

---

---

# СОДЕРЖАНИЕ

---

---

Том 123, номер 1, 2022

---

---

## Электрические и магнитные свойства

- Аналог сигнала одноимпульсного эха в литиевом феррите, формируемый при воздействии дополнительного магнитного видеопульса  
*Ц. А. Гавашели, Г. И. Мамниашвили, Т. О. Гегечкори* 3
- Поверхностные плазмоны в нанотрубке со стенкой конечной толщины  
*А. В. Коротун, Я. В. Карандась* 9
- К расчету поверхностной энергии, работ выхода электронов и позитронов из металла с диэлектрическим покрытием  
*В. В. Погосов* 18
- 

## Структура, фазовые превращения и диффузия

- Кристаллографический анализ и механизм термоупругого мартенситного превращения в сплавах Гейслера с семислойной структурой мартенсита  
*В. М. Гундырев, В. И. Зельдович* 27
- Изменение фазового состава высокомарганцевых сталей при растяжении  
*М. А. Гервасьев, С. Х. Эстемирова, А. Н. Мушников, В. А. Шаропова, А. А. Гусев, М. А. Баширова* 35
- Формирование ближнего атомного порядка в сплавах Cu–Pd с малым содержанием палладия: резистометрическое исследование  
*А. Е. Костина, О. С. Новикова, А. В. Глухов, Б. Д. Антонов, А. Ю. Волков* 40
- Структура и свойства СВС-композита системы Cu–Ti–C–B  
*Н. Б. Пугачева, Ю. В. Николин, Т. М. Быкова, Е. И. Сенаева* 47
- Влияние температуры механических испытаний на свойства нанокристаллического сплава Cu–14Al–3Ni, полученного кручением под высоким давлением  
*А. Э. Свирид, В. Г. Пушкин, Н. Н. Куранова, Н. В. Николаева, А. Н. Уксусников* 55
- 

## Прочность и пластичность

- Механические свойства металломатричных композитов с графеном и углеродными нанотрубками  
*А. Г. Шейнерман* 63
- Влияние условий кристаллизации сплава Fe–Mn–C на микроструктуру, кристаллическое строение и механические свойства в микрообъемах  
*О. А. Чикова, Н. И. Сеницин, Д. С. Чезганов* 93
- Влияние температуры закалки на сопротивление ползучести 9% Cr–1% W–1% Mo–V–Nb мартенситной стали  
*А. Э. Федосеева, И. С. Никитин, Р. О. Кайбышев* 101
- Циклическая прочность сплава Zr–1% Nb после равноканального углового прессования  
*А. Б. Рожнов, С. О. Рогачев, Ханан Алшеих, Д. В. Просвирнин* 109
- 
-



## ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

УДК 539.143.43

### АНАЛОГ СИГНАЛА ОДНОИМПУЛЬСНОГО ЭХА В ЛИТИЕВОМ ФЕРРИТЕ, ФОРМИРУЕМЫЙ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ ДОПОЛНИТЕЛЬНОГО МАГНИТНОГО ВИДЕОИМПУЛЬСА

© 2022 г. Ц. А. Гавашели<sup>а</sup> \*, Г. И. Мамнишвили<sup>б</sup>, Т. О. Гегечкори<sup>б</sup>

<sup>а</sup> Тбилисский Государственный Университет им. И. Джавахишвили, пр. Чавчавадзе, 1, Грузия, 0179 Тбилиси

<sup>б</sup> Институт Физики им. Э. Андрионикашвили Тбилисского Государственного Университета им. И. Джавахишвили,  
ул. Тамарашвили, 6, Тбилиси, 0177 Грузия

\*e-mail: tsismari.gavasheli@tsu.ge

Поступила в редакцию 07.07.2021 г.

После доработки 26.08.2021 г.

Принята к публикации 03.09.2021 г.

Аналог сигнала одноимпульсного эха в литиевом феррите получен при совместном воздействии заднего фронта достаточно длинного возбуждающего радиочастотного импульса и действующего перед ним дополнительного магнитного видеоимпульса. Сигнал эха возникает вследствие смещения доменных границ при воздействии магнитного видеоимпульса с амплитудой, превышающей силу пиннинга доменных границ. Это приводит к скачкообразному изменению направления эффективного поля во вращающейся системе координат, действующего на ядра в доменных границах и вследствие этого к формированию аналога сигнала одноимпульсного эха. Исследован вклад различных механизмов формирования в интенсивность этого сигнала.

*Ключевые слова:* ЯМР, литиевый феррит, одноимпульсное эхо, двухимпульсное эхо, магнитный видеоимпульс, стимулированное эхо, механизм искажений, многоимпульсный механизм, анизотропия сверхтонкого поля

**DOI:** 10.31857/S0015323022010041

#### ВВЕДЕНИЕ

Одноимпульсное эхо (ОИЭ) представляет собой резонансный отклик неоднородно уширенной ядерной спиновой системы при воздействии одиночного радиочастотного (РЧ) импульса, возникающий в момент времени, приблизительно равный длине импульса после его окончания. ОИЭ было открыто Блумом в 1955 г. для протонов воды, помещенных в неоднородное магнитное поле. Механизм его образования оказался более сложным, чем у классического двухимпульсного эха (ДИЭ) Хана [1, 2].

Механизмы формирования ОИЭ можно подразделить на следующие два класса: первый класс относится к так называемому краевому нерезонансному механизму, когда фронты РЧ-импульса действуют аналогично двум резонансным РЧ-импульсам в методе ДИЭ Хана, второй класс – это механизмы формирования ОИЭ внутренней природы [3].

Важная роль фронтов РЧ-импульсов в краевых механизмах связана с тем, что именно в эти моменты времени происходит изменение направле-

ния эффективного магнитного поля  $H_{\text{eff}}$  во вращающейся системе координат (ВСК), где

$$H_{\text{eff}} = \frac{1}{\gamma_n} (\Delta\omega_j \vec{z} + \omega_1 \vec{y}) \text{ и } \gamma_n - \text{ядерное гиромагнитное отношение, } \vec{z} \text{ и } \vec{y} - \text{единичные векторы во ВСК, } \Delta\omega_j = \omega_{\text{NMRj}} - \omega_{\text{RF}} - \text{расстройка } j\text{-той изохроматы, } \omega_1 = \gamma_n \eta H_1 - \text{амплитуда РЧ-поля в частотных единицах, } \eta - \text{фактор усиления РЧ-поля [4].}$$

Такие изменения направления  $H_{\text{eff}}$  возникают в случае краевого нерезонансного механизма, в основном из-за нерезонансных эффектов, когда несущая частота идеального РЧ-импульса отстроена от центральной частоты на величину, сравнимую или большую, чем ширина неоднородно уширенной линии ЯМР [2]. Кроме того, аналогичный эффект имеет место и для механизма искажений фронтов РЧ-импульса, которые неизбежно возникают при генерации РЧ-импульсов из-за неидеальных свойств компонентов электронных схем [3].

Такие изменения направления  $H_{\text{eff}}$  возникают в случае краевого нерезонансного механизма, в основном из-за нерезонансных эффектов, когда несущая частота идеального РЧ-импульса отстроена от центральной частоты на величину, сравнимую или большую, чем ширина неоднородно уширенной линии ЯМР [2]. Кроме того, аналогичный эффект имеет место и для механизма искажений фронтов РЧ-импульса, которые неизбежно возникают при генерации РЧ-импульсов из-за неидеальных свойств компонентов электронных схем [3].

В обоих этих случаях угол отклонения  $H_{\text{eff}}$  от равновесного направления вектора ядерной намагниченности  $m$  во ВСК играет роль угла поворота  $m$  вокруг  $H_{\text{eff}}$  в методе ДИЭ эха Хана [2].

Внутренние механизмы формирования ОИЭ обусловлены разными типами нелинейностей спиновых систем. Например, ядерные спиновые системы в слабоанизотропных магнетиках при низких температурах обладают большим динамическим сдвигом частоты (ДСЧ). В этих системах резонансная частота ядерных спинов зависит от угла отклонения спинов от их равновесных направлений, в результате эффективен так называемый частотно-модулированный механизм образования ОИЭ [4]. Еще один внутренний механизм образования ОИЭ и его вторичных сигналов, так называемый многоимпульсный механизм, был предложен для систем с нелинейной динамикой ядерных спинов при одновременном наличии больших неоднородных уширений линии ЯМР типа Лармора и Раби [3]. Такая ситуация реализуется в рассматриваемых ниже случаях многодоменных ферромагнетиков в нулевых внешних магнитных полях.

Для таких систем одноимпульсное возбуждение с периодом повторения  $T$ , меньшим по сравнению со временем продольной релаксации  $T_1$ , можно использовать для усиления сигнала ОИЭ.

В работе [5] было показано, что свойства ОИЭ в феррите лития можно понять в рамках многоимпульсного нерезонансного механизма в условиях неравновесности спин-системы перед каждым РЧ-импульсом в серии возбуждающих РЧ-импульсов.

ОИЭ в кобальте впервые экспериментально наблюдала Стирнс [6], вопреки предварительным теоретическим оценкам, указывающим на его отсутствие. Особенно интенсивные сигналы ОИЭ наблюдали в гексагональной плотноупакованной ГПУ-фазе, характеризующейся сильной анизотропией сверхтонкого поля (СТП). В последующих работах [3] для объяснения наблюдаемого эффекта ОИЭ был предложен механизм образования ОИЭ за счет искажений фронтов РЧ-импульса, возникающих из-за переходных процессов в радиотехнических цепях при включении и выключении РЧ-импульса. В этом случае фронты РЧ-импульса играют роль пары РЧ-импульсов в методе ДИЭ Хана, и возникновение ОИЭ можно объяснить в соответствии с экспериментом.

Для исследования роли неоднородного уширения линии ЯМР, обусловленной большой анизотропией СТП в кобальте, в [7] проведено сравнительное исследование ОИЭ в феррите лития и кобальте, для выяснения механизма формирования ОИЭ в кобальте. Для объяснения полученных экспериментальных результатов был предложен альтернативный внутренний механизм искажения фронтов РЧ-импульса, учитывающий роль сильной анизотропии СТП в кобальте. Предполагается, что при отклонении электронной намагниченности  $M$  от равновесного направления при

включении и выключении РЧ-импульса возникают значительные искажения осциллирующего резонансного локального поля. Они возникают при смещении доменных границ (ДГ) под воздействием РЧ-импульса из-за сильной анизотропии СТП и сопровождаются скачкообразным изменением направления эффективного поля  $H_{\text{эф}}$  во ВСК.

В работе [7] показано, что ОИЭ в кобальте в этом случае может формироваться механизмом искажений, обусловленным анизотропией СТП, выше определенного порогового значения мощности РЧ-импульса.

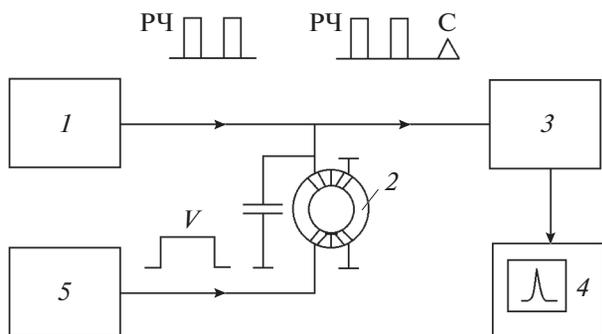
Ниже этого порогового значения ОИЭ формируются многоимпульсным нерезонансным механизмом как в литиевом феррите, где аналогичный механизм искажений неэффективен из-за сравнительно слабой анизотропии СТП.

Как известно [8], влияние импульсного магнитного поля на ДИЭ ядер, расположенных в доменных границах магнетиков, объясняли анизотропией СТП. Показано, что уменьшение амплитуды эхо-сигнала при включении магнитного видеоимпульса (МВИ) между возбуждающими РЧ-импульсами или между вторым РЧ-импульсом и сигналом эха, связано с нарушением фазовой когерентности в системе прецессирующих ядерных моментов за счет изменения собственных ядерных частот, вызываемого анизотропией СТП, при смещении ДГ под действием МВИ. Неоднородный сдвиг частоты ЯМР, возникающий из-за анизотропии СТП при обратимом смещении ДГ под действием МВИ, может оказаться существенно большим амплитуды РЧ-импульсов в частотных единицах. В этом случае при совместном воздействии РЧ и МВИ в кобальте возникает скачкообразное изменение направления  $H_{\text{эф}}$  во ВСК, действующего на ядра в ДГ [9], что приводит к появлению дополнительного сигнала эха, названного магнитным, формируемого стимулированным механизмом.

Целью настоящей работы является исследование возможности генерации аналога сигнала ОИЭ, формируемого при совместном воздействии РЧ и МВИ в литиевом феррите (краевое ОИЭ-КОИЭ), и выяснение механизма его формирования.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Блок-схема экспериментальной установки представлена на рис. 1: возбуждающие РЧ-импульсы генерирует генератор 1. Далее последовательно возбуждающих ЯМР эхо-импульсов поступает в резонатор 2 с используемым кольцеобразным образцом литиевого феррита. РЧ поле импульсов возбуждает сигнал эхо в верхней катушке резонатора 2. Затем эти импульсы вместе с сигналом эха С поступают в приемник 3 и регистрируются осциллографом 4. Канал 5 фор-



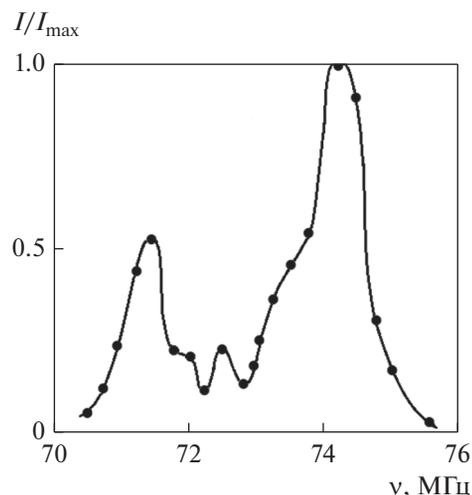
**Рис. 1.** Блок-схема экспериментальной установки: 1 – генератор возбуждения РЧ-импульсов; 2 – резонатор с кольцеобразным образцом литиевого феррита; 3 – приемник; 4 – осциллограф; 5 – канал формирования МВИ.

мирует МВИ импульсы, подаваемые на нижнюю обмотку резонатора. Подробное описание ЯМР-спектрометра и МВИ- и НЧ-блоков дано в работе [10]. Экспериментальные результаты получены при  $T = 77$  К. Амплитуду сигнала эха измеряли при наличии и отсутствии МВИ с амплитудой  $H$ .

Использовали образцы литий-цинкового феррита  $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{1.0}\text{Zn}_{0.15}\text{O}_4$ , которые представляют собой кольца диаметром 12–15 мм и весом 5–8 г, обогащенные изотопом  $^{57}\text{Fe}$  до 96.8% с целью увеличения интенсивности эха сигнала [8].

Спектр ЯМР монокристалла феррита лития при  $T = 77$  К состоит из двух хорошо разрешенных линий, где низкочастотная линия относится к тетраэдрическим узлам А, а высокочастотная – к октаэдрическим узлам В. Спектр  $^{57}\text{Fe}$  ЯМР спинового эха исследуемого поликристаллического образца литий-цинкового феррита показан на рис. 2.

Поскольку внешнее РЧ-поле воздействует на ядра посредством электронных магнитных моментов  $\mathbf{M}$ , то объяснение исследуемых явлений нужно основывать на представлении о том, какое движение электронная намагниченность в ДГ совершает под действием МВИ. Смещение ДГ, даже будучи незначительным, может сопровождаться большим поворотом  $\mathbf{M}$ . При этом поворот  $\mathbf{M}$  внутри ДГ пропорционален смещению ДГ. Этот процесс сопровождается скачкообразным изменением  $H_{\text{eff}}$  в ВСК вследствие изменения локальных СТП на ядрах из-за анизотропии СТП и неоднородности фактора усиления РЧ-поля  $\eta$  в ДГ магнетика [9] пропорциональных смещению ДГ. Амплитуду МВИ, при которой начинается спад интенсивности ДИЭ, связанный с началом движения ДГ, естественно связать с силой пиннинга ДГ. Вид диаграмм воздействия МВИ, действующего в промежутке между двумя РЧ-импульсами, показан на рис. 3. На рисунке видно существенное возраста-

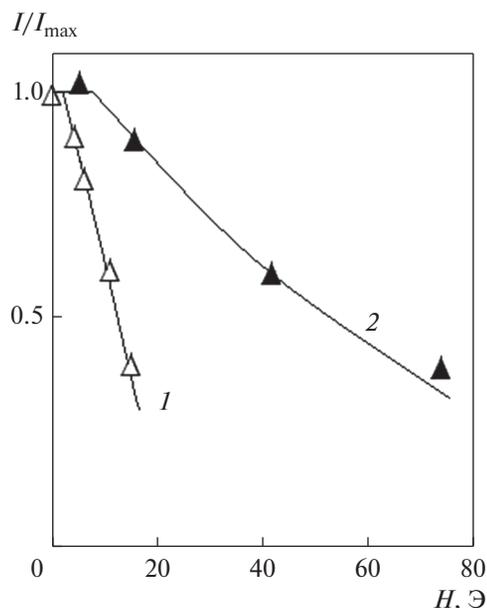


**Рис. 2.** Спектр ЯМР ядер  $^{57}\text{Fe}$  в поликристаллическом литий-цинковом феррите  $T = 77$  К.

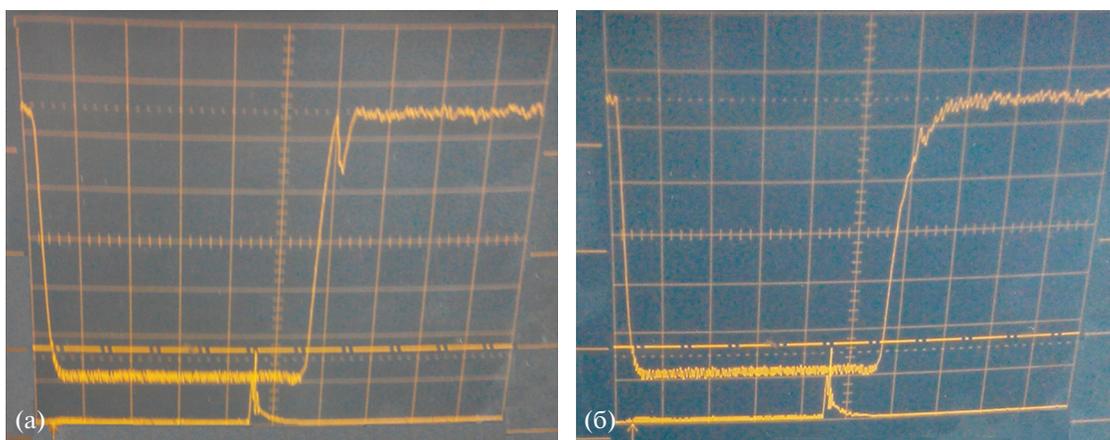
ние силы пиннинга при переходе от окто- к тетраэдрическим позициям.

На рис. 4а представлена осциллограмма формирования краевого одноимпульсного эха (КОИЭ), формируемого при совместном действии МВИ и заднего фронта РЧ-импульса при частоте повторения РЧ и МВИ  $f_{\text{RF}} = 50$  Гц, а на рис. 4б – при однократном воздействии РЧ и МВИ ( $f_{\text{RF}} = 0$  Гц).

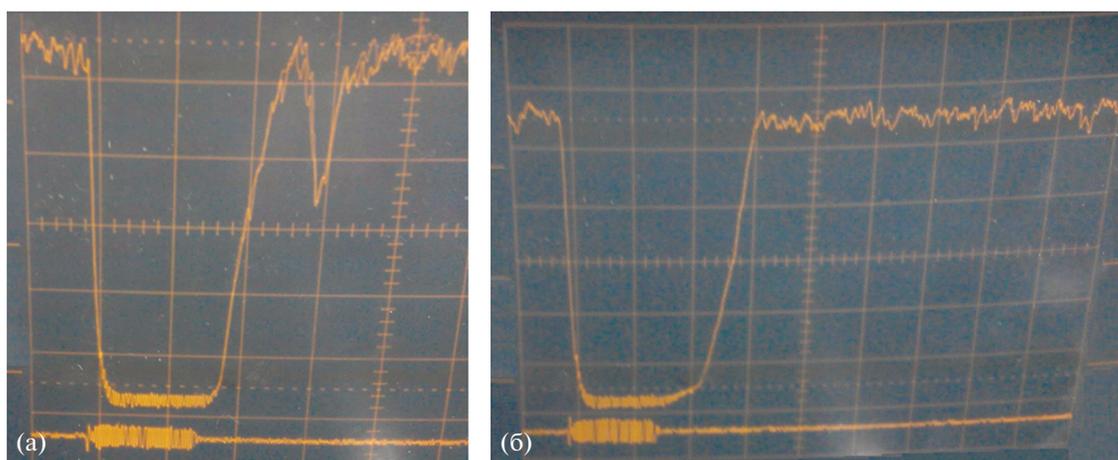
Используется длинный РЧ-импульс, чтобы избежать интерференции сигнала стимулирован-



**Рис. 3.** Амплитудные диаграммы воздействия МВИ на двухимпульсное эхо в литий-цинковом феррите на частотах 74 и 71 МГц, кривые 1 и 2, соответственно, длительность МВИ  $\tau_d = 1.0$  мкс,  $T = 77$  К.



**Рис. 4.** Осциллограмма КОИЭ при частотах повторения импульсов  $f_{RF} = 50$  Гц (а) и  $f_{RF} = 0$  Гц (б),  $\nu = 71$  МГц,  $\tau_d = 1.0$  мкс,  $T = 77$  К. Нижний луч показывает положение МВИ в пределах РЧ-импульса. Для сравнения представим осциллограммы ОИЭ при частотах повторения РЧ-импульсов  $f_{RF} = 50$  Гц (а) и при  $f_{RF} = 0$  Гц (б).



**Рис. 5.** Осциллограммы ОИЭ при  $f_{RF} = 50$  Гц (а) и  $f_{RF} = 0$  Гц (б),  $\nu = 71$  МГц,  $T = 77$  К. Нижний луч показывает длительность РЧ-импульса.

ного эха, формируемого совместным действием МВИ и двух фронтов РЧ-импульса, с КОИЭ.

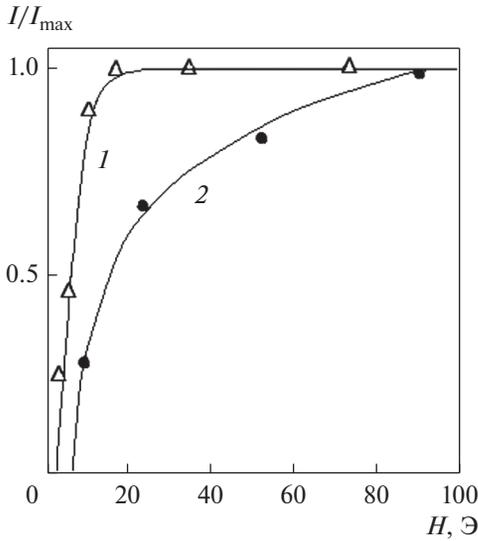
Из рис. 4б видно, что сигнал КОИЭ формируется также в случае однократного возбуждения ( $f_{RF} = 0$ ), в отличие от сигнала ОИЭ, который отсутствует в этом случае [5], рис. 5. Этот факт свидетельствует о том, что в интенсивность КОИЭ дают вклады как многоимпульсный механизм, так и механизм искажений [5]

Амплитудная зависимость сигналов КОИЭ от МВИ воздействия представлена на рис. 6.

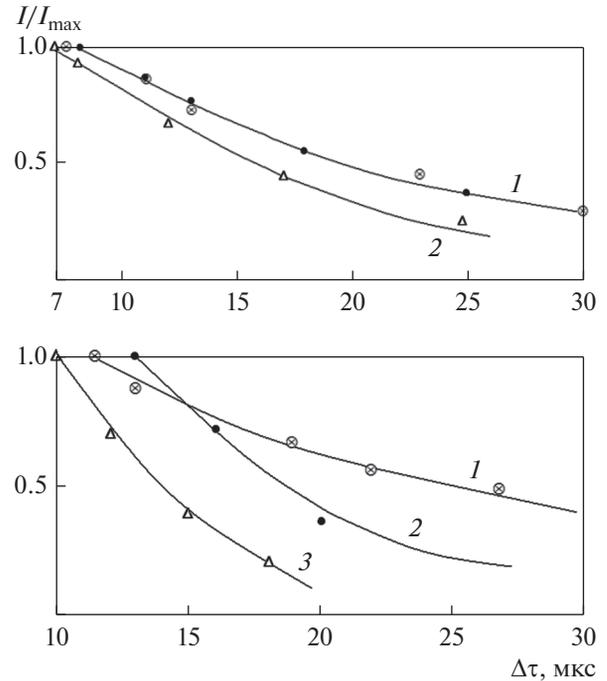
Исследуем свойства КОИЭ, возникающего вследствие совместного воздействия МВИ и РЧ-импульса. Этот дополнительный сигнал формируется МВИ и задним фронтом РЧ-импульса, являющимися аналогами фронтов РЧ-импульса в методике ОИЭ.

Для этого удобно использовать достаточно длинный РЧ-импульс, чтобы избежать интерференции сигнала КОИЭ с сигналом стимулированного эха, формируемого совместным воздействием МВИ и двух фронтов РЧ-импульса.

Сигналы КОИЭ в этом случае показаны на рис. 4 для случаев многоимпульсного и однократного воздействия РЧ и МВИ. Этот сигнал не исчезает в пределе однократного возбуждения РЧ + МВИ (рис. 4б), что характерно для механизма искажений. Кроме того, наблюдается эффект его усиления при многоимпульсном воздействии (рис. 4а), что имеет место в случае вклада многоимпульсного механизма. Таким образом, вклад в формирование сигнала КОИЭ вносят оба механизма формирования. Сигнал КОИЭ появляется при превышении амплитуды МВИ определенного порогового значения, определяемого силой



**Рис. 6.** Амплитудная зависимость сигналов КОИЭ от МВИ воздействия. Кривые 1 и 2 соответствуют В и А позициям с частотой 74 и 71 МГц соответственно; длительность МВИ  $\tau_d = 1$  мкс,  $T = 77$  К.



**Рис. 7.** Зависимость амплитуды КОИЭ от временного интервала между МВИ и задним фронтом РЧ-импульса. (а) – кривая 1 – сигналы ОИЭ и КОИЭ (● и ⊗ соответственно) при амплитуде МВИ  $H = 24$  Э, кривая 2 – сигнал КОИЭ (Δ) при амплитуде МВИ  $H = 13$  Э, (б) – 1 (⊗) – ОИЭ, 2 – КОИЭ (●) при  $H = 118$  Э и 3 – КОИЭ (Δ) при  $H = 34$  Э,  $\nu = 71$  МГц.

пиннинга ДГ, совпадающего с соответствующими значениями силы пиннинга, определяемыми при воздействии МВИ на ДИЭ, рис. 3. Соответствующие зависимости КОИЭ от амплитуды МВИ приведены на рис. 6. На рис. 7 приведены амплитудные зависимости КОИЭ от расстояния между МВИ и задним фронтом РЧ-импульса  $\Delta\tau$ , для двух максимумов ЯМР-спектра на 71 и 74 МГц. Интересно отметить, что для частоты 74 МГц время релаксации сигнала краевого магнитного эха совпадает с временем релаксации ОИЭ, формируемого многоимпульсным механизмом:  $T_2^{SPE} = 30$  мкс, в то время как для случая тетраэдрических позиций 71 МГц это время примерно в два раза короче:  $T_2^{ESPE} = 24$  мкс,  $T_2^{SPE} = 46$  мкс.

На основании полученных экспериментальных результатов можно сделать вывод, что в интенсивность КОИЭ дает вклад как механизм искажений фронтов РЧ-импульса, так и многоимпульсный механизм. При этом определяющую роль играет искажение фронта РЧ-импульса, формируемого воздействием МВИ, возникающее при достаточно быстром смещении ДГ из-за анизотропии СТП и неоднородности фактора  $\eta$  в ДГ.

Наблюдаемые экспериментальные зависимости сигналов КОИЭ и ДИЭ можно понять, приняв во внимание, что согласно [12], при воздействии МВИ, ДГ обратимо смещается на расстояние  $\Delta x$ , пропорциональное амплитуде МВИ:  $\Delta x \sim \nu\tau_d = S(H-H_0)\tau_d$ , где  $\tau_d$  – длительность МВИ, когда амплитуда МВИ превышает значения силы пиннинга  $H_0$ . В слое  $\Delta x$  ядра при комбинированном воздействии РЧ и МВИ испытывают эффект

скачкообразного изменения величины и направления эффективного магнитного поля в ВСК  $H_{eff}$ , из-за соответствующих изменений локального СТП и фактора  $\eta$ .

Согласно нерезонансной модели формирования ОИЭ, такое воздействие МВИ эквивалентно эффекту воздействия переднего фронта РЧ-импульса при формировании ОИЭ. При этом роль второго фронта РЧ-импульса играет задний фронт используемого длинного РЧ-импульса.

В этом случае амплитуда КОИЭ (ESPE) будет пропорциональна числу ядер в слое  $\Delta x$ , формируемом при смещении ДГ:  $I_{ESPE} \sim \Delta x/L$ , где  $L$  – ширина возбужденного участка ДГ при воздействии РЧ-импульса.

Скачкообразное изменение частоты ЯМР во ВСК должно удовлетворять условию  $\Delta\omega'_j \cdot \tau_d \ll 1$ , где  $\Delta\omega'_j = (\Delta\omega_j^2 + \omega_1^2)^{1/2}$ , или другими словами, период прецессии ядер в ВСК должен быть больше по сравнению с  $\tau_d$ , что выполняется в наших экспериментальных условиях.

При воздействии МВИ на ДИЭ в интервале между РЧ-импульсами ядра прецессируют в локальном СТП с частотой  $\omega_j = \gamma_n H_{HFFj}$ . Следовательно, должно выполняться условие  $\omega_j \tau_d \ll 1$ ,

требуемое наносекундной длительности МВИ  $\tau_d$  для появления сигнала магнитного эха как при наблюдении инверсного эха [13], которое в нашем случае не выполняется. Поэтому воздействие МВИ на ДИЭ ведет только к уменьшению интенсивности (ТРЕ), пропорциональному смещению ДГ  $I_{\text{ТРЕ}} \sim (L - \Delta x)/L$ , из-за потери фазовой когерентности ядер в  $\Delta x$  слое.

Эти качественные соображения позволяют понять полученные экспериментальные зависимости сигналов КОИЭ и ДИЭ при воздействии МВИ.

## ВЫВОДЫ

Таким образом, используя совместное воздействие заднего фронта достаточно длинного РЧ-импульса и действующего перед ним магнитного видеопульса на ядерную спиновую систему в доменных границах литиевого феррита, показана возможность генерирования аналога сигнала одноимпульсного эха. Этот сигнал эха возникает вследствие смещения доменных границ при амплитуде магнитного видеопульса, превышающей силу пиннинга, вызывающего неадиабатически быстрое изменение направления эффективного магнитного поля во вращающейся системе координат. Вклад в интенсивность формирования аналога сигнала одноимпульсного эха дает как многоимпульсный механизм, эффективный в случае формирования обычного сигнала одноимпульсного эха в литиевом феррите, так и механизм искажений фронта РЧ-импульса вследствие анизотропии сверхтонкого поля на ядрах и неоднородности фактора усиления РЧ-поля в доменной границе.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Bloom A.E.* Nuclear Induction in Inhomogeneous Fields // *Phys. Rev.* 1955. V. 98. № 4. P. 1105–1111.
2. *Чекмарев В.П., Куркин М.И., Голощанов С.И.* Механизм формирования одноимпульсного эха в хановских спиновых системах // *ЖЭТФ.* 1979. Т. 76. № 5. С. 1675–1584.
3. *Shakhmuratova L.N., Fowler D.K., Chaplin D.H.* Fundamental mechanisms of single-pulse NMR echo formation // *Phys. Rev. A.* 1997. V. 55. P. 2955–2967.
4. *Боровик-Романов А.С., Буньков Ю.М., Думеш Б.С., Куркин М.И., Петров М.П., Чекмарев В.П.* Спиновое эхо в системах со связанной ядерно-электронной прецессией // *УФН.* 1984. Т. 142. № 4. С. 537–570.
5. *Ахалкаци А.М., Мамниашвили Г.И., Гегечкори Т.О., Бен-Эзра Ш.* О механизме формирования одноимпульсного эха ядер  $^{57}\text{Fe}$  в литиевом феррите // *ФММ.* 2002. Т. 94. № 1. С. 40–46.
6. *Stearns M.B.* Origin of the single pulse echo in Co // *AIP Conference Proceedings.* 1973. V. 10. № 1. P. 1644–1647.
7. *Mamniashvili G.I., Gegechkori T.O., Akhalkatsi A.M., Gavasheli T.A.* On the role of the hyperfine field anisotropy in the formation of a single-pulse NMR spin echo in cobalt // *J. Supercond. Nov. Magn.* 2015. V. 28. № 3. P. 911–916.
8. *Kiliptari I.A., Tsifrionovich V.I.* Single-pulse nuclear spin-echo in magnets // *Phys. Rev. B.* 1998. V. 57. № 18. P. 11554–11564.
9. *Akhalkatsi A.M., Mamniashvili G.I.* Signals of spin nuclear echo upon a combined action of magnetic and radiofrequency pulses in magnets // *Phys. Met. Metal.* 1998. V. 86. № 5. P. 461–463.
10. *Gavasheli T.A., Mamniashvili G.I., Shermadini Z.G., Zedginidze T.I., Petriashvili T.G., Gegechkori T.O., Janjalia M.V.* Investigation of the pinning and mobility of domain walls in cobalt micro- and nanowires by the nuclear spin echo method under the additional influence of a magnetic video pulse // *J. Magn. Mater.* 2020. V. 500. P. 1555310.
11. *Doroshev V.D., Klochan V.A., Kovtun N.M., Seleznev V.N.* The effect of dipole and anisotropic hyperfine fields on NMR of  $\text{Fe}^{57}$  in lithium ferrite  $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$  // *Phys. Stat. Sol. A.* 1972. V. 9. P. 679–689.
12. *Galt J.K.* Motion of Individual Domain Walls in a Nickel–Iron Ferrite // *Bell Syst. Tech.* 1954. V. 33. P. 1023–1054.
13. *Игнатченко В.А., Мальцев В.К., Рейнгардт А.Е., Цифринович В.И.* Новый механизм формирования ядерного спинового эха // *Письма в ЖЭТФ* 1983. Т. 37. № 9. С. 439–440.

## ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

УДК 539.2

### ПОВЕРХНОСТНЫЕ ПЛАЗМОНЫ В НАНОТРУБКЕ СО СТЕНКОЙ КОНЕЧНОЙ ТОЛЩИНЫ

© 2022 г. А. В. Коротун<sup>а</sup>, \*, Я. В. Карандась<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Национальный университет “Запорожская политехника”, ул. Жуковского, 64, Запорожье, 69063 Украина

\*e-mail: andko@zpu.edu.ua

Поступила в редакцию 02.08.2021 г.

После доработки 06.09.2021 г.

Принята к публикации 07.09.2021 г.

Исследуются частотные зависимости поляризуемости, сечений поглощения и рассеяния, а также радиационной оптической эффективности нанотрубок разных металлов и разных размеров. Получены выражения для частот продольных и поперечных поверхностных плазмонных резонансов. Обсуждается связь предложенной теории с моделью плазмонной гибридизации. Прослежена эволюция максимумов поляризуемости, а также сечений поглощения и рассеяния при изменении геометрических параметров и морфологии сердцевин и оболочек.

*Ключевые слова:* цилиндрическая нанооболочка, поляризуемость, фактор деполяризации, поверхностный плазмонный резонанс, скорость релаксации, гибридизация плазмонных мод

DOI: 10.31857/S0015323022010077

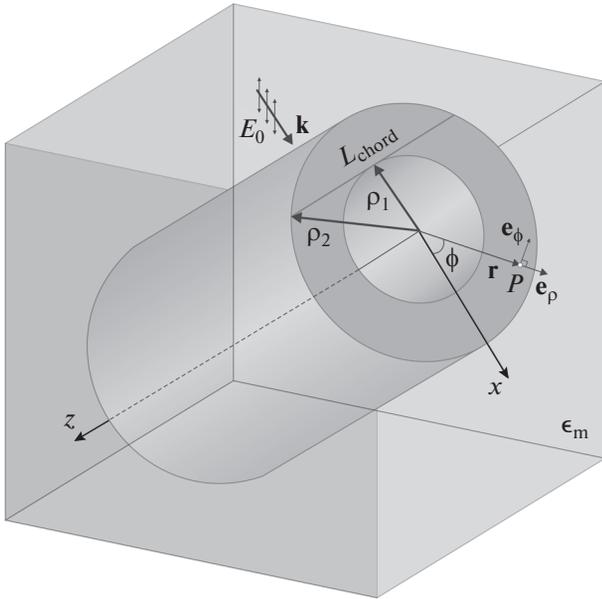
#### ВВЕДЕНИЕ

Интерес к оптическим свойствам металлических наноструктур вызван особенностями их взаимодействия со светом. В присутствии осциллирующего электромагнитного поля световой волны свободные электроны металла испытывают коллективные когерентные колебания относительно ионной подсистемы кристаллической решетки [1–4]. Этот процесс имеет резонанс на определенной частоте света и называется локализованным поверхностным плазмонным резонансом (ППР). Такие колебания затухают за счет излучения собственной энергии, что приводит к рассеянию света, или безизлучательно затухают в результате превращения поглощенного света в тепло [5].

Возможность настраивать плазмонный резонанс путем изменения размера, формы, состава и окружающей среды [3, 6] стимулирует широкий спектр нанотехнологических применений плазмонных наноструктур. Среди них можно выделить поверхностно-усиленное комбинационное рассеяние (SERS) [7–10], комбинационное рассеяние, усиленное наконечником (TERS) [11–13], оптические явления в метаматериалах [14, 15], фотовольтаику [16], катализ [17], распознавание и идентификацию химических и биологических веществ [18, 19], определение сверхмалых концентраций [20], кислотности [21], визуализацию и спектроскопию [22, 23], фототермическую терапию рака [24–26].

Многочисленные исследования посвящены изучению различных форм металлических наночастиц, включая сферы, наностержни, нанооболочки, нанокубы и нанозвезды, каждая из которых обладает определенной конструктивной свободой для достижения настраиваемых оптических характеристик [1, 2, 27–29]. В наших предыдущих работах проанализировано влияние классических [29] и квантовых [30, 31] размерных эффектов на оптические свойства одиночных металлических наноструктур различной геометрии, а также их ансамблей [32].

Относительно большое аспектное отношение позволяет выделить наностержни и нанотрубки как структуры, обладающие широкими возможностями для управления оптическими свойствами [27]. Вследствие анизотропии плазмонный резонанс в наностержне распадается на две моды – продольную вдоль оси цилиндра и поперечную, перпендикулярную оси. В случае же нанотрубки картина усложняется появлением дополнительной поперечной моды. Подобные особенности в оптических свойствах слоистых структур типа “ядро–оболочка” в бездиссипативном приближении могут быть описаны в рамках модели плазмонной гибридизации [33–36]. С точки зрения данной модели плазмонный отклик одиночной цилиндрической оболочки рассматривается как гибридизация возбуждений поверхностных плазмонов, возникающих вследствие наличия двух границ раздела, внутренней и внешней. Поэтому



**Рис. 1.** Цилиндрическая металлическая нанооболочка в среде с проницаемостью  $\epsilon_m$ .

оболочку рассматривают как композицию двух систем – бесконечной цилиндрической полости в металле и бесконечно длинной сплошной металлической проволочки.

В связи с этим исследование частотных зависимостей поляризуемости, сечений поглощения и рассеяния, оптической радиационной эффективности металлических нанотрубок, а также нахождение частот поверхностного плазмонного резонанса в таких структурах является актуальной задачей. При этом отдельный интерес представляет разработка общей теории поверхностных плазмонных резонансов в цилиндрических металлических нанооболочках с учетом конечной длины и конкретных механизмов затухания (предельным случаем которой является модель плазмонной гибридизации), что и является целью данной работы.

## ОСНОВНЫЕ СООТНОШЕНИЯ

Рассмотрим цилиндрическую металлическую нанооболочку толщиной  $t$  ( $t = b - a$ , где  $a$  и  $b$  – ее внутренний и внешний радиусы) и проницаемостью  $\epsilon_s$ , окружающую диэлектрическую сердцевину с проницаемостью  $\epsilon_c$  и расположенную в среде с проницаемостью  $\epsilon_m$ .

Будем считать, что оболочка имеет конечную длину  $L$ , а аспектные отношения внутреннего и внешнего цилиндров велики ( $L/a, L/b \gg 1$ ). В этом случае краевыми эффектами можно прене-

бречь, а свойства цилиндрической оболочки описать с помощью формул для близкой к ней по форме оболочки в виде сильно вытянутого эллипсоида вращения. Дипольная поляризуемость такой системы представляет собой диагональный тензор второго ранга

$$\alpha_{@} = \begin{pmatrix} \alpha_{@}^{\perp} & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_{@}^{\perp} & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_{@}^{\parallel} \end{pmatrix}, \quad (1)$$

где выражения для поперечной и продольной компонент имеют вид [37]:

$$\alpha_{@}^{\perp(\parallel)} = V \frac{\Lambda_{\perp(\parallel)}}{Z_{\perp(\parallel)}}, \quad (2)$$

где

$$\Lambda_{\perp(\parallel)} = (\epsilon_s^{\perp(\parallel)} - \epsilon_m) \left[ \epsilon_s^{\perp(\parallel)} + (\epsilon_c - \epsilon_s^{\perp(\parallel)}) \times \right. \\ \left. \times (\mathcal{L}_{\perp(\parallel)}^{(1)} - \beta_c \mathcal{L}_{\perp(\parallel)}^{(2)}) \right] + \beta_c \epsilon_s^{\perp(\parallel)} (\epsilon_c - \epsilon_s^{\perp(\parallel)}); \quad (3)$$

$$Z_{\perp(\parallel)} = \left[ \epsilon_s^{\perp(\parallel)} + (\epsilon_c - \epsilon_s^{\perp(\parallel)}) (\mathcal{L}_{\perp(\parallel)}^{(1)} - \beta_c \mathcal{L}_{\perp(\parallel)}^{(2)}) \right] \times \\ \times \left[ \epsilon_m + (\epsilon_s^{\perp(\parallel)} - \epsilon_m) \mathcal{L}_{\perp(\parallel)}^{(2)} \right] + \beta_c \mathcal{L}_{\perp(\parallel)}^{(2)} \epsilon_s^{\perp(\parallel)} (\epsilon_c - \epsilon_s^{\perp(\parallel)}). \quad (4)$$

Здесь факторы деполяризации:

$$\mathcal{L}_{\parallel}^{(k)} = \frac{1 - e_k^2}{e_k^2} \left( \frac{1}{2e_k} \ln \frac{1 + e_k}{1 - e_k} - 1 \right); \quad (5) \\ \mathcal{L}_{\perp}^{(k)} = \frac{1}{2} (1 - \mathcal{L}_{\parallel}^{(k)}) \quad (k = 1, 2),$$

а эксцентриситеты  $e_k = \sqrt{1 - a_k^2/c_k^2}$ ,  $V$  – объем наноструктуры;  $\beta_c = V_c/V$ , где  $V_c$  – объем сердцевины,  $a_k$  и  $c_k$  – полуоси эллипсов.

Зная поляризуемость, можно определить сечения поглощения  $C_{@}^{\text{abs}}$  и рассеяния  $C_{@}^{\text{sca}}$  световой волны наноструктурой. Эти величины представляют наибольший интерес, поскольку являются экспериментально измеряемыми. Например, сечение рассеяния измеряется в темнопольных экспериментах, а сечение экстинкции  $C_{@}^{\text{ext}} = C_{@}^{\text{abs}} + C_{@}^{\text{sca}}$  – в измерениях пропускания.

Выражения для сечений поглощения  $C_{@}^{\text{abs}}$  и рассеяния  $C_{@}^{\text{sca}}$  цилиндрической металлической нанооболочки имеют вид [6]:

$$C_{@}^{\text{abs}} = \frac{\omega \sqrt{\epsilon_m}}{c} \text{Im} \left( \frac{2}{3} \alpha_{@}^{\perp} + \frac{1}{3} \alpha_{@}^{\parallel} \right); \quad (6) \\ C_{@}^{\text{sca}} = \frac{\omega^4 \epsilon_m^2}{6\pi c^4} \left( \frac{2}{3} |\alpha_{@}^{\perp}|^2 + \frac{1}{3} |\alpha_{@}^{\parallel}|^2 \right),$$

где  $c$  – скорость света.

