклад от рассмотренных механизмов упрочнения заметен меньше этой величины. Это несоответствие указывает на то, что при деформации УМЗ-титана в данном состоянии действует еще и иной механизм упрочнения. Аналогичные выводы ранее были сделаны в работах сотрудников нашей лаборатории с коллегами и для других УМЗ-металлических материалов – Al сплавов [13, 14] и ряда сталей [15, 16]. Такой механизм упрочнения может быть связан с состоянием границ зерен в УМЗ-материалах, их неравновесной структурой, содержащей зернограничные дислокации, а также зернограничные сегрегации легирующих элементов [10, 23].

Недавние модельные расчеты, проведенные в [24], показывают, что образование сегрегаций примесей или легирующих элементов на границах зерен может значительно тормозить зарождение дислокаций на границах зерен, внося вклад в дополнительное упрочнение УМЗ-материалов. В то же время данные компьютерного моделирования [25, 26] и экспериментальных исследований [13, 14, 16] дают убедительные свидетельства образования зернограничных сегрегаций при формировании УМЗ-структур в металлических мате-

риалах с использованием методов ИПД, но их природа и морфология тесно связаны с режимами обработки.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Итак, результаты недавних исследований показывают, что прочность УМЗ-материалов, полученных методами ИПД, традиционно значительно выше, чем может быть предсказана из соотношения Холла–Петча. Физическая природа данного явления связана с тем, что прочностные свойства УМЗ-материалов обусловлены не только наличием ультрамелких зерен, но и другими наноструктурными особенностями – образованием субзеренной дислокационной структуры, нанодвойниками, наноразмерными выделениями вторых фаз, а также структурой границ зерен – их неравновесностью и присутствием зернограничных сегрегаций примесей или легирующих элементов. Последний фактор является новым, но весьма важным, поскольку может вносить значительный вклад в прочность УМЗ-материалов. Более того, сегрегации на границах зерен могут влиять и на пластичность таких металлов и сплавов. В частности, недавно показано, что наличие зернограничных сегрегаций Zn в Al сплавах с ультрамелким зерном обеспечивает даже проявление сверхпластичности при пониженных температурах [25]. Можно ожидать, что в предстоящие годы исследование механизмов упрочнения и управление ими, используя методы ИПД, станет актуальным направлением в разработках металлических материалов, обладающих не только очень высокой прочностью, но и пластичностью и другими повышенными механическими свойствами.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ (проект № 22-19-00445) и Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках проекта по соглашению № 075-15-2021-709, уникальный идентификатор проекта RF-2296.61321X0037 (методические рекомендации).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Штремель М.А. Прочность сплавов. Часть II. Деформация: Учебник для вузов. М.: МИСиС, 1997. 527 с.
2. Гольдштейн М.И., Литвинов В.С., Бронфин Б.М. Металлофизика высокопрочных сплавов. М.: Металлургия, 1986. 312 с.
3. Valiev R.Z., Islamgaliev R.K., Alexandrov I.V. Bulk nanostructured materials from severe plastic deformation // Prog. Mater. Sci. 2000. V. 45. P. 103–189.
4. Валиев Р.З., Александров И.В. Объемные наноструктурные металлические материалы. М.: ИКЦ “Академкнига”, 2007. 398 с.

5. Valiev R.Z., Zhilyaev A.P., Langdon T.G. Bulk nanostructured materials: Fundamentals and applications. NJ: TMS-Wiley: Hoboken, 2014. 456 p. (Валиев Р.З., Жильяев А.П., Лэнгдон Т.Дж. Объемные наноструктурные материалы: фундаментальные основы и применения. СПб.: Эко-Вектор, 2017. 479 с.)
6. Козлов Э.В., Глезер А.М., Конева Н.А., Попова Н.А., Курзина И.А. Основы пластической деформации наноструктурных материалов. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2016. 304 с.
7. Horita Z., Edalati K. Severe plastic deformation for nanostructure controls // Mater. Trans. 2020. V. 61. P. 2241–2247.
8. Edalati K., Bachmaier A., Beloshenko V.A., Beygelzimer Y., Blank V.D., Botta W.J., Bryła K., Čížek J., Divinski S., Enikeev N.A., Estrin Y., Faraji G., Figueiredo R.B., Fuji M., Furuta T., Grosdidier T., Gubicza J., Hohenwarter A., Horita Z., Huot J., Ikoma Y., Janeček M., Kawasaki M., Král P., Kuramoto S., Langdon T.G., Leiva D.R., Levitas V.I., Mazilkin A., Mito M., Miyamoto H., Nishizaki T., Pippan R., Popov V.V., Popova E.N., Purcek G., Renk O., Révész Á., Sauvage X., Sklenicka V., Skrotzki W., Straumal B.B., Suwas S., Toth L.S., Tsuji N., Valiev R.Z., Wilde G., Zehetbauer M.J., Zhu X. Nanomaterials by severe plastic deformation: review of historical developments and recent advances // Mater. Res. Lett. 2022. V. 10. P. 163–256.
9. Ovid'ko I.A., Valiev R.Z., Zhu Y.T. Review on superior strength and enhanced ductility of metallic nanomaterials // Prog. Mater. Sci. 2018. V. 94. P. 462–540.
10. Valiev R.Z., Straumal B., Langdon T.G. Using Severe Plastic Deformation to Produce Nanostructured Materials with Superior Properties // Annu. Rev. Mater. Res. 2022. V. 52. P. 357–382.
11. Valiev R.Z., Enikeev N.A., Langdon T.G. Towards super-strength of nanostructured metals and alloys, produced by SPD // Kovove Mater. 2011. V. 49. P. 1–9.
12. Firstov S.A., Rogul T.G., Shut O.A. Transition from microstructures to nanostructures and ultimate hardening // Funct. Mater. 2009. V. 16. P. 364–373.
13. Valiev R.Z., Enikeev N.A., Murashkin M.Yu., Kazykhanov V.U., Sauvage X. On the origin of extremely high strength of ultrafine-grained Al alloys produced by severe plastic deformation // Scripta Mater. 2010. V. 63. P. 949–952.
14. Liddicoat P.V., Liao X.Z., Zhao Y., Zhu Y., Murashkin M.Y., Lavernia E.J., Valiev R.Z., Ringer S.P. Nanostructural hierarchy increases the strength of aluminium alloys // Nat. Commun. 2010. V. 1. P. 63.
15. Karavaeva M.V., Kiseleva S.K., Ganeev A.V., Protasova E.O., Ganiev M.M., Simonova L.A., Valiev R.Z. Superior strength of carbon steel with an ultrafine-grained microstructure and its enhanced thermal stability // J. Mater. Sci. 2015. V. 50. P. 6730–6738.
16. Kim J.G., Enikeev N.A., Seol J.B., Abramova M.M., Karavaeva M.V., Valiev R.Z., Park C.G., Kim H.S. Superior strength and multiple strengthening mechanisms in nanocrystalline TWIP steel // Sci. Rep. 2018. V. 8. P. 11200.
17. Semenova I., Salimgareeva G., Da Costa G., Lefebvre W., Valiev R. Enhanced strength and ductility of ultrafine-grained Ti processed by severe plastic deformation // Adv. Eng. Mater. 2010. V. 12. P. 803–807.
18. Valiev R.Z., Sabirov I., Zemtsova E.G., Parfenov E.V., Dluhoš L., Lowe T.C. Nanostructured commercially pure titanium for development of miniaturized biomedical implants / Titanium in Medical and Dental Applications. Woodhead Publishing. 2018. P. 393–417.
19. Rezyapova L.R., Valiev R.R., Sidikov V.D., Valiev R.Z., Study of second phase precipitates in nanostructured commercially pure titanium // Lett. Mater. 2021. V. 11. P. 345–350.
20. Valiev R., Semenova I.P., Jakushina E., Latysh V.V., Rack H.J., Lowe T.C., Petruželka J., Dluhoš L., Hrušák D., Sochová J. Nanostructured SPD processed titanium for medical implants // Mater. Sci. Forum. — Trans Tech Publications Ltd. 2008. V. 584. P. 49–54.
21. Balasubramanian N., Langdon T.G. The strength–grain size relationship in ultrafine-grained metals // Metall. Mater. Trans. A. 2016. V. 47. P. 5827–5838.
22. Luo P., Hu Q., Wu X. Quantitatively analyzing strength contribution vs grain boundary scale relation in pure titanium subjected to severe plastic deformation // Metall. Mater. Trans. A. 2016. V. 47. P. 1922–1928.
23. Valiev R.Z. Superior strength in ultrafine-grained materials produced by SPD processing // Mater. Trans. 2014. V. 55. P. 13–18.
24. Bobylev S.V., Enikeev N.A., Sheinerman A.G., Valiev R.Z. Strength enhancement induced by grain boundary solute segregations in ultrafine-grained alloys // Int. J. Plast. 2019. V. 123. P. 133–144.
25. Chinh N.Q., Murashkin M.Y., Bobruk E.V., Lábár J.L., Gubicza J., Kovács Z., Maier-Kiener V., Valiev R.Z. Ultralow-temperature superplasticity and its novel mechanism in ultrafine-grained Al alloys // Mater. Res. Lett. 2021. V. 9. P. 475–482.
26. Петрик М.В., Кузнецов А.Р., Еникеев Н.А. Горностырев Ю.Н., Валиев Р.З. Особенности взаимодействия легирующих элементов с границами зерен и образование сегрегаций в сплавах Al–Mg и Al–Zn // ФММ. 2018. Т. 119. № 7. С. 647–652.