Величины  $C_{\text{@}}^{\text{abs}}$  и  $C_{\text{@}}^{\text{sca}}$ , в свою очередь, позволяют рассчитать оптическую радиационную эффективность  $\xi_{\text{@}}^{\text{rad}}$ , которая характеризует "рассеивающую способность" наноструктур. Эта величина определяется выражением [38]:

$$\xi_{\text{@}}^{\text{rad}} = \left(1 + \frac{C_{\text{@}}^{\text{abs}}}{C_{\text{@}}^{\text{sca}}}\right)^{-1} \quad (7)$$

и характеризует отношение энергии электромагнитного поля, рассеиваемой наноструктурой, к энергии падающей электромагнитной волны и является важной для оценки эффективности использования структуры в фотонных приложениях.

Из (4) следует, что  $Z_{\perp(\parallel)}$  можно представить в виде:

$$Z_{\perp(\parallel)} = \left(\epsilon_s^{\perp(\parallel)} - \tilde{\epsilon}_{sp}^{\perp(\parallel)(+)}\right) \left(\epsilon_s^{\perp(\parallel)} - \tilde{\epsilon}_{sp}^{\perp(\parallel)(-)}\right), \quad (8)$$

где

$$\begin{aligned} \tilde{\epsilon}_{sp}^{\perp(\parallel)(\pm)} = & \frac{1}{2\mathcal{L}_{\perp(\parallel)}^{(2)} (1 - \beta_c - \mathcal{L}_{\perp(\parallel)}^{(1)} + \beta_c \mathcal{L}_{\perp(\parallel)}^{(2)})} \times \\ & \times \left\{ -\mathcal{L}_{\perp(\parallel)}^{(2)} (\beta_c + \mathcal{L}_{\perp(\parallel)}^{(1)} - \beta_c \mathcal{L}_{\perp(\parallel)}^{(2)}) \epsilon_c - \right. \\ & - \left[ (1 - \mathcal{L}_{\perp(\parallel)}^{(1)}) (1 - \mathcal{L}_{\perp(\parallel)}^{(2)}) + \mathcal{L}_{\perp(\parallel)}^{(2)} (\mathcal{L}_{\perp(\parallel)}^{(1)} - \beta_c \mathcal{L}_{\perp(\parallel)}^{(2)}) \right] \epsilon_m \pm \\ & \pm \left\{ (\mathcal{L}_{\perp(\parallel)}^{(2)})^2 (\beta_c + \mathcal{L}_{\perp(\parallel)}^{(1)} - \beta_c \mathcal{L}_{\perp(\parallel)}^{(2)})^2 \epsilon_c^2 + \right. \\ & + \left[ (1 - \mathcal{L}_{\perp(\parallel)}^{(1)}) (1 - \mathcal{L}_{\perp(\parallel)}^{(2)}) + \right. \\ & + \left. \mathcal{L}_{\perp(\parallel)}^{(2)} (\mathcal{L}_{\perp(\parallel)}^{(1)} - \beta_c \mathcal{L}_{\perp(\parallel)}^{(2)}) \right] \epsilon_m^2 + 2\mathcal{L}_{\perp(\parallel)}^{(2)} \times \\ & \times \left[ \mathcal{L}_{\perp(\parallel)}^{(1)} (\mathcal{L}_{\perp(\parallel)}^{(1)} + \mathcal{L}_{\perp(\parallel)}^{(2)} - 1) + \right. \\ & + \beta_c (1 + \mathcal{L}_{\perp(\parallel)}^{(1)} - 3\mathcal{L}_{\perp(\parallel)}^{(1)} \mathcal{L}_{\perp(\parallel)}^{(2)} - (\mathcal{L}_{\perp(\parallel)}^{(2)})^2 + \\ & + \left. \mathcal{L}_{\perp(\parallel)}^{(1)} (\mathcal{L}_{\perp(\parallel)}^{(2)})^2 \right) + \beta_c (\mathcal{L}_{\perp(\parallel)}^{(2)})^2 \times \\ & \left. \left. \times \left( -2 + 3\mathcal{L}_{\perp(\parallel)}^{(2)} - (\mathcal{L}_{\perp(\parallel)}^{(2)})^2 \right) \right\} \epsilon_c \epsilon_m \right\}^{\frac{1}{2}}. \end{aligned} \quad (9)$$

Для сильно вытянутых эллипсоидальных оболочек  $\mathcal{L}_{\parallel}^{(k)} = q^{(k)}$ ,  $\mathcal{L}_{\perp}^{(k)} = \frac{1}{2}(1 - q^{(k)})$ , где

$$q^{(1)} \approx q^{(2)} = \frac{1 - e_k^2}{e_k^2} \left( \frac{1}{2e_k} \ln \frac{1 + e_k}{1 - e_k} - 1 \right) \rightarrow 0. \quad (10)$$

Условием плазмонного резонанса является равенство нулю действительной части знаменателя поляризуемости (см. выражение (2))

$$\text{Re } Z_{\perp(\parallel)} = 0, \quad (11)$$

откуда следует

$$\left(\epsilon_1^{\perp(\parallel)} - \tilde{\epsilon}_{sp}^{\perp(\parallel)(+)}\right) \left(\epsilon_1^{\perp(\parallel)} - \tilde{\epsilon}_{sp}^{\perp(\parallel)(-)}\right) - \left(\epsilon_2^{\perp(\parallel)}\right)^2 = 0, \quad (12)$$

где комплексная диэлектрическая функция оболочки  $\epsilon_s^{\perp(\parallel)}(\omega) = \epsilon_1^{\perp(\parallel)}(\omega) + i\epsilon_2^{\perp(\parallel)}(\omega)$  в рамках модели Друде определяется выражениями:

$$\begin{aligned} \epsilon_1^{\perp(\parallel)}(\omega) &= \epsilon^\infty - \frac{\omega_p^2}{\left(\omega_{sp}^{\perp(\parallel)(+)}\right)^2 + \left(\gamma_{\text{eff}}^{\perp(\parallel)(+)}\right)^2}; \\ \epsilon_2^{\perp(\parallel)}(\omega) &= \frac{\omega_p^2 \gamma_{\text{eff}}^{\perp(\parallel)(+)}}{\omega_{sp}^{\perp(\parallel)} \left( \left(\omega_{sp}^{\perp(\parallel)(+)}\right)^2 + \left(\gamma_{\text{eff}}^{\perp(\parallel)(+)}\right)^2 \right)}. \end{aligned} \quad (13)$$

Здесь  $\epsilon^\infty$  – вклад ионного остова;  $\omega_p^2 = e^2 n_e / \epsilon_0 m^*$ ,  $e$  и  $n_e$  – заряд и концентрация электронов, соответственно ( $n_e = 3/4\pi r_s^3$ ,  $r_s$  – среднее расстояние между электронами),  $\epsilon_0$  – электрическая постоянная,  $m^*$  – эффективная масса электронов;  $\gamma_{\text{eff}}^{\perp(\parallel)}$  – поперечная (продольная) эффективная скорость релаксации.

В случае, когда процессы релаксации несущественны ( $\gamma_{\text{eff}}^{\perp(\parallel)} \ll \omega_{sp}^{\perp(\parallel)}$ ,  $\epsilon_2^{\perp(\parallel)} \ll \epsilon_1^{\perp(\parallel)}$ ), можно получить уравнения для определения частот продольного и поперечного поверхностного плазмонного резонанса

$$\begin{aligned} & \left( \epsilon^\infty - \frac{\omega_p^2}{\left(\omega_{sp}^{\perp(\parallel)(+)}\right)^2} - \epsilon_{sp}^{\perp(\parallel)(+)} \right) \times \\ & \times \left( \epsilon^\infty - \frac{\omega_p^2}{\left(\omega_{sp}^{\perp(\parallel)(-)}\right)^2} - \epsilon_{sp}^{\perp(\parallel)(-)} \right) = 0, \end{aligned}$$

откуда получаем

$$\omega_{sp}^{\perp(\parallel)(\pm)} = \frac{\omega_p}{\sqrt{\epsilon^\infty - \tilde{\epsilon}_{sp}^{\perp(\parallel)(\pm)}}}, \quad (14)$$

где  $\tilde{\epsilon}_{sp}^{\perp(\parallel)(\pm)}$  определяются выражениями (9).

Следует отметить, что рассмотренное бездиссипативное приближение хорошо описывает продольный поверхностный плазмонный резонанс, так как  $\gamma_{\text{eff}}^{\parallel} \ll \omega_{sp}^{\parallel}$ , а для описания поперечного поверхностного плазмонного резонанса нужно кроме объемного рассеяния электронов учитывать также поверхностное и радиационное рассеяние, по аналогии с работой [32]. Таким образом, для  $\gamma_{\text{eff}}^{\perp}$  можно записать:

$$\gamma_{\text{eff}}^{\perp} = \gamma_{\text{bulk}} + \gamma_s^{\perp} + \gamma_{\text{rad}}^{\perp} = \gamma_{\text{bulk}} + \frac{\mathcal{H}_{\perp}}{\omega^2}, \quad (15)$$

где

$$\mathcal{H}_\perp = \frac{9\pi}{128} \omega_p^2 \frac{v_F}{\ell_{\text{eff}}} \left[ \frac{3}{\epsilon_m + 1} + \frac{\pi V}{\sqrt{\epsilon_m (\epsilon^\infty + \epsilon_m)}} \left( \frac{\omega_p}{c} \right)^3 \right], \quad (16)$$

объем металлической оболочки  $V = \pi t(2a + t)L$ ,  $\ell_{\text{eff}}$  — эффективная длина пробега электронов.

В случае поперечного поверхностного плазмонного резонанса  $\gamma_{\text{eff}}^\perp \sim \omega_{sp}^\perp$ , а значит, бездиссипативное приближение перестает работать и поэтому следует учитывать мнимую часть диэлектрической функции. Пользуясь соотношением (12), для поперечного ППР с учетом (13) получим:

$$\chi(\omega_{sp}^\perp)^6 + [2(\gamma_{\text{eff}}^\perp)^2 \chi + \omega_p^2 \delta](\omega_{sp}^\perp)^4 + [\gamma_{\text{eff}}^\perp]^4 \chi + \omega_p^2 (\gamma_{\text{eff}}^\perp)^2 \delta + \omega_p^4 (\omega_{sp}^\perp)^2 + \omega_p^4 (\gamma_{\text{eff}}^\perp)^2 = 0, \quad (17)$$

где введены обозначения:

$$\chi \equiv \epsilon^\infty - \epsilon^\perp \left( \epsilon_{sp}^{\perp(+)} + \epsilon_{sp}^{\perp(-)} \right) + \epsilon_{sp}^{\perp(+)} \epsilon_{sp}^{\perp(-)}; \quad (18)$$

$$\delta \equiv \epsilon_{sp}^{\perp(+)} + \epsilon_{sp}^{\perp(-)} - 2\epsilon^\infty.$$

Учитывая, что поверхностное и радиационное затухание доминируют над объемным ( $\mathcal{H}_\perp / (\omega_{sp}^\perp)^2 \gg \gamma_{\text{bulk}}$ ), и подставляя в (17) соотношение (15), получаем уравнение двенадцатой степени для частот поперечного поверхностного плазмонного резонанса

$$\chi(\omega_{sp}^\perp)^{12} + \omega_p^2 \delta (\omega_{sp}^\perp)^{10} + \omega_p^4 (\omega_{sp}^\perp)^8 + 2\chi \mathcal{H}_\perp^2 (\omega_{sp}^\perp)^6 + \mathcal{H}_\perp^2 \delta \omega_p^2 (\omega_{sp}^\perp)^4 - \mathcal{H}_\perp^2 \omega_p^4 (\omega_{sp}^\perp)^2 + \mathcal{H}_\perp^4 \chi = 0. \quad (19)$$

Численные эксперименты показывают, что уравнение (19) имеет 12 корней, из которых пять пар являются комплексно сопряженными (и поэтому не имеют физического смысла), а два действительных корня соответствуют поперечному ППР. В свою очередь, частоты поперечного ППР соответствуют максимумам мнимой части поперечной компоненты тензора поляризуемости.

Покажем, что в предельном случае отсутствия затухания ( $\gamma_{\text{eff}}^\perp = 0$ ) частоты поперечного ППР можно найти в рамках модели “плазмонной гибридизации”, предложенной в [33, 34]. В соответствии с этой моделью плазмонные резонансы слоистых структур можно объяснить как результат смещения и гибридизации плазмонных резонансов элементарных наноструктур, подобно тому, как возникают молекулярные орбитали из атомных.

Для рассматриваемой в данной работе наноструктуры перестраиваемые резонансы возникают вследствие взаимодействия плазмонов внешней

поверхности цилиндрической металлической оболочки и полости в металле. Гибридизация этих плазмонов приводит к появлению двух новых плазмонных мод, называемых связывающими и антисвязывающими плазмонами. Если металлическая оболочка является тонкой ( $t \ll a, b$ ), то плазмоны сильно перемешиваются, в то время как толстая оболочка ( $t \sim a, b$ ) эффективно изолирует плазмоны сплошного цилиндра и цилиндрической полости в металле.

Указанный подход справедлив в отсутствие затухания ( $\gamma_{\text{eff}}^\perp = 0$ ). Считая нанотрубку бесконечно длинной ( $q = 0$ ), из формулы (9) можно получить:

$$\tilde{\epsilon}_{sp}^{\perp(\pm)} = \epsilon^\infty - \frac{\omega_p^2}{(\omega_{sp}^{\perp(\pm)})^2} = \frac{1}{2(1 - \beta_c)} \left\{ -(1 + \beta_c)(\epsilon_c + \epsilon_m) \pm \sqrt{(1 + \beta_c)^2 (\epsilon_c + \epsilon_m)^2 - 4\epsilon_c \epsilon_m (1 - \beta_c)^2} \right\}, \quad (20)$$

откуда имеем

$$(\omega_{sp}^{\perp(\pm)})^2 = \omega_p^2 \left\{ \epsilon^\infty + \frac{1}{2(1 - \beta_c)} \left\{ (1 + \beta_c)(\epsilon_c + \epsilon_m) \mp \left[ (1 + \beta_c)^2 (\epsilon_c - \epsilon_m)^2 + 2\beta_c (\epsilon_c^2 + \epsilon_m^2 + 6\epsilon_c \epsilon_m) \right]^{1/2} \right\} \right\}^{-1}. \quad (21)$$

При  $\epsilon^\infty = \epsilon_c = \epsilon_m = 1$  из (21) получаем:

$$(\omega_{sp}^{\perp(\pm)})^2 = \frac{\omega_p^2}{1 + \frac{1 + \beta_c \mp 2\sqrt{\beta_c}}{1 - \beta_c}} = \frac{\omega_p^2}{2} (1 \pm \sqrt{\beta_c}). \quad (22)$$

Поскольку  $\beta_c = (a/b)^2$ , то

$$(\omega_{sp}^{\perp(\pm)})^2 = \frac{\omega_p^2}{2} \left( 1 \pm \frac{a}{b} \right), \quad (23)$$

что совпадает с результатом работы [35] для дипольного плазмонного резонанса (при  $m = 1$ ).

## РЕЗУЛЬТАТЫ ВЫЧИСЛЕНИЙ И ОБСУЖДЕНИЕ

Расчеты проведены для оболочек разных металлов с различной диэлектрической сердцевиной, находящиеся в тефлоне. Параметры металлов и диэлектриков приведены в табл. 1 и 2 соответственно.

На рис. 2 представлены частотные зависимости мнимой части поперечной компоненты поляризуемости для двух подходов к определению эффективной длины свободного пробега электронов (рис. 2а), а также с учетом и без учета радиационного затухания (рис. 2б). Поскольку более реалистичным в качестве  $\ell_{\text{eff}}$  является выбор длины хорды, то далее все расчеты будем вы-

**Таблица 1.** Параметры металлов (см., например, [29], [32] и ссылки к ним)

Металл	Al	Cu	Au	Ag	Pt	Pd
$r_s/a_0$	2.07	2.11	3.01	3.02	3.27	4.00
$m^*/m_e$	1.06	1.49	0.99	0.96	0.54	0.37
$\epsilon^\infty$	0.7	12.03	9.84	3.70	4.42	2.52
$\gamma_{\text{bulk}}, 10^{13} \text{ c}^{-1}$	1.25	3.70	3.45	2.50	10.52	13.9

полнять для случая  $\ell_{\text{eff}} = 2\sqrt{b^2 - a^2}$ . Следует также отметить, что подход I ( $\ell_{\text{eff}} = t$ ) дает несколько завышенное значение  $\text{Im} \alpha_{\text{@}}^\perp$ . Так как при увеличении объема нанообъекта растет вклад радиационного затухания, то сравним результаты расчетов  $\text{Im} \alpha_{\text{@}}^\perp$  с учетом и без учета  $\gamma_{\text{rad}}^\perp$  (рис. 2б). Результаты расчетов свидетельствуют о том, что происходит сглаживание максимумов  $\text{Im} \alpha_{\text{@}}^\perp(\omega)$  и их уширение за счет увеличения  $\gamma_{\text{eff}}^\perp$ . Таким образом, в рассматриваемом случае учет радиационного затухания представляется необходимым.

Частотные зависимости действительной и мнимой частей, а также модуля поперечной компоненты поляризуемости при различных радиусах диэлектрической сердцевины и толщины металлической оболочки приведены на рис. 3. Увеличение радиуса сердцевины (последовательность кривых 4  $\rightarrow$  2  $\rightarrow$  5) имеет следствием “красный” сдвиг максимумов и минимумов  $\text{Re} \alpha_{\text{@}}^\perp(\omega)$  (рис. 3а) и максимумов  $\text{Im} \alpha_{\text{@}}^\perp(\omega)$  (рис. 3б) и  $|\alpha_{\text{@}}^\perp(\omega)|$  (рис. 3в). Такой спектральный сдвиг экстремумов можно объяснить увеличением содержания диэлектрика в рассматриваемом двухслойном наноцилиндре. С увеличением толщины металлической оболочки (последовательность кривых 1  $\rightarrow$  2  $\rightarrow$  3), напротив, имеет место “синий” сдвиг указанных экстремумов, связанный с увеличением содержания металла. Следует отметить, что графики  $\text{Im} \alpha_{\text{@}}^\perp(\omega)$  и  $|\alpha_{\text{@}}^\perp(\omega)|$  качественно и количественно близки, так как  $\text{Re} \alpha_{\text{@}}^\perp(\omega) \approx \text{Im} \alpha_{\text{@}}^\perp(\omega)$  только вблизи экстремумов этих величин, а при других частотах  $\text{Re} \alpha_{\text{@}}^\perp(\omega) \ll \text{Im} \alpha_{\text{@}}^\perp(\omega)$ .

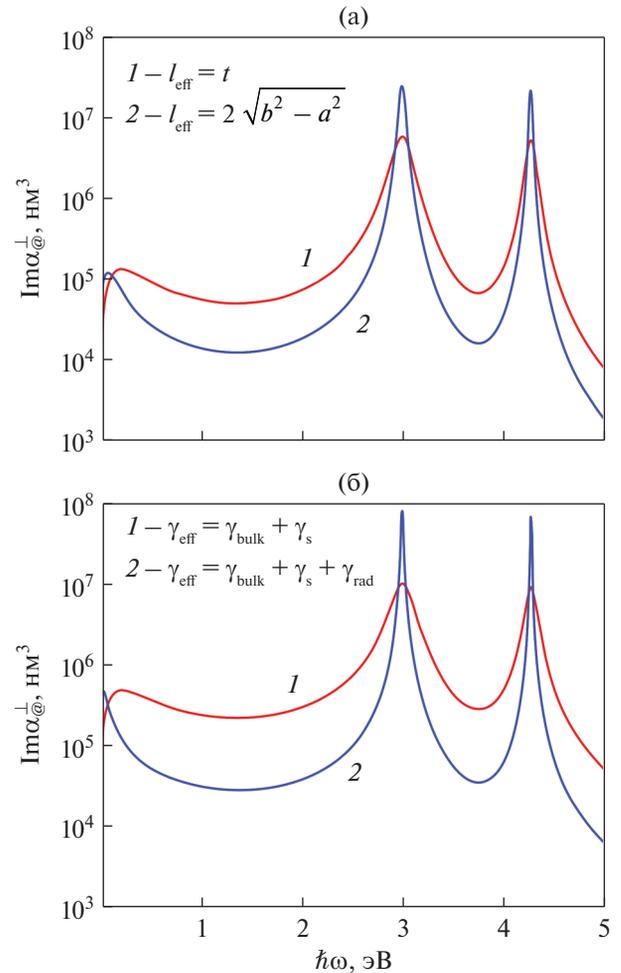
На рис. 4 изображены частотные зависимости сечений поглощения и рассеяния для наноцилиндров  $\text{SiO}_2@Ag$  таких же размеров. Спектральные сдвиги максимумов сечений поглощения и рассеяния при увеличении радиуса диэлектрической сердцевины (кривые в последовательности

**Таблица 2.** Диэлектрические проницаемости ядра ( $\epsilon_c$ ) и матрицы ( $\epsilon_m$ ) [39]

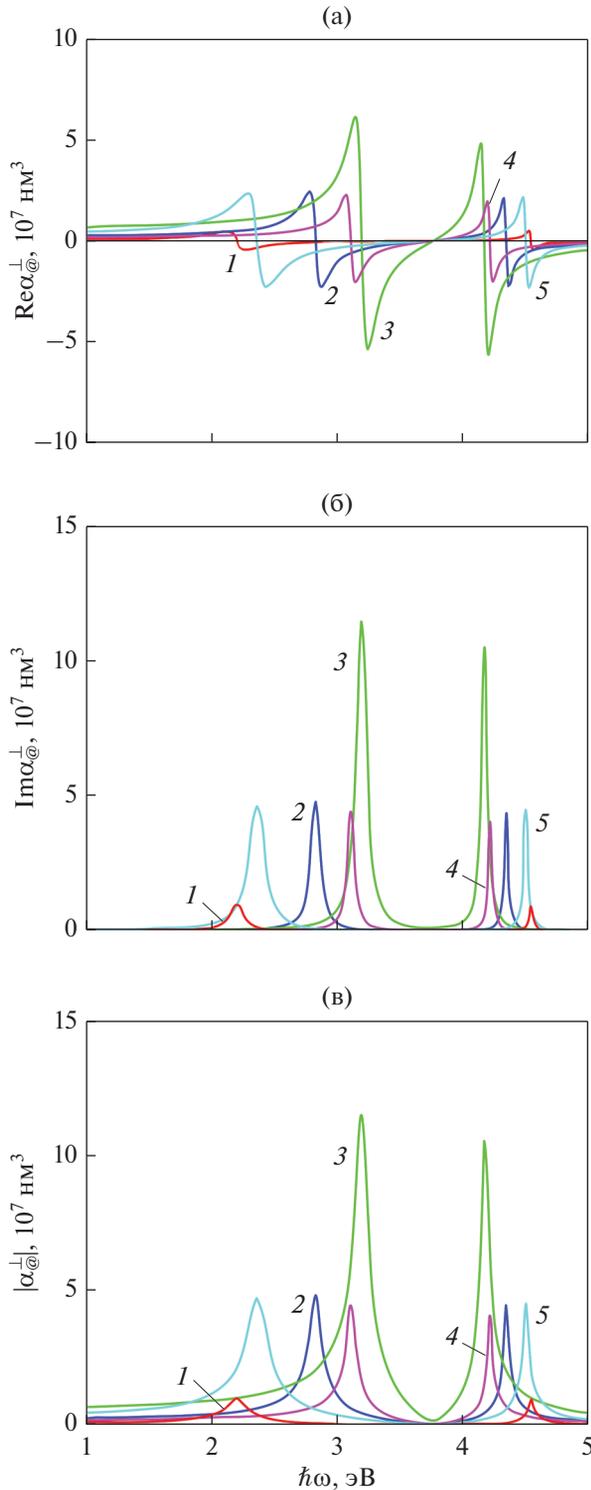
Ядро			Матрица
KCl	TiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	тефлон
2.25	2.59	2.79	2.3

4  $\rightarrow$  2  $\rightarrow$  5) и толщины оболочки (кривые в последовательности 1  $\rightarrow$  2  $\rightarrow$  3) аналогичны сдвигам на кривых  $\text{Re} \alpha_{\text{@}}^\perp(\omega)$ ,  $\text{Im} \alpha_{\text{@}}^\perp(\omega)$  и  $|\alpha_{\text{@}}^\perp(\omega)|$  на рис. 4. Отметим, что порядки величин  $C_{\text{@}}^{\text{abs}}$  и  $C_{\text{@}}^{\text{sca}}$  одинаковы, поэтому для рассматриваемых в работе композитных наноструктур важным является учет как поглощения, так и рассеяния.

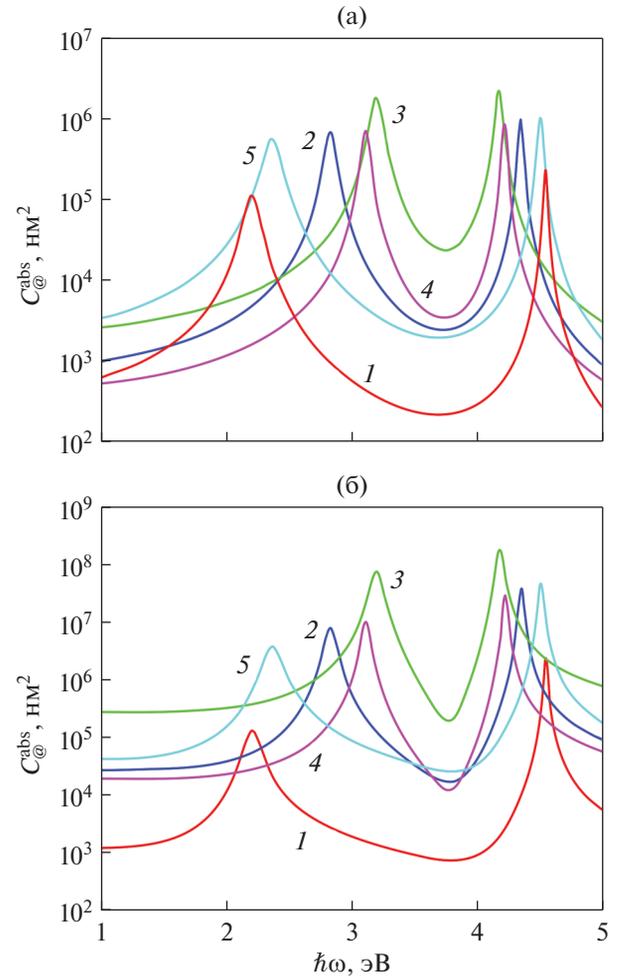
Частотные зависимости сечения поглощения для рассматриваемых наноструктур, изготовленных



**Рис. 2.** Частотные зависимости мнимой части поперечной компоненты поляризуемости двухслойных наноцилиндров  $\text{SiO}_2@Ag$  ( $a = 15$  нм,  $t = 10$  нм) при различных подходах к определению  $\ell_{\text{eff}}$  (а) и  $\gamma_{\text{eff}}$  (б).



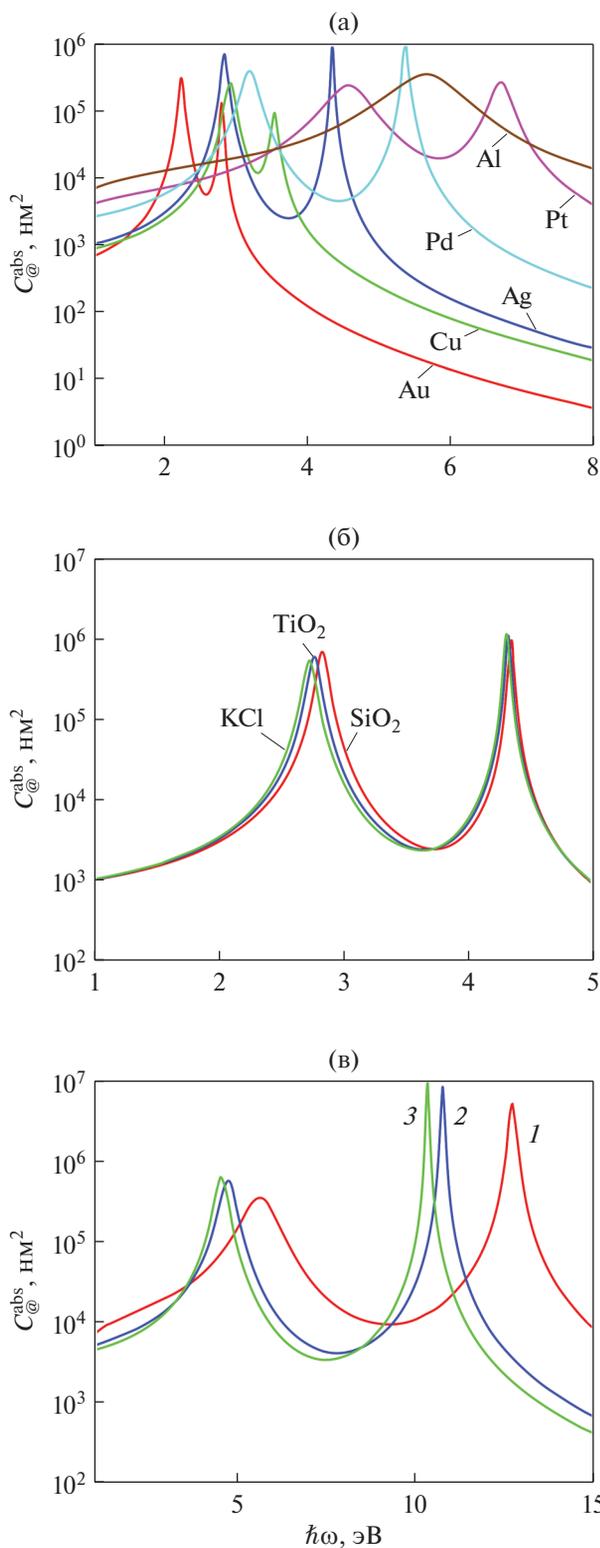
**Рис. 3.** Частотные зависимости действительной (а) и мнимой частей (б), а также модуля (в) поперечной компоненты поляризуемости двухслойных наночилиндров  $\text{SiO}_2@Ag$  при различных геометрических параметрах: 1 –  $a = 25$  нм,  $t = 10$  нм; 2 –  $a = 25$  нм,  $t = 25$  нм; 3 –  $a = 25$  нм,  $t = 50$  нм; 4 –  $a = 15$  нм,  $t = 25$  нм; 5 –  $a = 50$  нм,  $t = 25$  нм.



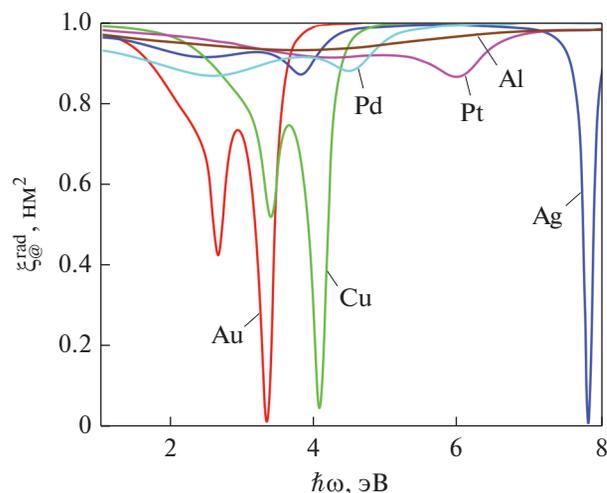
**Рис. 4.** Частотные зависимости сечений поглощения (а) и рассеяния (б) двухслойных наночилиндров  $\text{SiO}_2@Ag$  при тех же параметрах, что и на рис. 3.

из различных материалов, представлены на рис. 5. Расположение максимумов сечений поглощения соответствует увеличению частот ППР в ряду металлов  $Au \rightarrow Ag \rightarrow Pd \rightarrow Cu \rightarrow Pt \rightarrow Al$  и определяется частотой объемных плазмонов в этих металлах и вкладом кристаллической решетки в диэлектрическую функцию (рис. 5а). Отметим, что материал диэлектрической сердцевины слабо влияет на положение максимума сечения поглощения. Небольшой “синий” сдвиг имеет место для сердцевины с наименьшей диэлектрической проницаемостью (рис. 5б).

На рис. 5в приведены частотные зависимости сечения поглощения двухслойного наночилиндра  $\text{SiO}_2@Al$  при различных значениях эффективной массы электронов в Al. Видно, что с увеличением  $m^*$  имеет место “красный” сдвиг максимумов  $C_{\perp}^{\text{abs}}(\omega)$ , связанный с уменьшением  $\omega_p$



**Рис. 5.** Частотные зависимости сечений поглощения двухслойных нанотрубок с оболочкой из разных металлов (а), серебряных оболочек с различной сердцевиной (б), нанотрубок  $\text{SiO}_2@Al$  при различных значениях эффективной массы электронов (в).



**Рис. 6.** Частотные зависимости оптической радиационной эффективности наноболочек различных металлов ( $a = 25 \text{ nm}$ ,  $t = 25 \text{ nm}$ ).

(а, соответственно, и  $\omega_{sp}$ ) при увеличении эффективной массы.

Частотные зависимости радиационной эффективности слоистых цилиндров  $\text{SiO}_2@Me$  для оболочек разных металлов изображены на рис. 6. Существенное уменьшение  $\xi_{@}^{\text{rad}}$  в видимой области спектра имеет место только в случае оболочек Au, а для оболочек всех остальных металлов в этой области спектра  $\xi_{@}^{\text{rad}}$  близка к единице.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получены соотношения для частотных зависимостей диагональных компонент тензора поляризуемости цилиндрических металл-диэлектрических наноструктур и частот продольного и поперечного поверхностного плазмонного резонанса.

Установлено, что экспериментальным ситуациям соответствует учет радиационного затухания и выбор хорды как эффективной длины свободного пробега электронов в металлической оболочке.

Доказано, что при отсутствии затухания в пределе бесконечно длинной нанотрубки выражения для частот поверхностных плазмонов совпадают с результатами для связывающей и антисвязывающей плазмонных мод, полученными в рамках модели плазмонной гибридизации.

Показано, что при увеличении радиуса диэлектрической сердцевины происходит красный сдвиг максимума мнимой части поперечной компоненты поляризуемости, а при увеличении толщины оболочки – напротив, синий сдвиг. Это связано с изменением содержания металла в двухслойном металл-диэлектрическом нанотрубок.

Поведение максимумов сечений поглощения и рассеяния аналогично случаю максимумов мнимой части поперечной компоненты поляризуемости. Кроме того, сечения поглощения и рассеяния имеют одинаковый порядок величин, что свидетельствует о необходимости учета обоих этих факторов.

Спектральное положение максимумов сечений поглощения зависит также и от материалов оболочки, поскольку частота ППР уменьшается с уменьшением частоты объемных плазмонов. Это свидетельствует о возможности управления оптическими свойствами исследуемых наноструктур путем изменения геометрических размеров оболочки и варьированием ее состава.

Расчеты показали, что в видимой области спектра радиационные эффективности нанотрубок различных металлов близки к единице за исключением золотой трубки, что связано с такими характеристиками Au как частота объемных плазмонов и вклад кристаллической решетки в диэлектрическую функцию.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Jain P.K., Lee K.S., El-Sayed I.H., El-Sayed M.A. Calculated Absorption and Scattering Properties of Gold Nanoparticles of Different Size, Shape, and Composition: Applications in Biological Imaging and Biomedicine // *J. Phys. Chem. B*. 2006. V. 110. № 14. P. 7238–7248.
2. Kelly K.L., Coronado E., Zhao L.L., Schatz G.C. The Optical Properties of Metal Nanoparticles: The Influence of Size, Shape, and Dielectric Environment // *J. Phys. Chem. B*. 2003. V. 107. № 3. P. 668–677.
3. Kreibig U., Vollmer M. *Optical Properties of Metal Clusters*. Berlin: Springer, 1995. 527 p.
4. Link S., El-Sayed M.A. Optical Properties and Ultrafast Dynamics of Metallic Nanocrystals // *Annu. Rev. Phys. Chem.* 2003. V. 54. P. 331–366.
5. Jain P.K., Huang X., El-Sayed I.H., El-Sayed M.A. Review of Some Interesting Surface Plasmon Resonance-Enhanced Properties of Noble Metal Nanoparticles and Their Applications to Biosystems // *Plasmonics*. 2007. V. 2. P. 107–118.
6. Bohren, C.F., Huffman, D.R. *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*. N.Y.: Wiley-VCH, 1998. 545 p.
7. Spackova B., Wrobel P., Bockova M., Homola J. Optical Biosensors Based on Plasmonic Nanostructures: A Review // *Proc. IEEE*. 2016. V. 104. № 12. P. 2380–2408.
8. Ali M.R.K., Chen K., Wu Y., El-Sayed M.A., Fang N. Gold nanoparticles in biological optical imaging // *Nano Today*. 2019. V. 24. P. 120–140.
9. Yeo B.S., Zhang W., Vannier C., Zenobi R. Enhancement of Raman signals with silver-coated tips // *Appl. Spectrosc.* 2006. V. 60. № 10. P. 1142–1147.
10. Yu J., Guo Y., Wang H., Su S., Zhang C., Man B., Lei F. Quasi Optical Cavity of Hierarchical ZnO Nanosheets@Ag Nanoravines with Synergy of Near- And Far-Field Effects for in Situ Raman Detection // *J. Phys. Chem. Lett.* 2019. V. 10. № 13. P. 3676–3680.
11. Huang T.X., Huang S.C., Li M.H., Zeng Z.C., Wang X., Ren B. Tip-enhanced Raman spectroscopy: Tip related issues // *Anal. Bioanal. Chem.* 2015. V. 407. P. 8177–8195.
12. Wang X., Liu Z., Zhuang M., De Zhang H.M., Wang X., Xie Z.X., Wu D.Y., Ren B., Tian Z.Q. Tip enhanced Raman spectroscopy for investigating adsorbed species on a single-crystal surface using electrochemically prepared Au tips // *Appl. Phys. Lett.* 2007. V. 91. P. 101105.
13. Freedman K.J., Crick C.R., Albella P., Barik A., Ivanov A.P., Maier S.A., Oh S.H., Edel J.B. On-Demand Surface-And Tip-Enhanced Raman Spectroscopy Using Dielectrophoretic Trapping and Nanopore Sensing // *ACS Photonics*. 2016. V. 3. № 6. P. 1036–1044.
14. Smith D.R., Pendry J.B., Wiltshire M.C.K. Metamaterials and negative refractive index // *Science*. 2004. V. 305. № 5685. P. 788–792.
15. Pendry J.B. Negative Refraction Makes a Perfect Lens // *Phys. Rev. Lett.* 2000. V. 85. № 18. P. 3966–3969.
16. Zhang S., Liu M., Liu W., Liu Y., Li Z., Wang X., Yang F. Absorption enhancement in thin film solar cells with bilayer silver nanoparticle arrays // *J. Phys. Commun.* 2018. V. 2. № 5. P. 055032.
17. Zhang Y., He S., Guo W., Hu Y., Huang J., Mulcahy J.R., Wei W.D. Surface-Plasmon-Driven Hot Electron Photochemistry // *Chem. Rev.* 2018. V. 118. № 6. P. 2927–2954.
18. Singh P. *LSPR Biosensing: Recent Advances and Approaches*. Cham: Springer, 2017. P. 211–238.
19. Jeon H.B., Tsalu P.V., Ha J.W. Shape Effect on the Refractive Index Sensitivity at Localized Surface Plasmon Resonance Inflection Points of Single Gold Nanocubes with Vertices // *Sci. Rep.* 2019. V. 9. P. 13635.
20. Baaske M.D., Vollmer F. Optical observation of single atomic ions interacting with plasmonic nanorods in aqueous solution // *Nat. Phot.* 2016. V. 10. P. 733–739.
21. Jung I., Kim M., Kwak M., Kim G., Jang M., Kim S.M., Park D.J., Park S. Surface plasmon resonance extension through two-block metal-conducting polymer nanorods // *Nat. Commun.* 2018. V. 9. P. 1010.
22. Boyer D., Tamarat P., Maali A., Lounis B., Orrit M. Photothermal imaging of nanometer-sized metal particles among scatterers // *Science*. 2002. V. 5584. P. 1160–1163.
23. Kim C., Cho E.C., Chen J., Song K.H., Au L., Favazza C., Zhang Q., Cobley C.M., Gao F., Xia Y., Wang L.V. In vivo molecular photoacoustic tomography of melanomas targeted by bioconjugated gold nanocages // *ACS Nano*. 2010. V. 4. P. 4559–4564.
24. He W., Ai K., Jiang C., Li Y., Song X., Lu L. Plasmonic titanium nitride nanoparticles for in vivo photoacoustic tomography imaging and photothermal cancer therapy // *Biomaterials*. 2017. V. 132. P. 37–47.
25. Shao J., Xie H., Huang H., Li Z., Sun Z., Xu Y., Xiao Q., Yu X.F., Zhao Y., Zhang H., Wang H., Chu P.K. Biodegradable black phosphorus-based nanospheres for in vivo photothermal cancer therapy // *Nat. Commun.* 2016. V. 7. P. 1–13.

26. *Jin X., He J., Ye J.* Nanotriangle-based gap-enhanced Raman tags for bioimaging and photothermal therapy // *J. Appl. Phys.* 2019. V. 125. P. 073102.
27. *Ren Y., Chen Q., Qi H., Ruan L.*, Experimental comparison of photothermal conversion efficiency of gold nanotriangle and nanorod in laser induced thermal therapy // *Nanomater.* 2017. V. 7. P. 416.
28. *Bayazitoglu Y., Kheradmand S., Tullius T.K.* An overview of nanoparticle assisted laser therapy // *Int. J. Heat Mass Tran.* 2013. V. 67. P. 469–486.
29. *Коротун А.В., Коваль А.А., Рева В.И., Титов И.Н.* Оптическое поглощение композита на основе биметаллических наночастиц. Классический подход // *ФММ.* 2019. Т. 120. № 11. С. 1136–1142.
30. *Коротун А.В., Коваль А.А.* Диэлектрический тензор металлической нанопроволочки с эллиптическим сечением // *ФММ.* 2019. Т. 120. № 7. С. 675–680.
31. *Коваль А.А., Коротун А.В.* Диэлектрическая функция металлической наночастицы // *ФММ.* 2021. Т. 122. № 3. С. 248–254.
32. *Коротун А.В., Павлице Н.И.* Влияние формы металлических наночастиц на усредненные сечения поглощения и рассеяния электромагнитного излучения // *ФММ.* 2021. Т. 122. № 10. С. 1013–1021.
33. *Prodan E., Radloff C., Halas N.J., Nordlander P.* A Hybridization Model for the Plasmon Response of Complex Nanostructures // *Science.* 2003. V. 302. P. 419–422.
34. *Prodan E., Nordlander P.* Plasmon hybridization in spherical nanoparticles // *J. Chem. Phys.* 2004. V. 120. P. 5444–5454.
35. *Moradi A.* Plasmon hybridization in metallic nanotubes. // *J. Phys. Chem. Sol.* 2008. V. 69. P. 2936–2938.
36. *Daneshfar N.* Effect of interparticle plasmon coupling and temperature on the optical properties of bimetallic composite nanoparticles with a core-shell structure // *J. Appl. Phys.* 2015. V. 117. id. 123105.
37. *Liu M., Guyot-Sionnest P.* Synthesis and Optical Characterization of Au/Ag Core/Shell Nanorods. // *J. Phys. Chem. B.* 2004. V. 108. P. 5882–5888.
38. *Tanabe K.* Optical radiation efficiencies of metal nanoparticles for optoelectronic applications // *Mater. Lett.* 2007. V. 61. P. 4573–4575.
39. *Воронкова Е.М., Гречушников Б.Н., Дистлер Г.И., Петров И.П.* Оптические материалы для инфракрасной техники М.: Мир, 1965. 335 с.

## ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

УДК 537.533.2

### К РАСЧЕТУ ПОВЕРХНОСТНОЙ ЭНЕРГИИ, РАБОТ ВЫХОДА ЭЛЕКТРОНОВ И ПОЗИТРОНОВ ИЗ МЕТАЛЛА С ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИМ ПОКРЫТИЕМ

© 2022 г. В. В. Погосов\*

*Национальный университет "Запорожская политехника", Запорожье, 69063 Украина*

*\*e-mail: vrogosov@zntu.edu.ua*

Поступила в редакцию 09.08.2021 г.

После доработки 10.09.2021 г.

Принята к публикации 13.09.2021 г.

В рамках метода Ритца и квантостатистического функционала в модели стабильного желе аналитически решена задача по нахождению удельной поверхностной энергии, работ выхода электронов и позитронов из металла с диэлектрическим покрытием. Расчетные величины чувствительны к градиентному ряду кинетической энергии невзаимодействующих электронов и не чувствительны к виду монотонного профиля электронов. Проведено сравнение с вычислениями методом Кона–Шема поверхностной энергии и работ выхода для конкретных изоляторов. Рассмотрены простейшие композитные покрытия. Аналитически установлена связь теории метода Ритца для композитных покрытий с расчетами методом Кона–Шема поверхностной энергии и работы выхода электронов для металл-диэлектрических наносандвичей. Предложено влияние композитного покрытия на характеристики металлической поверхности учитывать масштабированием случая однородного покрытия. Обсуждается возможность использования полученных результатов в различных экспериментальных ситуациях.

*Ключевые слова:* метод Ритца, работа выхода, композитные покрытия

**DOI:** 10.31857/S0015323022010090

#### I. ВВЕДЕНИЕ

Исследования электронных свойств металлической поверхности с диэлектрическим покрытием представляют интерес для современных технологий с целью создания, например, материалов, обладающих значительным сенсорным откликом и селективностью.

Наиболее исследованным в этом направлении является барьер Шоттки — работа выхода электронов в диэлектрик или полупроводник [1–3].

Высота барьера Шоттки  $\Phi_e$  контакта металл-изолятор оценивается на основе правила Шоттки–Мотта [3] с характеристиками изолированных друг от друга металла и изолятора

$$\Phi_e \approx W_e - \chi_e, \quad (1)$$

где  $W_e > 0$  и  $-\chi_e$  — работа выхода электронов из металла в вакуум и глубина залегания зоны проводимости электронов в изоляторе до контакта. При малых зазорах металла и изолятора хвост электронного распределения металла находится под влиянием поляризации изолятора.

При инъекции позитронов в металлы, обладающие отрицательной по величине работой выхода позитронов  $W_p < 0$  (справедливо и для антиводоорода [4]), позитроны встречают барьер высотой

$$\Phi_p \approx -W_p. \quad (2)$$

Для уточнения (1) и (2) можно ввести зависимость  $W_{e,p}(\epsilon)$ , где  $\epsilon$  — диэлектрическая константа изолятора в приближении сплошной среды.

В приближении сплошной среды, при расчетах металл-диэлектрических интерфейсов, изолятор характеризуется лишь диэлектрической постоянной  $\epsilon$ . В рамках такого подхода, используя приближения локальной плотности (LDA), выполнены многочисленные вычисления поляризуемости и поверхностного плазмонного резонанса в металлических наносферах и нитях в различных диэлектрических матрицах (см., например, [5]), а также предсказано изменение знака работы выхода позитронов в зависимости от  $\epsilon$  диэлектрического покрытия металла [6]. В рамках метода Кона–Шема нами рассчитывались поверхностные

характеристики металл-диэлектрических наносандвичей с учетом зоны проводимости ( $\chi_e$ ) [7, 8].

О сложности получения подходящих для исследования объектов и методов измерения говорит сравнительно малое количество экспериментальных исследований, целью которых, как правило, являются квантово-размерные эффекты. Например, пленки (пластины), выращенные на различных подложках [9–11]. В [11] экспериментально исследовались пленки Pb(111) толщиной  $L$  от 1 до 16 монослоев, выращенные на подложке Ge(111). Измерялась работа выхода в вакуум методом фотоэмиссионной спектроскопии. По-видимому, авторами [11] наблюдался пиннинг уровня Ферми в пленке Pb(111): все значения  $W(\epsilon, L)$  находятся ниже примерно 4 эВ (это значение соответствует  $\chi$  для Ge), а размерные флуктуации  $\Delta W(\epsilon, L) \in (0.2, 0.5)$  эВ. Примерно такие значения  $\Delta W(L)$  получены нами [8] для Vacuum/Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, но в отсутствии пиннинга.

Проблема описания металла с композитным покрытием непосредственно связана с вопросом о *анизотропии* работы выхода или о *локальной работе выхода*, которая по сути соответствует локальному значению эффективного одноэлектронного потенциала, зависящего от координат [12–17]. Исследования подобного рода принято выполнять либо методом Кона–Шема [14, 16], либо *ab initio* методами [13, 15, 17], которые зачастую не позволяют провести детальный анализ получаемых результатов. Такой анализ возможен в рамках вариационного метода Ритца.

Целью работы является определение методом Ритца работ выхода электронов и позитронов, удельной поверхностной энергии плоской металлической поверхности, участки которой покрыты различными диэлектриками.

## II. МОДЕЛЬ МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ ПОВЕРХНОСТИ С ПОКРЫТИЕМ

**Однородное покрытие.** Вначале рассмотрим плоскую поверхность металла, покрытую однородным диэлектриком. Руководствуясь опытом нашей предыдущей работы [16], для простоты вычислений мы приняли толщины диэлектриков бесконечно большими. Достаточно быстрое убывание электронного распределения вне металла (примерно на расстояния 5–10 ангстрем) позволяет пренебречь эффектом толщины этого покрытия, минимальная толщина которого должна быть гораздо больше моноатомного слоя диэлектрика. Длина свободного пробега электронов в диэлектриках  $l_e$  – это десятки ангстрем [18].

В модели желе (J) и методе Ритца используем однопараметрический профиль электронов  $n(z)$ , а однородное распределение положительно заря-

женного фона зададим с помощью функции Хевисайда

$$\rho(z) = \bar{n}\Theta(-z).$$

Здесь  $\bar{n} = (4\pi r_s^3/3)^{-1}$  – концентрация электронного газа в объеме металла,  $r_s$  – среднее расстояние между электронами.

Профили распределения зарядов удовлетворяют условию электронейтральности

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dz v(z) = 0, \quad v(z) \equiv n(z) - \rho(z). \quad (3)$$

Квантостатистический функционал с объемной плотностью энергии электронов  $g$  в LDA, состоит из: квазиоднородной кинетической энергии невзаимодействующего электронного газа (здесь и дальше атомные единицы Хартри)

$$g_t(n) = n \frac{3}{10} (3\pi^2 n)^{2/3};$$

членов градиентного разложения Вейцеккера–Киржница–Ходжа [19] кинетической энергии, содержащего четные степени градиентов

$$g_g \equiv g_{g1} + g_{g2} + g_{g3} + g_{g4} = \frac{|\nabla n|^2}{72n} + \frac{n^{1/3}}{540(3\pi^2)^{2/3}} \times \left[ \left( \frac{\nabla^2 n}{n} \right)^2 - \frac{9}{8} \left( \frac{\nabla^2 n}{n} \right) \left| \frac{\nabla n}{n} \right|^2 + \frac{1}{3} \left| \frac{\nabla n}{n} \right|^4 \right]; \quad (4)$$

обменной энергии Дирака

$$g_{ex}(n) = -n \frac{3}{4\pi} (3\pi^2 n)^{1/3}$$

и корреляционной энергии Пайнса–Нозьера

$$g_{cor}(n) = n \left[ 0.0474 + 0.0155 \ln(3\pi^2 n)^{1/3} \right].$$

Нелокальная (электростатическая) составляющая энергии имеет вид:

$$E_q(n) = \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} \phi v, \quad (5)$$

а электростатический потенциал  $\phi$  находится решением уравнения Пуассона:

$$\nabla^2 \phi(z) = -\frac{4\pi}{\epsilon(z)} v(z), \quad \phi(\infty) = 0. \quad (6)$$

Функция  $\epsilon(z)$  равна 1 внутри металла, где электроны и ионы находятся в вакууме, и равна  $\epsilon$  снаружи металла. Решение уравнения (6) имеет вид:

$$\phi(z) = \bar{\phi} - 4\pi \int_{-\infty}^z dz' (z - z') \frac{v(z')}{\epsilon(z')} \quad (7)$$

**Таблица 1.** Значения коэффициентов в выражении (18), рассчитанные с использованием функций (13) (верхнее значение) и (14) (нижнее значение)

$C_q$	$C_t$	$C_{ex}$	$C_{cor} \times 10^3$	$C_{g1} \times 10^3$	$C_{g2} \times 10^4$	$C_{g3} \times 10^4$	$C_{g4} \times 10^4$	$C_{ws}$
0.785	-1.842	0.2502	6.589	9.627	5.115	-4.832	1.611	-1/2
1.886	-2.179	0.3288	3.499	6.944	2.861	-3.359	1.120	-0.693

со значением потенциала в глубине металла

$$\bar{\phi} = -4\pi \int_{-\infty}^{+\infty} dz z \frac{v(z)}{\epsilon(z)} < 0. \quad (8)$$

Удельная поверхностная энергия в модели обычного желе равна по определению

$$\sigma_J = \int_{-\infty}^{\infty} dz \left[ g(n(z)) + \frac{1}{2} \phi(z) v(z) - g(\bar{n}) \Theta(-z) \right], \quad (9)$$

а в модели стабильного желе [20, 21]

$$\sigma = \sigma_J + \langle \delta v \rangle_{ws} \int_{-\infty}^0 dz v(z), \quad (10)$$

где стабилизационный потенциал

$$\langle \delta v \rangle_{ws} = 2 \left( 0.0026 + k_F / 8\pi - k_F^2 / 10 \right), \\ k_F = (3\pi^2 \bar{n})^{2/3}.$$

В модели стабильного желе работа выхода электронов определяется как

$$W_e = -\bar{\phi} - \frac{dg(\bar{n})}{d\bar{n}} - \langle \delta v \rangle_{ws}, \quad (11)$$

а для позитронов

$$W_p = \bar{\phi} + W_p^b(r_s), \quad (12)$$

где  $W_p^b$  содержит вклады от позитрон-электронных корреляций в однородном электронном газе и позитрон-ионного взаимодействия в элементарной ячейке металла [22, 23] ( $W_p^b = 3.97$  эВ для Al).

Для сравнительного анализа вычисления выполнены с "антисимметричной" функцией

$$n(z) = \bar{n} \begin{cases} 1 - \frac{1}{2} e^{z/\lambda}, & z \leq 0, \\ \frac{1}{2} e^{-z/\lambda}, & z \geq 0 \end{cases} \quad (13)$$

и функцией фермиевского вида

$$n(z) = \frac{\bar{n}}{1 + e^{z/\lambda}}. \quad (14)$$

Подстановкой (13) и (14) в (7) и (8), а затем последующим интегрированием получаем соответственно

$$\phi(z) = -2\pi \bar{n} \lambda^2 \begin{cases} \left(1 + \frac{1}{\epsilon}\right) - e^{z/\lambda}, & z \leq 0, \\ \frac{1}{\epsilon} e^{-z/\lambda}, & z \geq 0 \end{cases} \quad (15)$$

и

$$\phi(z) = \bar{n} \lambda^2 \times \begin{cases} -\frac{1}{3} \pi^3 \left(1 + \frac{1}{\epsilon}\right) - 4\pi \sum_{k=1}^{\infty} (-1)^k \frac{1}{k^2} e^{kz/\lambda}, & z \leq 0, \\ \frac{4\pi}{\epsilon} \sum_{m=1}^{\infty} (-1)^m \frac{1}{m^2} e^{-mz/\lambda}, & z \geq 0. \end{cases} \quad (16)$$

Выражение (15) совпадает с соответствующим результатом работы [24]. В (15) и (16) при  $z = 0$  легко прослеживается связь со значением электростатического потенциала на границе проводящего шара в однородном диэлектрике [25].

При выводе (16) во внутреннем интегрировании в (7) использовано разложение (14) по степеням малости  $e^{-|z|/\lambda} \ll 1$ . Такое разложение хорошо работает за исключением окрестности  $z = 0$ . Несмотря на это интегрированием такая особенность нивелируется при выводе  $\phi(z)$  и нахождении электростатической компоненты поверхностной энергии

$$\sigma_q = \frac{1}{8\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dz (\nabla \phi)^2. \quad (17)$$

Результат аналитических вычислений компактно может быть записан в виде:

$$\sigma = \bar{n}^2 \lambda^3 C_q (1 + \epsilon^{-1}) + \lambda (\bar{n}^{5/3} C_t + \bar{n}^{4/3} C_{ex} + \bar{n} C_{cor}) + \frac{\bar{n}}{\lambda} C_{g1} + \frac{\bar{n}^{1/3}}{\lambda^3} (C_{g2} + C_{g3} + C_{g4}) + \bar{n} \lambda C_{ws} \langle \delta v \rangle_{ws}. \quad (18)$$

Значения коэффициентов  $C$  зависят от вида пробной функции и приведены в табл. 1.

**Простейшее композитное покрытие.** Рассмотрим макроскопическую металлическую сплошную сферу радиуса  $R$ , покрытую слоем диэлектриков с различными постоянными  $\epsilon_i$  (приближение сплошной среды).

Для аналитического решения задачи положим, что на металлической поверхности граничат всего два диэлектрика 1 и 2 ( $i = 1, 2$ ). Область диэлектрика с  $\epsilon_1$  может быть задана полярным углом  $\theta_m$  (рис. 1а). Рисунок 1а в случае  $\epsilon_1 = 1$  может быть применен к металлической капле, лежащей на диэлектрической подложке с  $\epsilon_2$ .

Задавая долю  $\alpha = S_1/S$  поверхности сферы, занятую диэлектриком 1 получаем значение пограничного угла  $\cos \theta_m = 1 - 2\alpha$ . В соответствии с рис. 1а, каждой области соответствуют свои профили, которые характеризуются  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$ . Случай  $\alpha = 0, 1$  на рис. 1а в пределе  $R \rightarrow \infty$  представляет поверхность металла, покрытую однородным диэлектриком.

Для металлов с однородным покрытием работа выхода электронов  $W(\epsilon)$  уменьшается с увеличением  $\epsilon$ . Нанесение на поверхность металла разных диэлектриков ( $\epsilon_1 \neq \epsilon_2$ ) приведет к перетеканию электронной жидкости вблизи поверхности из области 1 в область 2 (или наоборот) вследствие возникающей контактной разности потенциалов. Подсчитывая число электронов, перетекающих из одной области в другую, можно получить важное условие:

$$\lambda_1 = \lambda_2. \quad (19)$$

Рассмотрим случай  $\alpha = 1/2$  на рис. 1а, когда центр металлического шара расположен на плоской границе двух диэлектриков. Ось  $Z$  направлена перпендикулярно границе ( $\theta_m = \pi/2$ ). “Сплюсывающая” шар в диск (рис. 1б), мы получаем макроскопическую “пластину” толщиной  $L$  в диэлектрическом окружении — металл-диэлектрический сэндвич с плоским интерфейсом (рис. 1в).

Выбирая за основу функцию (13), для сэндвича выберем профиль электронного распределения в виде:

$$n(z) = \bar{n} \begin{cases} \left(\frac{1}{2} + \delta_1\right) e^{(z+Z_1)/\lambda_1}, & z < -Z_1, \\ 1 - \left(\frac{1}{2} - \delta_1\right) e^{-(z+Z_1)/\lambda_1}, & -Z_1 \leq z \leq 0, \\ 1 - \left(\frac{1}{2} - \delta_2\right) e^{(z-Z_2)/\lambda_2}, & 0 \leq z \leq Z_2, \\ \left(\frac{1}{2} + \delta_2\right) e^{-(z-Z_2)/\lambda_2}, & z > Z_2, \end{cases} \quad (20)$$

где  $Z_i = L/2 + \delta_i$ .

Параметры  $\delta_i, \lambda_i$  характеризуют сдвиги профиля вследствие перезарядки поверхности, т.е. размеры локальных дипольных барьеров областей 1 и 2. Условие сшивки профиля (20) в  $z = 0$  для произвольного  $L$  и условие электронейтральности подтверждают (19), но выполняются при  $\delta_1 = -\delta_2 = 0$ .

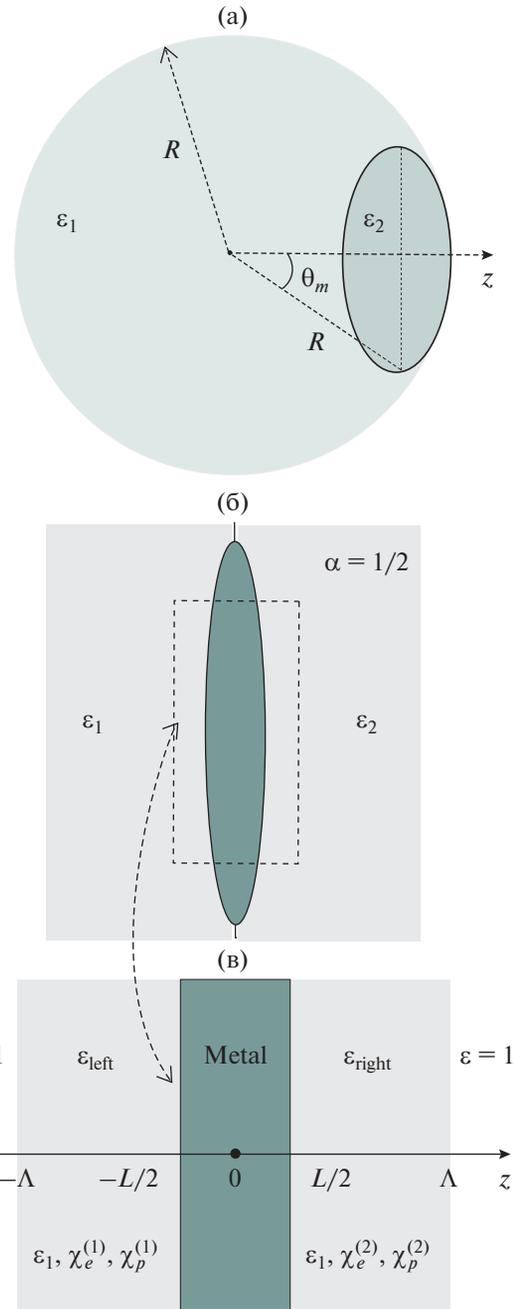


Рис. 1. Геометрическая схема металлической сферы, покрытой двумя разными диэлектриками (а); переход от сферы к диску, симметрично расположенному между диэлектриками (б); пластина (в).

Это легко проверить, рассчитывая, например, при произвольных  $\delta_i$ :

$$\left[ \frac{1}{2} \sigma_t(\lambda_1, \delta_1) + \frac{1}{2} \sigma_t(\lambda_2, \delta_2, \lambda_2, \delta_2) \right]_{\lambda_1=\lambda_2=\lambda} = \sigma_t(\lambda). \quad (21)$$

Ограничение условием  $\delta_i = 0$  является всего лишь следствием использования однопараметрической пробной функции.

**Таблица 2.** Результаты вычислений для Al с функцией (13) с учетом полного градиентного ряда и только с поправкой Киржница (\*). Для сравнения через косую черту приведены результаты минимизации с функцией (14), а также ниже значения, рассчитанные методом Кона–Шема (\*\*). В круглых скобках – экспериментальные значения

$\epsilon$	$\lambda, a_0$	$\sigma, \text{эрг/см}^2$	$W_e, \text{эВ}$
1	0.709/0.543	872/876	4.88/4.723
	0.602*	567*	3.60*
		927**	4.30**
		(926)	(4.25)
2	0.760/0.590	698/ 691	4.25/4.21
	0.661*	456*	3.27*
		715**	3.56**
3	0.784/0.611	630/630	4.03/4.03
	0.687*	411*	3.16*
		630**	3.27**
4	0.797/0.623	593/598	3.91/3.94
	0.701*	387*	3.09*
		592**	3.15**
5	0.805/0.623	570/598	3.84/3.94
	0.711*	371*	3.06*
		554**	3.02**

Подставляя (20) в выражение электростатического потенциала сэндвича и сохраняя только экспоненциальную координатную зависимость для  $L \rightarrow \infty$ , получим:

$$\phi(z) = -2\pi\bar{n}\lambda^2 \cdot \begin{cases} \frac{1}{\langle \epsilon \rangle} e^{(z+L/2)/\lambda}, & z < -L/2, \\ 1 + \frac{1}{\langle \epsilon \rangle} - e^{-(z+L/2)/\lambda}, & -L/2 \leq z \leq 0, \\ 1 + \frac{1}{\langle \epsilon \rangle} - e^{(z-L/2)/\lambda}, & 0 \leq z \leq L/2, \\ \frac{1}{\langle \epsilon \rangle} e^{-(z-L/2)/\lambda}, & z > L/2, \end{cases} \quad (22)$$

$$\langle \epsilon \rangle = \frac{1}{2}(\epsilon_1 + \epsilon_2). \quad (23)$$

Профиль (22) отражает эквипотенциальность поверхности пластины непосредственно на границе положительно заряженного фона. Поэтому  $\phi(\mathbf{r})$  изменяется только по нормали к поверхности.

Таким образом, для пластины можно применить то же выражение (9), используя (23), а для

работы выхода  $\bar{\phi}$  в (11) нужно заменить на  $\phi(0) = -2\pi\bar{n}\lambda^2(1 + \langle \epsilon \rangle^{-1})$ .

Выражение (23) имеет аналогии. Во-первых, наблюдается прямая связь со значением электростатического потенциала на границе проводящего шара, симметрично расположенного между двумя диэлектриками с  $\epsilon_1$  и  $\epsilon_2$  [25]. Во-вторых, обнаруживается прямая связь формулы (23) с численными результатами метода Кона–Шема [7] поверхностной энергии и работы выхода электронов для металл-диэлектрических наносэндвичей, например, нанопластины Al, слева и справа от которой находятся диэлектрики:  $\{\epsilon_{\text{left}} | \text{Al}_L | \epsilon_{\text{right}}\}$ .

В результатах работы [7] имели место особенности, которые не получили объяснения. Зависимости  $W(L)$  для сэндвичей  $\{1 | \text{Al}_L | 5\}$  и  $\{3 | \text{Al}_L | 3\}$  совпадали. Расчет для  $\{1 | \text{Al}_L | 9\}$  и  $\{5 | \text{Al}_L | 5\}$  дал тот же результат, т.е. работа выхода для асимметричных сэндвичей  $\{\epsilon_{\text{left}} | \text{Al}_L | \epsilon_{\text{right}}\}$  совпадала с работой выхода симметричных сэндвичей  $\{\langle \epsilon \rangle | \text{Al}_L | \langle \epsilon \rangle\}$  со среднеарифметическим значением  $\langle \epsilon \rangle = \frac{1}{2}(\epsilon_{\text{left}} + \epsilon_{\text{right}})$  (см. рис. 5 в [7]). Теперь на основании метода Ритца можно дать краткие комментарии.

В случае  $\alpha \neq 1/2$  электростатический потенциал в аналитических функциях не выражается даже приближенно вследствие того, что не является малым параметром. В этом случае можно предложить следующий подход.

В электростатике при расчете емкости плоского конденсатора, частично заполненного разными диэлектриками, величины  $\epsilon_i$  входят в комбинации  $\epsilon_i S_i$ , где  $S_i = \alpha_i S$  – площади контактов. Можно предложить обобщение выражений (15) и (9) с помощью замены

$$\tilde{\epsilon} \rightarrow \sum_i \epsilon_i \alpha_i \quad (24)$$

для произвольного числа контактов *плоской* металлической поверхности с диэлектриками. В рассматриваемом нами случае

$$\tilde{\epsilon} \rightarrow \epsilon_1 \alpha + \epsilon_2 (1 - \alpha). \quad (25)$$

В случае двух диэлектриков на поверхности и  $\alpha = 1/2$  имеем  $\tilde{\epsilon} = \langle \epsilon \rangle$ .

### III. РЕЗУЛЬТАТЫ ВЫЧИСЛЕНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 2 и 3 представлены результаты вычислений для плоских поверхностей поликристаллических Al ( $r_s = 2.07a_0$ ) и Na ( $r_s = 3.99a_0$ ) с однородным покрытием.  $a_0$  – боровский радиус.

Оптимальные значения вариационного параметра  $\lambda(\epsilon)$ , характеризующего “ширину” поверхностного электронного распределения, находились из условия  $\sigma(\bar{n}, \epsilon, \lambda) \rightarrow \min$ .

С увеличением константы  $\epsilon$  покрытия величина параметра  $\lambda$  растет, выходя на плато. Зависимость  $\lambda(\epsilon)$  качественно согласуется с поведением электронных профилей, рассчитанных методом Кона–Шема, но значения  $\lambda$  в несколько раз меньше, если сравнить с рис. 2, на котором видны фриделевские осцилляции электронной плотности.

Полностью самосогласованные вычисления в методе Кона–Шема и LDA приводят к гораздо более значительным величинам ширины поверхностного слоя, а сшивка с потенциалом изображения – к еще большим величинам [8]. Поэтому используемый метод Ритца частичного самосогласования процедуры, хотя и позволяет аналитическое рассмотрение подобных задач, проигрывает в воспроизведении профиля эффективно-одноэлектронного потенциала  $v_{\text{эфф}}(z)$  вблизи поверхности при полном самосогласовании.

Полученную нами зависимость  $\lambda(\epsilon)$  можно прокомментировать и с точки зрения “механического” равновесия металла с покрытием в терминах тензора натяжений или давлений [26].

Тензор натяжений содержит неэлектростатические составляющие, а также максвелловский тензор натяжений. В общем случае он зависит от константы покрытия  $\epsilon$  и дает вклад  $\mp \frac{1}{8\pi} (\nabla\phi)^2$  в нормальную и тангенциальную компоненту давления, соответственно, определяя тем самым зависимость  $\lambda(\epsilon)$ , а также (17). Условия равновесия поверхности требуют равенства нулю нормальной компоненты давления при отсутствии внешнего давления. В методе Кона–Шема (рис. 2) этот тензор натяжений отвечает за “вытягивание” профилей  $n(\epsilon, z)$  и одноэлектронного эффективно-потенциала  $v_{\text{эфф}}(z)$  в область диэлектрика, в тоже время к “вдавливанию” профиля  $\phi(z)$  в металл [ $\phi(z)$  является компонентой  $v_{\text{эфф}}(z)$ ].

С увеличением константы  $\epsilon$  покрытия величины  $\sigma$  и  $W_e$  уменьшаются и выходят на плато. Расчет наблюдаемых характеристик слабо зависит от вида пробной функции, но весьма чувствителен к градиентному приближению. Вычисления для полного градиентного ряда лучше согласуются с известными экспериментальными значениями при  $\epsilon = 1$  и расчетом методом Кона–Шема для  $\sigma$ , но вместе с тем, дают завышенные значения для  $W_e$ . Расчеты только с градиентной поправкой Киржница [ $C_{g2}, C_{g3}, C_{g4} = 0$  в (18)] приводят, наоборот, к лучшему согласию по  $W_e$ , чем по  $\sigma$ .

Зависимость от полноты градиентного ряда ярче проявляется на зависимости работы выхода

**Таблица 3.** Результаты вычислений для Na с функцией (13). Обозначения такие же как и в табл. 2

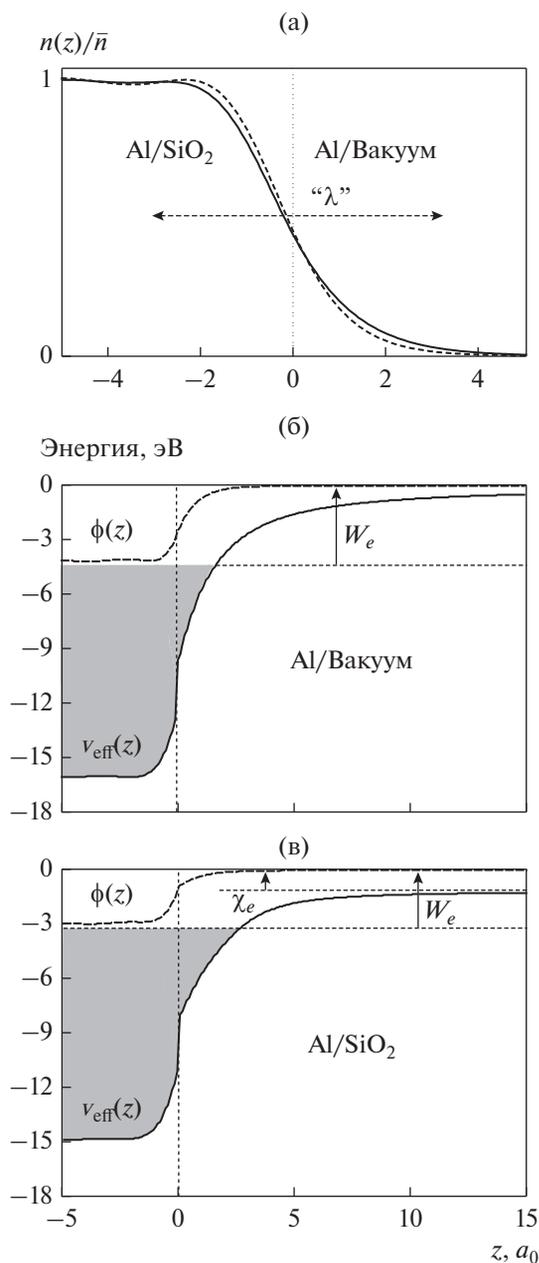
$\epsilon$	$\lambda, a_0$	$\sigma, \text{эрг/см}^2$	$W_e, \text{эВ}$
1	1.061	178	3.66
	0.749*	121*	2.94*
		172**	2.93**
		(191)	(2.35, 2.75)
2	1.107	167	3.40
	0.789*	118*	2.82*
		159**	2.69**
3	1.127	163	3.30
	0.805*	116*	2.77*
		155**	2.59**
4	1.137	161	3.26
	0.814*	115*	2.75*
		152**	2.55**
5	1.144	159	3.23
	0.820*	115*	2.73*
		150**	2.51**

**Таблица 4.** Параметры, используемые в модели, и результаты вычислений с функцией (13) работы выхода позитрона для идеальных контактов Al/изолятор (в эВ). Измеренные значения  $\chi_p$  ( $\chi_p$  – глубина залегания зоны проводимости термализованных позитронов в изоляторе до контакта) взяты из [27]. Обозначения такие же как и в табл. 2

	Вакуум	Kr	Xe	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
$\epsilon$	1.5	1.65	1.9	4	9
$\chi_e$	0	0.45	0.68	1.1	1.35
$\chi_p$	0	2	2.3	2.43	–
$W_p$	–0.65	–0.16	–0.06	0.32	0.52
	0.63*	0.89*	0.94*	1.14*	1.25*
	–0.67**	–0.06**	0.06**	0.56**	0.85**

позитрона. В табл. 4 приведены результаты вычислений для конкретных изоляторов на поверхности Al, из которых следует изменение знака  $W_p(\epsilon)$ . Наблюдается удовлетворительное согласие результатов метода Кона–Шема и метода Ритца с полным градиентным рядом. Это также означает и такое же согласие рассчитанных величин дипольных барьеров в этих версиях метода функционала плотности.

В табл. 5 приведены результаты вычисления методом Ритца для Al с различными значениями  $\alpha, \epsilon_1, \epsilon_2$ . Величины  $\lambda, \sigma$  и  $W_e$  при  $\epsilon_1 = \epsilon_2$  соответствуют значениям в табл. 2.



**Рис. 2.** Одномерный электронный профиль (а) и энергетические диаграммы (б и в), рассчитанные методом Кона–Шема для контактов: Al/вакуум и Al/SiO<sub>2</sub>. Заштрихованная область – ферми-жидкость.

Сопоставление данных из табл. 5 и 2 для  $\sigma$  и  $W_e$  при  $\alpha = 1/2$ ;  $\epsilon_1 = 3$  и  $\epsilon_2 = 1$ , а также  $\epsilon_1 = 5$  и  $\epsilon_2 = 1$ , показывают совпадение со значениями  $\langle \epsilon \rangle = 2$  и 3, соответственно, что и является следствием эквипотенциальности металлической поверхности.

”Композитность” покрытия в (9) и (11) формально определяется электростатической составляющей  $\sigma$  и  $W_e$ . Поэтому величины из табл. 5, если для них комбинация  $\epsilon_1\alpha + \epsilon_2(1 - \alpha)$  является

целочисленной, совпадают с соответствующими величинами из табл. 2 для однородных покрытий. Таким образом табл. 2 является ключевой а, используя соотношение (24) в качестве масштабного преобразования, можно получить значения  $\sigma$  и  $W_e$  для произвольного композитного покрытия.

Работа выхода электронов  $W_e(\bar{\epsilon})$ , как энергия электрона в глубине металла, отсчитанная от вакуумного уровня, является изотропной, независимо от формы поверхности металлического образца и диэлектрического покрытия. Такой вывод следует из эквипотенциальности металлической поверхности [12, 13]. Барьер Шоттки для композитного покрытия

$$\Phi_e^{(i)} = W_e(\bar{\epsilon}) - \chi_e^{(i)}, \quad (26)$$

наоборот, является анизотропной величиной и в процессах переноса определяется наибольшей величиной  $\chi_e^{(i)}$  (наименьшим  $\Phi_e^{(i)}$ ).

Обсудим возможность наблюдения зависимостей  $W_{e,p}(\epsilon)$  для различных контактов.

Если работа выхода электронов в вакуум  $W_e(\epsilon)$  измеряется в результате внешнего фотоэффекта, то такая возможность относится только к металлу с покрытием толщиной  $\Lambda < l_e$  (отсутствие энерго-

**Таблица 5.** Результаты вычислений с функцией (13) для Al с композитным покрытием. Обозначения такие же как и в табл. 2

$\alpha$	$\epsilon_1$	$\epsilon_2$	$\lambda, a_0$	$\sigma, \text{эрг/см}^2$	$W_e, \text{эВ}$
1/2	2	1	0.741	760	4.47
			0.638*	497*	3.39*
1/2	3	1	0.760	698	4.25
			0.661*	456*	3.27*
1/2	5	1	0.784	630	4.03
			0.687*	411*	3.16*
1/2	4	3	0.791	609	3.96
			0.695*	397*	3.12*
1/3	2	1	0.732	790	4.58
			0.628*	516*	3.44*
1/3	3	1	0.748	736	4.39
			0.647*	481*	3.34*
1/3	4	3	0.789	615	3.98
			0.692*	402*	3.13*
1/4	2	1	0.727	807	4.64
			0.623*	527*	3.48*
1/4	3	1	0.741	760	4.47
			0.638*	497*	3.39*
1/4	4	3	0.787	619	3.99
			0.691*	404*	3.14*

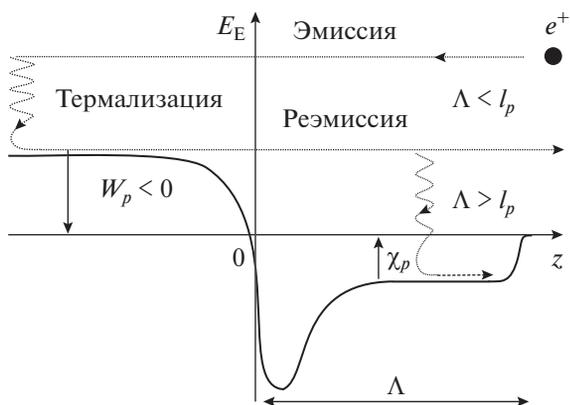


Рис. 3. Качественная зонная диаграмма идеального контакта металл/изолятор для позитрона.

обмена электрона с изолятором). В случае энергообмена ( $\Lambda > l_e$ ) величина  $W_e$  может быть восстановлена по формуле (26) и измерению  $\Phi_e$  в результате внутреннего фотоэффекта.

Вследствие короткого времени жизни позитрона в среде работа выхода позитронов в вакуум  $W_p(1)$  измеряется по нижней границе кинетической энергии позитронов обратной эмиссии [27], т.е. только для тех металлов, для которых  $W_p(1) < 0$ . Поэтому в случае контактов с изоляторами измерение зависимости  $W_p(\epsilon)$  возможно только при выполнении условия  $\Lambda < l_p$ ,  $l_p$  — длина диффузии позитрона в изоляторе. В случае  $\Lambda > l_p$  позитрон растеряет избыточную энергию в изоляторе, опустившись ниже вакуумного уровня энергии (рис. 3) и там аннигилирует.

В приведенных экспериментальных ситуациях в результате решения обратной задачи по измерениям  $W_e(\epsilon, \Lambda)$  и  $W_p(\epsilon, \Lambda)$  можно оценить  $l_e$  и  $l_p$  в изоляторе.

В нашем исследовании мы предполагали отсутствие химических изменений в контакте, что достаточно правдоподобно для изоляторов с малым  $\chi_e$ . Для полупроводников Si, Ge наличие поверхностных состояний приводит к пиннингу энергии Ферми. В этом случае задача решается кластерным методом [28].

В методе Ритца для металлической поверхности с диэлектрическим покрытием удельная поверхностная энергия выполняет вспомогательную роль: в результате оптимизации определялось “истинное” значение параметра  $\lambda(\epsilon_1, \epsilon_2)$ , которое необходимо для расчета измеряемой характеристики — работы выхода электронов  $W_e$ . Можно предложить следующее практическое использование полученных результатов для  $\sigma(\epsilon_1, \epsilon_2)$ .

Экспериментально поверхностное натяжение определяется краевым углом смачивания по закону Юнга [29]. При этом полученная в данной работе зависимость  $\sigma(\alpha, \epsilon_1, \epsilon_2)|_{\epsilon_1=1}$  в определенном смысле моделирует металлическую каплю, касающуюся площадью  $(1 - \alpha)S$  диэлектрической подложки с константой  $\epsilon_2$ . Предложенный в данной работе подход, возможно, позволит уточнить измерения  $\sigma$ .

#### IV. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе в рамках метода Ритца и квантостатистического функционала в модели стабильного желе аналитически решена задача по нахождению удельной поверхностной энергии, работ выхода электронов и позитронов из металла с диэлектрическим покрытием. Для однородного покрытия расчетные величины нечувствительны к выбору однопараметрических функций для электронного профиля, но чувствительны к градиентному ряду кинетической энергии невзаимодействующих электронов. Тем не менее это не повлияло на качественные выводы работы.

Предложено влияние композитного покрытия на характеристики металлической поверхности оценивать масштабированием случая однородного покрытия. Это позволило аналитически установить связь теории метода Ритца для композитных покрытий с расчетами методом Кона—Шема для металл-диэлектрических наносандвичей. Показано, что работа выхода электронов, отсчитанная от вакуумного уровня, является скалярной величиной, независимо от формы поверхности металлического образца и диэлектрического покрытия. Барьер Шоттки для композитного покрытия, наоборот, является величиной анизотропной.

Автор выражает благодарность Бабичу А.В. за помощь в проведении вычислений.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Prada S., Martinez U., Pacchioni G. Work function changes induced by deposition of ultrathin dielectric films on metals: A theoretical analysis // Phys. Rev. B. 2008. V. 78. № 23. id. 235423-8.
2. Chiquito A.J., Amorim C.A., Berengue O.M., Araujo L.S., Bernardo E.P., Leite E.R. // Back-to-back Schottky diodes: the generalization of the diode theory in analysis and extraction of electrical parameters of nanodevices // J. Phys.: Condens. Matter. 2012. V. 24. id. 225303-7.
3. Tung R.T. The physics and chemistry of the Schottky barrier height // Appl. Phys. Rev. 2014. V. 1. id. 011304-54.
4. Comparat D. Reflection of Rydberg antihydrogen by surfaces // Phys. Rev. A. 2020. V. 102. № 6. id. 062812-7.
5. Dinh P.M., Reinhard P.-G., Suraud E. Dynamics of clusters and molecules in contact with an environment // Phys. Rep. 2010. V. 485. P. 43–146.

6. *Погосов В.В., Бабич А.В., Вакула П.В., Кравцова А.Г.* О работе выхода позитрона из металла с диэлектрическим покрытием // *ЖТФ*. 2011. Т. 81. № 11. С. 150–151.
7. *Бабич А.В., Погосов В.В.* Квантовая металлическая пленка в диэлектрическом окружении // *ФТТ*. 2013. Т. 55. № 1. С. 177–185.
8. *Бабич А.В., Вакула П.В., Погосов В.В.* О влиянии зонной структуры диэлектриков и сил изображения на спектральные характеристики металл-диэлектрических пленочных систем // *ФТТ*. 2013. Т. 55. № 10. С. 2004–2007.
9. *Barbagiovanni E.G., Lockwood D.J., Simpson P.J., Goncharova L.V.* Quantum confinement in Si and Ge nanostructures // *J. Appl. Phys.* 2012. V. 111. id. 034307-9.
10. *Liu M., Han Y., Tang L., Jia J.-F., Xue Q.-K., Liu F.* Interplay between quantum size effect and strain effect on growth of nanoscale metal thin films // *Phys. Rev. B*. 2012. V. 86. № 12. id. 125427-5.
11. *Liu R.Y., Han Y., Huang C.C., Lee C.-Y., Lin C.-H., Cheng C.-M., Tsuei K.-D., Jeng H.-T., Matsuda I., Tang S.-J.* Deeper insight into phase relations in ultrathin Pb films // *Phys. Rev. B*. 2015. V. 92. № 11. id. 115415-7.
12. *Ashcroft N.W., Mermin N.D.* Solid State Physics. N.Y.: Holt, Rinehart and Winston, 1976. Part 18 (Fig. 18.3).
13. *Fall C.J.* Ab initio study of the work function of elemental crystals // Ph.D. dissertation. 1999. (École Polytechnique Fédérale de Lausanne). 144 p.
14. *Pogosov V.V., Kurbatsky V.P.* Density-functional theory of elastically deformed finite metallic sample: work function and surface stress // *J. Exp. Theor. Phys.* 2001. V. 92. № 2. P. 304–311.
15. *Fall C.J., Binggeli N., Baldereschi A.* Work Functions at Facet Edges // *Phys. Rev. Lett.* 2002. V. 88. № 15. id. 156802-4.
16. *Бабич А.В., Погосов В.В.* Работа выхода электронов и натяжение металлической поверхности с диэлектрическим покрытием // *ФММ*. 2008. Т. 106. № 4. С. 346–354.
17. *Gao L., Souto-Casares J., Chelikowsky J.R., Demkov A.A.* Orientation dependence of the work function for metal nanocrystals // *J. Chem. Phys.* 2017. V. 147. № 21. id. 214301-8.
18. *Тиньков В.А.* Длина свободного пробега медленных электронов в твердом теле в зависимости от их энергии // *Успехи физ. мет.* 2006. Т. 7. № 2. С. 117–134.
19. *Hodges C.H.* Quantum Corrections to the Thomas–Fermi Approximation. The Kirzhnits Method // *Can. J. Phys.* 1973. V. 51. № 13. P. 1428–1439.
20. *Perdew J.P., Tran H.Q., Smith E.D.* Stabilized jellium: Structureless pseudopotential model for the cohesive and surface properties of metals // *Phys. Rev. B*. 1990. V. 42. № 18. P. 11627–11636.
21. *Погосов В.В.* К вопросу о влиянии вакансий на характеристики металла. Работа выхода и поверхностная энергия // *ФТТ*. 2019. Т. 61. № 2. С. 224–229.
22. *Drummond N.D., Lopez Rios P., Needs R.J., Pickard C.J.* Quantum Monte Carlo Study of a Positron in an Electron Gas // *Phys. Rev. Lett.* 2011. V. 107. № 11. id. 207402-5.
23. *Nieminen R.M., Oliva J.* Theory of positronium formation and positron emission at metal surfaces // *Phys. Rev. B*. 1980. V. 22. № 5. P. 2226–2247.
24. *Hirabayashi K.* Dielectric Theory of the Barrier Height at Metal-Semiconductor and Metal-Insulator Interfaces // *Phys. Rev. B*. 1971. 3. № 12. P. 4023–4032.
25. *Батыгин В.В., Топтыгин И.Н.* Сборник задач по электродинамике и специальной теории относительности. С.-Петербург–Москва–Краснодар: Лань, 2010. 480 с.
26. *Pogosov V.V.* Curvature correction to the surface tension of metal droplet // *Chem. Phys. Lett.* 1992. V. 193. № 6. 473–477.
27. *Schultz P.J., Lynn K.G.* Interaction of positron beams with surfaces, thin films, and interfaces // *Rev. Mod. Phys.* 1988. V. 60. № 3. P. 701–784.
28. *Zavodinsky V.G., Kuyanov I.A.* Schottky barrier at Al/Si(111) doped and double-doped interfaces: a local-density cluster study // *Superlattice. Microst.* 1998. V. 24. № 6. 55–60.
29. *Шпильрайн Э.Э., Якимович К.А., Тоцкий Е.Е., Тимпорт Д.Л., Фомин В.А.* Теплофизические свойства щелочных металлов. М.: Издательство стандартов, 1970. 487 с.