**ПРОЧНОСТЬ
И ПЛАСТИЧНОСТЬ**

УДК 539.4

**МЕХАНИЗМЫ РАЗРУШЕНИЯ ГОРНЫХ ПОРОД
В УСЛОВИЯХ МНОЖЕСТВЕННЫХ МЕТАСТАБИЛЬНЫХ СОСТОЯНИЙ,
ИНДУЦИРОВАННЫХ ДЕФЕКТАМИ**

© 2022 г. О. Б. Наймарк^а*, Э. А. Аглетдинов^а, М. В. Банников^а, Ю. В. Баяндин^а,
Е. В. Бурмистров^а, С. В. Лукин^б, А. С. Никитюк^а, Ю. В. Овчаренко^б,
С. В. Уваров^а, В. В. Чудинов^а

^аИнститут механики сплошных сред УрО РАН, ул. Акад. Королева, 1, Пермь, 614013 Россия

^бООО «Газпромнефть НТЦ», наб. реки Мойки, 77, Санкт-Петербург, 190000 Россия

*e-mail: naimark@icmm.ru

Поступила в редакцию 26.07.2022 г.

После доработки 18.10.2022 г.

Принята к публикации 31.10.2022 г.

Стадийность процесса разрушения горных пород исследуется с использованием данных индентирования и акустической эмиссии с последующим анализом флуктуаций усилия индентирования и энергии акустического сигнала. Полученные экспериментальные результаты по индентированию и обработке данных акустической эмиссии позволяют установить соответствие между типами коллективных мод ансамблей дефектов сдвига, эффектами кластеризации поврежденности и стадийностью процесса разрушения в очаге деформации. Автомодельная природа коллективных мод является основой для интерпретации данных индентирования, обобщения результатов на масштабы сейсмических и техногенных событий, и определения параметров, характеризующих развитие очага разрушения в процессах бурения.

Ключевые слова: горные породы, поврежденность, флуктуации усилия индентирования, акустическая эмиссия, коллективные моды поврежденности, кластеризация

DOI: 10.31857/S0015323022600988

ВВЕДЕНИЕ

Изучение стадийности процесса разрушения является одним из фундаментальных направлений при исследовании деформационного поведения и разрушения горных пород. Это связано с проблемами обобщения результатов лабораторных исследований применительно к явлениям сейсмической и техногенной природы. Прикладное значение обусловлено технологическими приложениями, такими как бурение, и определение параметров, характеризующих взаимодействие инструмента с горными породами при заданных энергетических характеристиках воздействия на породу (плотности энергии, интенсивность воздействия).

Методология обобщения данных лабораторных экспериментов на масштабы сейсмических событий и технологических процессов в горном деле связана с учетом специфики механического поведения и разрушения горных пород, обусловленных развитием дефектов сдвиговой природы в условиях их многомасштабного взаимодействия последних и кластеризации. Следствием этих особенностей на масштабах сейсмических собы-

тий являются эмпирические законы скейлинга [1, 2], отражающие универсальную пространственно-временную динамику формирования зон поврежденности и переход к разрушению.