СТРУКТУРА,  
ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФФУЗИЯ

УДК 669.24'74'871:548.73

КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ И МЕХАНИЗМ ТЕРМОУПРУГОГО  
МАРТЕНСИТНОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ В СПЛАВАХ ГЕЙСЛЕРА  
С СЕМИСЛОЙНОЙ СТРУКТУРОЙ МАРТЕНСИТА

© 2022 г. В. М. Гундырев<sup>а</sup>, \*, В. И. Зельдович<sup>а</sup>, \*\*

<sup>а</sup>Институт физики металлов УрО РАН, ул. С. Ковалевской, 18, Екатеринбург, 620108 Россия

\*e-mail: gundyrev@imp.uran.ru

\*\*e-mail: zeldovich@imp.uran.ru

Поступила в редакцию 15.01.2021 г.

После доработки 04.09.2021 г.

Принята к публикации 13.09.2021 г.

Выполнен расчет параметров решетки матрицы модулированного 14М-мартенсита в сплавах  $Ni_{51}Mn_{24}Ga_{25}$  и  $Ni_{63}Al_{37}$ . Определен механизм мартенситного превращения в сплавах с семислойной структурой мартенсита, который состоит из деформации решетки аустенита путем сдвига по плоскости (112) в направлении  $[-1-11]$  в исходной  $L2_1$ -фазе и дополнительного сжатия-растяжения в трех взаимно перпендикулярных направлениях. Деформация мартенсита при инвариантной решетке осуществляется путем образования двухслойных двойников, создающих семислойную модуляцию кристаллической структуры мартенсита. Рассчитаны кристаллографические характеристики мартенситного превращения.

*Ключевые слова:* мартенситное превращение, кристаллографический анализ, семислойная структура мартенсита, деформация решетки, деформация при инвариантной решетке, двойники

DOI: 10.31857/S0015323022010065

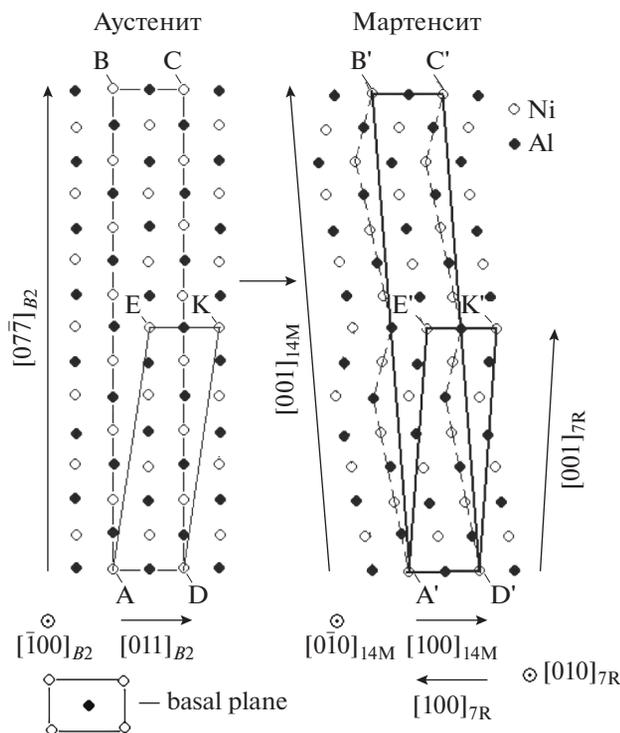
ВВЕДЕНИЕ

В ферромагнитных сплавах Гейслера системы Ni–Mn–Ga было установлено, что действие магнитного поля оказывает сильное влияние на мартенситную структуру вследствие взаимодействия магнитных доменов со структурными [1–4]. По этой причине приложение магнитного поля к монокристаллическим образцам сплавов определенного состава вызывает гигантские обратимые деформации, до 10% [1, 4]. Данный эффект превышает значения магнитоупругой деформации на порядок величины и поэтому может найти широкое применение в различных областях техники. Мартенситное превращение в таких ферромагнитных сплавах Гейслера является термоупругим. Одновременно оно является магнитоупругим, так как изменение направления напряженности магнитного поля изменяет величину деформации [1–4].

Термоупругие и магнитоупругие мартенситные превращения были обнаружены во многих сплавах Гейслера систем Ni–Mn–X (X = Ga, Sn, In, Al). Интерес к исследованию мартенситных превращений в этих сплавах связан с необычностью их поведения [1]. Небольшие изменения хи-

мического состава сплавов сильно влияют на температуру мартенситных и магнитных превращений [1]. Практический интерес представляют сплавы, у которых температурный интервал превращений расположен вблизи комнатной температуры. В первую очередь, это сплавы системы Ni–Mn–Ga.

Мартенсит во многих сплавах Гейслера, в том числе в сплавах системы Ni–Mn–Ga с мартенситной точкой выше 270 К [1], имеет семислойную кристаллическую структуру, которую обозначают либо 7R, либо 14M в зависимости от выбора элементарной ячейки (рис. 1). В направлении оси с элементарная моноклинная ячейка 14M в 2 раза больше, чем элементарная моноклинная ячейка 7R, тем не менее использование ячейки 14M предпочтительнее при кристаллографическом анализе мартенситного превращения. Ячейке 14M соответствует высоко-симметричный тетрагональный прообраз в исходной решетке, что упрощает анализ, в то время как ячейке 7R соответствует низко-симметричный прообраз (моноклинный). Семислойная структура состоит из пяти слоев “основной” решетки (матрицы), которые чередуются с двумя слоями, находящимися в двойниковом положении (двойник).



**Рис. 1.** Структурный переход при мартенситном превращении  $B2 \rightarrow 14M$  или по другой терминологии  $B2 \rightarrow 7R$ . ABCD – тетрагональный прообраз ячейки  $14M$  (A'B'C'D'), AEKD – моноклинный прообраз ячейки  $7R$  (A'E'K'D').

В работе [5] был выполнен кристаллографический анализ мартенситного превращения в сплаве  $Ni_{47}Mn_{42}In_{11}$  с шестислойной укладкой атомов в мартенсите. Был установлен механизм мартенситного превращения. Он состоял из сдвига по плоскости (112) в направлении  $[\bar{1}\bar{1}1]$  на 0.185 в исходной  $L2_1$  фазе, а также дополнительного растяжения на 5.3% в направлении нормали к плоскости сдвига, растяжения на 0.5% в направлении сдвига и сжатия на 6.4% в поперечном направлении. В качестве деформации при инвариантной решетке выступили двухслойные двойники. Расчёты показали, что двухслойные двойники обеспечивают 97% деформации инвариантной решетки, необходимой для получения инвариантной (неискаженной) плоскости.

В работе [5] было показано, что если при расчетах по феноменологической теории мартенситного превращения (ФТМП) брать в качестве конечных параметров решетки параметры элементарной ячейки модулированной структуры, то нельзя найти реальный механизм деформации решетки при мартенситном превращении. Однако этот механизм можно найти, если в качестве конечных параметров взять параметры решетки матрицы мартенсита. В то же время оба варианта

расчетов позволяют найти кристаллографические параметры мартенситного превращения: инвариантную плоскость, деформацию формы, направление и величину сдвига и т.д.

При кристаллографическом анализе мартенситного превращения с образованием семислойного мартенсита в качестве конечных параметров мартенсита обычно использовали параметры элементарной ячейки модулированной структуры [6]. Целью настоящей работы является нахождение реальных механизмов мартенситного превращения в сплавах  $Ni_{51}Mn_{24}Ga_{25}$  и  $Ni_{63}Al_{37}$ , имеющих мартенсит со структурой  $14M$ . Для этого использовали кристаллографический анализ, в котором в качестве конечных параметров мартенсита были взяты параметры решетки матрицы мартенсита. Результаты анализа сравнили с ранее полученными результатами на сплаве  $Ni_{47}Mn_{42}In_{11}$  [5].

### ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ ЭЛЕМЕНТАРНОЙ ЯЧЕЙКИ МАТРИЦЫ МАРТЕНСИТА

В работе [5] также был выполнен расчет параметров элементарной ячейки матрицы мартенсита для модулированной структуры  $6M$  сплава  $Ni_{47}Mn_{42}In_{11}$ . Напишем формулы в общем виде для нахождения параметров решетки матрицы мартенсита модулированного сплава. На рис. 2 представлена схема половины ячейки  $14M$ . Пусть дано  $a, b, c, \beta$  и  $n$ , где  $n$  – число слоев в ячейке из матрицы и двойника. Найдем параметры моноклинной ячейки матрицы мартенсита  $a_1, b_1, c_1, \beta_1$ :

$$a_1 = a, b_1 = b,$$

$$c_1 = c \sqrt{\left[ \frac{\sin(\delta)}{(n-4)/2} \right]^2 + \left[ \frac{\cos(\delta)}{n/2} \right]^2}, \quad (1)$$

$$\beta_1 = \arctg \left[ \frac{n}{n-4} \operatorname{tg}(\delta) \right] + \frac{\pi}{2}, \quad \delta = (\beta - \pi/2).$$

Учитывая, что  $a_1 = c_1$  с отклонением не более чем 0.2%, переходим от параметров моноклинной ячейки матрицы мартенсита к орторомбической:

$$\begin{aligned} c_2 &= 2\sqrt{c_1 a_1} \sin(\beta_1/2), \\ b_2 &= 2\sqrt{c_1 a_1} \cos(\beta_1/2), \quad a_2 = b. \end{aligned} \quad (2)$$

Параметры  $a, b, c, \beta$  половины ячейки мартенсита  $14M$  сплава  $Ni_{51}Mn_{24}Ga_{25}$  найдем из параметров  $a_5, b_5, c_5, \gamma_5$  базисной ячейки модулированной структуры, прообразом которой в исходной фазе является элементарная кубическая ячейка  $L2_1$ . Параметры такой базисной ячейки получены в

работе [7] и равны  $a_5 = 0.612$  нм,  $b_5 = 0.578$  нм,  $c_5 = 0.554$  нм,  $\gamma_5 = 90.5^\circ$ . Из этих данных по формулам:

$$a = \frac{\sqrt{a_5^2 + b_5^2 - 2a_5b_5 \cos \gamma_5}}{2}, \quad b = c_5,$$

$$c = \frac{3.5\sqrt{a_5^2 + b_5^2 + 2a_5b_5 \cos \gamma_5}}{2},$$

$$\beta = \arccos \left[ \frac{a^2 + (c/3.5)^2 - a_5^2}{2a(c/3.5)} \right]$$

находим  $a = 0.423$  нм,  $b = 0.554$  нм,  $c = 1.467$  нм,  $\beta = 93.3^\circ$ .

В работе [8] получены параметры модулированной структуры 7R-мартенсита сплава  $\text{Ni}_{63}\text{Al}_{37}$ , а именно:  $a_6 = 0.418$  нм,  $b_6 = 0.271$  нм,  $c_6 = 1.448$  нм,  $\beta_6 = 94.3^\circ$ . Из этих данных по формулам:

$$a = a_6, \quad b = 2b_6,$$

$$c = \sqrt{\left(\frac{a_6}{2}\right)^2 + a_6c_6 \cos(\beta_6) + c_6^2},$$

$$\beta = 90 + \arctg \left( \frac{a_6 + c_6 \cos(\beta_6)}{c_6 \sin \beta_6} \right)$$

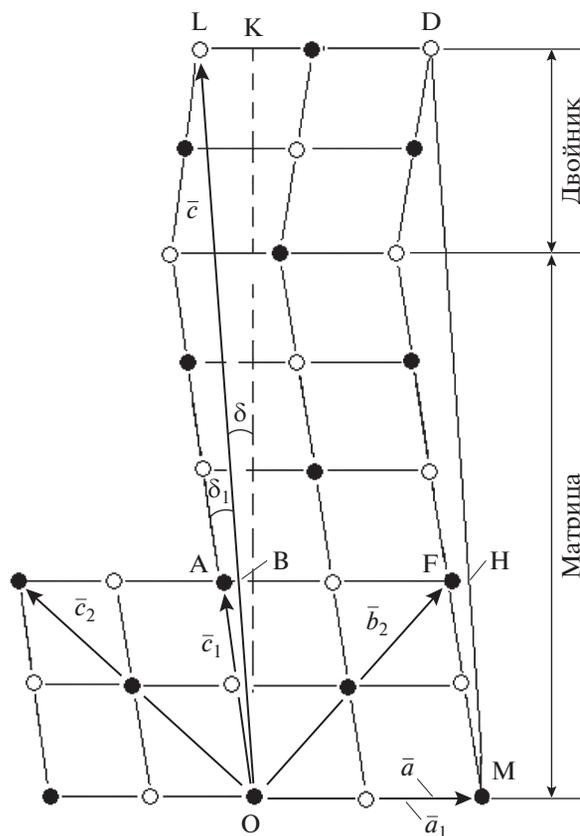
находим параметры половины ячейки 14M:  $a = 0.418$  нм,  $b = 0.542$  нм,  $c = 1.447$  нм,  $\beta = 94.0^\circ$ .

Далее по формулам (1), (2) находим параметры решетки матрицы мартенсита сплавов  $\text{Ni}_{51}\text{Mn}_{24}\text{Ga}_{25}$  и  $\text{Ni}_{63}\text{Al}_{37}$ . Полученные результаты представлены в табл. 1, в которой также приведены параметры решетки мартенсита 6M сплава  $\text{Ni}_{47}\text{Mn}_{42}\text{In}_{11}$  из работы [5].

Из табл. 1 видно, что в сплаве  $\text{Ni}_{63}\text{Al}_{37}$  решетка матрицы мартенсита тетрагональная, ее параметры совпадают с параметрами немодулированного мартенсита из [8]. В трехкомпонентных сплавах решетки матрицы мартенсита также получается тетрагональной с небольшими орторомбическими искажениями.

### РАСЧЕТ КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ МАРТЕНСИТА В СПЛАВАХ $\text{Ni}_{63}\text{Al}_{37}$ И $\text{Ni}_{51}\text{Mn}_{24}\text{Ga}_{25}$

В работах [10–14] ФТМП успешно использована не только для определения кристаллографических параметров мартенсита, но и для нахождения механизма деформации решетки аустенита в решетку мартенсита. Была обнаружена общая закономерность для всех трех мартенситных превращений ГЦК → ОЦК, ГЦК → ОЦТ и  $B2 \rightarrow B19'$ . Данная закономерность состоит в том, что плоскость и направление сдвига при деформации решетки в процессе мартенситного превращения точно такие же, как при двойниковании в



**Рис. 2.** Схема для нахождения параметров решетки матрицы мартенсита. Схема дана в плоскости, перпендикулярной единичному вектору  $\bar{b}$ ;  $\bar{a}$ ,  $\bar{b}$ ,  $\bar{c}$ ,  $\beta = (90^\circ + \delta)$  – параметры половины элементарной ячейки модулированной структуры мартенсита 14M;  $a_1$ ,  $b_1$ ,  $c_1$ ,  $\beta_1 = (90^\circ + \delta_1)$  – параметры моноклинной ячейки матрицы мартенсита;  $a_2$ ,  $b_2$ ,  $c_2$  – параметры орторомбической ячейки матрицы мартенсита.  $\bar{b} = \bar{b}_1 = -\bar{a}_2$ ,  $\bar{a} = \bar{a}_1$ . Угол АОМ равен  $\beta_1$ , угол ВОМ равен  $\beta$ . ОАФМ – элементарная ячейка матрицы мартенсита, ОВНМ – элементарная ячейка средней структуры мартенсита (базисная ячейка), ОЛДМ – половина элементарной ячейки модулированной структуры мартенсита 14M.

разупорядоченном аустените. В этом случае деформацию решетки можно описать следующим образом, пригодном для всех трех превращений: вначале происходит сдвиг по плоскости, совпадающей с плоскостью двойникования в решетке аустенита, в направлении, параллельном направлению двойникования; затем происходит чистая деформация, главные оси которой совпадают с направлением сдвига, с нормалью к плоскости сдвига и с поперечным направлением. Величина сдвига и дополнительная чистая деформация определяются из параметров ячеек аустенита и мартенсита. Таким образом, зная систему двойникования в разупорядоченном аустените, параметры ячеек мартенси-

**Таблица 1.** Параметры решеток модулированного мартенсита и матрицы мартенсита в разных сингониях

	Ni <sub>51</sub> Mn <sub>24</sub> Ga <sub>25</sub> [7]	Ni <sub>63</sub> Al <sub>37</sub> [6, 8]	Ni <sub>47</sub> Mn <sub>42</sub> In <sub>11</sub> [5, 9]
Структура	14M(5 $\bar{2}$ ) <sub>2</sub>	14M(5 $\bar{2}$ ) <sub>2</sub>	6M(4 $\bar{2}$ ) <sub>1</sub>
Параметры решетки мартенсита, нм	$a = 0.423$ $b = 0.554$ $2c = 2.934$ $\beta = 93.3^\circ$	$a = 0.418$ $2b = 0.542$ $2c = 2.895$ $\beta = 94.0^\circ$	$a = 0.4406$ $b = 0.5601$ $c = 1.3024$ $\beta = 93.51^\circ$
Моноклинные параметры матрицы мартенсита, нм	$a_1 = 0.423$ $b_1 = 0.554$ $c_1 = 0.422$ $\beta_1 = 97.6^\circ$	$a_1 = 0.418$ $b_1 = 0.542$ $c_1 = 0.418$ $\beta_1 = 99.2^\circ$	$a_1 = 0.4405$ $b_1 = 0.5601$ $c_1 = 0.4406$ $\beta_1 = 100.43^\circ$
Орторомбические параметры матрицы мартенсита, нм	$a_2 = 0.554$ $b_2 = 0.556$ $c_2 = 0.636$	$a_2 = 0.542$ $b_2 = 0.542$ $c_2 = 0.637$	$a_2 = 0.5601$ $b_2 = 0.5639$ $c_2 = 0.6771$
Тетрагональные параметры нм	$a_3 = 0.555$ $c_3 = 0.636$	$a_3 = 0.542$ $c_3 = 0.637$	$a_3 = 0.5620$ $c_3 = 0.6771$
$c_3/a_3$	1.145	1.175	1.205

та и аустенита, можно рассчитать реальную деформацию решетки для подобного типа мартенситных превращений. В работе [5] для сплава Гейслера Ni<sub>47</sub>Mn<sub>42</sub>In<sub>11</sub> с исходной структурой L2<sub>1</sub> (в неупорядоченном состоянии ОЦК) показано, что механизм деформации решетки при мартенситном превращении в фазу 6M оказался тот же самый, что и при превращении B2 → B19', т.е. сдвиг по плоскости (112) в направлении  $[\bar{1}\bar{1}1]$  плюс дополнительная чистая деформация. Очевидно, в исследуемых сплавах Ni<sub>51</sub>Mn<sub>24</sub>Ga<sub>25</sub> и Ni<sub>63</sub>Al<sub>37</sub>, со структурой L2<sub>1</sub> и B2, имеющих в неупорядоченном состоянии структуру ОЦК, механизм деформации решетки при мартенситном превращении будет тот же, что и в сплаве Ni<sub>47</sub>Mn<sub>42</sub>In<sub>11</sub>. Вариант расчета по ФТМП с использованием реального механизма деформации решетки аустенита мы называем кристаллографической теорией мартенситного превращения (КТМП) [14].

Для расчетов по КТМП характеристик мартенситного превращения в сплаве Ni<sub>63</sub>Al<sub>37</sub> берем параметр решетки исходной кубической фазы  $a_0 = 0.572$  нм, параметры решетки конечной тетрагональной фазы:  $a_3 = 0.542$  нм,  $c_3 = 0.637$  нм (табл. 1). Чистую деформацию кубической решетки для получения данной тетрагональной ре-

шетки выберем из эквивалентных вариантов следующим образом:

$$B_0 = \begin{pmatrix} 0.542 & 0 & 0 \\ 0.572 & & \\ 0 & 0.542 & 0 \\ & 0.572 & \\ 0 & 0 & 0.637 \\ & & 0.572 \end{pmatrix}.$$

Такая чистая деформация решетки может быть получена сдвигом по плоскости (112) в направлении  $[\bar{1}\bar{1}1]$  на величину 0.159 и последующей деформации B<sub>1</sub>, включающей растяжение вдоль направления  $[\bar{1}\bar{1}1]$  на 0.56%, сжатие вдоль  $[1\bar{1}0]$  на 5.3% и растяжение вдоль  $[112]$  на 4.85%. Расчет деформации решетки мартенсита при мартенситном превращении (B) делается так же, как это описано в работе [5] для сплава Ni<sub>47</sub>Mn<sub>42</sub>In<sub>11</sub>.

Для получения неискаженной в макромасштабе плоскости вводим в дальнейшие расчеты деформацию P, осуществляемую путем двойникования по системе (011)[01 $\bar{1}$ ] тетрагональной решетки матрицы мартенсита, соответствующей системе (011)[01 $\bar{1}$ ] в исходной фазе так, как это сделано в работе [5].

Рентгеноструктурные исследования позволяют напрямую найти в модулированном кристалле

мартенсита базисную ячейку. Из рис. 2 видно, что базисная ячейка не совпадает с элементарной ячейкой матрицы мартенсита. Из-за этого получается два ориентационных соотношения относительно исходной фазы: одно для решетки матрицы мартенсита, второе для решетки средней структуры модулированного кристалла мартенсита. Первая матрица ( $\theta_1$ ) для определения индексов направления в  $L2_1$ -решетке, совпадающего с направлением в тетрагональной решетке матрицы мартенсита вычисляется следующим образом:  $\theta_1 = RB$ . Другая матрица ( $\theta_2$ ) для определения индексов направления в  $L2_1$ -решетке, совпадающего с направлением в моноклинной решетке средней структуры мартенсита 14M равна:

$$\theta_2 = RDBm, \text{ где } m = \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 0.5 & 0 & 0.5 \\ -0.5 & 0 & 0.5 \end{pmatrix}.$$

Результаты расчетов представлены в табл. 2.

Помимо расчетов, выполненных по КТМП с использованием параметров решетки матрицы мартенсита, в табл. 2 также представлены результаты расчетов, выполненных по КТМП с использованием параметров элементарной ячейки 14M модулированной структуры мартенсита. Деформация решетки при мартенситном превращении в этом варианте рассчитывается следующим образом:

$$B = N^{-1} \begin{pmatrix} 1 & 0 & \text{ctg}(\beta) \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{a\sqrt{2}}{a_0} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{b}{a_0} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{c \sin(\beta)\sqrt{2}}{3.5a_0} \end{pmatrix} N,$$

где  $N = \begin{pmatrix} 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{-1}{\sqrt{2}} \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} \end{pmatrix}$  – матрица поворота координатных осей,  $N^{-1}$  – обратная матрица. Полученное значение  $B$  оказалось точно такое же, как в работе [6], в которой использованы параметры другой элементарной ячейки (7R) данной модулированной структуры мартенсита.

Если сопоставить полученные результаты с кристаллографическими параметрами мартенситного превращения, рассчитанными в работе [6], то можно увидеть их полное совпадение. Последнее, как известно из [6, 17], хорошо совпадают с экспериментальными результатами. Следовательно, с экспериментом также хорошо будут совпадать оба наших варианта расчета.

Далее аналогичные расчеты проводим для сплава  $\text{Ni}_{51}\text{Mn}_{24}\text{Ga}_{25}$ . Для этого берем параметр исходной кубической фазы  $a_0 = 0.5824$  нм [7] и вычисленные параметры конечной тетрагональной фазы матрицы мартенсита:  $a = 0.555$  нм,  $b = 0.555$  нм,  $c = 0.636$  нм из табл. 1. Результаты расчетов также представлены в табл. 2. Как видно из табл. 2, при деформации сдвигом по  $(112)[-1-1]$  получаются углы релаксационного поворота  $\varphi = 0.28^\circ$  и  $\varphi = 0.19^\circ$ . При деформации сдвигом по  $(011)[01-1]$  углы  $\varphi$  получаются на порядок больше:  $\varphi = 3.38^\circ$  и  $\varphi = 2.86^\circ$ .

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Как известно [15, 16], ФТМП описывает образование кристалла мартенсита произведением трех матриц: деформации Бейна ( $B$ ), деформации (двойникованием или скольжением) при инвариантной решетке ( $P$ ) и поворота ( $R$ ). Деформация Бейна, являющаяся чистой деформацией, преобразует кристаллическую решетку аустенита в решетку мартенсита и поэтому называется деформацией решетки. Деформация при инвариантной решетке и поворот  $R$  необходимы для получения инвариантной плоскости кристалла мартенсита.

Если в КТМП в качестве деформации  $B$  используется реальная сдвиговая деформация, то в этом случае матрица  $R$  будет описывать лишь небольшой остаточный поворот, который мы называем релаксационным, так как считаем, что он связан с остаточными напряжениями в мартенсите. Очевидно, что в этом случае угол  $\varphi$  будет существенно менее 1 градуса. Если в расчеты по КТМП будет заложена система сдвига, не соответствующая реальной, то получим кратное увеличение угла  $\varphi$ .

Применительно к сплавам с многослойной мартенситной структурой условием реальности механизма деформации решетки аустенита в решетку мартенсита принимаем условие  $\varphi < 1^\circ$ . Это условие является необходимым.

Принято считать [1, 6], что мартенсит с модулированной структурой возникает в результате неоднородной сдвиговой деформации исходной решетки по системе  $(110)[\bar{1}10]$ . При таком сдвиге плоскость  $(110)$  и направление  $[\bar{1}10]$  сохраняют свою ориентацию. В этом случае должны выполняться ориентационные соотношения  $(110)_{B2} \parallel (001)_{14M}$  и  $[\bar{1}10]_{B2} \parallel [100]_{14M}$  с точностью не хуже  $1^\circ$ . Однако отклонение  $(001)_{14M}$  от  $(110)_{B2}$ , рассчитанное с помощью матрицы  $\theta_2$  из табл. 2, равно  $2.37^\circ$  для сплава  $\text{Ni}_{63}\text{Al}_{37}$  и  $1.98^\circ$  для сплава  $\text{Ni}_{51}\text{Mn}_{24}\text{Ga}_{25}$ . Отклонение  $[100]_{14M}$  от  $[\bar{1}10]_{B2}$  равно  $2.82^\circ$  для сплава  $\text{Ni}_{63}\text{Al}_{37}$  и  $2.37^\circ$  для сплава  $\text{Ni}_{51}\text{Mn}_{24}\text{Ga}_{25}$ . Значит, ориентационные соотношения  $(110)_{B2} \parallel (001)_{14M}$  и  $[\bar{1}10]_{B2} \parallel [100]_{14M}$  не выполняются. Следовательно,

Таблица 2. Расчетные кристаллографические параметры мартенситного превращения в сплавах  $\text{Ni}_{63}\text{Al}_{37}$  и  $\text{Ni}_{51}\text{Mn}_{24}\text{Ga}_{25}$ 

Параметры	$\text{Ni}_{63}\text{Al}_{37}$ Расчет по КТМП сдвиг по $(112)[-1-11]$	$\text{Ni}_{63}\text{Al}_{37}$ Расчет по КТМП сдвиг по $(011)01-1$	$\text{Ni}_{51}\text{Mn}_{24}\text{Ga}_{25}$ Расчет по КТМП сдвиг по $(112)[-1-11]$	$\text{Ni}_{51}\text{Mn}_{24}\text{Ga}_{25}$ Расчет по КТМП сдвиг по $(011)01-1$
$B$	$\begin{pmatrix} 0.9458 & -0.0014 & -0.0612 \\ -0.0014 & 0.9458 & -0.0612 \\ 0.0521 & 0.0521 & 1.1097 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0.9475 & 0 & 0 \\ 0 & 0.9912 & -0.0422 \\ 0 & 0.0287 & 1.0622 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0.9502 & -0.0010 & -0.0502 \\ -0.0010 & 0.9545 & -0.0502 \\ 0.0437 & 0.0439 & 1.0891 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0.9511 & 0 & 0 \\ 0 & 0.9920 & -0.0342 \\ 0 & 0.0238 & 1.0501 \end{pmatrix}$
$P$	$\begin{pmatrix} 0.9998 & 0.0033 & 0.0032 \\ -0.0028 & 1.0554 & 0.0525 \\ 0.0025 & -0.0582 & 0.9445 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1.0091 & 0.0018 \\ 0 & -0.0091 & 0.9909 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0.9999 & 0.0022 & 0.0022 \\ -0.0020 & 1.0461 & 0.0442 \\ 0.0021 & -0.0479 & 0.9540 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1.0083 & 0.0083 \\ 0 & -0.0083 & 0.9917 \end{pmatrix}$
$R$	$\begin{pmatrix} 1.0000 & 0.0044 & 0.0021 \\ -0.0044 & 1.0000 & -0.0029 \\ -0.0021 & -0.0000 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0.9986 & 0.0073 & -0.0527 \\ -0.0060 & 0.9996 & 0.0257 \\ 0.0529 & -0.0253 & 0.9983 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1.0000 & 0.0033 & 0.0004 \\ -0.0033 & 1.0000 & 0.0000 \\ -0.0004 & -0.0001 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0.9990 & 0.0061 & -0.0453 \\ -0.0052 & 0.9998 & 0.020 \\ 0.0454 & -0.0200 & 0.9988 \end{pmatrix}$
$g$	0.1109	0.0182	0.0922	0.0166
$P_1$	$\begin{pmatrix} 0.9462 & 0.0063 & -0.0558 \\ -0.0056 & 1.0007 & -0.0058 \\ 0.0501 & -0.0058 & 1.0520 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0.9462 & 0.0063 & -0.0558 \\ -0.0057 & 1.0007 & -0.0060 \\ 0.0501 & -0.0059 & 1.0520 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0.9502 & 0.0046 & -0.0475 \\ -0.0042 & 1.0004 & -0.0040 \\ 0.0433 & -0.0040 & 1.0414 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0.9501 & 0.0054 & -0.0473 \\ -0.0049 & 1.0005 & -0.0047 \\ 0.0431 & -0.0047 & 1.0409 \end{pmatrix}$
$\rho$	$(0.6920; -0.0806; 0.7174)$	$(0.6920; -0.0814; 0.7173)$	$(0.7217; -0.0662; 0.6890)$	$(0.7237; -0.0781; 0.6857)$
$s$	$[-0.7294; -0.0763; 0.6798]$	$[-0.7294; -0.0772; 0.6797]$	$[-0.7526; -0.0629; 0.6554]$	$[-0.7544; -0.0743; 0.6522]$
$g_1$	0.1066	0.1066	0.0916	0.0914
$\theta_1$	$\begin{pmatrix} 0.9462 & 0.0029 & -0.0592 \\ -0.0056 & 0.9456 & -0.0609 \\ 0.0501 & 0.0520 & 1.1099 \end{pmatrix}$		$\begin{pmatrix} 0.9502 & 0.0022 & -0.0499 \\ -0.0042 & 0.9545 & -0.0499 \\ 0.0433 & 0.0438 & 1.0892 \end{pmatrix}$	
$(o.c.)_1$	$(112)_T \parallel (1.009; 0.997; 2)_K$ $[-1-11]_T \parallel [-1.074; -1; 1.007]_K$		$(112)_T \parallel (1.007; 0.995; 2)_K$ $[-1-11]_T \parallel [-1.002; -1; 1.002]_K$	
$\theta_2$	$\begin{pmatrix} 0.0310 & -0.9462 & -0.0253 \\ 0.5032 & 0.0056 & 0.4884 \\ -0.5289 & -0.0501 & 0.5325 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0.0310 & -0.9462 & -0.0253 \\ 0.5033 & 0.0057 & 0.4884 \\ -0.5289 & -0.0501 & 0.5325 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0.0260 & -0.9502 & -0.0219 \\ 0.5022 & 0.0042 & 0.4902 \\ -0.5227 & -0.0433 & 0.5270 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0.0263 & -0.9501 & -0.0214 \\ 0.5026 & 0.0049 & 0.4897 \\ -0.5228 & -0.0432 & 0.5267 \end{pmatrix}$
$(o.c.)_2$	$(12-1)_M \parallel (-1; 0.001; -0.991)_K$ $[-1-11]_M \parallel [-1; -0.001; 1.009]_K$		$(12-1)_M \parallel (-1; 0.009; -0.991)_K$ $[-111]_M \parallel [-1; -0.008; 1.009]_K$	
$u$	$[-0.0003; 0.4218; -0.9067]$	$[-0.4320; -0.8947; -0.1132]$	$[-0.0300; 0.1218; -0.9921]$	$[-0.4040; -0.9078; -0.1127]$
$\varphi$	0.280°	3.384°	0.192°	2.861°

Примечание.  $g$  — величина сдвига при инвариантной деформации мартенсита ( $P$ );  $\rho$  — инвариантная плоскость;  $s$  и  $g_1$  — направление и величина сдвига при деформации формы ( $P_1$ );  $\theta_1$  — матрица перехода от тетрагональных координат матрицы мартенсита к кубическим координатам исходной фазы  $L_2$ ;  $\theta_2$  — матрица перехода от моноклинных координат средней решетки модулированной структуры  $14M$  к координатам исходной фазы  $L_2$ ;  $(o.c.)_1$  — ориентационные соотношения между решетками матрицы мартенсита и исходной фазы,  $(o.c.)_2$  — между средней решеткой модулированной структуры мартенсита и решеткой исходной фазы,  $u$  — ось релаксационного поворота пластины мартенсита на угол  $\varphi$  в системе координат исходной фазы.

сдвиговая деформация аустенита по системе  $\{110\}\langle 110 \rangle$  не является реальным механизмом мартенситного превращения в этих сплавах.

Согласно нашим представлениям, деформация решетки аустенита до параметров тетрагональной решетки матрицы мартенсита происходит путем сдвига по системе  $\{112\}\langle \bar{1}\bar{1}1 \rangle$  и дополнительной деформации, а модулированная структура возникает в результате инвариантной деформации мартенсита двухслойными двойниками по системе  $\{110\}\langle \bar{1}10 \rangle$ . При сдвиге по системе  $(112)[\bar{1}\bar{1}1]$  должны выполняться ориентационные соотношения  $(112)_{B2} \parallel (112)_T$  и  $[\bar{1}\bar{1}1]_{B2} \parallel [\bar{1}\bar{1}1]_T$  с точностью не хуже  $1^\circ$ . Рассчитанное отклонение  $(112)_T$  от  $(112)_{B2}$  с помощью матрицы  $\theta_1$  из табл.2 равно  $0.22^\circ$  для сплава  $Ni_{63}Al_{37}$  и  $0.20^\circ$  для сплава  $Ni_{51}Mn_{24}Ga_{25}$ , а отклонение  $[\bar{1}\bar{1}1]_T$  от  $[\bar{1}\bar{1}1]_{B2}$  равно  $0.19^\circ$  для сплава  $Ni_{63}Al_{37}$  и  $0.05^\circ$  для сплава  $Ni_{51}Mn_{24}Ga_{25}$ . Таким образом ориентационные соотношения  $(112)_{B2} \parallel (112)_T$  и  $[\bar{1}\bar{1}1]_{B2} \parallel [\bar{1}\bar{1}1]_T$  выполняются с хорошей точностью.

Сравнение значений углов релаксационного поворота показывает, что предложенный в настоящей работе механизм мартенситного превращения в сплавах с семислойной структурой мартенсита в 12–15 раз точнее описывает деформацию решетки аустенита до параметров решетки мартенсита при мартенситном превращении, чем механизм неоднородной сдвиговой деформации по системе  $\{110\}\langle 110 \rangle$  аустенита. Таким образом, реальный механизм мартенситного превращения в этих сплавах содержит сдвиг в аустените по системе  $\{112\}\langle \bar{1}\bar{1}1 \rangle$  и двойникование в тетрагональном мартенсите (в решетке матрицы мартенсита) по системе  $(110)[\bar{1}10]$ .

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Исходя из экспериментальных данных о средней кристаллической структуре 14М-мартенсита сплавов  $Ni_{51}Mn_{24}Ga_{25}$  и  $Ni_{63}Al_{37}$ , были рассчитаны параметры решеток матрицы мартенсита. На основе полученных параметров был выполнен расчет кристаллографических характеристик мартенситного превращения для данных сплавов: деформации решетки, деформации при инвариантной решетке, деформации формы, инвариантной плоскости, ориентационных соотношений, величины и направления сдвига, а также расчет угла релаксационного поворота мартенситного кристалла.

2. Определен механизм мартенситного превращения  $L2_1 \rightarrow 14M$  и  $B2 \rightarrow 14M$  в данных сплавах, при котором угол релаксационного поворота мартенситного кристалла минимален и равен  $0.192^\circ$  в сплаве  $Ni_{51}Mn_{24}Ga_{25}$  и  $0.280^\circ$  в сплаве  $Ni_{63}Al_{37}$ . Такие

малые значения угла поворота мартенситного кристалла характерны лишь для реального механизма мартенситного превращения.

3. Данный механизм мартенситного превращения состоит из деформации решетки аустенита путем сдвига по плоскости  $(112)$  в направлении  $[-1-11]$  в исходной ОЦК-фазе (без учета сортности атомов), дополнительного растяжения в направлении нормали к плоскости сдвига, растяжения в направлении сдвига и сжатия в поперечном направлении, а также деформации мартенсита при инвариантной решетке, происходящей путем образования двухслойных двойников, создающих семислойную модуляцию кристаллической структуры в этих сплавах.

Работа выполнена в рамках государственного задания МИНОБНАУКИ РФ по темам “Структура” № АААА-А18-118020190116-6 и “Давление” № АААА-А18-118020190104-3.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Васильев А.Н., Бучельников В.Д., Такаги Т., Ховайло В.В., Эстрин Э.И. Ферромагнетики с памятью формы // УФН. 2003. Т. 173. № 6. С. 577–608.
2. Chopra H.D., Chunhai Ji, Kokorin V.V. Magnetic-field-induced twin boundary motion in magnetic shape-memory alloys // Phys. Rev. B. 2000. V. 61. № 22. R14913–14915.
3. Ullakko K., Huang J.K., Kantner C., O’handley R.C., Kokorin V.V. Large magnetic-field-induced strains in  $Ni_2MnGa$  single crystals // Appl. Physics Letters. 1996. V. 63. № 13. P. 1966–1968.
4. Sozinov A., Likhachev A.A., Lanska N., Ullakko K. Giant magnetic-field-induced strain in  $NiMnGa$  seven-layered martensitic phase // Appl. Physics Letters. 2002. V. 80. № 10. P. 1746–1748.
5. Гундырев В.М., Калетина Ю.В. Кристаллографический анализ и механизм мартенситного превращения в сплаве Гейслера  $Ni_{47}Mn_{42}In_{11}$  // ФММ. 2019. Т. 120. № 11. С. 1193–1199.
6. Murakami Y., Otsuka K., Hanada S., Watanabe S. Crystallography of stress-induced  $B2 \rightarrow 7R$  martensitic transformation in a Ni–37.0 at. % Al alloy // Mater. Trans. JIM. 1992. V. 33. P. 282–288.
7. Martynov V.V. X-ray diffraction study of thermally and stress-induced phase transformations in single crystalline Ni–Mn–Ga alloys // J. Phys. IV (Paris). 1995. V. 5. С. 8–91.
8. Мартынов В.В., Энами К., Хандрос Л.Г., Ненно С., Ткаченко А.В. Структура мартенситных фаз, образующихся в сплаве 63.1 ат. % Ni–Al при растяжении // ФММ. 1983. Т. 55. № 5. С. 982–989.
9. Гундырев В.М., Калетина Ю.В. Рентгеноструктурное исследование структуры мартенсита сплава  $Ni_{47}Mn_{42}In_{11}$  // ФММ. 2018. Т. 119. № 10. С. 1018–1024.
10. Гундырев В.М., Зельдович В.И. Кристаллографический анализ мартенситного превращения  $B2 \rightarrow B19'$

- в никелиде титана // Изв. РАН. Серия физическая. 2012. Т. 76. № 1. С. 24–27.
11. Гундырев В.М., Зельдович В.И. Кристаллографический анализ мартенситного превращения в железоникелевом сплаве с двойникованным мартенситом // Изв. РАН. Сер. физическая, 2013. Т. 77. № 11. С. 1638–1643.
  12. Гундырев В.М., Зельдович В.И. Кристаллографический анализ мартенситного ГЦК → ОЦТ превращения в высокоуглеродистой стали // ФММ. 2014. Т. 115. № 10. С. 1035–1042.
  13. Гундырев В.М., Зельдович В.И., Счастливцев В.М. Кристаллографический анализ мартенситного превращения в среднеуглеродистой стали с пакетным мартенситом // ФММ. 2016. Т. 117. № 10. С. 1052–1062.
  14. Гундырев В.М., Зельдович В.И., Счастливцев В.М. Кристаллографический анализ и механизм мартенситного превращения в сплавах железа // ФММ. 2020. Т. 121. № 11. С. 1142–1161.
  15. Wechsler M.S., Lieberman D.S., Read T.A. On the Theory of the Formation of Martensite // Trans. AIME. 1953. V. 197. P. 1503–1515.
  16. Wayman C.M. Introduction to the Crystallography of Martensitic Transformations. N.Y.–London. 1964. 193 p.
  17. Murakami Y., Otsuka K., Hanada S., Watanabe S. Self-accommodation and morphology of 14M (7R) martensites in a Ni–37.0 at. % Al alloy // Mater. Sci. Eng. A189. 1994. P. 181–199.

## СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФФУЗИЯ

УДК 669.1574-194:539.4.015

### ИЗМЕНЕНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА ВЫСОКОМАРГАНЦЕВЫХ СТАЛЕЙ ПРИ РАСТЯЖЕНИИ

© 2022 г. М. А. Гервасьев<sup>а</sup>, \* С. Х. Эстемирова<sup>б</sup>, А. Н. Мушников<sup>с</sup>,  
В. А. Шарапова<sup>а</sup>, А. А. Гусев<sup>а</sup>, М. А. Баширова<sup>а</sup>

<sup>а</sup>ФГАОУ ВО «УрФУ им. первого Президента России Б.Н. Ельцина», ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002 Россия

<sup>б</sup>Институт металлургии УрО РАН, ул. Амундсена, 101, Екатеринбург, 620016 Россия

<sup>с</sup>Институт машиноведения УрО РАН, ул. Комсомольская, 34, Екатеринбург, 620049 Россия

\*e-mail: m.a.gervasyev@urfu.ru

Поступила в редакцию 17.02.2021 г.

После доработки 14.09.2021 г.

Принята к публикации 17.09.2021 г.

Исследованы высокомарганцевые стали с различным содержанием углерода, а также дополнительно легированные кремнием. В процессе деформации растяжением определены механические свойства сталей и изучено изменение их фазового состава. Рентгеноструктурным методом изучали фазовый состав сталей после закалки и после закалки с последующей деформацией. Магнитометрические измерения проводили непосредственно в процессе растяжения. Показано, что деформация по-разному влияет на фазовый состав сталей: в стали 40Г20 в результате деформации образуется небольшое количество мартенсита деформации, а в стали 25Г20С3 значительная часть аустенита преобразуется в мартенситное превращение ( $\gamma \rightarrow \epsilon$ ).

*Ключевые слова:* аустенитная сталь, деформация растяжением, рентгеноструктурный анализ, магнитометрия, фазовый состав

DOI: 10.31857/S0015323022010053

#### ВВЕДЕНИЕ

Высокомарганцевые аустенитные стали известны более ста лет [1]. Высокомарганцевые аустенитные стали широко применяются как износостойкие материалы [2, 3]. Кроме того, они обладают высокой кавитационной стойкостью, меньшей склонностью к разбуханию при облучении и относительно низкой стоимостью [4, 5]. В последние годы интерес к таким сталям возрос, так как их начали использовать в качестве конструкционных материалов с уникальным сочетанием прочности и пластичности [6–8]. В частности, в автомобилестроении в качестве высокопрочных сталей для глубокой вытяжки [9].

Деформация высокомарганцевых сталей сопровождается значительными TRIP- и TWIP- эффектами (пластичность, наведенная превращением и пластичность, наведенная двойникованием) [10, 11]. Такие стали характеризуются низким пределом текучести, высоким деформационным упрочнением и временным сопротивлением. Деформация идет практически без образования шейки с низким сужением и относительно высоким удлинением. Это обеспечивает их высокую

пластичность и упрочнение при холодной пластической деформации.

Деформацию в Fe–Mn сталях можно осуществлять различными механизмами в зависимости от энергии дефектов упаковки (ЭДУ) – скольжением, двойникованием и образованием мартенсита деформации [12–17].

Следует отметить, что в аустенитных Fe–Mn сталях возможно образование мартенсита двух типов:  $\epsilon$ -мартенсит с гексагональной решеткой и  $\alpha'$ -мартенсит – с кубической. Различные типы мартенситов обуславливают различные структуры и деформационное упрочнение сталей [4, 5, 14].

Известно [18–22], что по магнитным характеристикам материала можно оценить содержание в нем ферромагнитных фаз (феррита,  $\alpha$ -мартенсита закалки и  $\alpha'$ -мартенсита деформации).

Магнитометрический метод позволяет изучать изменения фазового состава непосредственно в процессе деформации [23]. Однако подобные исследования не проводили на Fe–Mn–C-сплавах, которые являются перспективными конструкционными материалами.

**Таблица 1.** Химический состав исследованных сталей, вес. %

Сталь	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni
40Г20	0.40	0.22	20.04	0.015	0.017	1.10	0.13
25Г20С3	0.25	3.15	20.65	0.018	0.018	1.07	0.19

**Таблица 2.** Механические свойства исследованных сталей

Сталь	$\sigma_{0,2}$ , МПа	$\sigma_B$ , МПа	$\delta$ , %	$\psi$ , %
40Г20	270	780	38	24
25Г20С3	320	850	30	17

## МАТЕРИАЛ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Для исследования были взяты две аустенитные высокомарганцевые стали 40Г20 и 25Г20С3 (табл. 1). Различное содержание углерода и дополнительное легирование кремнием позволили получить стали с различной энергией дефектов упаковки (ЭДУ), что изменяет механизм деформации сталей [12, 15, 16]. По литературным данным ЭДУ [10, 12, 13] исследованных сталей со-

ставляет примерно 20 МДж/м<sup>2</sup> для стали 40Г20 и 13 МДж/м<sup>2</sup> для стали 25Г20С3.

Изменение фазового состава в исходном состоянии (закалка от 1050°C в воде) и после растяжения изучали методом фазового рентгеноструктурного анализа (РФА) на рентгеновском дифрактометре XRD-7000. Идентификацию фаз проводили с использованием базы данных PDF-2 международного центра по дифракционным данным ICDD (The International Centre for Diffraction Data). Кроме того, непосредственно в процессе растяжения проводили магнитометрические исследования на установке Remagraph C-500 и по этим данным рассчитывали количество магнитной фазы.

Механические испытания образцов проводили на установке Tinius Olsen SL-60 при комнатной температуре.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

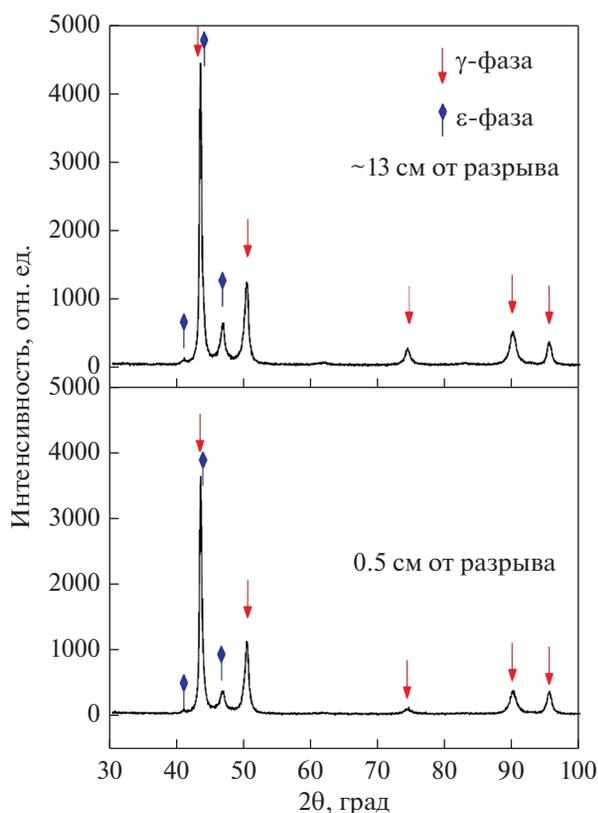
Рентгеноструктурный фазовый анализ показал, что обе исследованные стали после закалки от 1050°C в воду (исходное состояние) имеют аустенитную структуру. При этом в стали 25Г20С3 обнаружены следы  $\epsilon$ -фазы (~1%), которая могла появиться при изготовлении образцов.

Проведение испытаний на растяжение позволили получить следующие механические свойства (табл. 2). Исследуемые стали обладают высокой пластичностью, деформация начинается при относительно низких напряжениях, а разрушение происходит при относительно высоких. Это говорит о высоком деформационном упрочнении исследуемых сталей. Однако в этих сталях деформация осуществляется разными механизмами, что обеспечивает различие в уровне механических свойств [17]. Для исследуемых сталей наблюдается большое равномерное удлинение, образцы разрушаются практически без образования шейки (TRIP и TWIP эффекты). Об этом же свидетельствует низкий уровень сужения.

После разрушения методом рентгеноструктурного анализа получены дифрактограммы в различных местах образцов – в непосредственной близости от места разрушения и на расстоянии 13 см от него (рис. 1 и 2).

По результатам рентгеноструктурно фазового анализа определен фазовый состав исследованных высокомарганцевых сталей после растяжения. Результаты проведенного эксперимента представлены в табл. 3.

Химический состав сталей резко изменяет фазовый состав после деформации. Это говорит о смене механизма деформации. В стали 40Г20 обнаружено небольшое количество  $\epsilon$ -мартенсита (6%). В стали 25Г20С3 значительная часть аустенита превращается в  $\epsilon$ -фазу. В стали 25Г20С3

**Рис. 1.** Дифрактограмма для стали 40Г20 после растяжения.

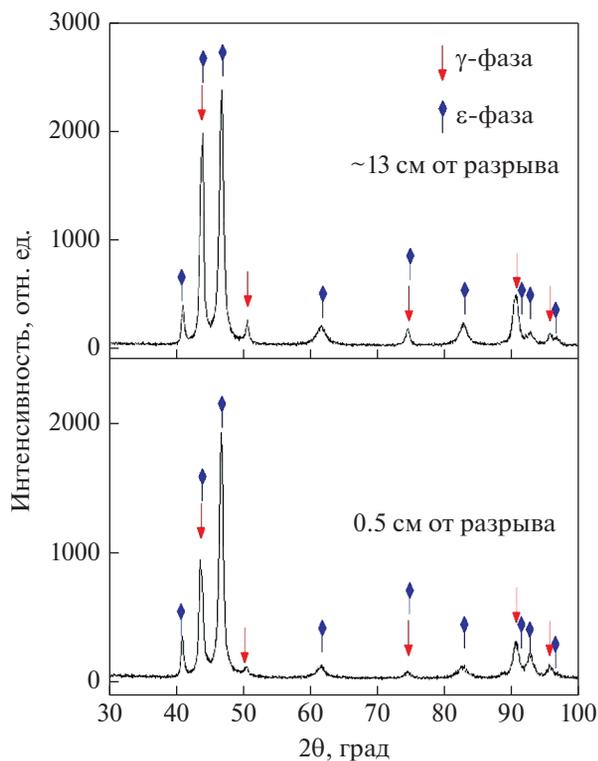


Рис. 2. Дифрактограмма для стали 25Г20С3 после растяжения.

происходит интенсивное образование ε-мартенсита деформации (90–95%).

Следует отметить, что фазовый состав в различных местах образца после деформации практически одинаковый, что говорит о равномерном протекании деформации по всей длине образца вследствие пластичности, наведенной превращением или двойникованием. Методами рентгеноструктурного анализа наличие α'-мартенсита после деформации не обнаружено. Это связано с тем, что после деформации линии на дифрактограмме существенно уширены и не позволяют определить небольшое количество α'-фазы.

Для определения количества магнитной α'-фазы были проведены магнитометрические исследования непосредственно в процессе растяжения. В каждый момент испытания были построены петли магнитного гистерезиса (начальные и конечные петли приведены на рис. 3).

Коэрцитивная сила является основной структурно чувствительной магнитной характеристикой. Определены основные магнитные характеристики материала: коэрцитивная сила ( $H_c$ ), остаточная индукция ( $B_r$ ) и намагниченность насыщения ( $M_s$ ). Результаты сведены в табл. 4.

Видно, что коэрцитивная сила существенно выше в стали 25Г20С3 по сравнению со сталью 40Г20. Это связано с образованием при деформа-

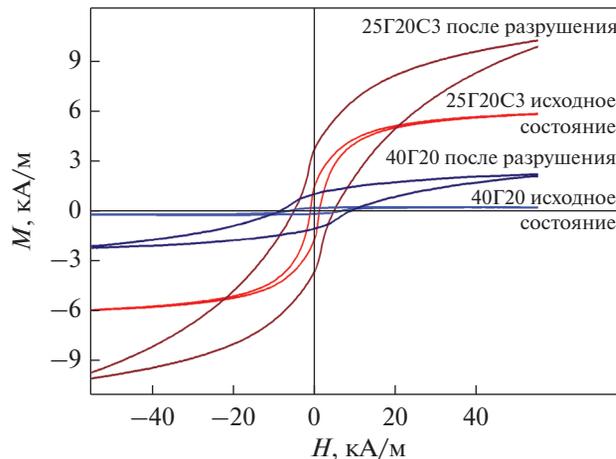


Рис. 3. Петли магнитного гистерезиса для исходного состояния сталей и после разрушения.

ции в первой стали большого количества ε-мартенсита и связанной с этим высокой концентрацией дефектов в металле.

Рост остаточной индукции при деформации обусловлен, главным образом, увеличением процентного содержания магнитной фазы. Для анализа свойств этой фазы можно рассмотреть такой параметр, как отношение остаточной индукции к намагниченности насыщения. Из таблицы следует, что исходно это отношение несколько выше в стали 40Г20. Это может быть связано с влиянием на магнитные свойства неферромагнитных фаз (γ и ε).

Намагниченность насыщения в стали 25Г20С3 также выше на всех стадиях деформации.

По результатам испытаний с учетом магнитных характеристик материала была рассчитана концентрация  $P$  магнитной фазы – α-мартенсита:

$$P = \frac{M_s}{M_{mag}} \times 100\%, \quad (1)$$

где  $M_{mag}$  обозначает теоретическую намагниченность насыщения, которую имел бы материал, состоящий из одной только ферромагнитной фазы. В [21, 22] предложена эмпирическая формула величины удельной намагниченности насыще-

Таблица 3. Фазовый состав сталей после деформации, об. %

Сталь	Место выреза образца относительно разрыва	γ	ε
40Г20	13 см	94	6
	0.5 см	94	6
25Г20С3	13 см	10	90
	0.5 см	5	95

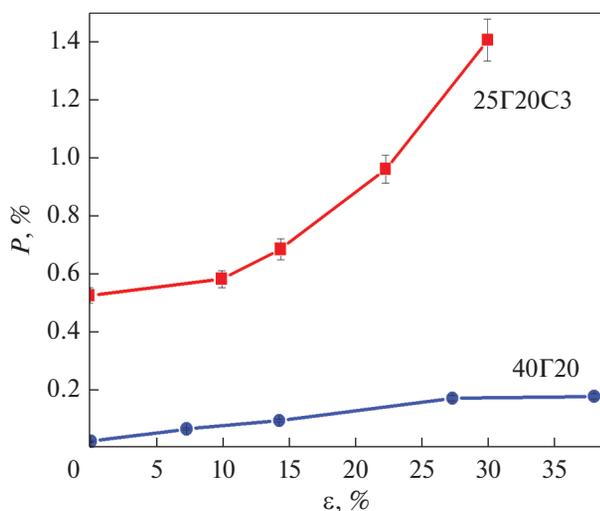
**Таблица 4.** Изменение магнитных характеристик сталей при деформации

Деформация, %	$H_c$ , А/см	$B_r$ , Тл	$M_s$ , А/м	$B_r/(\mu_0 M_s)$
Сталь 40Г20				
0	1.8	$2.28 \times 10^{-4}$	$2.43 \times 10^2$	0.75
0.1	1.8	$2.31 \times 10^{-4}$	$2.78 \times 10^2$	0.66
7.3	2.8	$3.92 \times 10^{-4}$	$8.79 \times 10^2$	0.35
14.2	3.7	$5.52 \times 10^{-4}$	$1.36 \times 10^3$	0.32
27.3	6.7	$1.12 \times 10^{-3}$	$2.76 \times 10^3$	0.32
37.9	9.7	$1.78 \times 10^{-3}$	$3.10 \times 10^3$	0.46
Сталь 25Г20С3				
0	7.3	$1.96 \times 10^{-3}$	$5.92 \times 10^3$	0.26
9.9	7.1	$3.13 \times 10^{-3}$	$6.56 \times 10^3$	0.38
14.4	7.7	$3.53 \times 10^{-3}$	$7.70 \times 10^3$	0.37
22.3	9.7	$4.78 \times 10^{-3}$	$1.08 \times 10^4$	0.35
29.9	13.4	$7.13 \times 10^{-3}$	$1.58 \times 10^4$	0.36

ния многокомпонентного сплава, которая выражается через его химический состав:

$$M_{\text{mag}} = 1.72 \times 10^6 - 2.19 \times 10^4 (\text{Cr}) - 2.63 \times 10^4 (\text{Ni}) - 2.23 \times 10^4 (\text{Mn}) - 4.85 \times 10^4 (\text{Si}) - 3.98 \times 10^4 (\text{P}) - 7.96 \times 10^3 (\text{C}) \pm 2.39 \times 10^4 \text{ А/м}, \quad (2)$$

где в скобках указано процентное содержание химических элементов, находящихся в твердом растворе исследуемого сплава.



**Рис. 4.** Изменение количества магнитной фазы в процессе растяжения.

Для стали 40Г20 по формуле (2) получим  $M_{\text{mag}} = 1.23 \times 10^6$  А/м, для стали 25Г20С3 –  $M_{\text{mag}} = 1.08 \times 10^6$  А/м.

Изменение количества  $\alpha$ -фазы приведено на рис. 4. Из рисунка видно, что при стандартных механических испытаниях образуется очень небольшое количество магнитной фазы. Существенно больше этой фазы образуется в стали 25Г20С3 (до 1.5%). Из литературы известно [4, 5], что  $\alpha'$ -мартенсит в высокомарганцевых сталях образуется на месте  $\epsilon$ -мартенсита. В настоящей работе установлено, что при относительно невысоких степенях деформации при одноосном растяжении в стали с пониженной энергией дефектов упаковки 25Г20С3 образуется большое количество  $\epsilon$ -мартенсита (90%). В стали 40Г20 количество  $\alpha'$ -мартенсита невелико (менее 0.2%).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные в работе магнитометрические исследования непосредственно при растяжении и рентгеноструктурные – до и после тестовых испытаний – позволили уточнить особенности протекания фазовых превращений в процессе деформации Fe–Mn–Si–C сплавов.

В аустенитной стали 40Г20 при деформации происходит образование  $\epsilon$ -мартенсита деформации в относительно небольшом количестве 6%. Образование  $\alpha$ -мартенсита деформации, обнаружено в очень малом количестве (0.2%).

В стали 25Г20С3 происходит интенсивное образование  $\epsilon$ -мартенсита деформации (90–95%), а также образуется  $\alpha'$ -мартенсит деформации (1.5%).

Количество  $\alpha'$ -мартенсита деформации пропорционально количеству  $\epsilon$ -мартенсита, что является подтверждением последовательности образования фаз при растяжении  $\gamma \rightarrow \epsilon \rightarrow \alpha'$ .

Исследование фазового состава рядом с изломом и на значительном расстоянии от него показало практически одинаковый фазовый состав сталей. Это свидетельствует о равномерной деформации по длине образца, что является следствием пластичности, наведенной превращением или двойникованием.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Hadfield R.A.* Hadfield's manganese steel // *Science*. 1888. V. 12. № 306. P. 284–286.
2. *Филиппов М.А., Филипенков А.А., Плотников Г.М.* Износостойкие стали для отливок. Екатеринбург: УГТУ-УПИ, 2009. 358 с.
3. *Коришунов Л.Г.* Структурные превращения при трении и износостойкость аустенитных сталей // *ФММ*. 1992. № 8. С. 3–21.
4. *Богачев И.Н., Еголаев В.Ф.* Структура и свойства железомарганцевых сплавов. М.: Металлургия, 1973. 295 с.
5. *Сагарадзе В.В., Уваров А.И.* Упрочнение и свойства аустенитных сталей. Екатеринбург: РИО УрО РАН, 2013. 720 с.
6. *Bouaziz O., Zurob H., Chehab B., Embury J.D., Allain S., Huang M.* Effect of chemical composition on work hardening of Fe–Mn–C TWIP-steels // *Mater. Sci. Tech*. 2011. V. 27. № 3. P. 707–709.
7. *Liang X., McDermid J.R., Bouaziz O., Wang X., Embury J.D., Zurob H.S.* Microstructural evolution and strain hardening of Fe–24Mn and Fe–30Mn alloys during tensile deformation // *Acta Mater*. 2009. V. 57. № 13. P. 3978–3988.
8. *Эскандариа М., Мохтади–Бонабс М.А., Зарей–Ханзакид А., Шпунар Дж.А., Басу Р.* Эволюция текстуры и микроструктуры растяжением высокомарганцевой стали на ранней стадии рекристаллизации // *ФММ*. 2019. Т. 120. № 1. С. 34–43.
9. *Пышминцев И.Ю.* Упрочнение листовых сталей для холодного формоизменения. Екатеринбург: УГТУ-УПИ, 2004. 160 с.
10. *Koyamata M., Sawaguchi T., Lee T., Lee Ch.S., Tsuzaki K.* Work hardening associated with  $\epsilon$ -martensitic transformation, deformation twinning and dynamic strain aging in Fe–17Mn–0.6C and Fe–17Mn–0.8C TWIP steels // *Mat. Sci. Eng. A*. 2011. V. 528. № 24. P. 7310–7316.
11. *De Cooman B.C., Estrin Yu., Kim S.K.* Twinning induced plasticity (TWIP) steels // *Acta Mater*. 2018. V. 142. P. 283–362.
12. *Pierce D.T., Jimenez J.A., Bentley J., Raabe Dierk, Wittig J.E.* The influence of stacking fault energy of the microstructural and strain hardening evolution of Fe–Mn–Al–Si steels during tensile deformation // *Acta Mater*. 2015. V. 100. P. 178–190.
13. *Curtze S., Kuokkala V.-T.* Dependence of tensile deformation behavior of TWIP steels on stacking fault energy, temperature and strain rate // *Acta Mater*. 2010. V. 58. № 15. P. 5129–5141.
14. *Talonen J., Aspegren P., Hanninen H.* Comparison of Different Methods for Measuring Strain Induced Martensite Content in Austenitic Steels // *Materials Science and Technology*. 2004. V. 20. P. 1506–1512.
15. *Kim J.K., De Cooman B.C.* Stacking fault energy and deformation mechanisms in Fe–xMn–0.6C–yAl TWIP steel // *Mat. Sci. Eng. A*. 2016. V. 676. P. 216–231.
16. *Pierce D.T., Bentley J., Jimenez J.A., Witting J.E.* Stacking fault energy of measurements of Fe–Mn–Al–Si austenitic twinning induced plasticity steels // *Scripta Mater*. 2012. V. 66. P. 753–756.
17. *Гервасьев М.А., Хотинов В.А., Озерец Н.Н., Хадыев М.С., Баширова М.А., Гусев А.А.* Изменение микроструктуры и деформационное упрочнение высокомарганцевых сталей при растяжении // *Металловедение и термическая обработка металлов*. 2020. № 3. С. 3–6.
18. *Мухеев М.Н., Горкунов Э.С.* Магнитные методы структурного анализа и неразрушающего контроля. М.: Наука, 1993. 252 с.
19. *Огнева М.С., Ригмант М.Б., Казанцева Н.В., Давыдов Д.И., Корх М.К.* Влияние мартенсита деформации на электрические и магнитные свойства пластически деформированных хромоникелевых сталей // *Дефектоскопия*. 2017. № 9. С. 35–43.
20. *Корх М.К., Ригмант М.Б., Сажина Е.Ю., Кочнев А.В.* Измерение содержания ферромагнитной фазы по магнитным свойствам в двухфазных хромоникелевых сталях // *Дефектоскопия*. 2019. № 11. С. 32–44.
21. *Merinov P., Entin S., Beketov B., Runov A.* The magnetic testing of the ferrite content of austenitic stainless steel weld metal // *NDT International*. 1978. V. 11. P. 9–14.
22. *Меринов П. Е., Мазена А. Г.* Определение мартенсита деформации в сталях аустенитного класса магнитным методом // *Заводская лаборатория*. 1997. № 3. С. 47–49.
23. *Горкунов Э.С., Gladkovskiy C.B., Zadvorkin C.M., Митропольская С.Ю., Вичужанин Д.И.* Эволюция магнитных свойств Fe–Mn и Fe–Mn–Cr сталей с различной стабильностью аустенита при упруго-пластической деформации // *ФММ*. 2008. Т. 105. № 4. С. 371–378.

СТРУКТУРА,  
ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФФУЗИЯ

УДК 669.3'234:539.389.1

ФОРМИРОВАНИЕ БЛИЖНЕГО АТОМНОГО ПОРЯДКА  
В СПЛАВАХ Cu–Pd С МАЛЫМ СОДЕРЖАНИЕМ ПАЛЛАДИЯ:  
РЕЗИСТОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ

© 2022 г. А. Е. Костина<sup>а, \*</sup>, О. С. Новикова<sup>а</sup>, А. В. Глухов<sup>а</sup>, Б. Д. Антонов<sup>б</sup>, А. Ю. Волков<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Институт физики металлов Уральского отделения РАН, ул. С. Ковалевской, 18, Екатеринбург, 62108 Россия

<sup>б</sup>Институт высокотемпературной электрохимии Уральского отделения РАН,  
ул. Академическая, 18/20, Екатеринбург, 620990 Россия

\*e-mail: kostina\_a@imp.uran.ru

Поступила в редакцию 03.06.2021 г.

После доработки 26.08.2021 г.

Принята к публикации 03.09.2021 г.

Изучены электрические свойства и микротвердость сплава Cu–5.9 ат. % Pd. Проведено сравнение с такими же характеристиками чистой меди и сплава Cu–8 ат. % Pd. При обсуждении полученных результатов использованы литературные данные по свойствам сплавов вблизи стехиометрии Cu<sub>3</sub>Pd. Построены зависимости электросопротивления малолегированных сплавов Cu–Pd от истинной деформации и температуры закалки. Аномальное снижение электросопротивления обнаружено как в результате пластической деформации, так и при повышении температуры закалки исследуемых сплавов. Выяснено, что отжиг в температурном интервале 200–300°C приводит к аномальному повышению микротвердости и увеличению электросопротивления. Обнаруженные аномалии объяснены с точки зрения формирования ближнего атомного порядка при закалке малолегированных сплавов Cu–Pd.

*Ключевые слова:* Cu–Pd-сплавы, ближний порядок, резистометрическое исследование, упрочнение при отжиге

DOI: 10.31857/S0015323022010089

ВВЕДЕНИЕ

Сплавы Cu–Pd представляют интерес для многих практических приложений. К примеру, сплавы Cu–Pd вблизи эквиатомного состава являются эффективными катализаторами и поэтому используются при производстве мембран для очистки водорода [1]. Сплавы на основе меди с малым содержанием Pd могут найти применение в качестве электрических проводников с хорошей комбинацией высокой прочности и коррозионной стойкости [2].

Как известно, два типа упорядоченных фаз формируются в системе Cu–Pd [3, 4]. При медленном охлаждении сплавов Cu–Pd вблизи эквиатомного состава, разупорядоченный твердый раствор переходит к упорядоченную по типу *B2* структуру [3]. В свою очередь, упорядоченная по типу *L1<sub>2</sub>* фаза формируется в сплавах вблизи Cu<sub>3</sub>Pd стехиометрии. При содержании палладия менее ~7.5 ат. % в этих сплавах образуется однофазный разупорядоченный ГЦК твердый раствор [4].

Ранее нами было обнаружено аномальное поведение свойств при нагреве сплавов Cu–5.9 ат. % Pd и Cu–8 ат. % Pd [5]. Ниже, для краткости, мы будем опускать указание “ат. %” в обозначениях сплавов, и записывать, к примеру: Cu–5.9Pd. Как следует из фазовой диаграммы [4], сплав Cu–8Pd имеет двухфазную (*A1* + *L1<sub>2</sub>*) структуру при комнатной температуре. Поэтому мы объяснили обнаруженные аномалии с точки зрения формирования наноразмерных зародышей упорядоченной *L1<sub>2</sub>*-фазы в разупорядоченной (*A1*) матрице сплава. В свою очередь, очень трудно объяснить обнаруженное явление, если рассматривать сплав Cu–5.9Pd как однофазный. Скорее, такое поведение типично для формирования ближнего атомного порядка (БП) в этом сплаве [6]. Как известно, БП наблюдается во многих закаленных сплавах, в составе которых имеется хотя бы один переходный элемент [7].

Формирование БП в сплавах Cu–Pd детально изучалось ранее методом дифракции электронов [8]. Более того, было показано, что образование

БП приводит к значительным изменениям электрических свойств сплавов, упорядочивающихся с образованием различных типов сверхструктур [2, 9, 10].

Цель этой работы состояла в выяснении возможности формирования ближнего атомного порядка в сплавах Cu–Pd с малым содержанием палладия.

## МАТЕРИАЛ И МЕТОДИКА

В ходе исследования мы будем сравнивать структуру и свойства сплава Cu–5.9Pd с теми самыми характеристиками сплава Cu–8Pd и чистой меди. Выбор составов сплавов для исследования был сделан из следующих соображений. Сплав Cu–5.9Pd на фазовой диаграмме соответствует области ГЦК-твёрдого раствора [4]. Для понимания особенностей эволюции структуры этого сплава требуются два сплава для сравнения. Один из них должен быть малолегированным Cu–Pd-сплавом, в котором образуется  $L1_2$  сверхструктура, в то время как в другом может быть сформирована только разупорядоченная фаза. В соответствии с фазовой диаграммой [4], некоторый объём упорядоченной  $L1_2$ -сверхструктуры образуется в сплаве Cu–8Pd. Это было подтверждено экспериментально в нашей работе [5]. Медь марки М00К была взята для сравнения в качестве однофазного разупорядоченного ГЦК-материала.

Сплавы Cu–5.9Pd и Cu–8Pd были выплавлены из палладия и меди чистотой 99.98 и 99.95% соответственно. Выплавку производили под вакуумом не хуже  $10^{-2}$  Па с разливкой в графитовый тигель. Химический состав образцов был проверен с помощью анализатора JEOL JCSA-733.

Слитки  $\varnothing 5$  мм гомогенизировали при температуре  $800^\circ\text{C}$  в течение 3 ч, закаливали путем охлаждения в воде, а затем разрезали на две части. Одну часть слитка деформировали волочением до получения проволоки  $\varnothing 0.22$  мм (для резистометрических исследований). Другая часть слитка была прокатана до получения пластин толщиной 0.3 мм (для рентгеноструктурных исследований и измерения микротвёрдости). В данной работе исследовали образцы, находящиеся только в предварительно закаленном состоянии. Для формирования этого состояния деформированные проволоки и пластины отжигали, как правило, при температуре  $800^\circ\text{C}$  в течение 1 ч и закаливали охлаждением в воде (в одном из экспериментов также использовали отжиг при температуре  $900^\circ\text{C}$ , 30 мин). Термообработки выполняли в вакуумированных стеклянных или кварцевых ампулах.

Электросопротивление тонких проволок измеряли четырехконтактным методом при постоянном токе 20 мА. Как было показано в работе [11], погрешность при определении удельного электросопротивления в наших экспериментах составляет:  $\Delta\rho = \pm 0.04 \times 10^{-8}$  Ом м. Микротвёрдость по Виккерсу определяли на приборе ПМТ-3 при нагрузке 50 г с выдержкой под нагрузкой 30 с. Значение микротвёрдости определяли как среднее значение из как минимум 10-ти измерений. Для проведения рентгеноструктурного анализа (РСА) использовался рентгеновский дифрактометр DMAX 2200 (Rigaku) в режиме постоянной съёмки со скоростью  $4^\circ/\text{мин}$ . Cu  $K\alpha$ -излучение было монохроматизировано графитовым монокристаллом.

Измерение электрического сопротивления является простым и надёжным экспериментальным методом обнаружения изменений микроструктуры [10–12]. Поэтому мы использовали резистометрию в качестве основной исследовательской методики. Более того, сплавы Cu–Pd неоднократно были исследованы ранее путем измерения их электросопротивления в различных структурных состояниях [2, 13, 14]. Поэтому мы будем иметь возможность провести сравнение наших результатов с данными различных исследователей.

Следует подчеркнуть, что в работе проводили изучение структуры и свойств только предварительно закаленных образцов. Ранее мы показали, что предварительная деформация значительно ускоряет  $A1 \rightarrow L1_2$ -превращение в сплавах Cu–Pd [5, 15]. Однако это одновременно приводит к некоторым затруднениям в интерпретации полученных результатов. К примеру, широкие пики на рентгеновских дифрактограммах мешают идентификации фаз. Вызванное рекристаллизацией падение электросопротивления происходит в том же температурном интервале, в котором можно ожидать отклика от фазового превращения. Поэтому мы решили не описывать в этой работе изменение структуры и свойств в ходе отжига предварительно деформированных образцов.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### *Аномальное поведение электрических свойств малолегированных сплавов Cu–Pd*

Для того чтобы выявить формирование БП, были изучены зависимости электросопротивления Cu и сплавов Cu–Pd от температуры их закалки в интервале от  $400$  до  $900^\circ\text{C}$  (рис. 1).

Эксперимент проводили следующим образом: сначала деформированные образцы чистой Cu, сплавов Cu–5.9Pd и Cu–8Pd отжигали при температуре  $900^\circ\text{C}$  в течение 30 мин и охлаждали в воде.

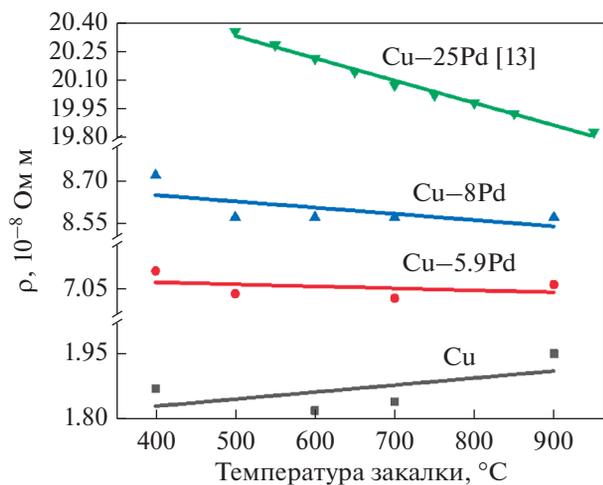


Рис. 1. Зависимости электропроводности от температуры закалки Cu и различных сплавов Cu–Pd.

Затем эти образцы были разделены на 5 наборов, в каждом из которых находилось по 3 образца (по одному образцу каждого сплава). Каждый из этих наборов вновь отжигали при разных температурах (от 400 до 700°C) в течение 30 мин с последующей закалкой в воде. Такая сложная термообработка была использована специально, чтобы исключить влияние на электропроводность различных дополнительных факторов. Как было показано в [13], отжиги, проведенные по описанной методике, способны минимизировать отличие образцов по размеру зерна, закалочным напряжениям и плотности дислокаций. Все эти структурные дефекты изменяют электропроводность образцов и могут затенить искомый эффект. Точно такую же обработку использовали в работе [13] при построении зависимости электропроводности от температуры закалки ( $T_q$ ) стехиометрического сплава  $\text{Cu}_3\text{Pd}$  (верхний график на рис. 1 является рис. 16 в работе [13]).

Электропроводность чистой меди снижается при уменьшении  $T_q$  (нижний график на рис. 1). Такое поведение типично для металлов: рост температуры приводит к увеличению числа термических флуктуаций кристаллической решетки, которые “замораживаются” при закалке. Поэтому, при увеличении температуры закалки длина свободного пробега электронов уменьшается из-за увеличения числа рассеивающих центров.

В отличие от чистой меди, в сплаве Cu–25Pd наблюдается снижение электропроводности при повышении  $T_q$  (рис. 1). Природа такой аномалии вызвана существованием БП в закаленном сплаве Cu–25Pd. В самом деле, упорядоченная  $L1_2$  фаза формируется в нем при температурах ниже  $T_c \approx 480^\circ\text{C}$  [4]. Поэтому, когда  $T_q$  становится

выше  $T_c$  в сплаве происходит образование БП. Установлено, что степень БП уменьшается, если  $T_q$  увеличивается [13]. Поскольку наноразмерные кластеры БП являются препятствиями для потока электронов, электропроводность сплава Cu–25Pd повышается при приближении  $T_q$  к  $T_c$ .

Рисунок 1 также показывает зависимости электропроводности от  $T_q$  для малолегированных сплавов Cu–Pd. Можно заключить, что тренд этой зависимости для сплава Cu–8Pd точно такой же, как и для сплава Cu–25Pd. Как хорошо видно на рис. 1, аномальное снижение электропроводности наблюдается в обоих сплавах при повышении  $T_q$ . Это легко объяснить: при закалке от температур выше  $T_c$  в этих сплавах фиксируется БП, степень которого снижается с повышением  $T_q$ .

Зависимость электропроводности от температуры закалки для сплава Cu–5.9Pd выглядит аномальной, если считать, что этот сплав является однофазным твердым раствором (как это следует из фазовой диаграммы Cu–Pd [4]). Однако полученная зависимость может быть объяснена с точки зрения формирования БП при закалке. В этом случае в материале реализуются две тенденции, которые по-разному влияют на его электропроводность. С одной стороны, рост  $T_q$  ведет к снижению электропроводности вследствие уменьшения степени БП (как это наблюдается в сплаве Cu–25Pd). В то же время все больше и больше структурных дефектов (к примеру, вакансий) будет фиксироваться в сплаве при повышении  $T_q$ , что вызывает рост электропроводности (как это наблюдается в чистой меди).

В целом, зависимость электропроводности от температуры закалки сплава Cu–5.9Pd очень походит на такую же зависимость, полученную для сплава Cu–8Pd. В то же время, аномальный вид обеих этих зависимостей сильно отличается от положительного тренда, наблюдаемого на графике, соответствующем чистой меди (рис. 1).

#### *Влияние пластической деформации на электропроводность*

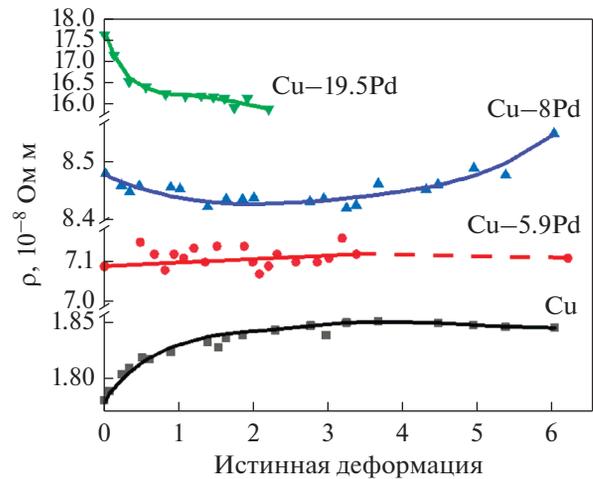
Хорошо известно, что пластическая деформация металлов и сплавов приводит к увеличению их электропроводности вследствие введения различных рассеивающих центров, таких, к примеру, как дислокации, точечные дефекты и дефекты упаковки [13, 16]. В качестве примера на рис. 2 показана зависимость электропроводности от истинной деформации чистой меди (нижний график). Как известно [17], истинная деформация ( $e$ ) определяется уравнением:  $e = \ln(S_0/S_f)$ , где  $S_0$  и  $S_f$  — площади поперечных сечений образ-

ца в исходном и конечном состояниях соответственно.

В ходе пластической деформации электросопротивление меди увеличивается приблизительно на ~4%, максимальная величина электросопротивления соответствует истинной деформации  $e \approx 3.5$ . Дальнейшая деформация меди не приводит к увеличению ее электрического сопротивления. В этом случае наступает динамическое равновесие между генерацией дефектов и их аннигиляцией вследствие процессов возврата/рекристаллизации [17]. Полученный нами результат хорошо соответствует данным работы [18], где также пришли к заключению, что в процессе деформации электросопротивление меди повышается приблизительно на 4%. В то же время эти результаты сильно отличаются от данных работы [19] о том, что электропроводность меди снижается на ~11% в результате деформации. Мы полагаем, что большое влияние на результат может оказать чистота меди, используемой для экспериментов.

Влияние пластической деформации на электрическое сопротивление малолегированных сплавов Cu–Pd ранее не изучалось. Однако в работе [18] была построена зависимость электросопротивления от степени деформации сплава Cu–19.5Pd. Как известно [20], сплавы Cu–Pd, в которых содержится ~20 ат. % Pd, имеют максимальную скорость формирования  $L1_2$ -сверхструктуры. Как хорошо видно на рис. 2 (верхняя кривая), электросопротивление сплава Cu–19.5Pd демонстрирует аномальное снижение в ходе пластической деформации. Базируясь на результатах предыдущих исследований [9, 13], можно полагать, что дальнейшая деформация сплава Cu–19.5Pd приведет к увеличению его электросопротивления. Именно так выглядит зависимость электросопротивления от истинной деформации сплава Cu–8Pd на рис. 2.

Как было показано выше (рис. 1), формирование БП в закаленных сплавах Cu–Pd повышает их электросопротивление. Разрушение БП под действием пластической деформации приводит к уменьшению электросопротивления этих сплавов. Продолжение деформации вызывает повышение электросопротивления, поскольку длина свободного пробега электронов снижается вследствие повышения числа различных рассеивающих факторов. Вот почему зависимость электросопротивления от деформации закаленного сплава Cu–8Pd имеет параболическую форму (рис. 2). Надо заметить, что в работе [21] было обнаружено аналогичное явление: закалка вызывала снижение электропроводности сплава Cu–7Pd, а дополнительная холодная деформация после закалки приводила к его повышению.



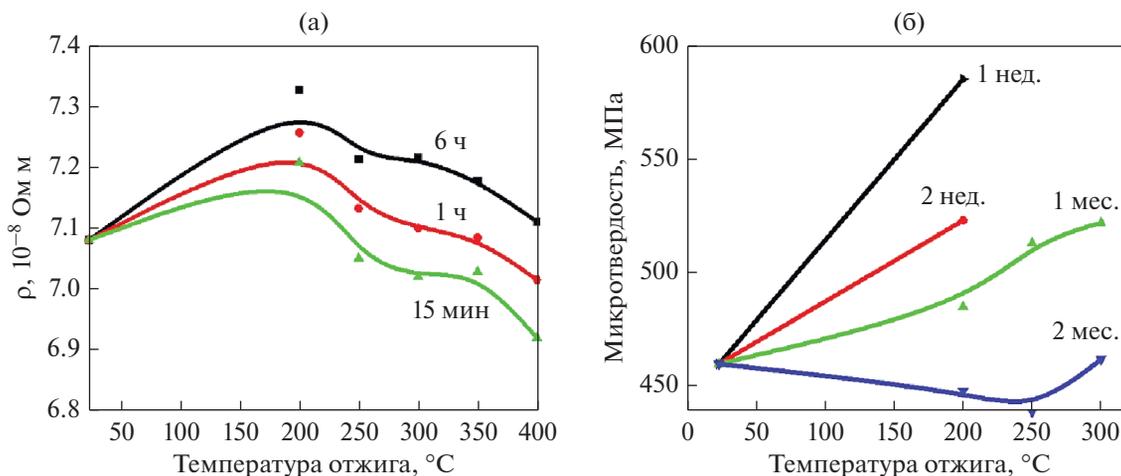
**Рис. 2.** Зависимости электросопротивления от истинной деформации чистой Cu и различных сплавов Cu–Pd. Зависимость для сплава Cu–19.5Pd была получена путем пересчета графика из работы [13].

Зависимость электросопротивления от истинной деформации сплава Cu–5.9Pd имеет вид почти горизонтальной линии. Такая форма сильно отличается от других графиков на рис. 2. Этот результат вполне согласуется с предположением о низкой степени БП в закаленном сплаве Cu–5.9Pd, как это следует из данных рис. 1. В этом случае снижения электросопротивления вследствие разрушения БП на начальных стадиях пластической деформации может не наблюдаться. Отметим, что увеличение истинной деформации от  $e = 3.4$  до  $e = 6.2$  не приводит к изменению электросопротивления сплава Cu–5.9Pd (этот участок зависимости не имеет промежуточных точек, поскольку количество материала для исследований было ограничено).

*Эволюция структуры и свойств сплава Cu–5.9Pd в ходе изотермических отжига*

Выше было показано, что формирование БП имеет место в закаленном сплаве Cu–5.9Pd. Это явление должно приводить к изменению всех физических свойств в ходе последующих термообработок [7, 9, 10]. Поэтому закаленные от 800°C образцы исследуемого сплава отжигали в температурном интервале 200–400°C с последующим охлаждением на воздухе.

Результаты резистометрических измерений сплава Cu–5.9Pd показаны на рис. 3а. Изменение электросопротивления регистрируется уже через 15 мин отжига. Максимальное увеличение электросопротивления наблюдается при температуре отжига 200°C. Причем при увеличении продол-



**Рис. 3.** Зависимости электросопротивления (а) и микротвердости (б) от температуры и продолжительности отжига сплава Cu–5.9Pd, предварительно закаленного от 800°C.

жительности термообработки электросопротивление сплава продолжает расти.

Ранее, в работах [5, 15], наблюдали увеличение электросопротивления в ходе отжигов сплава Cu–8Pd, что было связано с образованием в нем зародышей упорядоченной  $L1_2$ -фазы (отметим, что, в отличие от большинства упорядочивающихся сплавов, в процессе атомного упорядочения по типу  $L1_2$  электросопротивление сплавов Cu–Pd повышается [14, 22]).

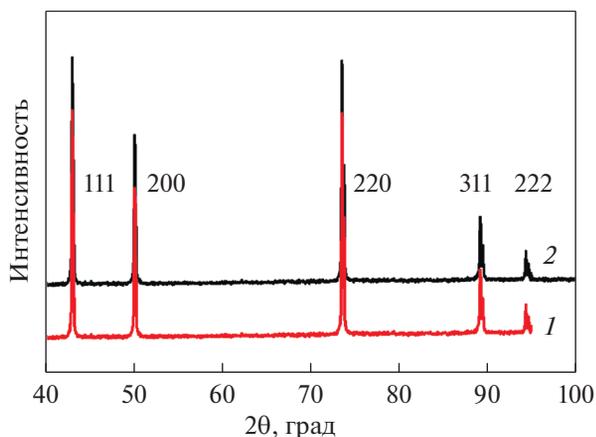
Как известно, после низкотемпературных отжигов электросопротивление сплавов с БП повышается [7]. Однако, в соответствии с фазовой диаграммой Cu–Pd, только ГЦК-твердый раствор может сформироваться в сплаве Cu–5.9Pd. По-

этому без детальных структурных исследований трудно понять причину роста электросопротивления закаленного сплава Cu–5.9Pd после термообработок в интервале 200–300° (рис. 3а).

Рисунок 3б показывает зависимости микротвердости от температуры и продолжительности термообработки образцов исследуемого сплава. Явление упрочнения в результате отжига неоднократно наблюдалось ранее в различных малолегированных сплавах на основе меди [5, 6, 21]. Это явление может быть интерпретировано как показатель процессов атомного упорядочения [6]. С другой стороны, сегрегации растворенных атомов на дислокациях могут замедлить перестройку дислокационной структуры и блокировать релаксацию внутренних напряжений в предварительно деформированном сплаве [23]. Однако, на рис. 3б наблюдается упрочнение при отжиге закаленного сплава. Поскольку плотность дислокаций в закаленном сплаве минимальна, природа наблюдаемого упрочнения не связана с закреплением дислокаций растворенными атомами.

Рисунок 4 показывает РСА-результат, полученный с предварительно закаленного образца сплава Cu–5.9Pd, который был подвергнут отжигу при 250°C в течение 2 мес. (дифрактограмма 2). Картина рентгеновской дифракции, полученная с исходного, закаленного сплава, также показана на рис. 4 для сравнения (дифрактограмма 1).

Только основные отражения выявляются в обоих образцах, указывая на наличие ГЦК-твердого раствора. Возле пиков на дифрактограмме 2 отсутствуют плечи или какие-либо другие отклики от второй фазы. Таким образом, на рентгенов-



**Рис. 4.** Данные РСА, полученные с исходного, закаленного (1) и отожженного при температуре 250°C в течение 2 мес. (2) образцов сплава Cu–5.9Pd.

ских дифрактограммах нет никаких свидетельств, что после длительной термообработки в течение двух месяцев в матрице сплава произошло изменение фазового состава. Впрочем, это является характерным для сплавов с БП: для его выявления требуется применение специальных исследовательских методик с использованием высокого разрешения [7].