Установление связи между коллективным поведением многомасштабных сдвигов, автомодельными решениями уравнений кинетики поврежденности и законами скейлинга в сейсмичности рассматривается как основа для распространения результатов лабораторных экспериментов на масштабы сейсмической природы, прогнозирования режимов технологических процессов. Это предполагает реализацию экспериментов, позволяющих получать данные о пространственно-временной динамике развития поврежденности с учетом эффектов кластеризации зон поврежденности. Масштаб этих зон может быть соизмерим с размером лабораторных образцов и качественным образом изменять условия нагружения при стандартных лабораторных испытаниях. Данные проблемы могут быть преодолены при реализации нагружения горных пород методами индентирования, локализующими область разрушения в окрестности индентора.

Использование систем регистрации высокого разрешения флуктуаций усилия индентирования, акустической эмиссии с последующей обработкой данных позволяет определить закономерности пространственно-временной динамики формирования областей разрушения. Принципиально важным является установление соответствия закономерностей кластеризации зон разрушения в экспериментах на лабораторных образцах с автомоделными решениями уравнений кинетики поврежденности [3]. Проводя аналогию с подходами линейной механики разрушения, основанной на решении Ирвина об автомоделно-промежуточном характере распределения напряжений в вершине трещины в упругом материале [4], стадийность разрушения в горных породах связывается в работе [5] с промежуточно-асимптотическими автомоделными решениями уравнения кинетики поврежденности, отражающими закономерности кластеризации ансамблей дефектов.

Метод индентирования широко применяется для оптимизации процессов бурения и определения технологических параметров: буримость горных пород (rock mass drillability – RDI) [6], скорость проникания при бурении (rate of penetration – ROP), выбор геометрии бурового долота (the drilling bit), срок службы долота (the bit life) [7]. Величина параметра буримости горных пород (RDI) определяется рядом факторов, роль которых до настоящего времени исследована недостаточно, что связано с необходимостью решения сложной проблемы множественного разрушения горной породы (фрагментации) в зависимости от режимов силового воздействия. В работе [8] отмечается, что модели, применяемые для оценки скорости бурения, являются однопараметрическими и не учитывают совокупность данных, характеризующих очаг деформирования (deformation zone, crushed rock zone) и разрушения (cracked zone).

Важным моментом для приложений является разработка моделей, которые должны обеспечивать оперативный анализ данных, получаемых в процессе бурения, и оптимизацию процесса в условиях непрерывного технологического цикла. Это предполагает проведение лабораторных экспериментов по квазистатическому и динамическому нагружению горных пород с *in-situ* регистрацией кинетики поврежденности и обоснования моделей, описывающих стадийность развития разрушения в очаге деформации.

Взаимодействие инструмента с горной породой в процессе бурения подразделяется на следующие основные стадии: создание зоны разрушения (crushed rock zone), распространение трещин (crack propagation), формирование сколов (chipping) [9]. При движении инструмента происходит деформирование породы; формирование зоны предразрушения, содержащей множество микротрещин; зарождение и распространение основ-

ной трещины, обеспечивающее концентрацию энергии при движении инструмента в окрестности вершины. При достижении усилия некоторого порогового значения в вершине основной трещины, трещинообразование начинает носить множественный характер. Такая тенденция, в свою очередь, уменьшает интенсивность воздействия и обеспечивает проникновение инструмента во фрагментированную породу. Аналогичные эффекты наблюдаются в экспериментах по проникновению индентора в образец горной породы (punch penetration tests – PPT), результаты которых могут использоваться для оценки “эффективности бурения” (drillability and boreability) горной породы.

Эксперименты по индентированию горных пород (далее “PPT”) могут обеспечить оценку основных параметров, определяющих сопротивление породы и ее фрагментацию при движении инструмента [10]. Этот тип испытания также может обеспечить получение данных для моделирования сейсмических событий и технологических процессов, соответствующих различным стадиям бурения. PPT тест был предложен в работе [11] для обоснования соотношений, определяющих скорость проникания (rate of penetration – ROP) с использованием бурильных установок (tonnel boring machine – TBM). PPT не является стандартным методом испытания и характеризуется комплексным влиянием различных механизмов, определяющих стадии проникновения инструмента в породу. Используются различные модификации PPT для исследования стадийности [12], определения основных механизмов, связанных с кинетикой фрагментации в полях напряжений, создаваемых при движении инструмента в породе. Также он может быть использован для получения данных о процессе бурения и их дальнейшей обработки, для идентификации механизмов и обоснования моделей. Данные, получаемые на основе лабораторных экспериментов по индентированию горных пород в широком диапазоне интенсивности нагружения, могут служить основой для оптимизации процесса бурения.

Оптимизация режимов бурения связана с учетом механических свойств горных пород, стадийности развития разрушения, отражаемых в технологических параметрах. К таким параметрам относятся: восприимчивость к бурению (drillability, blastability) и характерная энергия бурения (specific energy of drilling). В ходе бурения регистрируются основные параметры (measurements while drilling – MWD [13]), такие как скорость проникновения инструмента в породу, скорость вращения буровой колонны, вращательный момент и усилие на забойную часть скважины. Эти параметры являются оптимизационными технологическими показателями, значения которых зависят от условий взаимодействия инструмента с горной породой. Данные MWD сопоставляются с

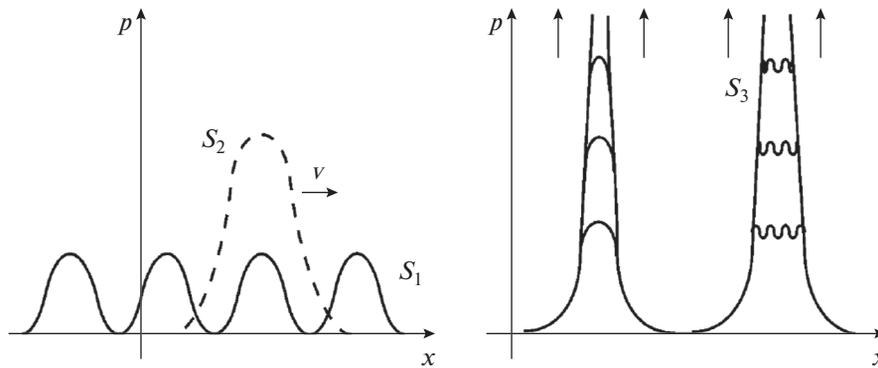


Рис. 1. Коллективные моды дефектов: S_1 – моды бризерного типа; S_2 – моды автоволнового типа; S_3 – моды “обострения”.