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе выполнения данной работы впервые изучено влияние температуры отжига и степени деформации на изменение свойств сплава Cu–5.9Pd. Для того чтобы понять полученные результаты, проведено сравнение характеристик исследуемого сплава, чистой меди и малолегированных сплавов Cu–Pd, которые упорядочиваются по типу  $L1_2$ . Обнаружено формирование БП в закаленном сплаве Cu–5.9Pd, который на фазовой диаграмме указан как однофазный твердый раствор. Как правило, формирование БП является ранней стадией превращения беспорядок → порядок [7]. Поэтому на основе полученных результатов можно предположить, что в процессе низкотемпературных отжигов из кластеров БП начинают образовываться зародыши упорядоченной фазы. Это позволяет объяснить механизм обнаруженных в ходе исследования аномального упрочнения и повышения электросопротивления при отжиге закаленного сплава.

Для того чтобы выяснить детали начальных стадий фазового превращения беспорядок–порядок в сплаве Cu–5.9Pd, требуется проведение специального исследования. Вследствие малого числа зародышей новой фазы реакция атомного упорядочения должна быть изучена с использованием передовых исследовательских методик (к примеру, высокоразрешающая просвечивающая электронная микроскопия или атомная томография). Модельные расчеты также могут быть использованы.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (грант № 18-03-00532).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Opalka S.M., Huang W., Wang D., Flanagan T.B., Low-wik O.M., Emerson S.C., She Y., Vanderspurt T.H.* Hydrogen interactions with the PdCu ordered B2 alloy // *J. Alloys Compounds*. 2007. V. 446–447. P. 583–587. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2007.01.130>
2. *Volkov A.Yu., Novikova O.S., Kostina A.E., Antonov B.D.* Effect of alloying with palladium on the electrical and mechanical properties of copper // *Phys. Met. Metal.* 2016. V. 117. № 9. P. 945–954. <https://doi.org/10.1134/S0031918X16070176>
3. *Popov A.A., Shubin Yu.V., Plyusnin P.E., Sharafutdinov M.R., Korenev S.V.* Experimental redetermination of the Cu–Pd phase diagram // *J. Alloys Compounds*. 2019. V. 777. P. 204–212. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.10.332>
4. *Subramanian P.R., Laughlin D.E.* Cu–Pd (Copper–Palladium) // *J. Phase Equilibria*. 1991. V. 12. № 2. P. 231–243.
5. *Volkov A.Yu., Kostina A.E., Volkova E.G., Novikova O.S., Antonov B.D.* Microstructure and physicomechanical properties of a Cu–8 at. % Pd alloy // *Phys. Met. Metal.* 2017. V. 118. № 12. P. 1236–1246. <https://doi.org/10.1134/S0031918X17120016X>
6. *Vitek J.M., Warlimont H.* The mechanism of anneal hardening in dilute copper alloys // *Metal. Trans. A*. 1979. V. 10. P. 1889–1892. <https://doi.org/10.1007/BF02811734>
7. *Yong Wang, Dingcheng Jiang, Wenxin Yu, Shudong Huang, Da Wu, Yonghong Xu, Xianjun Yang.* Short-range ordering in a commercial Ni–Cr–Al–Fe precision resistance alloy // *Mater. Design*. 2019. V. 181. Art. 107981. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2019.107981>
8. *Ohshima K., Watanabe D.* Electron diffraction study of short-range-order diffuse scattering from disordered Cu–Pd and Cu–Pt alloys // *Acta Cryst.* 1973. V. A29. P. 520–525.
9. *Antonova O.V., Volkov A.Yu.* Changes of microstructure and electrical resistivity of ordered Cu–40Pd (at %) alloy under severe plastic deformation // *Intermetallics*. 2012. V. 21. P. 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2011.09.004>
10. *Sprusil B., Pfeiler W.* The Retro-effect in stoichiometric CuAu: a resistometric study // *Intermetallics*. 1997. V. 5. P. 501–505.
11. *Volkov A.Yu., Novikova O.S., Antonov B.D.* The kinetics of ordering in an equiatomic CuPd alloy: A resistometric study // *J. Alloys Compounds*. 2013. V. 581. P. 625–631. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.07.132>
12. *Pfeiler W.* Investigation of short-range order by electrical resistivity measurement // *Acta Met.* 1988. V. 36. № 9. P. 2417–2434.
13. *Kim M.J., Flanagan W.F.* The effect of plastic deformation on the resistivity and Hall effect of copper-palladium and gold-palladium alloys // *Acta Met.* 1967. V. 15. P. 735–745.
14. *Mitsui K., Takahashi M.* Electrical resistivity change during continuous heating in Cu–18 at. % Pd alloys quenched from various temperatures // *Scripta Mater.* 1998. V. 38. № 9. P. 1435–1441.
15. *Volkova E.G., Novikova O.S., Volkov A.Yu.* Formation of the  $L1_2$ -type superstructure in Cu–5.9 at. % Pd and Cu–8 at. % Pd // *IOP Conf. Series: Mater. Sci. Eng.* 2018. V. 447. P. 012029. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/447/1/012029>
16. *Mavlyutov A.M., Bondarenko A.S., Murashkin M.Yu., Boltynjuk E.V., Valiev R.Z., Orlova T.S.* Effect of annealing on microhardness and electrical resistivity of

- nanostructured SPD aluminum // *J. Alloys Compounds*. 2017. V. 698. P. 539–546.  
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.12.240>
17. *Liping Deng, Ke Han, Karl T. Hartwig, Teo M. Siegrist, Lianyang Dong, Zeyuan Sun, Xiaofang Yang, Qing Liu*. Hardness, electrical resistivity, and modeling of in situ Cu–Nb microcomposites // *J. Alloys Compounds*. 2014. V. 602. P. 331–338.  
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.03.021>
18. *Jaumot F.E., Sawatzky A*. Order-disorder and cold work phenomena in Cu–Pd alloys // *Acta Met.* 1956. V. 4. № 2. P. 127–144.
19. *Williams A*. Effect of cold work on the thermal conductivity of copper // *J. Mechanical Eng. Sci.* 1965. V. 7. P. 335–338.  
[https://doi.org/10.1243/JMES\\_JOUR\\_1965\\_007\\_050\\_02](https://doi.org/10.1243/JMES_JOUR_1965_007_050_02)
20. *Syutkina V.I., Volkov A. Yu.* Formation of strength properties of ordered alloys // *Phys. Met. Metal.* 1992. V. 73. № 2. P. 205–211.
21. *Markovic I., Ivanov S., Stamenkovic U., Todorovic R., Kostov A.* Annealing behavior of Cu–7 at. % Pd alloy deformed by cold rolling // *J. Alloys Compounds*. 2018. V. 768. P. 944–952.  
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.07.258>
22. *Mitsui K.* Change in electrical resistivity during continuous heating of Cu<sub>3</sub>Pd alloys quenched from various temperatures // *Philosoph. Magazine B*. 2001. V. 81. № 4. P. 433–449.  
<https://doi.org/10.1080/13642810108226413>
23. *Chen D.J., Zhang K., Li T., Li X.G., Li Y.J., Ma M.L., Shi G.L., Yuan J.W.* Weak strengthening effect of the precipitated lamellar phase in the homogenized Mg–8Gd–4Y–1.6Zn–0.5Zr (wt %) alloy followed by furnace cooling // *Mater. Sci. Eng. A*. 2019. V. 744. P. 1–9.  
<https://doi.org/10.1016/j.msea.2018.08.056>

**СТРУКТУРА,  
ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФФУЗИЯ**

УДК 669.3'295'784'781:539.531

**СТРУКТУРА И СВОЙСТВА СВС-КОМПОЗИТА СИСТЕМЫ Cu–Ti–C–V**

© 2022 г. Н. Б. Пугачева<sup>а</sup>, \*, Ю. В. Николин<sup>б</sup>, Т. М. Быкова<sup>а</sup>, Е. И. Сенаева<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Институт машиноведения УрО РАН, ул. Комсомольская, 34, Екатеринбург, 620049 Россия

<sup>б</sup>ООО “Солид Флэйм”, пр. Ленина, 54, кор. 5, Екатеринбург, 620075 Россия

\*e-mail: nat@imach.uran.ru

Поступила в редакцию 11.06.2021 г.

После доработки 04.09.2021 г.

Принята к публикации 10.09.2021 г.

Исследованы структура, химический и фазовый составы, твердость композита системы Cu–Ti–C–V, полученного методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Показано, что матрицей композита является твердый раствор на основе меди ( $\gamma$ ), упрочняющие фазы – TiC и TiB<sub>2</sub>, которые неравномерно распределены в объеме композита. Области твердого раствора имеют микротвердость 450 HV0.05, области ( $\gamma$  + TiC) – 760 HV0.1, а области с преобладанием частиц ТВ<sub>2</sub> ( $\gamma$  + TiB<sub>2</sub>) – 1042 HV0.1. Интегральная твердость композита составляет 62 HRC. Неравномерное распределение частиц наполнителя в объеме композита обусловило неоднородность микромеханических свойств. Наиболее прочной структурной составляющей композита являются области ( $\gamma$  + TiB<sub>2</sub>), характеризующиеся высокими значениями модуля упругости, работы сил на упругое восстановление и условного показателя износостойкости  $H_{IT}/E$ . По показателям абразивной износостойкости композит системы Cu–Ti–C–V не уступает композиту системы Fe–Ti–C–V. При этом шероховатость поверхности после испытаний минимальна у композита Cu–Ti–C–V, что связано с большей пластичностью твердого раствора на основе Cu. Изнашивание композита происходит по механизму пластического оттеснения.

*Ключевые слова:* композиты, самораспространяющийся высокотемпературный синтез, порошки, твердые растворы, карбиды, бориды, диффузия, пористость, твердость, износостойкость

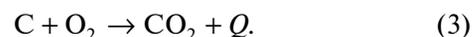
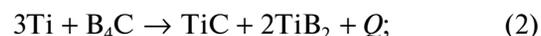
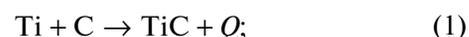
DOI: 10.31857/S0015323022010107

**ВВЕДЕНИЕ**

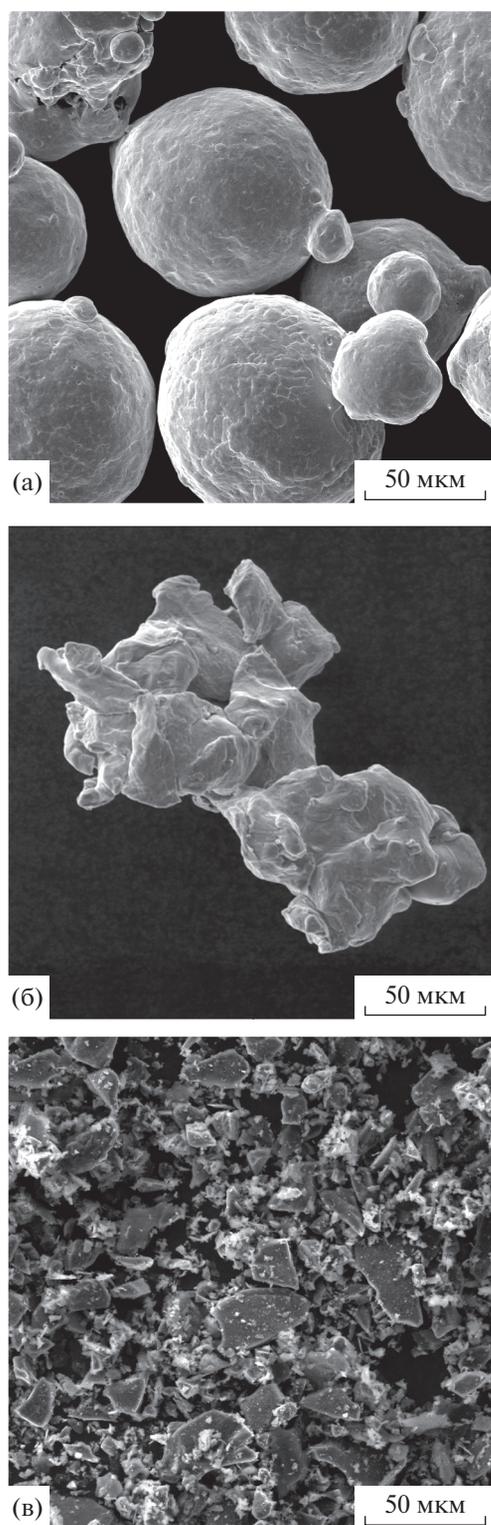
Широкое применение нашли композиционные материалы и покрытия, получаемые методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) [1–5]. Отличительной особенностью СВС-композитов являются высокая твердость и износостойкость. В условиях постоянного роста эксплуатационных нагрузок современной техники необходимо получение материалов с высокой конструкционной прочностью. Важным является выбор химического состава матрицы композита, которая главным образом определяет склонность к развитию трещин при нагрузках. Определенные успехи достигнуты в разработке способов получения новых СВС-композитов с регулируемым содержанием упрочняющих фаз [2, 5–7].

Известно [1], в СВС выделяют три основные стадии: горение, образование новых фаз и охлаждение продуктов горения. На стадии горения происходят экзотермические реакции, повышающие температуру порошковой смеси вплоть до

температур плавления ее составляющих. Основными экзотермическими реакциями являются:



Интерес представляет использование в качестве матрицы СВС-композитов меди, особенно для деталей и элементов конструкций электротехнического и теплообменного назначения. Медь обладает высокой пластичностью, а также тепло- и электропроводна [8]. Относительно невысокая температура плавления меди (1083°C) [9] позволяет обеспечить высокую сплошность формируемой структуры композитов, сближение значений их реальной и теоретической плотности после дополнительного горячего компактирования. СВС-композиты системы Cu–Ti–C–V практически не изучены. Научный и практический интерес представляет определение их химического и фазового составов, а также прочности и износостойкости. Для оценки физико-механических свойств



**Рис. 1.** Морфология частиц порошков для получения композита: а – Cu; б – Ti; в –  $V_4C$ .

композитов и сплавов все большее распространение получает метод инструментального индентирования, который позволяет непрерывно регистрировать кривую “нагрузка на индентор–глубина

внедрения индентора” и получать количественные характеристики материала (например, твердость, модуль Юнга и др.) на различных масштабных (нано, микро и макро) уровнях [10, 11].

Цель работы – установить химический и фазовый составы монолитных СВС-композитов системы Cu–Ti–C–B, определить их пористость, плотность, твердость, микромеханические свойства и износостойкость.

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Исследовали структуру, пористость, плотность и твердость композиционного материала системы Cu–Ti–C–B, полученного методом СВС в режиме безгазового твердофазного горения при постоянной скорости перемещения фронта горения. Исходными материалами для синтеза были выбраны порошки Ti, Cu, C и  $V_4C$  (рис. 1). Порошки перемешивали в шаровой мельнице в течение 12 ч и засыпали в стальную трубу (марка Ст3), выполняющую одновременно роль реактора открытого типа и внешней оболочки заготовки [6, 12–14]. Затем заготовку помещали в электрическую печь и нагревали до температуры начала экзотермических реакций ( $1020^{\circ}C$ ).

Порошок меди формирует металлическую матрицу будущего композита. Порошки Ti, C,  $V_4C$  являются термореагирующими компонентами (ТРК), обеспечивающими протекание экзотермических реакций (1), (2) и (3). Расчет процентного содержания ТРК в составе исходной смеси производится из условия осуществления реакций (1) и (2) в стехиометрических пропорциях. Доля ТРК в исходной смеси составляла 30%, в соответствии с результатами, обсужденными ранее в работе [12]. Сразу после завершения процесса синтеза заготовки подвергали горячему компактированию – прессованию на гидравлическом прессе при температуре  $900^{\circ}C$  под нагрузкой 250 МПа.

Микроструктуру, химический и фазовый составы полученного композита исследовали на поперечных срезах полученных заготовок (рис. 2а) с помощью сканирующего электронного микроскопа TESCAN VEGAII XMU с энергодисперсионной и волнодисперсионной (для определения содержания бора) приставками фирмы OXFORD. Фазовый рентгеноструктурный анализ выполнен на рентгеновском дифрактометре SHIMADZU в  $K_{\alpha}$  излучении хрома.

Измеряли твердость композита по Роквеллу по шкале HRC. Плотность и пористость определяли методом гидростатического взвешивания образцов (схема вырезки образцов показана на рис. 2б) на воздухе и в дистиллированной воде плотностью  $998 \text{ кг/м}^3$ . Взвешивание проводили

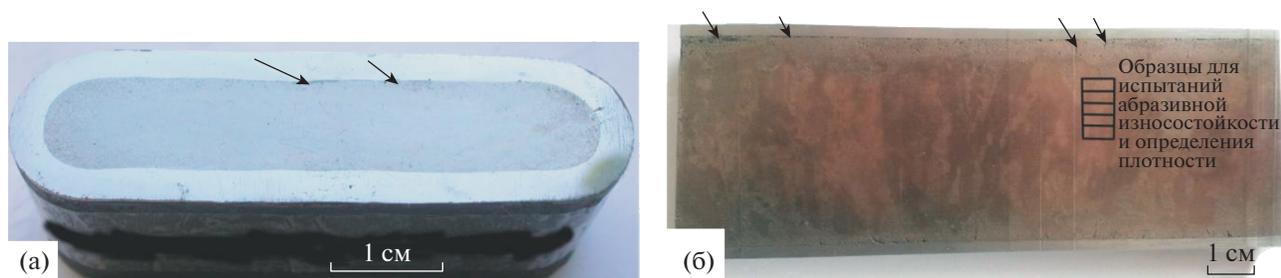


Рис.2. Внешний вид продольного (а) и поперечного (б) резов полученной заготовки композита (стрелками отмечены поры на границе с внешней оболочкой, показана схема вырезки образцов для испытаний на абразивную износостойкость).

на аналитических весах Ohas Pioneer PA 214. Плотность композита определяли по формуле:

$$\rho = \frac{m_1}{m_1 - m_2} \rho_B, \quad (4)$$

где  $m_1$  – масса образца на воздухе,  $m_2$  – масса образца в воде,  $\rho_B$  – плотность дистиллированной воды. Погрешность составляла не более 0.2% от измеряемой величины.

Микромеханические свойства композита определяли в соответствии с требованиями ГОСТ Р 8.748–2011 (ИСО 14577-1: 2002) [15]. Инструментальное микроиндентирование с записью диаграммы нагружения проводили на измерительной системе Fischerscope HM2000 XUm с использованием индентора Виккерса и программного обеспечения WIN-HCU при максимальной нагрузке 0.980 Н, времени нагружения 20 с, выдержке при нагрузке 15 с и времени разгрузки 20 с. Погрешность характеристик микротвердости и микроиндентирования по 10 измерениям рассчитывали с доверительной вероятностью  $p = 0.95$ . По результатам индентирования определяли следующие показатели микромеханических свойств: микротвердость по Виккерсу ( $HV$ ), контактный модуль упругости ( $E^*$ ), составляющую работы пластической деформации при индентировании ( $\phi$ ), ползучесть при индентировании ( $C_{IT}$ ), показатель доли упругой деформации в общей деформации при индентировании  $H_{IT}/E$ , где  $H_{IT}$  – значений твердости вдавливания при максимальной нагрузке. Расчеты показателей  $\phi$  и  $C_{IT}$  проводили по следующим формулам:

$$\phi = (1 - (W_e/W_t)) \times 100\%; \quad (5)$$

$$C_{IT} = \frac{h_{\max} - h_1}{h_1} \times 100\%; \quad (6)$$

где  $W_e$  – работа упругой деформации при индентировании, освобождаемая при снятии приложенной нагрузки,  $W_t$  – полная механическая работа при индентировании, определяемая площадью под кривой нагружения,  $h_1$  – глубина

внедрения индентора, соответствующая начальной точке горизонтального участка на кривой нагружения,  $h_{\max}$  – максимальная глубина внедрения индентора.

Испытания на износостойкость проводили на лабораторной установке по методике, описанной в работах [16, 17]. В качестве абразива использовали электрокорунд  $Al_2O_3$  и карбид кремния SiC. Образцы для испытаний имели размеры  $7 \times 7 \times 20$  мм и вырезались таким образом, что грань наибольшего размера была направлена вдоль длины заготовок (рис. 2б). Износостойкость образцов оценивали по относительному изменению массы ( $\Delta m_{отн}$ ), которую рассчитывали по формуле:

$$\Delta m_{отн} = (m_0 - m_1)/m_0, \quad (7)$$

где  $m_0$  – начальная масса образца,  $m_1$  – масса образца после испытаний. Кроме того, рассчитывали значения коэффициента трения ( $f$ ) по формуле (8) и относительный износ ( $\epsilon$ ) по формуле (9):

$$f = F_{тр}/N; \quad (8)$$

$$\epsilon = \Delta m/\Delta m_{эт}, \quad (9)$$

где  $F_{тр}$  – сила трения,  $N$  – сила нормального давления,  $\Delta m$  – потеря массы образца ( $\Delta m = m_0 - m_1$ ),  $\Delta m_{эт}$  – потеря массы эталона (в качестве эталона выбран образец из стали 40X). Интенсивность изнашивания рассчитывали по формуле:

$$I_h = \Delta m/(\rho SL), \quad (10)$$

где  $\rho$  – плотность материала,  $г/см^3$ ;  $S$  – геометрическая площадь контакта,  $см^2$ ;  $L$  – путь трения,  $см$ . Удельная работа изнашивания  $W$  рассчитывалась по формуле:

$$W = fNL\rho/\Delta m. \quad (11)$$

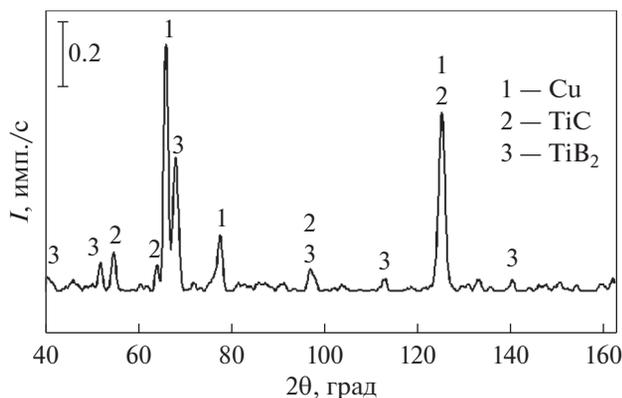
Поверхность износа после испытаний исследовали с помощью оптического интерферометра-профилометра Wyko NT-1100 для определения шероховатости  $Ra$ .

**Таблица 1.** Химический состав участков, отмеченных на рис. 4, ат. %

№	Cu	Ti	C	B
1	71.4	13.6	11.2	0
2	47.8	23.7	20.9	7.3
3	39.4	24.5	12.9	23.2

## РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Обычно температура инициализации СВС значительно ниже температуры плавления каждого компонента исходной порошковой смеси [1, 2]. При использовании порошка меди для получения композита плавление меди начинается практически одновременно с синтезом. Очевидно,

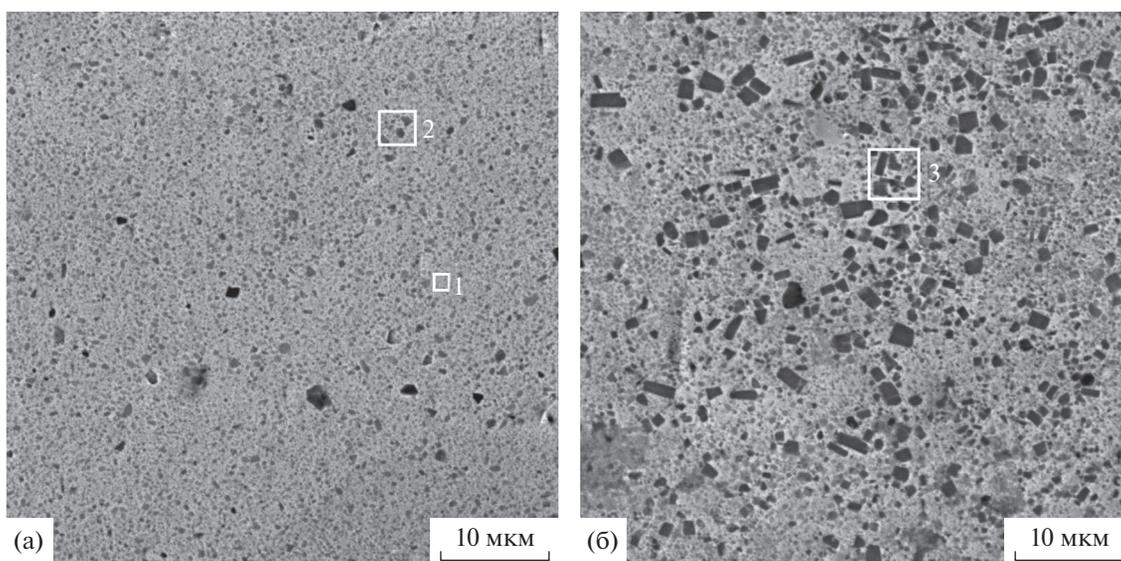


**Рис. 3.** Фрагмент дифрактограммы композита.

именно это объясняет отсутствие пор в центральной части сэндвич-пластины после горячего компактирования. Незначительное количество пор образовалось лишь на границе с внешней стальной оболочкой (отмечены стрелками на рис. 2). После синтеза новые структурные составляющие неравномерно распределены в объеме композита, а его макроструктура имеет слоистое строение (рис. 2б). Плотность композита составила  $6.8 \text{ г/см}^3$ .

Металлическая матрица представляет собой твердый раствор на основе меди (рис. 3). По данным микрорентгеноспектрального анализа, в кристаллической решетке Cu растворено небольшое количество титана (область 1 в табл. 1). Упрочняющими фазами являются образовавшиеся в результате синтеза частицы карбида титана TiC и диборида титана TiB<sub>2</sub>. По результатам фазового рентгеноструктурного анализа в композите зафиксированы три фазы (рис. 3). Частицы серого цвета глобулярной формы или формы куба со скругленными вершинами соответствуют соединению TiC (рис. 4а), а частицы черного цвета правильной огранки соответствуют по химическому составу соединению TiB<sub>2</sub> (рис. 4б). Частицы карбида титана TiC имеют размеры от 0.1 до 1.0 мкм, а частицы диборида титана TiB<sub>2</sub> — от 0.5 до 3.0 мкм.

Микротвердость медной матрицы синтезированного композита составила 450 HV0.05, что свидетельствует об ее упрочнении. Выполненные ранее исследования показали, что при охлаждении легированного титаном твердого раствора на основе меди возможно гомогенное выделение наноразмерных частиц интерметаллидов, например TiCu<sub>4</sub> [18]. При анализе химического состава



**Рис. 4.** Микроструктура композита Cu–Ti–C–B, изображение во вторичных электронах: а — участок с преобладанием частиц карбида титана TiC; б — участок с преобладанием частиц диборида титана TiB<sub>2</sub>.

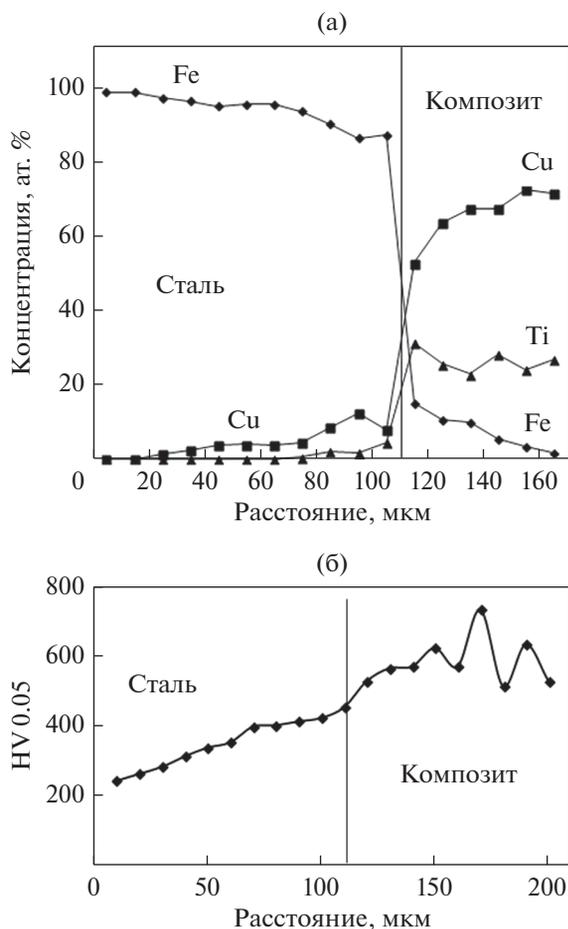


Рис. 5. Распределение химических элементов (а) и микротвердости (б) в диффузионной зоне на границе композита и внешней стальной оболочки.

участков с минимальным количеством частиц (например, участок 1 на рис. 4а) было обнаружено, что содержание титана несколько выше, чем необходимо для образования частиц TiC (табл. 1). Поэтому нельзя исключать возможность гомогенного выделения наноразмерных частиц TiCu<sub>4</sub> в твердом растворе.

Микротвердость участков с наибольшим количеством частиц TiC (таких, как участок 2 на рис. 4а) в среднем составляет 760 HV0.1, а участков, обогащенных частицами TiB<sub>2</sub> (участок 3 на

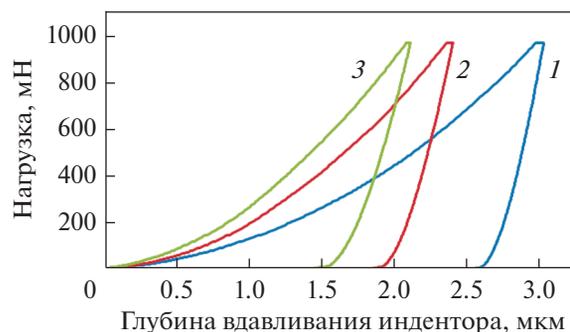


Рис. 6. Кривые нагружения структурных составляющих композита (цифры соответствуют участкам, отмеченным на рис. 4).

рис. 4б), достигает значений 1042 HV 0.1. Общая твердость композита – 60–62 HRC.

На границе композита со стальной оболочкой наблюдается диффузионное взаимодействие. Медь диффундирует в сталь на глубину 80 мкм, а титан – на глубину 20 мкм (рис. 5а). Железо из стали проникает в композит на глубину 50 мкм. Значения микротвердости в этой зоне плавно меняются (рис. 5б).

По результатам инструментального микроиндентирования (рис. 6, табл. 2) установлено, что неравномерное распределение упрочняющих фаз по объему композита обуславливает неравномерность распределения микромеханических свойств. Максимальное упрочнение наблюдается в зонах с повышенным содержанием диборида титана TiB<sub>2</sub>, таких как участок 3 на рис. 4б. Контактный модуль упругости композитов  $E^*$  в областях, обогащенных частицами упрочняющих фаз, значительно увеличивается, что обусловлено наличием частиц упрочняющих фаз TiC и TiB<sub>2</sub>.

В работе [19] показано, что отношение  $H_{IT}/E^*$  характеризует долю упругой деформации в общей деформации при индентировании. Кроме того, этот показатель косвенно характеризует износостойкость структурных составляющих композита [11]. Как и следовало ожидать, повышенное содержание частиц TiB<sub>2</sub> в композите наиболее заметно повлияло на повышение этого отношения (табл. 2).

Таблица 2. Микромеханические свойства композита Cu–Ti–C–B

№ участка на рис. 4	$H_{IT}$ , ГПа ( $\pm 1.5$ )	$HV_{0.1}$ ( $\pm 1.4$ )	$E^*$ , ГПа ( $\pm 18$ )	$W_t$ , нДж ( $\pm 7.3$ )	$W_e$ , нДж ( $\pm 1.2$ )	$h_{max}$ , мкм ( $\pm 0.2$ )	$H_{IT}/E^*$	$\phi$ , %	$C_{IT}$ , %
1	4.8	450	243	100	16.5	3.1	0.019	83.6	14.8
2	8.1	760	278	80.8	19.1	2.5	0.028	77	13.6
3	11.0	1042	293	74.5	21.9	2.2	0.037	71	4.7

**Таблица 3.** Результаты испытаний на абразивную износостойкость

Тип абразива	$m_0$ , г	$m_1$ , г	$\Delta m_{\text{отн}}$ , %	$I_h$ , $10^{-8}$	$W$ , кДж/см <sup>3</sup>	$\epsilon$	$f$	$R_a$ , мкм
40X (эталон)								
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7.266	7.067	2.7	3.6	18.5	1	0.65	2.0
SiC		6.782	6.7	3.5	19.1	1	0.66	2.2
СВС-композит системы Cu–Ti–C–В								
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7.925	7.833	1.1	1.2	9.7	0.4	0.45	1.1
SiC		7.636	3.7	1.5	11.3	0.5	0.55	1.1
СВС-композит системы Fe–Ti–C–В (структура описана в работе [12])								
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7.332	7.242	1.2	1.2	9.5	0.3	0.4	1.3
SiC		7.087	3.3	1.5	10.3	0.7	0.5	1.5

Областям ( $\gamma + \text{TiB}_2$ ) соответствует минимальное значение работы пластической деформации при индентировании ( $\phi$ ). Ползучесть при индентировании  $C_{IT}$  (indentation creep) [15], характеризует склонность материала к формоизменению при постоянно действующей нагрузке. Максимальные значения  $C_{IT}$  зафиксированы в зонах композита с минимальным содержанием упрочняющих фаз, таких как участок 1 на рис. 4а. Интересно, что области, упрочненные преимущественно частицами карбида титана TiC (участок 2 на рис. 4а), характеризуются практически такими же значениями показателя  $C_{IT}$ , что и области без упрочняющих фаз (табл. 2).

Испытания на абразивный износ показали, что трибологические свойства композита Cu–Ti–C–В существенно превышают свойства эталона и находятся на уровне свойств композита системы Fe–Ti–C–В (табл. 3), структура которого подробно была рассмотрена ранее в работе [12]. Интенсивность изнашивания  $I_h$  одинакова для этих композитов при испытаниях по корунду и карбиду кремния (табл. 3).

Удельная работа изнашивания  $W$ , относительный износ  $\epsilon$  и коэффициент трения  $f$  немного меньше при испытаниях по корунду, чем по карбиду кремния. Шероховатость поверхности СВС-композитов в 2 раза меньше по сравнению с эталоном (табл. 3). Минимальные значения  $R_a$  зафиксированы для композита с медной матрицей. Вероятно, это обусловлено более высокой по сравнению с железом пластичностью медной матрицы, которая хорошо релаксирует возникающие в ходе испытаний на абразивную износостойкость напряжения, препятствуя появлению микросколов

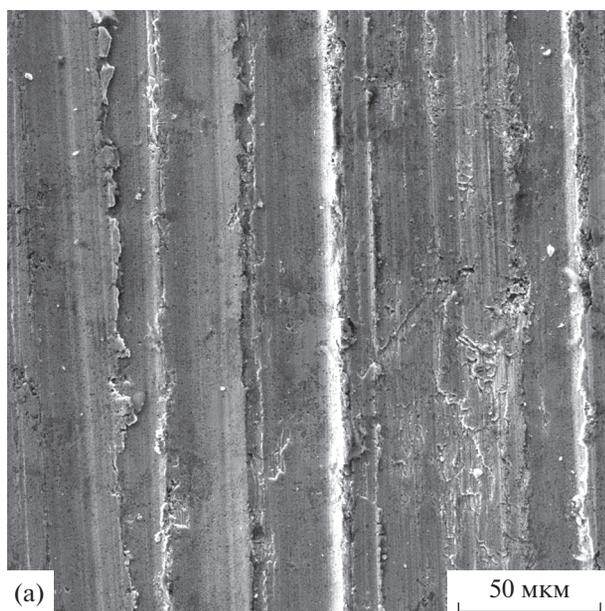
на границах между матрицей и частицами упрочняющих фаз (рис. 7). Рельеф поверхности износа композита системы Cu–Ti–C–В соответствует абразивному изнашиванию по механизму пластического оттеснения (царапания) в результате многократно повторяющегося деформирования медной матрицы, предложенному и подробно рассмотренному Хрущовым [20].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При СВС исходных порошков Cu, Ti, C, V<sub>4</sub>C, размещенных во внутреннем объеме стальной трубной оболочки и нагретых в печи до температуры начала синтеза 1020°C, формируется единая монолитная “сэндвич-пластина”, состоящая из наружной стальной оболочки, диффузионно связанной с синтезированным внутри нее композитом. Матрицей образовавшегося после СВС-композита является твердый раствор на основе меди. Упрочняющие фазы – частицы карбида титана TiC размерами от 0.1 до 1.0 мкм и диборида титана TiB<sub>2</sub> размерами от 0.5 до 3.0 мкм, которые неравномерно распределены по объему композита.

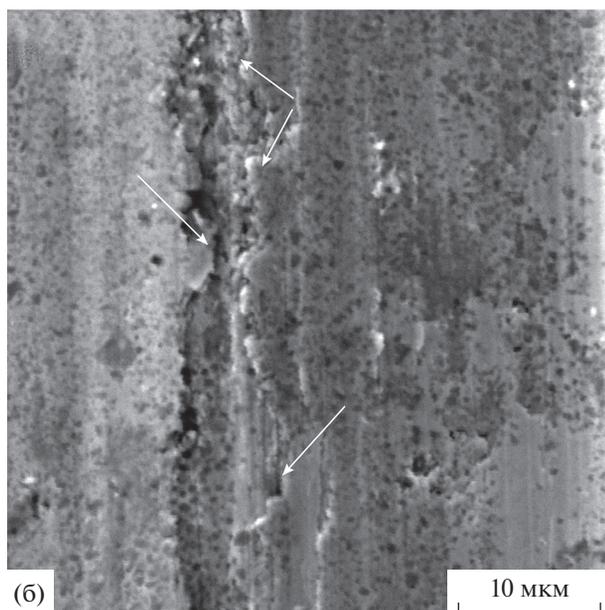
При выбранном соотношении исходных порошков после прессования в гидравлическом прессе при нагрузке 250 МПа при температуре 900°C в центральной части сэндвич-пластины поры отсутствовали. Плотность композита составила 6.8 г/см<sup>3</sup>. Единичные поры наблюдали только на границе композита с внешней стальной оболочкой.

Неравномерное распределение частиц упрочняющих фаз по объему композита обусловило неоднородность механических свойств отдельных структурных составляющих. Области твердого раствора с минимальным содержанием упрочня-



(a)

50 мкм



(б)

10 мкм

**Рис. 7.** Рельеф поверхности износа композита: а – до-  
рожки износа, б – пластическое отгеснение (отмечено  
стрелками).

ющих фаз характеризуются минимальными значениями твердости, модуля упругости, работы упругой деформации при индентировании и соотношения  $H_{IT}/E^*$  и максимальными значениями показателей пластичности: составляющей работы пластической деформации при индентировании и ползучести (indentation creep).

Трибологические свойства композита Cu–Ti–C–B находятся на уровне композита системы Fe–Ti–C–B. Изнашивание композита системы Cu–Ti–C–B происходит по механизму пластического отгеснения (царапания) в результате многократ-

но повторяющегося деформирования медной матрицы без образования сколов и микротрещин.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФ № 22-29-00188.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Амосов А.П., Боровинская И.П., Мержанов А.Г. Порошковая технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза материалов. М.: Машиностроение-1, 2007. 472 с.
2. Мержанов А.Г. Твердопламенное горение. Черноголовка: ИСМАН, 2000. 224 с.
3. Криволицкий К.С., Амосов А.П., Самборук А.Р. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез ультрадисперсных и наноразмерных порошков композиций TiC–SiC и TiC–Nb // Вестн. Самарского гос. техн. ун-та. Сер. Технические науки. 2016. Т. 51. № 3. С. 137–143.
4. Левашов Е.А., Рогачев А.С., Курбаткина В.В., Миксимов Ю.М., Юхвид В.И. Перспективные материалы и технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. М.: МИСиС, 2011. 377 с.
5. Баят О., Хаванди А.Р., Гесемзаде Р. Синтез интерметаллического соединения TiCr<sub>2</sub> из исходно механоактивированных порошков путем их совместного кальцитермического восстановления // ФММ. 2018. Т. 119. № 5. С. 469–477.
6. Николин Б.В., Матевосян М.Б., Кочуров С.П., Пугачева Н.Б. Патент на изобретение № 2680489. Способ изготовления многослойной износостойкой пластины. Приоритет от 10.11.2017 до 10.11.2037.
7. Шукин А.С., Сычёв А.Е. Особенности строения переходной зоны NiAl/Mo, сформированной в процессе самораспространяющегося высокотемпературного синтеза // ФММ. 2019. Т. 120. № 9. С. 925–930.
8. Колачев Б.А., Елагин В.И., Ливанов В.А. Металловедение и термическая обработка цветных металлов и сплавов. М.: МИСиС. 2005. 432 с.
9. Захаров А.М. Диаграмма состояния двойных и тройных систем. М.: Металлургия, 1990. 350 с.
10. Головин Ю.И. Наноиндентирование и его возможности. М.: Машиностроение, 2009. 312 с.
11. Leyland A., Matthews A. On the Significance of the H/E Ratio in Wear Control: a Nanocomposite Coating Approach to Optimized Tribological Behavior // Wear. 2000. V. 246. P. 1–11.
12. Пугачева Н.Б., Николин Ю.В., Сенаева Е.И., Мalyгина И.Ю. Структура СВС-композитов системы Fe–Ti–C–B // ФММ. 2019. Т. 120. № 11. С. 1174–1180.
13. Pugacheva N.B., Nikolin Yu.V., Malygina I. Yu., Trushina E.V. Formation of the structure of Fe–Ni–Ti–C–B composites under self-propagating hightemperature synthesis // AIP Conference Proceedings. 2018. V. 2053. P. 020013. <https://doi.org/10.1063/1.5084359>
14. Pugacheva N.B., Nikolin Yu.V., Senaeva E.I. The structure and wear resistance of a Ti–Ni–Fe–C–B com-

- posite // AIP Conference Proceedings. 2019. V. 2176. P. 020007.  
<https://doi.org/10.1063/1.5135119>
15. ГОСТ Р 8.748–2011 (ИСО 14577-1: 2002). Металлы и сплавы. Измерение твердости и других характеристик материалов при инструментальном индентировании. М.: Стандартинформ, 2012. 32 с.
  16. Макаров А.В., Кориунов Л.Г., Малыгина И.Ю., Осинцева А.Л. Влияние лазерной закалки и последующей термической обработки на структуру и износостойкость цементированной стали 20ХН3А // ФММ. 2007. Т. 103. № 5. С. 536–548.
  17. Саврай Р.А., Скорынина П.А., Макаров А.В., Осинцева А.Л. Влияние жидкостной цементации при пониженной температуре на микромеханические свойства метастабильной аустенитной стали // ФММ. 2020. Т. 121. № 10. С. 1109–1115.
  18. Пугачева Н.Б., Сенаева Е.И., Волкова Е.Г., Макаров А.В., Горюлева Л.С. Микроструктура выполненного лазерной сваркой соединения хромоникелевой стали и титанового сплава с медной вставкой // ФММ. 2019. Т. 120. № 8. С. 845–853.  
<https://doi.org/10.1134/S0015323019080126>
  19. Petrzlik M.I., Levashov E.A. Modern methods for investigating functional surfaces of advanced materials by mechanical contact testing. //Crystallogr. Reports. 2007. V. 52. P. 966–974.  
<https://doi.org/10.1134/S1063774507060065>
  20. Хрущов М.М., Бабичев М.А. Абразивное изнашивание. М.: Наука, 1970. 252 с.

СТРУКТУРА,  
ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФФУЗИЯ

УДК 669.3'71'24:539.89

**ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ МЕХАНИЧЕСКИХ ИСПЫТАНИЙ  
НА СВОЙСТВА НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО СПЛАВА Cu–14Al–3Ni,  
ПОЛУЧЕННОГО КРУЧЕНИЕМ ПОД ВЫСОКИМ ДАВЛЕНИЕМ**

© 2022 г. А. Э. Свирид<sup>а, \*</sup>, В. Г. Пушкин<sup>а, b</sup>, Н. Н. Куранова<sup>а, b</sup>,  
Н. В. Николаева<sup>а</sup>, А. Н. Уксусников<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Институт физики металлов УрО РАН, ул. С. Ковалевской, 18, Екатеринбург, 620108 Россия

<sup>б</sup>Уральский федеральный университет им. первого Президента РФ Б.Н. Ельцина, ул. Мира, 19, Екатеринбург, Россия

\*e-mail: svirid2491@rambler.ru

Поступила в редакцию 13.07.2021 г.

После доработки 26.08.2021 г.

Принята к публикации 03.09.2021 г.

Используя испытания на растяжение в комплексе с методами электронной микроскопии и рентгеновского анализа, получены данные о механических свойствах при различных температурах и характере разрушения ультрамелкозернистого (УМЗ) сплава с эффектом памяти формы Cu–14 мас. % Al–3 мас. % Ni. УМЗ-структура сплава была создана методом большой пластической деформации кручением под высоким давлением. По результатам выполненных исследований, в зависимости от температуры и скорости деформации при механических испытаниях выявлены два варианта механического поведения УМЗ-сплава. В первом случае, при умеренных температурах испытаний (300, 423, 473 К) наблюдается стадия деформации сплава в мартенситном состоянии с высоким коэффициентом упрочнения и умеренным равномерным относительным удлинением и сужением. Второй, при повышенных температурах испытаний (573 и 673 К) отличается, прежде всего, за счет динамической рекристаллизации, повышенной равномерной и, особенно, сосредоточенной пластической деформацией наряду с умеренным упрочнением.

**Ключевые слова:** медные сплавы, термоупругое мартенситно превращение, кручение под высоким давлением, эффект памяти формы, структура, температурная зависимость механических свойств

DOI: 10.31857/S0015323022010132

## ВВЕДЕНИЕ

Температурные, механические и другие внешние воздействия, обеспечивающие термоупругие мартенситные превращения (ТМП), позволяют реализовать целый ряд необычных и практически важных физических явлений в различных сплавах. Обусловленные ТМП циклически обратимые эффекты памяти формы (ЭПФ), гигантские сверхупругость, демпфирование, калорические эффекты (включающие магнитокалорические, электрокалорические, барокалорические, эласто-калорические), выделяют интеллектуальные (или smart) сплавы в особый отдельный класс инновационно привлекательных конструкционных полифункциональных металлических материалов, востребованных в эффективных наукоемких и экологических технологиях [1–10].

Развитие современной техники диктует создание таких smart-сплавов, которые могут быть использованы в изделиях, устройствах и механизмах в широком спектре соответствующих термодинамических и иных условий эксплуатации. Однако,

критическим недостатком большинства поликристаллических smart-материалов (за исключением бинарных сплавов никелида титана) являются их низкая пластичность и хрупкость, которые не позволяют реализовать присущие им уникальные эффекты не только в циклическом многократном, но даже в однократном применении. Поэтому все более важными становятся задачи разработки методов получения, выбора оптимального легирования и термомеханической обработки различных поликристаллических smart-материалов с целью их пластификации для последующего разнообразного индустриального применения.

К таким экономически перспективным материалам относятся медные  $\beta$ -сплавы с ТМП и ЭПФ систем Cu–Al–Ni, Cu–Zn–Al и других, которые имеют гораздо меньшую стоимость, лучшие тепло- и электропроводность, технологическую обрабатываемость по сравнению с сплавами никелида титана [2, 3, 11]. В монокристаллическом состоянии медные  $\beta$ -сплавы обладают превосходными характеристиками ЭПФ. Вместе с

**Таблица 1.** Критические температуры начала ( $M_s$ ,  $A_s$ ) и конца ( $M_f$ ,  $A_f$ ) ТМП сплава Cu–14Al–3Ni после различных обработок

Обработка	$M_s$ , К	$M_f$ , К	$A_s$ , К	$A_f$ , К	$\Delta T^*$ , К
Зак. 1223 К	250	230	265	285	35
КВД, 10 об.	320	300	400	440	110

$$* \Delta T = 1/2\{(A_s + A_f) - (M_s + M_f)\}.$$

тем в обычном крупнозернистом состоянии данные поликристаллические сплавы отличают низкие пластичность, трещиностойкость, усталостная долговечность [3, 11]. Одной из ключевых причин, препятствующих практическому использованию сплавов с ЭПФ, является их интеркристаллитная хрупкость [3].

Известно, что заметное улучшение прочностных и пластических характеристик сплавов с ЭПФ на основе никелида титана достигается при формировании ультрамелкозернистой (УМЗ) структуры [12]. УМЗ-структура в данных сплавах в научных исследованиях обеспечивается применением прогрессивных термо-деформационных технологий на основе ряда методов большой пластической деформации, в том числе прессованием или кручением под высоким давлением (КВД), а в практике – многопроходной прокаткой или волочением в полосу, стержни и проволоку.

В наших недавних работах [12–17] было также обнаружено существенное ослабление охрупчивания медных сплавов с ЭПФ, достигаемое за счет радикального уменьшения при большой пластической деформации размера зерен и увеличения протяженности их границ. Различные иные способы с использованием легирующих добавок, термообработки, быстрой закалки, порошковой металлургии и ряда других оказались безуспешными и не обеспечивали заметного измельчения зеренной структуры данных сплавов и улучшения их пластичности [18–27]. Поскольку механическое поведение медных УМЗ-сплавов с ЭПФ в широком интервале температур не было изучено, в данной работе предпринято исследование влияния температуры механических испытаний на фазовый состав, структуру и механические свойства УМЗ-сплава с ЭПФ системы Cu–Al–Ni.

## МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Сплав номинального химического состава Cu–14 мас. % Al–3 мас. % Ni, находящийся в аустенитном состоянии при комнатной температуре (КТ), был выплавлен из высокочистых компонентов Cu, Al, Ni (чистотой 99.99%). По данным спектрального анализа он содержит 13.95%

Al, 3.02% Ni, ост. Cu в мас. %. Слиток сплава был подвергнут при 1173–1273 К горячей ковке в прутком сечением 20 × 20 мм и закалке в воде от 1223 К, 10 мин. Для измельчения зеренной структуры сплава был применен метод КВД при 6 ГПа на 10 оборотов при КТ в плоских бойках с “лункой” (цилиндрическим углублением в нижнем бойке), выполненных из металлокерамики типа ВК-6 (92 HRC). Образцы для КВД были изготовлены в форме дисков диаметром 20 мм исходной толщиной 1.2 мм. После КВД на 10 оборотов их толщина уменьшилась до 0.5 мм. При этом истинная деформация на половине радиуса составила 6 единиц. Плоские образцы для механических испытаний на растяжение вырезали на электроискровом станке. Образцы длиной 10.0, толщиной 0.25, шириной 1.0 и длиной 4.5 мм рабочей части вырезали поперек на половине радиуса исходного диска. Поверхность образцов перед испытанием полировали алмазной пастой. Скорость испытаний  $V_{исп}$  составляла  $10^{-3}$  и  $10^{-4}$  1/с. Критические температуры начала ( $M_s$ ,  $A_s$ ) и конца ( $M_f$ ,  $A_f$ ) прямого ( $M_s$ ,  $M_f$ ) и обратного ( $A_s$ ,  $A_f$ ) ТМП определяли при циклических температурных измерениях магнитной восприимчивости (в циклах “охлаждение–нагрев–охлаждение”)  $\chi(T)$  и электросопротивления  $\rho(T)$  со скоростью, близкой 5 К/мин (табл. 1). Структуру и фазовый состав изучали методами рентгеновской дифрактометрии (РД), оптической металлографии (ОМ), просвечивающей (ПЭМ) и растровой электронной микроскопии (РЭМ). РД выполняли в монохроматизированном медном излучении  $K_{\alpha}$ . Использовали ПЭМ Tecnaï G<sup>2</sup> 30 при ускоряющем напряжении 300 кВ, РЭМ Quanta 200, оснащенный системой Pegasus, при ускоряющем напряжении 30 кВ. Измерения микротвердости по Виккерсу ( $HV$ ) проводили на приборе Micromet 5101 с пирамидальным алмазным индентором при нагрузке 1 Н.

## РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Изученный литой и кованный медный  $\beta$ -сплав при последующем охлаждении на воздухе слитка или поковки испытывает распад по схеме  $\beta \rightarrow \beta_1 + \gamma_2$  (при температурах выше  $T_{ЭР}$ , близкой 840 К) и эвтектоидный распад  $\beta_1 \rightarrow \alpha + \gamma_2$  (при температурах ниже  $T_{ЭР}$ ) (рис. 1а), что согласуется с известными данными [2].

Однако закалка сплава после горячейковки может предотвратить эвтектоидный распад (рис. 1б). Известно, что  $\beta$ -аустенит даже при закалке в процессе быстрого охлаждения при температурах выше  $T_{ЭР}$  и  $M_s$  успевает испытать два последовательных фазовых структурных перехода “беспорядок–порядок” ( $\beta \rightarrow \beta_2(B2) \rightarrow \beta_1(D0_3)$ ) [3]. При этом вследствие многозародышевого механизма перехода образуется особая субструктура анти-

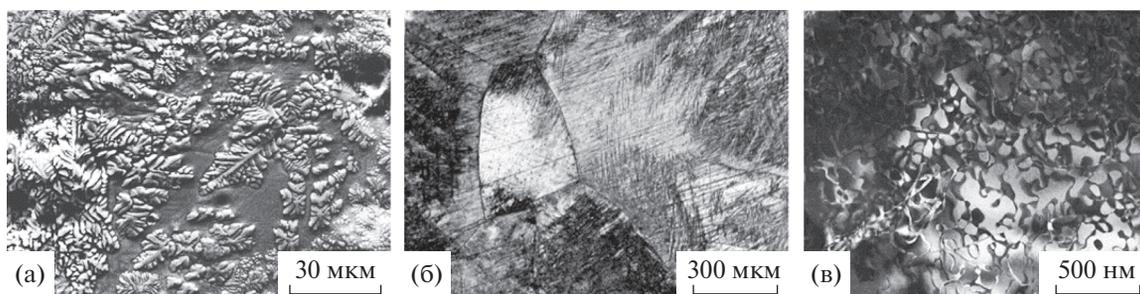


Рис. 1. РЭМ-изображение в обратно рассеянных электронах (а), ОМ-изображение (б) и ПЭМ-изображение (в) структуры сплава Cu–14Al–3Ni в литом (а) и закаленном аустенитном (б, в) состояниях.

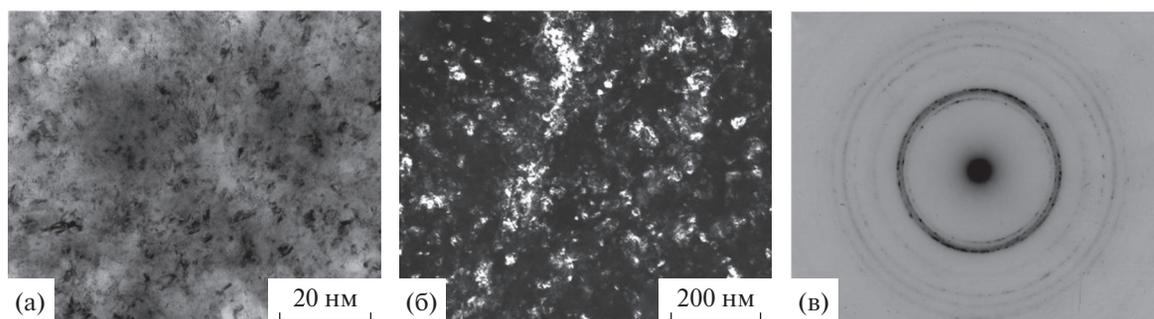


Рис. 2. Светло- (а) и темнопольное (б) ПЭМ-изображения микроstructures и соответствующая микроэлектроннограмма (в) сплава Cu–14Al–3Ni после закалки от 1223 К и КВД на 10 оборотов.

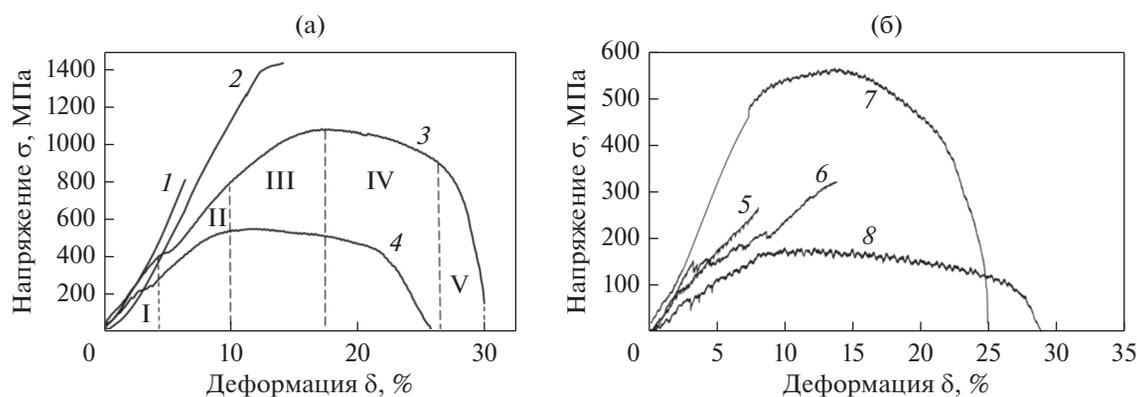
фазных доменов, визуализируемых по появлению их границ (АФГ) на темнопольных ПЭМ-изображениях в сверхструктурных отражениях (рис. 1в). Поскольку дальний атомный порядок упорядоченной аустенитной фазы наследуется мартенситом при ТМП, это обеспечивает реализацию эффектов ориентационной кристаллоструктурной обратимости и фазовой термоупругости в сплавах [1–6].

По данным РД в закаленном  $\beta_1$ -сплаве при температурах ниже  $M_s$ , близкой 250 К (табл. 1) появляются две мартенситные фазы:  $\beta'_1$  (18R) (с параметрами длиннопериодной моноклинной решетки, близкими  $a = 0.4450$  нм,  $b = 0.5227$  нм,  $c = 3.8050$  нм,  $\beta = 91.0^\circ$ ) и  $\gamma'$  (2H) (с параметрами орторомбической решетки, близкими  $a = 0.4390$  нм,  $b = 0.5190$  нм,  $c = 0.4330$  нм). Установлено, что КВД на 10 оборотов при КТ вызывает деформационное ТМП с образованием смеси трех мартенситных фаз  $\alpha'$ ,  $\beta'_1$  и  $\gamma'$ . Обнаруживаемые при этом брэгговские отражения существенно уширены (с полушириной линий до 2 град), и совпадают с наиболее сильными линиями данных мартенситных фаз.

ПЭМ-исследования показали, что в результате КВД на 10 оборотов в сплаве Cu–14Al–3Ni сформировалась однородная нанозернистая мартенситная структура, характеризуемая кольцевым

распределением рефлексов на микроэлектроннограммах (см. рис. 2). Из количественного анализа светло- и темнопольных ПЭМ-изображений микроstructures сплава после КВД на 10 оборотов следует, что размеры наблюдаемых произвольно ориентированных наноразмерных зерен варьируются в пределах от 10 до 80 нм и составляют в среднем 30 нм. Видно, что в более крупных из них присутствуют пластинчатые нанодвойники. Расшифровка электронограмм также показала, что полученная в сплаве нанокристаллическая структура преимущественно содержит  $\beta'_1$ - и  $\gamma'_1$ -мартенситные фазы. Кольцевое распределение рефлексов указывает на наличие нанофаз, образующих разориентированную ультрамелкозернистую структуру.

Испытания механических свойств КВД-сплава на растяжение при двух скоростях  $V_{исп}$   $10^{-3}$  1/с (рис. 3а) и  $10^{-4}$  1/с (рис. 3б) были выполнены в широком диапазоне температур 300–673 К ниже  $T_{Эр}$  (рис. 3, табл. 2). Оказалось, что механическое поведение УМЗ-сплава в мартенситном состоянии (кривые 1 – при 300 К; 2, 5 – при 423К; 6 – при 473К) и в аустенитном (кривые 3, 7 – при 573 К и 4, 8 – при 673 К) отличается радикально. Кривые “напряжение  $\sigma$  – деформация  $\delta$ ” аустенитного УМЗ-сплава при повышенных температурах 573 и 673 К характеризуются наличием несколь-



**Рис. 3.** Условные кривые “напряжение–деформация” сплава Cu–14Al–3Ni, полученные после КВД на 10 оборотов при  $V_{исп} 1 \times 10^{-3}$  1/с при температурах: 300 (кривая 1), 423 (2); 573 (3); 673 К (4) (а) и при  $V_{исп} 10^{-4}$  1/с при 423 (5); 473 (6); 573 (7); 673 К (8) (б). Обозначены стадии деформации I–V.

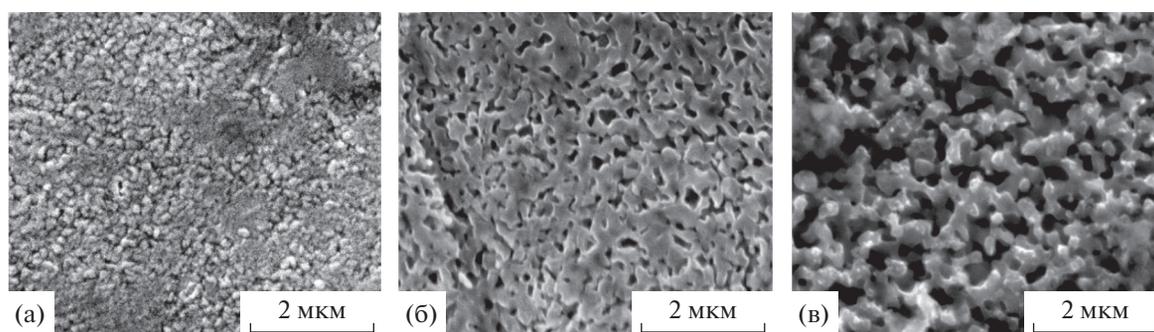
ких типичных стадий деформации: упругой (I), псевдоупругой с участком или площадкой фазовой текучести (II, на кривых 3, 4), равномерной (III, вплоть до предела прочности  $\sigma_b$ ) и двух локализованных (IV и V) вначале с постепенным и затем с ускоренным разупрочнением в формирующейся клиновидной области “шейки” разрывных образцов. Кривые “ $\sigma$ – $\delta$ ” УМЗ-сплава в мартенситном состоянии при более низких температурах испытаний (300–473 К) отличаются, во-первых, прогрессирующим по мере увеличения степени деформации упрочнением  $d\sigma/d\varepsilon_m$ , что определяет необычный вид их упругой и псевдоупругой стадий (I и II). Затем от предела текучести  $\sigma_{0.2}$  следует стадия III равномерной деформации. Другим ярким отличием является отсутствие стадий локализованной деформации (IV, V), очевидно вследствие иного механизма пластической деформации и отсутствия эффекта разупрочнения в мартенситном сплаве.

Как известно, наблюдаемая на диаграммах “ $\sigma$ – $\varepsilon$ ” при пониженной  $V_{исп}$  площадка фазовой текучести, начало которой идентифицируется напряжением  $\sigma_m$ , обусловлена сдвиговой переориентацией мартенситных кристаллов в направлении действующей силы при температурах ниже  $A_f$ . При несколько более высоких температурах (выше  $A_s$  вплоть до  $M_d$  – температуры деформационного мартенситного превращения) площадка фазовой текучести определяется в основном активацией собственно деформационно-индуцированного механизма ТМП.

Итак, УМЗ-сплав Cu–14Al–3Ni при КТ и 423 К деформируется с высоким коэффициентом деформационного упрочнения при умеренной равномерной деформации и разрушается до начала процесса локализации пластической деформации. С повышением температуры деформации до 573 и 673 К, напротив, инженерные кривые растяжения приобретают обычный вид кривых растя-

**Таблица 2.** Результаты механических испытаний на растяжение при повышенных температурах УМЗ-сплава Cu–14Al–3Ni, полученного КВД на 10 оборотов

№	$T$ испытания, К	Скорость, 1/с	$\sigma_b$ , МПа	$\sigma_{0.2}$ , МПа	$d\sigma/d\varepsilon_m$ , ГПа	$\sigma_m$ , МПа	$\delta_p$ , %	$\delta_{c1}$ , %	$\delta_{c2}$ , %	$\delta$ , %	$\varepsilon_m$ , %
1	300	$10^{-3}$	800	–	20.0	–	5	–	–	5	–
2	423	$10^{-3}$	1450	1000	12.8	–	6	–	–	6	–
3	573	$10^{-3}$	1100	800	5.3	400	8	9	3	20	1.5
4	673	$10^{-3}$	580	400	3.2	200	6	10	4	20	1.5
5	423	$10^{-4}$	280	200	4.0	100	6	–	–	6	1.5
6	473	$10^{-4}$	320	280	2.7	150	11	–	–	11	2.0
7	573	$10^{-4}$	570	470	1.7	–	6	9	3	18	–
8	673	$10^{-4}$	170	60	1.6	–	10	15	2	27	–



**Рис. 4.** РЭМ-изображения микроструктуры сплава Cu–14Al–3Ni после отжига при 673 К, 30 мин (а), после деформации растяжением при температуре 673 К со скоростью  $V_{исп} = 10^{-4}$  1/с в области равномерной деформации (б) и в области локализации деформации (в).

жения для сталей и сплавов (рис. 3). При повышенных температурах растет величина сосредоточенной деформации  $\delta_c$  и снижается величина равномерной пластической деформации  $\delta_p$  УМЗ-сплава Cu–14Al–3Ni (табл. 2).

Площадка фазовой текучести, наблюдаемая в процессе растяжения при 423 и 473 К образцов сплава Cu–14Al–3Ni, отсутствует при повышенных температурах деформации 573 и 673 К в случае испытаний со скоростью деформации  $10^{-4}$  1/с, поскольку деформация проходит в стабильном аустените (выше температуры  $A_f$  и  $M_d$ ; рис. 3б, кривые 7, 8) и не способна индуцировать ТМП (в отличие кривых 5 и 6 на рис. 3). Однако, площадка появляется в случае увеличения  $V_{исп}$  на порядок, т.е. до  $10^{-3}$  1/с (кривые 3, 4 на рис. 3а). При этом  $\epsilon_m$  составляет 1–2%.

Интересно также отметить, что в процессе растяжения УМЗ-сплава при температуре 573 К достигается высокая пластичность при достаточно высоком напряжении течения  $\sigma_{0,2}$  и интенсивном падении напряжения на стадии локализации деформации  $\delta_c$ . Возможно, это связано с осуществлением механизма зернограничного проскальзывания в УМЗ-сплаве Cu–14Al–3Ni. Однако сплав не проявил сверхпластического поведения при выбранных температурах и скоростях деформации. Это можно объяснить заметным динамическим ростом зерен при повышенных температурах испытаний.

Как известно, с ростом размера зерен затрудняется зернограничное проскальзывание, являющееся необходимым условием сверхпластичности. Снижение  $V_{исп}$  с  $10^{-3}$  до  $10^{-4}$  1/с приводит к снижению временного сопротивления  $\sigma_b$  и предела текучести  $\sigma_{0,2}$  более, чем вдвое при сохранении пластичности (табл. 2). Это можно объяснить, как влиянием снижения скорости деформации, так и большей длительностью испытаний

при повышенных температурах, что соответственно, приводит к большему росту зерен.

Для более глубокого понимания структурных изменений при испытаниях была изучена микроструктура после статического отжига КВД-образцов при 673 К и после растяжения КВД-образцов при 673 К. Изучение микроструктуры образца после растяжения проводили в области его равномерной деформации и в шейке. УМЗ-сплав после КВД на 10 оборотов и отжига при 673 К (30 мин) имел средний размер зерен близкий 150 нм (рис. 4а). В результате пластической деформации при повышенной температуре в микроструктуре сплава произошли существенные изменения зеренной структуры. В области однородной деформации можно было наблюдать разноразмерность: как отдельные более крупные зерна размером  $\sim 450$  нм, так и более мелкие – размером около 100 нм, вновь образовавшиеся в результате динамической рекристаллизации (рис. 4б). Границы крупных зерен искривлены, а сами зерна имеют форму, вытянутую, как правило, в одном из двух направлений. Очевидно, что границы вновь формирующихся зерен при динамической рекристаллизации начинают мигрировать, поглощая исходные зерна с повышенной плотностью дислокаций. В условиях механических испытаний при повышенной температуре эти зерна будут продолжать расти, а их границы – продолжать мигрировать. Поэтому, вероятнее всего, в области равномерной деформации процесс замещения деформированных зерен рекристаллизованными воспроизводится и не заканчивается вплоть до разрушения образцов. В области шейки вследствие более значительной пластической деформации произошли также и качественные изменения в микроструктуре, сформированной в результате КВД: исчезла разноразмерность, свойственная начальной стадии динамической рекристаллизации, а зерна приобрели более четкую равноосную полиэдрическую огранку (рис. 4в). В среднем, размер зерен, сформиро-

**Таблица 3.** Значения микротвердости  $HV$  сплава, подвергнутого КВД на 10 оборотов, в различных структурных состояниях: после статического отжига (в захватах) и после деформации растяжением при температуре испытаний (в шейке)

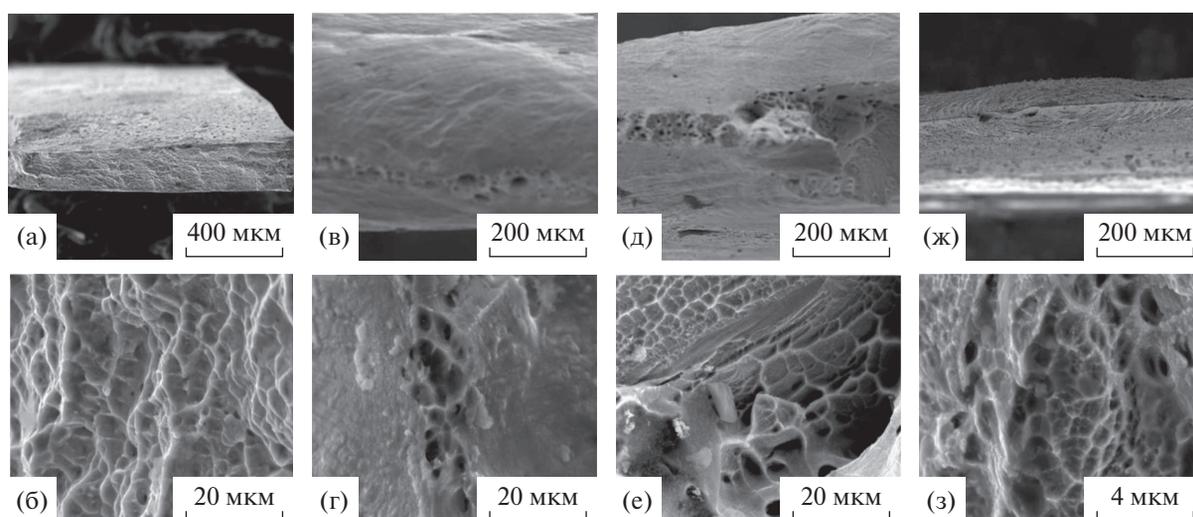
Обработка	$T_{\text{исп}}, \text{K}$	$\dot{\epsilon}, \text{c}^{-1}$	$HV, \text{МПа}$	
			захваты	шейка
Закалка от 1223 К	300		3300	3450
КВД, 10 оборотов	300	$10^{-3}$	5650	6550
КВД, 10 оборотов	673		4600	3800

ванных в результате динамической рекристаллизации при растяжении образца при 673 К, составил 250 нм, что более, чем в 1.5 раза выше, чем после статической при 673 К, 30 мин.

На образцах после механических испытаний растяжением была определена микротвердость  $HV$ . Измерения проводили на плоских захватах и в шейке образца после растяжения до разрушения (табл. 3). Видно, что после растяжения при КТ сплава  $\text{Cu-14Al-3Ni}$   $HV$  в шейке образца больше, чем в области захватов, т.е. в сплаве при испытании происходят процессы упрочнения. Напротив, в УМЗ-образцах, деформированных при температуре 673 К, значения  $HV$  в шейке ниже, чем  $HV$  в области захватов. Это обусловлено тем, что в первом случае при активизации динамической рекристаллизации происходит рост зерен более интенсивно, чем при статическом от-

жиге без нагрузки. На протекание динамической рекристаллизации косвенно указывает и осциллирующий вид кривых на стадии пластического течения при повышенных температурах, особенно при  $V_{\text{исп}} = 10^{-4} \text{ 1/с}$  (рис. 3б).

Фрактографический анализ показал, что при повышенных температурах деформации характер разрушения по деформационному и микроструктурному признакам является вязким с высокой дисперсностью ямок (или чашечек) отрыва (рис. 5б, 5г, 5е, 5з). Разрушение при повышенных температурах происходит с формированием лезвийного мелкоямочного излома во всех структурных состояниях. На изломах в области отрыва видны глубокие равноосные и продолговатые ямки. Боковая поверхность образцов после растяжения в области локализации деформации содержит равномерно распределенные линии скольжения (рис. 5а, 5в, 5д, 5ж). Таким образом, можно заключить, что характер разрушения в изучаемых сплавах зависит от структурного состояния: оно является хрупким интеркристаллитным в мартенситном исходно крупнозернистом состоянии, вязкохрупким в мартенситном УМЗ-состоянии [17] и становится квазивязким (мелкочашечным) в аустенитном УМЗ-состоянии при повышенных температурах деформации. Однако размеры ямок (или чашечек), составляя несколько микрометров, на порядок превышают средние размеры ультрамелких зерен сплава. Это обстоятельство указывает на особый интеркристаллитный, а не транскристаллитный тип вязкого разрушения, происходящего, очевидно, по большеугловым границам в УМЗ-структуре.



**Рис. 5.** РЭМ-изображения при разных увеличениях поверхности изломов сплава  $\text{Cu-14Al-3Ni}$  после растяжения со скоростью  $V_{\text{исп}} = 10^{-4} \text{ 1/с}$  при различных температурах: (а, б) 423; (в, г) 473; (д, е) 573; (ж, з) 673 К.

## ВЫВОДЫ

1. Обнаружено, что сплав Cu–14Al–3Ni, подвергнутый кручению на 10 оборотов под высоким давлением 6 ГПа, сохраняя УМЗ-структуру в мартенситном состоянии в процессе механических испытаний на растяжение при 300, 423 и 473 К, обладает высокими прочностью ( $\sigma_b = 800–1400$  МПа) и коэффициентом упрочнения, а также умеренным равномерным относительным удлинением (до 10%).

2. Установлено, что УМЗ-сплав в аустенитном состоянии при повышенных температурах испытаний 573 и 673 К характеризуется способностью за счет динамической рекристаллизации к повышенной равномерной и, особенно, сосредоточенной локализованной пластической деформации (18–27%) наряду с умеренным упрочнением ( $\sigma_b = 570–580$  МПа).

3. По данным фрактографических исследований УМЗ-сплав в мартенситном состоянии отличается вязко-хрупким (без шейкообразования), а в аустенитном состоянии (при повышенных температурах деформации) более вязким мелкоячеичным (с развитой шейкой) разрушением интeркристаллитного типа по большеугловым границам ультрамелких зерен.

Работа выполнена по тематике госзадания № АААА-А18-118020190116-6 (“Структура”) ИФМ УрО РАН с использованием научного оборудования ЦКП ИФМ УрО РАН.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Perkins J. (Ed.) Shape Memory Effects in Alloys. Plenum. London: UK, 1975. 583 p.
- Варлимонт Х., Дилей Л. Мартенситные превращения в сплавах на основе меди, серебра и золота. М.: Наука, 1980. 205 с.
- Ооцука К., Симидзу К., Судзуки Ю., Сэкигучи Ю., Тадаки Ц., Хомма Т., Миядзаки С. Сплавы с эффектом памяти формы. М.: Металлургия, 1990. 224 с.
- Duering T.W., Melton K.L., Stockel D., Wayman C.M. (Eds.) Engineering Aspects of Shape Memory Alloys; Butterworth-Heinemann: London, UK, 1990.
- Хачин В.Н., Пушин В.Г., Кондратьев В.В. Никелид титана: Структура и свойства. М.: Наука, 1992. 160 с.
- Пушин В.Г., Кондратьев В.В., Хачин В.Н. Предпереходные явления и мартенситные превращения. Екатеринбург: УрО РАН, 1998. 368 с.
- Bonnot E., Romero R., Mañosa L., Vives E., Planes A. Elastocaloric effect associated with the martensitic transition in shape-memory alloys // Phys. Rev. Lett. 2008. V. 100. P. 125901.
- Cui J., Wu Y., Muehlbauer J., Hwang Y., Radermacher R., Fackler S., Wuttig M., Takeuchi I. Demonstration of high efficiency elastocaloric cooling with large  $\delta T$  using NiTi wires // Appl. Phys. Lett. 2012. V. 101. P. 073904.
- Mañosa L., Jarque-Farnos S., Vives E., Planes A. Large temperature span and giant refrigerant capacity in elastocaloric Cu–Zn–Al shape memory alloys // Appl. Phys. Lett. 2013. V. 103. P. 211904.
- Sedlak P., Seiner H., Landa M., Novák V., Šittner P., Manosa L.I. Elastic Constants of bcc Austenite and 2H Orthorhombic Martensite in CuAlNi Shape Memory Alloy // Acta Mater. 2005. V. 53. P. 3643–3661.
- Dasgupta R. A look into Cu-based shape memory alloys: Present Scenario and future prospects // J. Mater. Res. 2014. V. 29. № 16. P. 1681–1698.
- Pushin V., Kuranova N., Marchenkova E., Pushin A. Design and Development of Ti–Ni, Ni–Mn–Ga and Cu–Al–Ni-based Alloys with High and Low Temperature Shape Memory Effects // Materials. 2019. V. 12. P. 2616–2640.
- Лукьянов А.В., Пушин В.Г., Куранова Н.Н., Свирид А.Э., Уксусников А.Н., Устюгов Ю.М., Гундеров Д.В. Влияние термомеханической обработки на структурно-фазовые превращения в сплаве Cu–14Al–3Ni с эффектом памяти формы, подвергнутом кручению под высоким давлением // ФММ. 2018. Т. 119. № 4. С. 393–401.
- Свирид А.Э., Лукьянов А.В., Пушин В.Г., Белослудцева Е.С., Куранова Н.Н., Пушин А.В. Влияние температуры изотермической осадки на структуру и свойства сплава Cu–14 мас. % Al–4 мас. % Ni с эффектом памяти формы // ФММ. 2019. Т. 120. С. 1257–1263.
- Свирид А.Э., Пушин В.Г., Куранова Н.Н., Белослудцева Е.С., Пушин А.В., Лукьянов А.В. Эффект пластификации сплава Cu–14Al–4Ni с эффектом памяти формы при высокотемпературной изотермической осадки // Письма в ЖТФ. 2020. Т. 46. С. 19–22.
- Свирид А.Э., Лукьянов А.В., Пушин В.Г., Куранова Н.Н., Макаров В.В., Пушин А.В., Уксусников А.Н. Применение изотермической осадки для мегапластической деформации beta-сплавов Cu–Al–Ni // ЖТФ. 2020. Т. 90. С. 1088–1094.
- Свирид А.Э., Пушин В.Г., Куранова Н.Н., Макаров В.В., Уксусников А.Н. Влияние термообработки на структуру и механические свойства нанокристаллического сплава Cu–14Al–3Ni, полученного кручением под высоким давлением // ФММ. 2021. Т. 122. № 9. С. 948–956.
- Pelosi A., Riviere A. Structural and mechanical spectroscopy study of the  $\beta'_1$  martensite decomposition in Cu–12% Al–3% Ni (wt %) alloy // J. Alloys Compounds. 1998. V. 268. P. 166–172.
- Dagdelen F., Gokhan T., Aydogdu A., Aydogdu Y., Adiguzel O. Effect of thermal treatments on transformation behavior in shape memory Cu–Al–Ni alloys // Mater. Letters. 2003. V. 57. P. 1079–1085.
- Li Z., Pan Z.Y., Tang N., Jiang Y.B., Liu N., Fang M., Zheng F. Cu–Al–Ni–Mn shape memory alloy processed by mechanical alloying and powder metallurgy // Mater. Sci. Eng. A. 2006. V. 417. P. 225–229.
- Suresh N., Ramamurty U. Aging response and its effect on the functional properties of Cu–Al–Ni shape memory alloys // J. Alloys Compounds. 2008. V. 449. P. 113–118.
- Dar R.D., Yan H., Chen Y. Grain boundary engineering of Co–Ni–Al, Cu–Zn–Al, and Cu–Al–Ni shape memory alloys by intergranular precipitation of a ductile phase // Appl. Phys. Lett. 2013. V. 103. P. 211904.

- tile solid solution phase // *Scripta Mater.* 2016. V. 115. P. 113–117.
23. *La Roca P., Isola L., Vermaut Ph., Malarria J.* Relationship between grain size and thermal hysteresis of martensitic transformations in Cu-based shape memory alloys // *Scripta Mater.* 2017. V. 135. P. 5–9.
24. *Zhang X., Zhao X., Wang F., Qingsuo L., Wang Q.* Microstructure, mechanical properties and shape memory effect of Cu–Hf–Al–Ni alloys // *Mater. Sci. Techn.* 2018. V. 34. № 12. P. 1497–1501.
25. *Svirid A.E., Pushin V.G., Kuranova N.N., Luk'yanov A.V., Pushin A.V., Uksusnikov A.N., Ustyugov Y.M.* The structure–phase transformations and mechanical properties of the shape memory effect alloys based on the system Cu–Al–Ni // *Mater. Today: Proceedings.* 2017. V. 4. P. 4758–4762.
26. *Свирид А.Э., Куранова Н.Н., Лукьянов А.В., Макаров В.В., Николаева Н.В., Пушин В.Г., Уксусников А.Н.* Влияние термомеханической обработки на структурно-фазовые превращения и механические свойства сплавов Cu–Al–Ni с памятью формы // *Известия вузов. Физика.* 2018. Т. 61. № 9. С. 114–119.
27. *Свирид А.Э., Лукьянов А.В., Макаров В.В., Пушин В.Г., Уксусников А.Н.* Влияние легирования алюминием на структуру, фазовые превращения и свойства сплавов Cu–Al–Ni с эффектом памяти формы // *Челябинский физико-мат. журнал.* 2019. Т. 4. С. 108–117.

## ПРОЧНОСТЬ И ПЛАСТИЧНОСТЬ

УДК 669.784:539.422.5

# МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛОМАТРИЧНЫХ КОМПОЗИТОВ С ГРАФЕНОМ И УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ

© 2022 г. А. Г. Шейнерман\*

*Институт проблем машиноведения РАН, Большой пр. В.О., 61, Санкт-Петербург, 199178 Россия*

*\*e-mail: asheinerman@gmail.com*

Поступила в редакцию 15.04.2021 г.

После доработки 31.08.2021 г.

Принята к публикации 10.09.2021 г.

Дан обзор результатов недавних экспериментов, а также компьютерного и теоретического моделирования механических свойств металломатричных композитов с графеном и углеродными нанотрубками. Рассмотрены механизмы упрочнения композитов, а также результаты моделирования их пластической деформации и прочностных свойств. Исследовано влияние размеров включений и характеристик границ раздела на прочность и пластичность таких композитов. Обсуждаются различные процессы пластической деформации и разрушения металломатричных композитов с графеном и углеродными нанотрубками, а также влияние этих процессов на механические свойства таких композитов. Рассмотрено влияние неоднородного распределения зерен металлической матрицы по размерам на прочность и пластичность металломатричных композитов с графеном и углеродными нанотрубками.

*Ключевые слова:* композиты, графен, прочность, пластичность

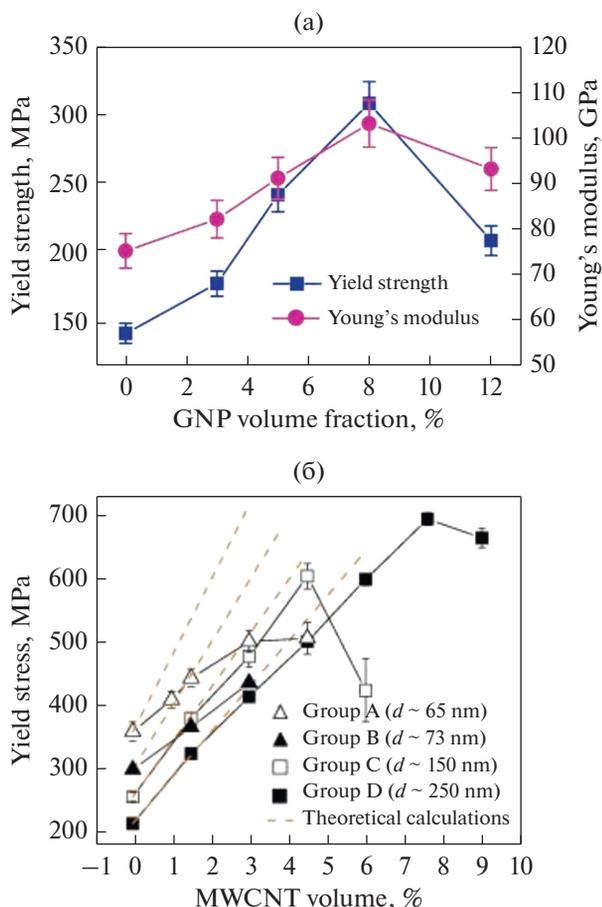
**DOI:** 10.31857/S0015323022010120

### ОГЛАВЛЕНИЕ

1. Введение.....	63	6.1. Слоистые композитные микростолбики с параллельными слоями графена.....	80
2. Прочность и пластичность композитов: экспериментальные данные.....	64	6.2. Металломатричные композиты с параллельными пластинками графена и углеродными нанотрубками.....	82
3. Результаты компьютерного моделирования.....	66	6.3. Композиты с бимодальным и тримодальным распределением зерен по размеру.....	83
3.1. Металломатричные композиты с графеном.....	66	6.3.1. Бимодальные металломатричные композиты с графеном.....	83
3.2. Композиты с однослойными углеродными нанотрубками.....	68	6.3.2. Бимодальные и тримодальные металломатричные композиты с углеродными нанотрубками.....	85
4. Механизмы увеличения предела текучести.....	70	7. Заключение.....	87
4.1. Перенос нагрузки на графеновые пластинки и углеродные нанотрубки.....	71	Список литературы.....	87
4.2. Образование дислокаций несоответствия.....	73		
4.3. Образование петель Орована.....	76		
4.4. Ограничение роста дислокационных петель зернограницными пластинками графена или зернограницными нанотрубками.....	76		
4.5. Уменьшение предела текучести при высоком содержании графена или углеродных нанотрубок.....	77		
5. Механизмы деформационного упрочнения.....	77		
6. Процессы пластической деформации композитов: эксперименты и теоретическое моделирование.....	80		

### 1. ВВЕДЕНИЕ

Композиты с металлической матрицей, армированные графеном (Gr) и углеродными нанотрубками (УНТ, CNT), привлекают большое внимание как материалы нового поколения для широкого спектра инженерных приложений [1–24]. В частности, высокие значения модулей упругости, высокая прочность на разрыв, хорошая износостойкость, низкая плотность, а также высокая электро- и теплопроводность делают графен и УНТ отличными армирующими материалами для композитов с металлической матрицей. Недав-



**Рис. 1.** (а) Зависимости предела текучести и модуля Юнга композита Cu/Gr от объемной доли графена [29]. (б) Зависимости предела текучести композита Al/CNT от объемной доли многослойных УНТ (MWCNT) [30].

ние исследования показали, что включения графена или УНТ в металлах и металлических сплавах могут значительно увеличить предел текучести и предел прочности без ухудшения проводящих свойств металлической матрицы [2, 4, 5, 7, 10, 17]. Все это делает графен и УНТ очень перспективными для создания как новых легких и высокопрочных конструкционных композиционных материалов для авиации и автомобилестроения, так и прочных функциональных композиционных материалов для микроэлектронных устройств, электрических контактов и проводов [4, 13, 22, 25].

В настоящем обзоре будут рассмотрены результаты экспериментов, компьютерного моделирования методом молекулярной динамики (МД) и теоретического моделирования механических свойств металломатричных композитов с графеном и УНТ. Мы обобщим экспериментальные данные и результаты компьютерного моделирования прочности таких композитов, их предела текучести, деформационного упрочнения, пластичности, раз-

рушения и ударопрочности. Основное внимание в обзоре будет уделено механизмам повышения предела текучести и деформационного упрочнения композитов, а также результатам моделирования их пластической деформации и взаимосвязей их структуры с прочностными характеристиками.

## 2. ПРОЧНОСТЬ И ПЛАСТИЧНОСТЬ КОМПОЗИТОВ: ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ

Многочисленные эксперименты с различными композитными системами “металл/графен” и “металл/УНТ” на основе матриц из алюминия, меди, никеля, магния и титана показали, что добавление графеновых пластинок или УНТ как к объемным, так и к эпитаксиальным металлическим материалам может (хотя и не всегда) увеличить модуль Юнга, предел текучести, твердость, а также предел прочности на растяжение и сжатие таких материалов; см., напр., обзоры [1–12, 15–23, 26–28]. Однако механические свойства композитов существенно зависят от объемной доли графена или УНТ, методики и условий их синтеза, а также от геометрии и ориентации пластинок графена или УНТ (см., напр., [4, 11, 15]). Общая тенденция состоит в том, что графен или УНТ, как правило, могут улучшить механические свойства металлических материалов только при не слишком высокой объемной доле этих наполнителей, в то время как при превышении объемной доли графена или УНТ критического значения прочность и твердость композитов начинает снижаться.