лабораторными экспериментами и модельными представлениями о свойствах горных пород в необходимом диапазоне интенсивностей воздействий, что может позволить определить параметры, характеризующие взаимодействие инструмента с породой с учетом основных механизмов развития разрушения, контролирующих процесс бурения [14, 15]. К числу основных параметров MWD относятся скорость бурения проникания (rate of penetration – ROP) и плотность энергии (specific energy – SE). Последняя определяется как энергия, необходимая для извлечения единицы породы при воздействии на породу трехгранного индентора [16].

С учетом специфики процесса бурения значительный интерес представляют исследования многомасштабных механизмов разрушения в горных породах с использованием метода акустической эмиссии, получившего широкое применение для интерпретации стадийности разрушения и закономерностей скейлинга в сейсмичности [17–21].

Целью работы является изучение стадийности развития разрушения горных пород методом индентирования на основе анализа флуктуаций усилия индентирования и данных акустической эмиссии, обусловленных кинетикой поврежденности материала в очаге разрушения для последующего использования при идентификации параметров моделей и оптимизации процессов бурения.

2. ЗАКОНОМЕРНОСТИ СКЕЙЛИНГА ПРИ РАЗРУШЕНИИ ГОРНЫХ ПОРОД. СТРУКТУРНО-СКЕЙЛИНГОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ

Масштабно-инвариантные закономерности разрушения горных пород отражены в эмпирических законах скейлинга в сейсмичности как последовательностей событий, сопровождающих землетрясения [1, 2]. Последние обнаруживают эффекты “самоорганизованной критичности”, “кластеризации” в пространстве и во времени,

отражающие иерархичность процесса формирования поврежденности [5]. Несмотря на сложность процессов, сопровождающих сейсмические события, например, последовательности афтершоков обнаруживают соответствие эмпирическим законам скейлинга [22–26]. Установлено, что частоты и магнитуды афтершоков удовлетворяют закономерностям скейлинга (закон Гутенберга–Рихтера). Закон Гутенберга–Рихтера отражает автомодельный характер числа последовательных афтершоков с магнитудой, превышающей заданную. Законы Бата и Омори характеризуют соответственно разности магнитуд между мейншоком и последующим афтершоком с максимальной магнитудой и затухание последовательности афтершоков.

Соответствие между законами скейлинга в сейсмичности и закономерностями развития поврежденности, как ансамбля взаимодействующих дефектов сдвига, установлено в работах [3, 4] при интерпретации кинетики поврежденности в рамках специального класса критических явлений в средах с дефектами – структурно-скейлинговые переходы. Последние сопровождаются формированием качественно-различных коллективных мод поврежденности, имеющих природу автомодельных решений уравнений кинетики поврежденности (конечно-амплитудные флуктуации бризерной природы, автоволновые структуры и диссипативные структуры “обострения” [5], рис. 1). Коллективные моды определяют связь эффектов кластеризации поврежденности с закономерностями скейлинга и являются основой для анализа экспериментальных данных (флуктуаций усилия индентирования и акустической эмиссии).

Кинетические уравнения для параметра плотности дефектов сдвига p (деформации сдвига, индуцированной дефектами) и параметра структурного скейлинга δ (определяющего структурную “восприимчивость” среды к зарождению и росту дефектов сдвига) замыкают систему опре-

деляющих уравнений, связывающих механизмы структурной и механической релаксации, обусловленные динамикой взаимодействующих сдвигов [3]. Переходы через точки бифуркации δ_c и δ_* приводят к резкому изменению симметрии функции распределения вследствие возникновения ориентационно-выраженных макроскопических мод сдвига, имеющих различную пространственно-временную динамику, определяемую автомодельными решениями. Моды поврежденности, соответствующие различным типам поведения, представлены на рис. 1 в виде соответствующих “собственных форм” нелинейной задачи, связанных с автомодельными решениями определенного вида.

При $\delta \rightarrow \delta_*$ решения изменяются от периодического (бризерного) типа (S_1) к автоволновым модам (S_2) триггерного типа $p_{xz}(\zeta) = p_{xz}(x - Vt)$, для которых амплитуда волны и ширина волнового фронта определяются параметрами неравновесного (структурно-скейлингового) перехода. Переход через точку бифуркации δ_c сопровождается трансформацией автоволновых коллективных мод в пространственно-временные структуры нового типа, характеризующейся взрывообразным ростом плотности сдвигов на спектре пространственных масштабов (диссипативные структуры в режиме с “обострением” S_3). В работе [3] показано, что развитая стадия кинетики p в пределе характерных времен $\tau \rightarrow \tau_c$ (τ_c – параметр решения) описывается автомодельным решением “сингулярного” типа $p_A(x, \tau) \rightarrow \infty$ на спектре пространственных масштабов $L_H = kL_f$ ($k = 1, 2, \dots, K$), где L_f – так называемая фундаментальная длина. Полученные типы автомодельных решений соответствуют характерным сценариям “распада метастабильности” термодинамического потенциала – неравновесной свободной энергии материала с микросдвигами (free energy release [4]) для различных интервалов значений параметра структурного скейлинга и отражают важные закономерности “триггерности” в сейсмичности.

Последовательность инициирования структур обострения при трансформации автоволновых структур можно рассматривать как сценарий, соответствующий последовательности прешоков. Перенос импульса автоволновыми структурами может инициировать возбуждение структуры обострения за минимальные, близкие к $\tau \sim \tau_c$ времена (резонансное возбуждение), на соответствующем “критическом” зародыше. Резонансное возбуждение структуры обострения за минимальные времена $\tau \sim \tau_c$ может идентифицироваться с мейншоком. Инициирование мейншока формирует сейсмическую волну напряжений, способную при своем распространении реализовать обрат-

ный, наблюдаемый для прешоков, сценарий формирования диссипативных структур обострения, классифицируемый как последовательность афтершоков.

Таким образом, скейлинг в соотношениях Гутенберга–Рихтера может отражать возбуждение структур обострения в ходе структурно-скейлинговых переходов. Такие переходы сопровождаются формированием автоволновых мод деформации сдвига, трансформирующихся в структуры обострения на некоторых пространственных масштабах. Сценарий скейлинга при формировании последовательностей сейсмических событий, основанный на установленных классах автомодельных решений, позволяет предложить интерпретацию характерных временных масштабов в законе Омори, определяющем временное затухание афтершоков, и связь этих масштабов с характерным масштабом времени τ_{sc} в законе Гутенберга–Рихтера [25]. Оценкой параметра τ_{sc} может быть значение времени обострения τ_c , превышение которого в случае афтершоков соответствует переходу от абсолютно неустойчивой ветви $\delta < \delta_c$ к метастабильной $\delta > \delta_c$, но в ближайшей окрестности к значению δ_c ($\delta > \delta_c$). Характерное время затухания определяется кинетикой спиноподобного распада, сопровождающегося формированием автоволновых структур, амплитуда которых и скорость распространения определяются магнитудой m . Постоянная разница в магнитудах мейншока m_{ms} и максимального значения афтершока с магнитудой m_{as}^{max} (закон Бата) определяется величиной приращения напряжений, необходимых для перехода от автоволновой кинетики (при реализации структурно-скейлингового перехода в области метастабильности) к резонансному возбуждению структуры обострения. Переход между этими режимами, связанный с наличием различных асимптотик, реализуется по сценарию “самоорганизованной критичности” [24], что объясняет независимость в разнице магнитуд от амплитуды мейншока.

Частотно-магнитудный скейлинг (закон Гутенберга–Рихтера) для последовательности афтершоков может быть связан с количеством автоволновых структур, инициируемых нагружением с магнитудами, превышающими m , и трансформирующимися в структуры обострения при структурно-скейлинговом переходе. Таким образом, частота сейсмических событий в законе Гутенберга–Рихтера может быть связана с количеством диссипативных структур обострения, возбуждаемых на спектре пространственных масштабов. Частотный и временной скейлинг, отраженный в законах Гутенберга–Рихтера и Омори, является следствием коллективного поведения ансамблей сдвигов и формирования коллективных мод различной



Рис. 2. Внешний вид индентора испытательной машины.

сложности, локализованных на определенных пространственных масштабах. С последними могут быть связаны фрактальные закономерности частоты сейсмических событий и масштабы исследуемой области (аналог закона Гутенберга–Рихтера).

3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ГОРНЫХ ПОРОД МЕТОДОМ ИНДЕНТИРОВАНИЯ С *IN SITU* РЕГИСТРАЦИЕЙ АКУСТИЧЕСКОЙ ЭМИССИИ

Испытания на индентирование проводили на универсальной нагружающей машине Shimadzu AGX Plus (Япония). Схема эксперимента представлена на рис. 3. Нагружение осуществляли индентором (рис. 2) из высокопрочной закаленной стали в виде прямоугольной пирамиды, установ-

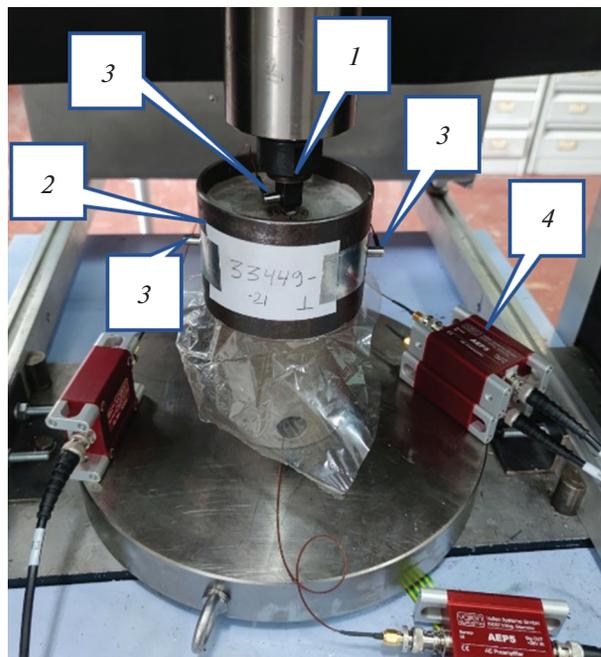


Рис. 3. Схема эксперимента: 1 – индентор, 2 – образец в обойме, 3 – датчики АЭ, 4 – усилители.

ленной на подвижной траверсе. Образцы горной породы терригенных коллекторов месторождения Восточной Сибири были предоставлены НТЦ “Газпромнефть”, г. Санкт-Петербург, и представляли собой цилиндры диаметром 30 мм и высотой 60 мм (рис. 4а). Для нагружения методом индентирования образец помещали в цилиндрическую стальную обойму для имитации стесненных условий деформации (рис. 4б). Образец размещали по центру обоймы, и пространство между образцом и стенкой обоймы заливали песчано-цементной смесью требуемой прочности. Скорость перемещения индентора составляла 0.3 мм/мин. В процессе эксперимента регистрировали перемещение и усилие индентора.

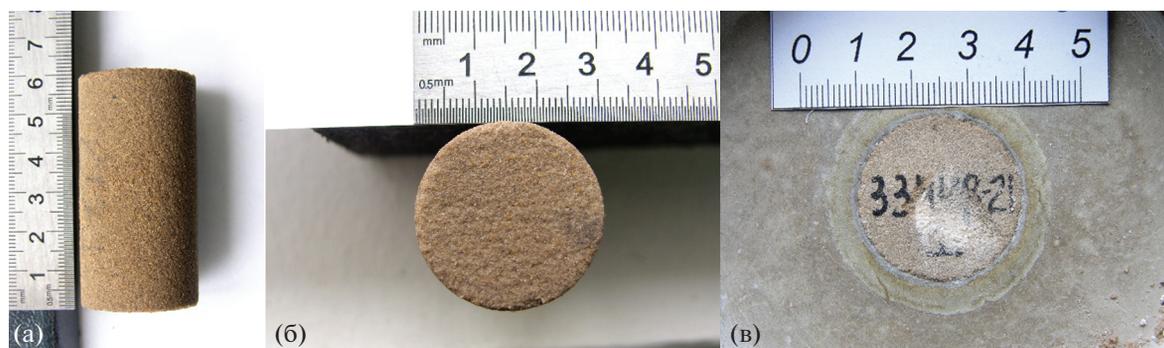


Рис. 4. Сборка для проведения эксперимента по индентированию: (а) образец горной породы; (б) поверхность образца до индентирования горной породы; (в) поверхность образца после испытания.

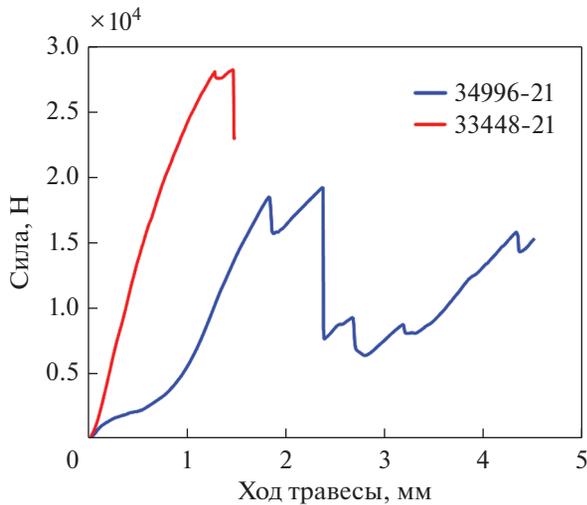


Рис. 5. Макрофлуктуации значения приложенной силы в процессе индентирования образцов № 34996-21 и № 33448-21.

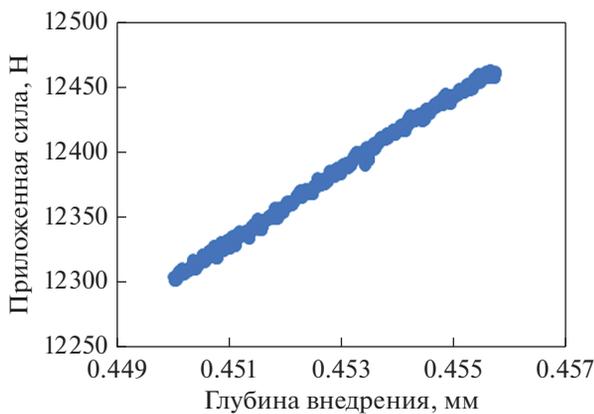


Рис. 6. Микрофлуктуации значения приложенной силы в процессе индентирования образца № 33448-21.

Частота дискретизации при испытаниях составляла 10 кГц, что позволяло при квазистатическом нагружении идентифицировать колебания по нагрузке с высоким временным разрешением. Также был проведен цикл испытаний с измерением сигналов акустической эмиссии с помощью системы Amsy Vallen 6 с использованием 4-х каналов. Микрофоны крепили к индентору и к боковым поверхностям обоймы.

В процессе нагружения наблюдали макроскопические (рис. 5) и микроскопические флуктуации (рис. 6) усилия индентирования. Макроскопические флуктуации были связаны с развитием макротрещин и образованием крупных фрагментов породы. Микроскопические флуктуации связаны с уплотнением породы, образованием мик-

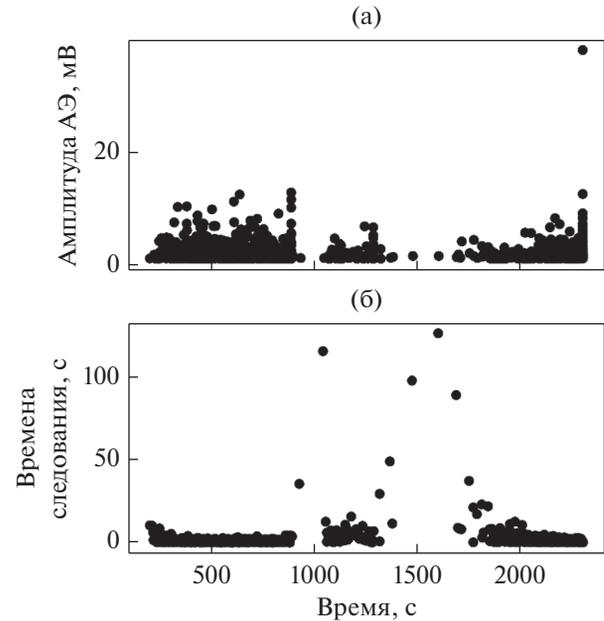


Рис. 7. Исходные данные АЭ для образца № 33449_21: (а) амплитуда сигналов АЭ от времени; (б) временные интервалы между последующими событиями (времена следования) от времени.

ротрещин, схлопыванием микропор, а также с жесткостью испытательной машины.

Флуктуации усилия индентирования были проанализированы путем вычисления корреляционной функции относительно тренда (Detrended Fluctuation Analysis – DFA) [27]. Значение показателя Херста (наклона корреляционной функции) близко к 1.5 и может быть идентифицировано как “белый” (слабокоррелированный) шум измерительных приборов или испытательной машины.

4. РЕГИСТРАЦИЯ И АНАЛИЗ ДАННЫХ АКУСТИЧЕСКОЙ ЭМИССИИ

Исходные данные акустической эмиссии (АЭ), зарегистрированные в процессе индентирования с применением амплитудного порога, показаны на рис. 7. Распределения амплитуд и времен следования близки к степенной зависимости, что является отражением законов Гутенберга–Рихтера и Омори (рис. 8).

Обработку данных АЭ осуществляли с целью установления связи между стадийностью формирования очага разрушения, его распространения и установленными типами автомодельных решений, коллективных мод поврежденности, динамика которых определяет стадийность развития разрушения. Автомодельные решения определяют типы коллективных мод ансамблей дефектов, “подчиняющих” динамику нелинейной системы

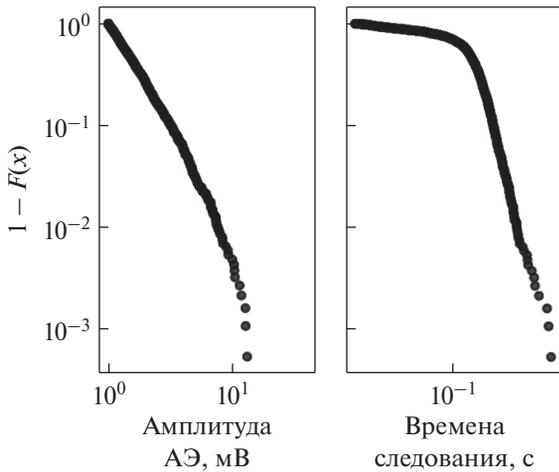


Рис. 8. Распределения амплитуд и времен следования. По оси ординат изображена комплементарная кумулятивная функция распределения, определяемая как $1 - F(x)$, где $F(x)$ – кумулятивная функция распределения.

на различных стадиях развития поврежденности в очаге деформации. Пространственно-временная динамика системы в этом случае характеризуется резким изменением симметрии, определяемой типом и количеством коллективных мод. Последние определяют размерность аттрактора нелинейной системы и устанавливаются на основе анализа значений структурной функции:

$$S(n) = \sum_{i=1}^{N-n} [x(t_i + n\Delta t) - x(t_i)]^2, \quad (1)$$

где n – натуральные числа, $n\Delta t$ – временная задержка, N – длина временного ряда $x(t)$. Если сигнал стохастический (например, фрактальное броуновское движение), то имеется скейлинг, определяемый степенным законом, где H – показатель Херста (фрактальная размерность стохастического процесса $D = 2 - H$) [28].

Анализ акустического сигнала, инициированного процессами поврежденности в зоне индентирования в терминах времен следования, показывает наличие двух асимптотических режимов, соответствующих плато “насыщения” структурной функции (1) и определяющих симметрию (“размерность аттракторов”) системы, демонстрирующей детерминированный хаос [29]. Установлена важная особенность поведения структурной функции $S(n)$: разделение двух плато “насыщения” выраженным локальным минимумом (рис. 9), что можно интерпретировать как сосуществование двух режимов, соответствующих различным типам аттракторов (коллективным модам дефектов).

Аналогичная особенность проявляется при определении оптимальной размерности вложе-

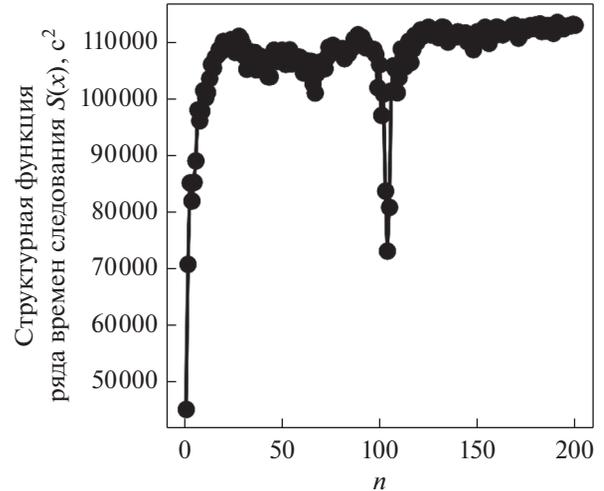


Рис. 9. Зависимость структурной функции ряда времен следования от временной задержки.

ния, определяемой как величина m , при которой функция $E_1(m)$:

$$E_1(m) = E(m+1)/E(m), \quad (2)$$

$$E(m) = \frac{1}{N - m\tau} \sum_{i=1}^{N-m\tau} \frac{\|x_i(m+1) - x_{n(i,m)}(m+1)\|}{\|x_i(m) - x_{n(i,m)}(m)\|} \quad (3)$$

выходит на насыщение [30]. Здесь прямыми скобками обозначено Евклидово расстояние, $n(i, m)$ – целочисленный индекс, определяющий минимальное расстояние. В нашем случае на плато “насыщения” присутствует локальный минимум, что подтверждает предположение о существовании двух аттракторов, вложенных соответственно в пространства с размерностями 7 и 16 (значения определены по графику рис. 10). Показано, что эволюционное уравнение для параметра плотности дефектов (деформации, индуцированной дефектами сдвига) описывает кинетику “спиновального распада” в различных областях метастабильности термодинамического потенциала (скорости уменьшения свободной энергии материала с дефектами – free energy release) вследствие формирования коллективных мод ансамблей дефектов. Тип коллективных мод, определяемый видом метастабильности термодинамического потенциала, соответствует установленным автомодельным решениям эволюционного уравнения для параметра плотности дефектов – автоволновые структуры и диссипативные структуры обострения [5]. Они в свою очередь являются обобщенными координатами двух “аттракторов” нелинейной динамической системы “твердое тело с ансамблем дефектов сдвига”.

Применительно к явлениям сейсмической природы метастабильность неравновесного термодинамического потенциала и соответствующую

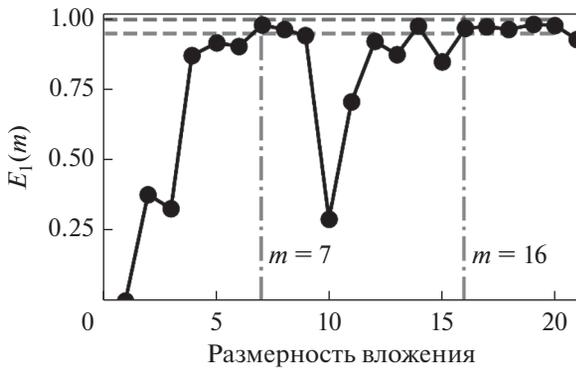


Рис. 10. Определения минимальной размерности фазового пространства (размерности вложения), как значения m , при котором функция $E_1(m)$ выходит на насыщение, принимая значение близкое к единице. Наличие глубокого локального минимума определяет два значения m , при котором происходит насыщение $E_1(m)$.

шие коллективные моды дефектов позволяют предложить объяснение эффектов триггерности в сейсмичности и эмпирическим законам Гутенберга–Рихтера, Омори, Бата.

Автомодельные решения, описывающие коллективную динамику дефектов сдвига в горных породах, определяют закономерности кластеризации дефектов и, как следствие, стадийность процесса разрушения, фрагментации, инициирования и распространения трещин. Эти особенности стадийности развития поврежденности горных пород, включающие образование кластеров дефектов, соизмеримых с характерными размерами образцов для лабораторных испытаний. Это позволяет обосновать методологию лабораторных экспериментов, устанавливающих соответствие между схемой нагружения образцов, параметрами нагружения и универсальными (автомодельными) закономерностями стадийности поврежденности. Метод индентирования, совмещенный с прецизионной регистрацией флуктуаций усилия индентирования и данных акустической эмиссии, дает возможность анализировать стадийность развития разрушения, обусловленную кинетикой поврежденности материала в очаге разрушения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные экспериментальные результаты по динамике индентирования и обработке данных акустической эмиссии позволяют установить соответствие между типами коллективных мод ансамблей дефектов сдвига и стадийностью процесса разрушения в очаге деформации.

Существование двух “плато структурной функции”, соответствующих различным интервалам “времен задержки” и соответствующих им

“пространств вложения”, свидетельствует о проявлениях “детерминированного хаоса” для разных аттракторов динамической системы.

Первое плато и “размерность вложения” соответствуют спектру автомодельных решений – автоволновых структур, определяющих пространственно-временную динамику кластеров из ориентационно-упорядоченных дефектов сдвига различного масштаба.

Второе плато и “размерность вложения” определяют трансформацию автоволновых структур в моды диссипативных структур обострения, предшествующих формированию очага макроскопического разрушения. Минимум, разделяющий оба плато “структурной функции”, связан с резким изменением временных параметров, определяющих динамику автоволновых и обостряющихся структур.

Качественно различная динамика стадий развития разрушения подтверждается также результатами количественного рекуррентного анализа.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Пермского края в рамках научного проекта № 20-41-596013.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Corral Á. Long-term clustering, scaling, and universality in the temporal occurrence of earthquakes // *Phys. Rev. Letters*. 2004. V. 92. № 10. P. 108501.
2. Corral Á. Universal local versus unified global scaling laws in the statistics of seismicity // *Physica A: Stat. Mech. Appl.* 2004. V. 340. № 4. P. 590–597.
3. Naimark O.B. Defect induced transitions as mechanisms of plasticity and failure in multifield continua / In: *Advances in multifield theories of continua with substructure*. Ed.: G. Capriz, P. Mariano. Boston, Birkhauser. 2004. P. 75–114.
4. Naimark O., Bayandin Yu., Uvarov S., Bannikova I., Saveleva N. Critical Dynamics of Damage-Failure Transition in Wide Range of Load Intensity // *Acta Mechanica*. 2021. V. 232. P. 1943–1959.
5. Naimark O.B. Structural-scaling transitions and self-similar features of earthquake development // *Phys. Mesomechanics*. 2008. V. 11. № 2. P. 89–106.
6. Tanaino A.S. Rock classification by drillability. Part I: analysis of the available classifications // *J. Mining Sci.* 2005. V. 41. P. 541–549.
7. Hoseinie S.H., Ataiea M., Osanloo M. A new classification system for evaluating rock penetrability // *Intern. J. Rock Mech. Mining Sci.* 2009. V. 46. Is. 8. P. 1329–1340.
8. Reckmann H., Jogi P., Herbig C. Using dynamics measurements while drilling to detect lithology changes and to model drilling dynamics // *Proceedings of the International Conference on Offshore Mechanics and Arctic Engineering OMAE*. 2007. V. 2. P. 915–924.
9. Jeong H. Y., Cho J. W., Jeon S., Rostami J. Performance assessment of hard rock TBM and rock boreability us-

- ing punch penetration test // *Rock Mechanics and Rock Eng.* 2016. V. 49. Is. 4. P. 1517–1532.
10. *Anemangely M., Ramezanzadeh A., Tokhmehi B.* Development of a new rock drillability index for oil and gas reservoir rocks using punch penetration test // *J. Petroleum Sci. Eng.* 2018. V. 166. P. 131–145.
 11. *Handewith H.J.* Predicting economic success of continuous tunneling in hard rock // *Canadian Mining and Metallurgical Bulletin.* 1970. V. 63. Is. 697. P. 595.
 12. *Dollinger G.L., Handewith H.J., Breeds C.D.* Use of the punch test for estimating TBM performance // *Tunneling and Underground Space Technology.* 1998. V. 13. Is. 4. P. 403–408.
 13. *Long R., Sun S., Lian Z., Liao Y., Qin X.* A new technology for hard-rock tunneling based on drilling and hydraulic impact breaking // *International J. Mining Sci. Techn.* 2015. V. 25. Is. 6. P. 1053–1058.
 14. *Schunnesson H.* Rock characterisation using percussive drilling // *Intern. J. Rock Mechan. Mining Sci.* 1998. V. 35. Is. 6. P. 711–725.
 15. *Babaei Khorzoughi M., Hall R.* Processing of measurement while drilling data for rock mass characterization // *Intern. J. Mining Sci. Techn.* 2016. V. 26. Is. 6. P. 989–994.
 16. *Teale R.* The concept of specific energy in rock drilling // *Intern. J. Rock Mechan. Mining Sci. & Geomechanics Abstracts.* 1965. V. 2. Is. 2. P. 245.
 17. *Chen L.-H., Chen W.-C., Chen Y.-C.* Shear fracture evolution in rocks examined using a novel shear device associated with acoustic emissions // *Eng. Fracture Mechanics.* 2019. V. 210. P. 42–53.
 18. *Carpinteri A., Corrado M., Lacidogna G.* Heterogeneous materials in compression: Correlations between absorbed, released and acoustic emission energies // *Eng. Failure Analysis.* 2013. V. 33. P. 236–250.
 19. *Carpinteri A., Lacidogna G., Niccolini G., Puzzi S.* Critical defect size distributions in concrete structures detected by the acoustic emission technique // *Meccanica.* 2008. V. 43. Is. 3. P. 349.
 20. *Carpinteri A., Xu J., Lacidogna G., Manuello A.* Reliable onset time determination and source location of acoustic emissions in concrete structures // *Cement and Concrete Composites.* 2012. V. 34. Is. 4. P. 529–537.
 21. *Carpinteri A., Corrado M., Lacidogna G.* Three different approaches for damage domain characterization in disordered materials: Fractal energy density, b-value statistics, renormalization group theory // *Mechan. Mater.* 2012. V. 53. P. 15–28.
 22. *Kisslinger C.* Aftershocks and fault-zone properties // In: *Advances in Geophysics.* Academic Press, San Diego. 1996. V. 38. P. 1–36.
 23. *Console R., Lombardi A.M., Muru M., Rhoades D.* Bath's law and the self-similarity of e-arthquakes // *J. Geophys. Res.* 2003. V. 108. P. 2128–2136.
 24. *Console R., Murru M., Catali F.* Physical and stochastic models of earthquake clustering // *Tectonophysics.* 2006. V. 417. P. 141–153.
 25. *Helmstetter A., Sornette D.* Bath's law derived from the Gutenberg-Richter law and from aftershock properties // *Geophys. Res. Lett.* 2003. V. 30. P. 2069–2074.
 26. *Utsu T., Ogata Y., Matsuura R.S.* The centenary of the Omori formula for a decay law of aftershock activity. // *J. Phys. Earth.* 1995. V. 43. № 1. P. 1–33.
 27. *Naimark O.* Energy release rate and criticality of multi-scale defects kinetics // *Intern. J. Fracture.* 2016. P. 1–9.
 28. *Provenzale A., Osborne A.R., Kirwan Jr.A.D., Bergamasco L.* The study of fluid parcel trajectories in large-scale ocean flows // *Nonlinear Topics in Ocean Physics.* 1991. V. 367. P. 401.
 29. *Заславский Г.М., Сагдеев П.З.* Введение в нелинейную физику: От маятника до турбулентности и хаоса. М.: Наука, 1988. 368 с.
 30. *Cao L.* Practical method for determining the minimum embedding dimension of a scalar time series. *Physica D: Nonlinear Phenomena.* 1997. V. 110. P. 43–50.