В качестве примера такой тенденции на рис. 1 приведены зависимости [29, 30] модуля Юнга композита Cu/Gr и предела текучести композитов Cu/Gr и Al/CNT от объемной доли графена или УНТ. Как видно на рис. 1, модуль Юнга композита Cu/Gr и его предел текучести начинают уменьшаться при превышении объемной доли графена критического значения, равного 8%, а предел текучести композитов Al/CNT начинает уменьшаться при превышении объемной доли многослойных УНТ критического значения, лежащего в диапазоне от 4 до 8%. Уменьшение модуля Юнга композитов Cu/Gr при высокой концентрации графена свидетельствует об образовании пор, которое в свою очередь приводит к снижению прочности таких композитов. При этом образование пор в металломатричных композитах с графеном происходит из-за неоднородности распределения графена и его агломерации при высоких концентрациях графена [29]. Аналогичным образом уменьшение предела текучести композитов Al/CNT при высоких значениях объемной доли нанотрубок, по-видимому, связано с их агломерацией, приводящей к ухудшению ме-

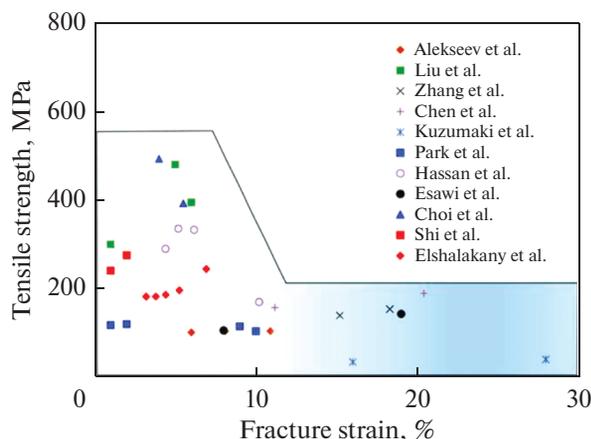


Рис. 2. Соотношения между пределом прочности и деформацией до разрушения композитов Al/CNT [15].

ханических свойств металломатричных композитов с УНТ [16].

В отличие от прочности, которая во многих случаях увеличивается за счет добавления графена или УНТ, пластинки графена и УНТ часто снижают пластичность металлических материалов (например, [4, 5, 10, 15]). Таким образом, упрочнение металломатричных композитов с графеном или УНТ часто сопровождается снижением пластичности. Пример этого для случая композитов Al/CNT приведен на рис. 2, где показаны соотношения между пределом прочности таких композитов и их деформацией до разрушения.

На рис. 2 видно, что если композиты Al/CNT характеризуются высокой прочностью, то они имеют низкую пластичность. Однако есть случаи, когда сообщалось об одновременном улучшении прочности и пластичности композитов “металл/графен” [31–35]. Соотношения между эффективностью упрочнения  $\Delta\sigma$  и изменением нормированной деформации до разрушения  $\Delta\varepsilon$  при растяжении композитов Al/Gr и Cu/Gr, полученных с помощью различных технологий изготовления, представлены на рис. 3. Здесь величины  $\Delta\sigma$  и  $\Delta\varepsilon$  определяются как  $\Delta\sigma = (\sigma_c - \sigma_m)/(\sigma_m V_f)$  и  $\Delta\varepsilon = (\varepsilon_c - \varepsilon_m)/(\varepsilon_m V_f)$ , где  $\sigma_c$  и  $\sigma_m$  – предел прочности на растяжение для композита “металл/графен” и неармированного металла соответственно,  $\varepsilon_c$  и  $\varepsilon_m$  – деформация до разрушения композита “металл/графен” и неармированного металла соответственно, а  $V_f$  – объемная доля графена. Незакрашенная область на рис. 3 представляет собой “идеальную зону”, в которой, согласно [10], достигается баланс высокой прочности и высокой пластичности, а выделенная область – зона, в которой такой баланс не достигается.

Рисунок 3 демонстрирует как общую тенденцию увеличения прочности за счет уменьшения пластичности, так и отдельные случаи, когда прочность и пластичность могут увеличиваться одновременно. Возможность одновременного повышения прочности и пластичности металломатричных композитов с графеном может быть объяснена

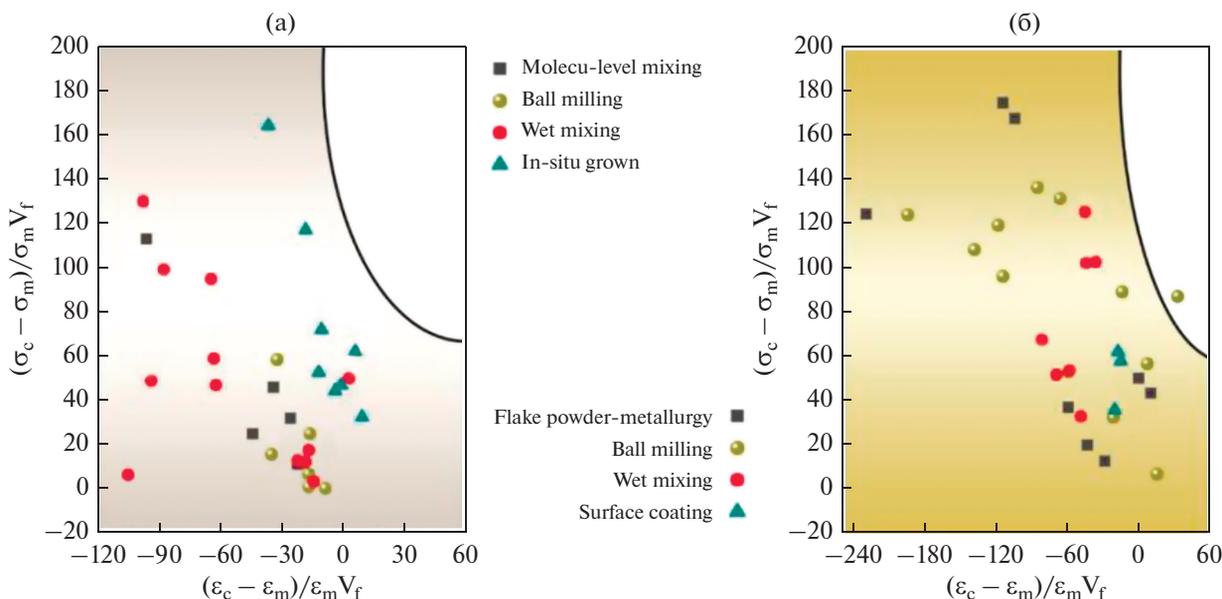


Рис. 3. Зависимости эффективности упрочнения от относительного увеличения деформации до разрушения композитов Cu/Gr (а) и Al/Gr (б), изготовленных различными методами [10]: смешивание на молекулярном уровне (molecular level mixing), помол в шаровой мельнице (ball milling), влажное перемешивание (wet mixing), рост графена на металлических частицах (in situ growth), методы порошковой металлургии (flake powder metallurgy), использование графена в качестве покрытия (surface coating).

большой площадью поверхности пластинок графена, которые способствуют накоплению дислокаций на своих границах. В свою очередь, дислокации, накапливающиеся на границах графеновых пластин в процессе пластической деформации, вызывают деформационное упрочнение и тем самым могут увеличивать не только прочность, но и пластичность композитов.

### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ КОМПЬЮТЕРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

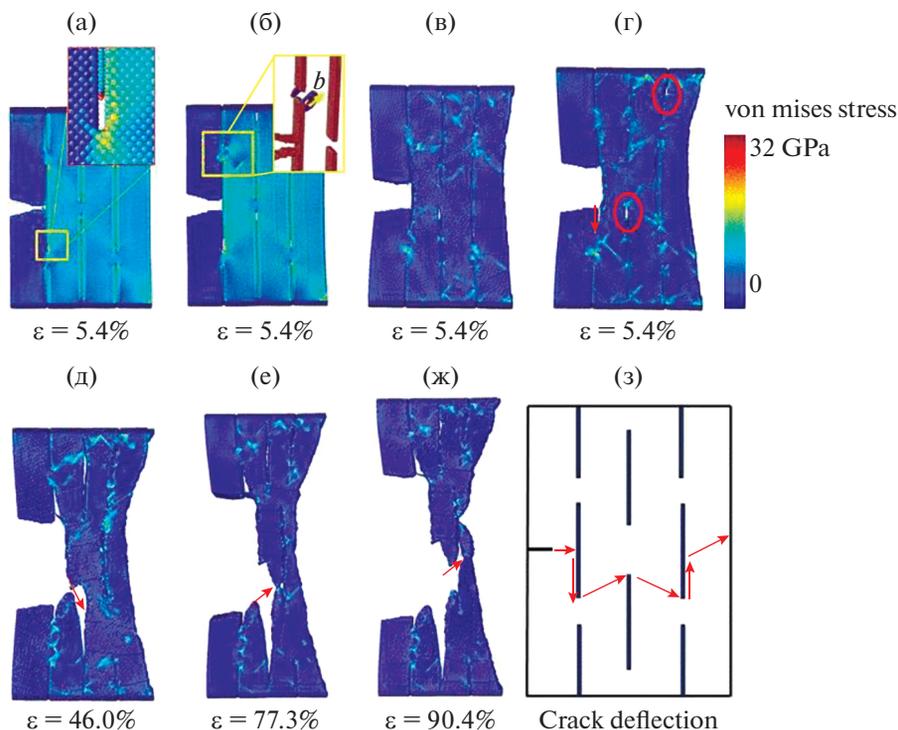
#### 3.1. Металломатричные композиты с графеном

Механические свойства металломатричных композитов с графеном, а также механизмы пластической деформации и разрушения в таких композитах также широко изучались с помощью компьютерного моделирования методом молекулярной динамики. В частности, МД-моделирование композитов Cu/Gr подтвердило увеличение модуля Юнга (напр., [36]), прочности на растяжение и сжатие (напр., [36–39]) и деформации до разрушения [36, 38, 39] при введении в медную матрицу графеновых нанолент или графеновых пластинок. МД-моделирование [40] также продемонстрировало возможность повышения прочности металломатричных композитов с графеном с помощью модификации поверхности матрицы. Авторы работы [40] исследовали три типа буферных слоев между Al и графеном ( $Al_2O_3$  без ковалентных связей, образованных между  $Al_2O_3$  и графеном,  $Al_2O_3$  с ковалентными связями между  $Al_2O_3$  и графеном, а также  $Al_4C_3$ ) и показали, что формирование слоя  $Al_2O_3$  без ковалентных связей значительно увеличивает предел прочности композита (по сравнению с аналогичным композитом Al/Gr без буферных слоев). Напротив, формирование слоев  $Al_2O_3$  с ковалентными связями между  $Al_2O_3$  и графеном или формирование буферных слоев  $Al_4C_3$  не увеличивает (и даже немного снижает) предел прочности композита. Увеличение предела прочности за счет слоя  $Al_2O_3$  без ковалентных связей объясняется снижением энергии границы раздела между графеном и матрицей и, как следствие, их лучшей адгезией. В то же время МД-моделирование [40] демонстрирует, что формирование двух других типов буферных слоев ( $Al_2O_3$  с ковалентными связями или  $Al_4C_3$ ) также снижает энергию границы раздела графена и матрицы, но при этом не увеличивает предел прочности. Кроме того, повышение прочности за счет слоев  $Al_2O_3$  также противоречит традиционным представлениям о том, что эта хрупкая фаза может способствовать разрушению и, следовательно, снизить прочность композитов. Результаты моделирования [40] также противоречат экспериментальным результатам [41]. Эти результаты показывают, что

удаление пассивирующего слоя  $Al_2O_3$  в композитах Al–4Cu/Gr путем добавления Mg значительно увеличивает прочность химических связей на границе раздела матрицы и графена и тем самым повышает прочность таких композитов. Однако низкая прочность связи между  $Al_2O_3$  и графеном в работе [41] может быть связана с относительно низкой температурой горячего прессования, недостаточной для образования хорошей связи между  $Al_2O_3$  и графеном. Низкая прочность связи между  $Al_2O_3$  и графеном в деформируемых композитах Al–4Cu/Gr (содержащих пассивирующие слои  $Al_2O_3$ ) приводит к хрупкому разрушению таких композитов в результате роста трещин по границам слоев (в отличие от вязкого разрушения композитов Al–4Cu–1Mg/Gr, не содержащих слоев  $Al_2O_3$ ). Аналогичный вязко-хрупкий переход, связанный с добавлением графена, также наблюдался в других экспериментах с композитами Al/Gr [42].

При МД-моделировании слоистых металломатричных композитов с графеном большое внимание уделялось зависимости прочности композита от толщины металлических слоев (ламель). Например, в работе [38] было обнаружено наличие оптимальной толщины слоев в слоистых композитах Cu/Gr, соответствующей наилучшему сочетанию прочности и пластичности. В работе [43] было выявлено, что предел текучести слоистых композитов Cu/Gr подчиняется зависимости Холла–Петча (т.е. увеличивается при уменьшении толщины металлических слоев) и уменьшается с уменьшением длины графеновых пластинок. Последнее можно объяснить [44] увеличением суммарного количества краев пластинок графена – мест легкого испускания дислокаций – при уменьшении длины таких пластинок и постоянной объемной доле графена. Другие модели (напр., [45, 46]) также продемонстрировали увеличение предела текучести слоистых композитов Al/Gr и Al/Ni@Gr (где Ni@Gr – графен, покрытый частицами никеля) с уменьшением толщины слоев, хотя обратный эффект (уменьшение предела текучести с уменьшением толщины слоев) наблюдается для слоистого композита Al/Ni@Gr при толщине слоев меньше 8 нм [46]. Помимо толщины слоев предел текучести слоистых композитов “металл/графен”, в которых пластинки графена расположены на границах кручения металлических слоев, зависит от угла разориентации границ [47]. Например, предел текучести слоистых композитов Al/Gr обычно снижается из-за наличия границ кручения, поскольку последние могут быть источниками дислокаций [47].

Хотя прохождение дислокаций через слои графена обычно не наблюдается при МД-моделировании слоистых композитов “металл/графен”, МД-моделирование композитов Fe/Gr проде-



**Рис. 4.** МД-моделирование пластической деформации и разрушения слоистого композита Ni/Gr с исходными трещинами, находящегося под действием растягивающей нагрузки: скольжение по границе раздела Ni/Gr – а; зарождение частичной дислокации в углу листа графена – б; при увеличении приложенной нагрузки пластическая деформация начинается во всех металлических слоях – в; новые маленькие трещины (отмечены красными кружками) наблюдаются на границах раздела Ni/Gr – г; магистральная трещина сливается с новой трещиной – д; магистральная трещина проходит через все металлические слои, огибая пластинки графена – е, ж; схема пути распространения трещины [43] – з.

монстрировало возможность различных дислокационных реакций на границе металлической матрицы и графеновых пластин [48]. Эти реакции включают прохождение дислокаций из одного металлического слоя в другой (что может быть связано с зарождением новой дислокационной петли на другой стороне графенового слоя), отражение дислокаций от границы раздела Fe/Gr, а также проскальзывание дислокаций вдоль такой границы. Характер взаимодействия дислокации с графеном (прохождение в соседний металлический слой, отражение или скольжение по границе раздела) зависит от угла между плоскостью скольжения дислокации и плоскостью слоя графена. Для слоистых композитов Fe/Gr отражение дислокаций от границ раздела препятствует распространению пластической деформации в соседние металлические слои и тем самым способствует высокой прочности композитов. Поэтому добавление короткой пластинки графена напротив длинной графеновой пластинки, расположенной на границе металлических слоев, может привести к отражению дислокаций от короткого слоя и таким образом повысить прочность композита [48].

Помимо влияния на пластическую деформацию, слои графена также влияют на характер

разрушения слоистых композитов “металл/графен”. В частности, МД-моделирование слоистых композитов Ni/Gr с исходной трещиной [43] продемонстрировало, что рост трещины при пластической деформации композита растяжением параллельно слоям графена осуществляется следующим образом. Сначала происходит скольжение по границе раздела Ni/Gr (рис. 4а). Затем пластическая деформация распространяется внутрь слоев Ni (рис. 4б, 4в), и на границах раздела Ni/Gr зарождаются нанотрещины (рис. 4г). Зародившиеся нанотрещины сливаются с основной трещиной (рис. 4д), которая распространяется через все металлические слои, огибая графеновые пластины (рис. 4е–4з).

В ходе МД-моделирования пластической деформации слоистых композитов Cu/Gr [39] наблюдался другой эффект – аннигиляция расщепленных дислокаций после снятия комбинированной растягивающей и сдвиговой нагрузки, сопровождающаяся исчезновением связанных с такими дислокациями дефектов упаковки и, как следствие, восстановлением исходной структуры кристаллической решетки меди. Обнаружено, что этот эффект особенно выражен в диапазоне толщин слоя меди от 5 до 15 нм. По-видимому,

аннигиляция дислокаций при снятии нагрузки связана с обратным движением дислокаций от одной границы раздела Cu/Gг к другой под действием высоких напряжений, создаваемых дислокациями на границах раздела.

Важным вопросом, изучаемым с помощью МД-моделирования металломатричных композитов с графеном, является двойная роль графена: как препятствия для движения дислокаций, с одной стороны, и как источника дислокаций – с другой. МД-моделирование [37] нанокристаллической меди, границы зерен которой частично или полностью покрыты графеном, продемонстрировало, что дислокации накапливаются на границах пластинок графена в процессе пластической деформации. В то же время для испускания дислокаций из пластинок графена, как правило, требуются гораздо более высокие напряжения, чем для зарождения дислокаций на границах зерен меди, не содержащих пластинки графена. Единственным исключением являются края графеновых пластинок и стыки соседних пластинок, где концентрация напряжений способствует испусканию дислокаций при более низкой приложенной нагрузке [37].

МД моделирование металломатричных композитов с графеном также продемонстрировало ряд других эффектов. В частности, в работе [49] наблюдались структурные перестройки в композитах Cu/Gг с ростовыми двойниками. Такие перестройки происходят при очень малой толщине двойников и могут приводить к повороту кристаллической решетки нанодвойникованной меди, последующей аннигиляции дислокаций и переходу от пластической деформации к упругой. Авторы работы [50] наблюдали псевдоупругость слоистых металломатричных композитов в виде мембран, связанную с деформационным двойникованием, которому способствуют слои графена. В работах [51, 52] было обнаружено, что коэффициент Пуассона слоистых композитов Cu/Gг с ультратонкими слоями меди является отрицательным. Этот эффект, вероятно, можно объяснить наличием межфазных напряжений на границах раздела Cu/Gг.

Несколько авторов также моделировали ударное нагружение слоистых композитов Cu/Gг. Было показано [53–55], что при ударном нагружении границы раздела металлической матрицы и графена служат источниками дислокаций. Было продемонстрировано [55], что даже при ударной нагрузке дислокации не перерезают графеновые пластинки. Однако дислокация, заблокированная на границе раздела графена и матрицы, может инициировать испускание другой дислокации с другой стороны графенового слоя. Как параллельное, так и перпендикулярное слоям графена ударное нагружение может привести к отслаива-

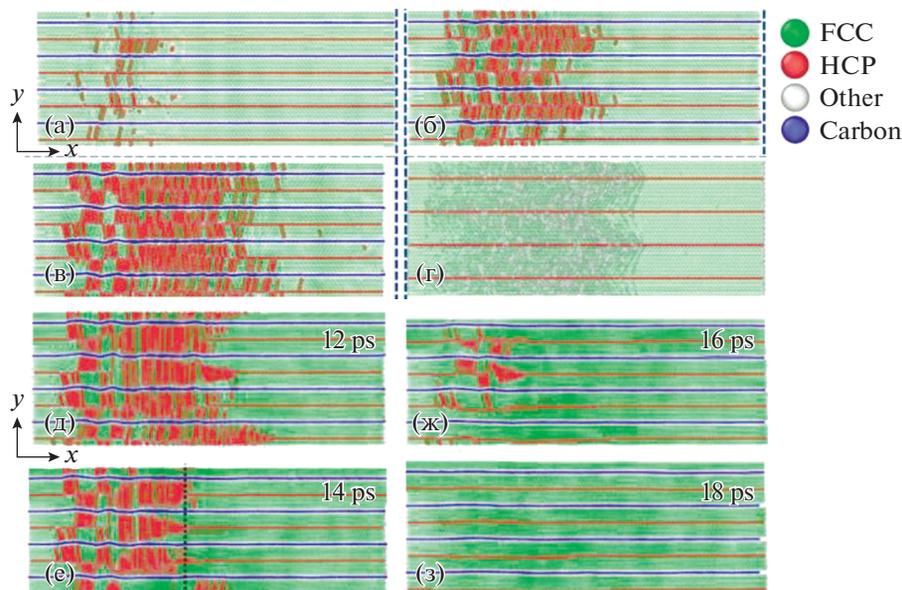
нию графена от медной матрицы. Под воздействием высокой ударной нагрузки, параллельной слою графена, графен образует складки и частично сворачивается при сжатии, а затем разрушается при снятии сжимающей нагрузки и растяжении. При ударной нагрузке, перпендикулярной слою графена, которая вызывает высокую температуру, высокое давление и плавление меди, в графене образуются дефекты кристаллической решетки, которые обеспечивают достаточно места для проникновения в графен атомов меди.

МД-моделирование [54] слоистого композита Cu/Gг с ростовыми двойниками в слоях меди (nt-Cu/Gг) продемонстрировало, что добавление слоев графена к нанодвойникованной меди увеличивает ударопрочность. Причина в том, что при высокой ударной нагрузке графен образует складки и благодаря этому испускает дислокации (рис. 5а–5в), которые эффективно поглощают энергию ударной волны. Это приводит к быстрому снижению ударных напряжений. Кроме того, подобно традиционным слоистым металломатричным композитам с графеном [39], слоистые композиты nt-Cu/Gг демонстрируют самовосстановление, т.е. аннигиляцию частичных дислокаций, что приводит к устранению связанных с ними дефектов упаковки и преобразование гексагональных плотноупакованных (ГПУ) областей в исходную гранецентрированную кубическую (ГЦК) кристаллическую структуру (рис. 5д–5з). Способность композита nt-Cu/Gг к самовосстановлению лучше, чем у чистой нанодвойникованной меди, так как слои графена ограничивают движение дислокаций. Высокая ударопрочность и хорошая способность к самовосстановлению делают композиты nt-Cu/Gг эффективными амортизаторами.

### 3.2. Композиты

#### *с однослойными углеродными нанотрубками*

В отличие от металломатричных композитов с графеном, компьютерному моделированию металломатричных композитов с УНТ посвящены лишь отдельные работы [56–64]. В частности, в работе [58] проведено МД-моделирование растяжения композитов Al/CNT, содержащих однослойные УНТ различного диаметра. Моделирование показало, что введение УНТ в алюминиевую матрицу увеличивает модуль Юнга на 30–40 процентов (в зависимости от диаметра нанотрубки) (рис. 6). Зависимости напряжения от деформации для таких композитов (рис. 6) характеризуются двумя местами резкого падения напряжения, первое из которых характеризует начало пластической деформации, а второе связано с разрушением УНТ. Моделирование [58] показало, что пластическая деформация в композитах приводит к образованию полос скольжения вблизи



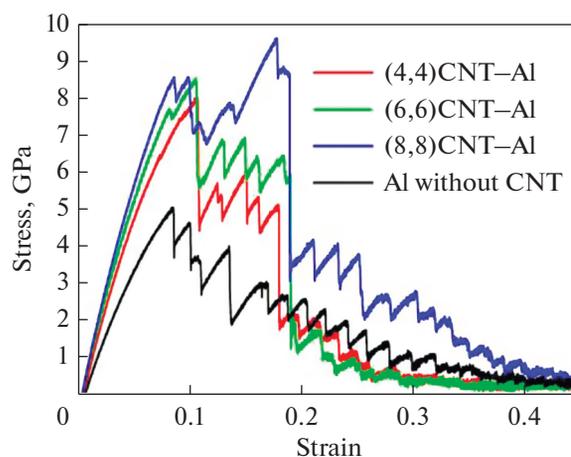
**Рис. 5.** Изменение кристаллической структуры композита  $\text{nt-Cu/Gr}$  (а–в, д–з) и чистой нанодвойникованной меди (г) под действием ударной нагрузки, наблюдаемое в процессе МД моделирования, показывающее распространение дислокаций (а–в) и самовосстановление (д–з) при времени моделирования (а) 3, (б, г) 5 и (в) 7.5 пс [54].

УНТ. В свою очередь, эти полосы скольжения вызывают образование пор возле таких полос скольжения (рис. 7а–7в), которые растут в процессе пластической деформации. При дальнейшем увеличении величины пластической деформации до 20 процентов нанотрубки начинают разрушаться (рис. 7г–7е), что приводит к разрушению композитов. Аналогичное поведение, но без образования пор (формирование полос скольжения возле УНТ в процессе пластической деформации и дальнейшее разрушение УНТ при величине пластической деформации около 20 процентов) наблюдалось при МД-моделировании композитов  $\text{Fe/CNT}$  [60].

В работе [64] проведено МД-моделирование пластической деформации композитов с магниевой матрицей и наполнителем в виде однослойных УНТ, покрытых одним или двумя атомными монослоями никеля. Оказалось, что значения предела прочности на растяжение и модуля Юнга композитов с УНТ, покрытыми никелем, больше, чем у композитов с УНТ без никелевого покрытия. Кроме того, значения этих характеристик растут с увеличением толщины никелевого покрытия и уменьшением диаметра УНТ (рис. 8б). Увеличение модуля Юнга и предела прочности композитов при наличии никелевого покрытия может быть связано с увеличением прочности связи между УНТ и магниевой матрицей благодаря слою никеля. В качестве параметра, характеризующего прочность связи между УНТ и матрицей, было выбрано критическое сдвиговое напряжение, необходимое для вытягивания УНТ из мат-

рицы. Зависимости такого критического сдвигового напряжения от диаметра УНТ при различных толщинах никелевого покрытия приведены на рис. 8а. Как видно на рис. 8а, критическое напряжение увеличивается с ростом толщины слоя никеля и уменьшением диаметра УНТ. Это означает, что никелевое покрытие может значительно улучшить адгезию между УНТ и матрицей и тем самым улучшить механические свойства композитов.

Следует отметить, что зависимости величины модуля Юнга и предела прочности от диаметра



**Рис. 6.** Зависимости напряжения от деформации для композитов  $\text{Al/CNT}$  с различным диаметром нанотрубок [58].

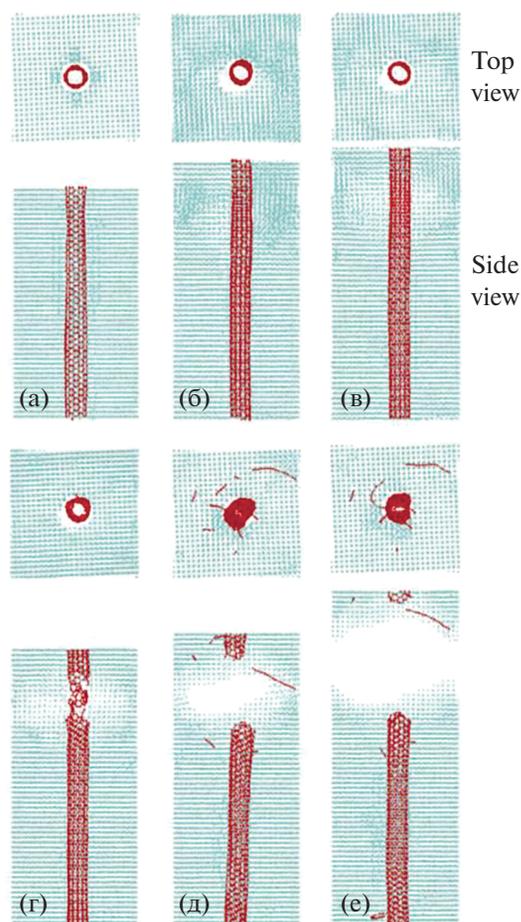


Рис. 7. Кристаллическая структура композита Al/CNT, наблюдаемая при МД моделировании его деформации [58], при различных величинах деформации: 0 (а), 11 (б), 15 (в), 19 (г), 25 (д) и 45% (е).

УНТ в работах [58] и [64] имеют различный характер: в работе [58] значения модуля Юнга и предела прочности растут, а в работе [64] уменьшаются с увеличением диаметра УНТ. Вероятно, эти отличия связаны с тем, что в этих работах объемная доля матрицы не была задана постоянной.

Помимо экспериментов и компьютерного моделирования пластическую деформацию металломатричных композитов с графеном и УНТ изучали на основе механистических моделей, и для таких композитов исследовали различные механизмы увеличения предела текучести и деформационного упрочнения. В следующем разделе мы подробно обсудим механизмы роста предела текучести, действующие в деформируемых металломатричных композитах с графеном и УНТ.

#### 4. МЕХАНИЗМЫ УВЕЛИЧЕНИЯ ПРЕДЕЛА ТЕКУЧЕСТИ

В этом разделе мы рассмотрим механизмы упрочнения, действующие в металломатричных композитах с графеном и УНТ, которые приводят к увеличению предела текучести таких композитов. Повышение предела текучести металломатричных композитов (содержащих не слишком высокую объемную долю наполнителя в виде графена или УНТ), связанное с добавлением графена или УНТ в металлическую матрицу, объясняется несколькими факторами. К ним относятся [4, 10, 11, 15, 65–67] уменьшение размера зерен за счет добавок графена или УНТ, перенос нагрузки на графеновые включения или УНТ, дислокации, связанные с термическими напряжениями, петли Орована, а также взаимодействие испускающихся из границ зерен (ГЗ) дислокаций с пластинками графена или УНТ, расположенными в ГЗ.

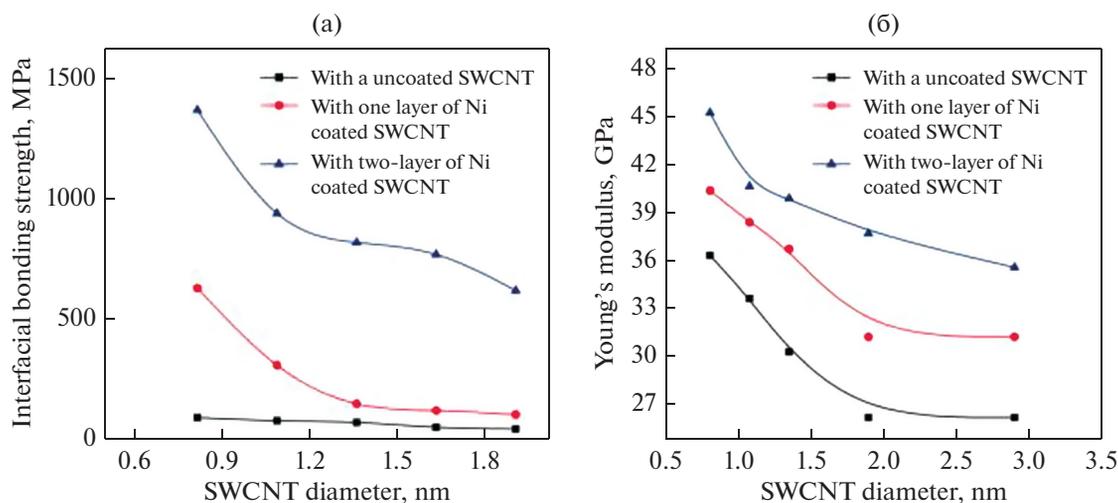


Рис. 8. Зависимости прочности связи между нанотрубками и матрицей (а) и модуля Юнга (б) композита Mg/CNT от диаметра однослойных нанотрубок (SWCNT) и количества слоев Ni [64].

Первый фактор представляет собой измельчение зерен, связанное с добавлением графеновых пластинок или УНТ в металлическую матрицу (напр., [4, 12]). Вклад  $\Delta\sigma_{\text{НР}}$  этого фактора в предел текучести композитов можно рассчитать с помощью следующего уравнения Холла–Петча:

$$\Delta\sigma_{\text{НР}} = k_{\text{НР}}(d_c^{-1/2} - d_m^{-1/2}), \quad (1)$$

где  $d_m$  и  $d_c$  – размер зерна чистого металла (без наполнителя) и композита соответственно, а  $k_{\text{НР}}$  – постоянная Холла–Петча металлической матрицы. Остальные факторы требуют более подробного обсуждения, и мы рассмотрим их в следующих параграфах.

#### 4.1. Перенос нагрузки на графеновые пластинки и углеродные нанотрубки

В этом параграфе мы рассмотрим механизм увеличения предела текучести, связанный с переносом нагрузки на пластинки графена и УНТ. Этот механизм упрочнения связан с увеличением модуля Юнга композита из-за наличия углеродных наполнителей. Перенос нагрузки имеет место в случае хорошей связи матрицы с наполнителем (графеном или УНТ) и отсутствия проскальзывания по границам включений. Предполагается [4, 65], что предел текучести композита пропорционален его модулю Юнга  $E_c$ . Это означает, что увеличение предела текучести  $\Delta\sigma_y^{l-t}$  за счет передачи нагрузки на графеновые пластинки или УНТ можно оценить по формуле:

$$\Delta\sigma_y^{l-t} = \sigma_y^m (E_c - E_m) / E_m, \quad (2)$$

где  $\sigma_y^m$  – предел текучести матрицы, а  $E_c$  и  $E_m$  – модуль упругости композита в направлении приложенной нагрузки и модуль Юнга матрицы соответственно. Из формулы (2) следует, что в отсутствие эффектов упрочнения, не связанных с переносом нагрузки, пластическое течение композита начинается при той же критической деформации, что и пластическое течение материала матрицы.

Упрочнение, связанное с переносом нагрузки на графеновые пластинки или УНТ, оценивали с помощью нескольких аналитических или полупырических моделей. Эти модели включали модифицированное правило смеси [27], модифицированную модель запаздывания сдвига (shear lag model) [68] (предполагающую, что нагрузка переносится от матрицы к включениям путем образования сдвиговых напряжений на границе матрицы и включений), модель Халпина–Цая [69], модель Хашина–Штрикмана [11] и модель Мори–Танака, модифицированную Тандоном и Венгом для описания модуля композитов, армированных случайно ориентированными эллипсо-

идальными включениями [70]. В частности, для композитов “металл/графен” многие авторы использовали следующее выражение, вытекающее из модифицированной теории запаздывания сдвига [68], для композита, упрочненного параллельными пластинками графена, находящегося под действием одноосной нагрузки, параллельной плоскостям пластинок:

$$\Delta\sigma_y^{l-t} = \sigma_y^m V_g s / 4, \quad (3)$$

где  $s$  – отношение длины пластинок графена к их толщине, а  $V_g$  – их объемная доля. Эта простая формула предсказывает линейную зависимость между пределом текучести композита и соотношением сторон графеновых пластинок. Однако в отличие от других моделей запаздывания сдвига (напр., [71]) упрощенная формула (3) не включает в себя модули упругости матрицы и включений. Кроме того, эта формула изначально была разработана для описания предела текучести композитов с короткими включениями. Это не относится к композитам с графеновыми пластинками, которые могут иметь чрезвычайно высокие значения отношения длины к толщине и, несмотря на это, пластически деформироваться без разрыва пластинок или их вытягивания из матрицы. Поскольку формула (3) ошибочно предсказывает бесконечный предел текучести для композита с бесконечно длинными пластинками графена, по нашему мнению, эту упрощенную формулу не следует использовать для оценки вклада переноса нагрузки на графеновые включения в предел текучести металло-матричных композитов с графеном.

Другой способ оценить влияние переноса нагрузки на графеновые включения или УНТ связан с применением классической теории запаздывания сдвига [72] для композитов с параллельными волокнами, нагруженными вдоль направления волокон. Эта теория предсказывает, что относительное увеличение предела текучести и модуля Юнга композита в направлении волокон определяется выражением [11]:

$$\frac{\Delta\sigma_y^{l-t}}{\sigma_y^m} = \frac{E_c - E_m}{E_m} = \frac{(\eta E_g - E_m) V_g}{E_m}, \quad (4)$$

где

$$\eta = 1 - \frac{\text{th}(\beta s)}{\beta s}, \quad (5)$$

$E_g$  и  $s$  – модуль Юнга графеновых пластин или УНТ и отношение их длины к толщине, как и выше,

$$\beta = \sqrt{\frac{4G_m}{E_g \ln(1/V_g)}}, \quad (6)$$

$G_m$  – модуль сдвига матрицы, а  $V_g$  – объемная доля наполнителя (графена или УНТ). Для случая

достаточно длинных пластинок графена или УНТ ( $\beta s \gg 1$ ) формула (5) дает:  $\eta \approx 1$ , и формула (4) сводится к обычному правилу смеси для модуля Юнга композита:  $E_c = (1 - V_g)E_m + E_g V_g$ . Для случая произвольной ориентации пластинок графена или УНТ выражение для параметра  $\eta$  было представлено в виде [27]  $\eta = \eta_0 \left(1 - \frac{\text{th}(\beta s)}{\beta s}\right)$ , где  $\eta_0$  – фактор Кренчеля, зависящий от ориентации графеновых пластин или УНТ и равный 1 в случае, когда все пластинки графена или УНТ параллельны направлению приложенной нагрузки. Для случайной ориентации пластинок графена фактор Кренчеля  $\eta_0$  был оценен [73, 74] как  $\eta_0 = 8/15$ , в то время как для случайной ориентации УНТ было получено соотношение [27]  $\eta_0 = 1/5$ . Таким образом, значение фактора Кренчеля  $\eta_0$  для случайной ориентации графеновых пластинок гораздо выше, чем для случайной ориентации УНТ. Это означает, что при случайном распределении включений эффективность упрочнения графеном должна быть гораздо выше, чем эффективность упрочнения углеродными нанотрубками.

Другое выражение для увеличения предела текучести металломатричных композитов с графеном или УНТ, связанного с передачей нагрузки на графеновые пластинки или УНТ, дает модель Халпина–Цая [75]. Для однонаправленного или случайного распределения графена или УНТ в матрице модель Халпина–Цая описывается следующими уравнениями [4, 27]:

$$\frac{\Delta\sigma_y^{\parallel}}{\sigma_y^m} = \frac{E_c^{\parallel} - E_m}{E_m} = \frac{\eta_L V_g (1 + \xi)}{1 - \eta_L V_g}, \quad (7)$$

$$\frac{\Delta\sigma_y^r}{\sigma_y^m} = \frac{E_c^r - E_m}{E_m} = \frac{\alpha \eta_T V_g (1 + \xi)}{1 - \eta_T V_g} + \frac{3(1 - \alpha)\eta_T V_g}{(1 - \eta_T V_g)}, \quad (8)$$

где  $\Delta\sigma_y^{\parallel}$  и  $\Delta\sigma_y^r$  – увеличение предела текучести, связанное с наличием параллельных (друг другу и направлению нагрузки) или случайно ориентированных пластинок графена соответственно,  $E_c^{\parallel}$  и  $E_c^r$  – модули упругости композита в направлении приложенной нагрузки для случая параллельных и случайно ориентированных включений соответственно,

$$\eta_L = \frac{E_g - E_m}{E_g + \xi E_m}, \quad (9)$$

$$\eta_T = \frac{E_g - E_m}{E_g + 2E_m}, \quad (10)$$

$\xi = 2s/3$  и  $\xi = 2s$  для включений в виде графеновых пластин и УНТ соответственно;  $\alpha = 3/8$  для включений в виде графеновых пластин или УНТ, случайно ориентированных в одной плоскости, и  $\alpha =$

$= 1/5$  для включений в виде УНТ, случайно ориентированных в трехмерном пространстве.

Результаты расчетов по формулам (7)–(10) были сопоставлены [76] с экспериментальными значениями модуля Юнга композитов “эпоксид/графен” со случайно ориентированными пластинами и продемонстрировали хорошее согласие с экспериментальными результатами. В предельном случае достаточно больших значений отношения длины графеновых пластинок или УНТ к их толщине ( $\xi \gg E_g/E_m$ ) и типичной ситуации, когда концентрация графена достаточно мала ( $V_g \ll 1$ ), формулы (7)–(10) приобретают вид:

$$\frac{\Delta\sigma_y^{\parallel}}{\sigma_y^m} \Big|_{\substack{\xi \gg E_g/E_m, \\ V_g \ll 1}} = \frac{E_c^{\parallel} - E_m}{E_m} \Big|_{\substack{\xi \gg E_g/E_m, \\ V_g \ll 1}} \approx \frac{(E_g - E_m)V_g}{E_m}, \quad (11)$$

$$\begin{aligned} \frac{\Delta\sigma_y^r}{\sigma_y^m} \Big|_{\substack{\xi \gg E_g/E_m, \\ V_g \ll 1}} &= \frac{E_c^r - E_m}{E_m} \Big|_{\substack{\xi \gg E_g/E_m, \\ V_g \ll 1}} \approx \\ &\approx \frac{(E_g - E_m)[\alpha E_g + (3 - \alpha)E_m]V_g}{E_m(E_g + 2E_m)}. \end{aligned} \quad (12)$$

Из формулы (11) видно, что в случае достаточно больших параллельных пластинок графена эта формула сводится к обычному правилу смеси для эффективного модуля Юнга композита:  $E_c^{\parallel} = E_g V_g + (1 - V_g)E_m$ . Кроме того, в отличие от модифицированной модели запаздывания сдвига [68] формулы (11) и (12), полученные в рамках модели Халпина–Цая, предсказывают, что увеличение предела текучести композитов с графеном, связанное с переносом нагрузки на графеновые пластинки, выходит на постоянный уровень, когда длина графеновых пластинок стремится к бесконечности.

Используя формулы (11) и (12), можно оценить вклад переноса нагрузки в предел текучести металломатричных композитов с графеном или УНТ для модельных случаев матриц из меди и алюминия с  $E_m = 130$  и  $70$  ГПа соответственно. Для этого положим  $E_g \approx 1$  ТПа. Тогда для композитов Cu/Gr и Al/Gr получаем:  $\Delta\sigma_y^{\parallel}/\sigma_y^m = 0.067$  и  $0.133$  соответственно при  $V_g = 0.01$ , и  $\Delta\sigma_y^{\parallel}/\sigma_y^m = 0.034$  и  $0.066$  соответственно при  $V_g = 0.005$ . Это означает, что перенос нагрузки на параллельные пластинки графена может увеличить предел текучести композитов с медной и алюминиевой матрицами на 6.7 и 13.2% соответственно для  $V_g = 0.01$ , и на 3.4 и 6.6% соответственно для  $V_g = 0.005$ . Для случайной ориентации пластинок графена в матрицах из меди и алюминия имеем:  $\Delta\sigma_y^r/\sigma_y^m = 0.068$  и  $0.065$  соответственно для  $V_g = 0.01$ , и  $\Delta\sigma_y^r/\sigma_y^m = 0.019$  и  $0.033$  соответственно для  $V_g = 0.005$ . Это означает, что

при  $V_g = 0.01$  перенос нагрузки на случайно ориентированные пластинки графена может повысить предел текучести композитов с матрицей из меди и алюминия на 3.8 и 6.5% соответственно, а при  $V_g = 0.005$  – на 1.9 и 3.3% соответственно.

Для УНТ в матрицах из меди и алюминия, случайно ориентированных в одной плоскости, получаем:  $\Delta\sigma_y^r/\sigma_y^m = 0.076$  и 0.13 соответственно при  $V_g = 0.02$ , и  $\Delta\sigma_y^r/\sigma_y^m = 0.152$  и 0.26 соответственно при  $V_g = 0.04$ . Это означает, что при  $V_g = 0.02$  перенос нагрузки на УНТ, случайно ориентированные в одной плоскости, может повысить предел текучести композитов с матрицей из меди и алюминия на 7.6 и 13% соответственно, а при  $V_g = 0.04$  – на 15.2 и 26% соответственно. Для трехмерной случайной ориентации УНТ в матрицах из меди и алюминия получаем:  $\Delta\sigma_y^r/\sigma_y^m = 0.06$  и 0.092 соответственно при  $V_g = 0.02$ , и  $\Delta\sigma_y^r/\sigma_y^m = 0.12$  и 0.184 соответственно при  $V_g = 0.04$ . Это означает, что при  $V_g = 0.02$  перенос нагрузки на случайно ориентированные УНТ может повысить предел текучести композитов с матрицей из меди и алюминия на 6 и 9.2% соответственно, а при  $V_g = 0.04$  – на 12 и 18.4% соответственно. Таким образом, приведенные выше оценки показывают, что перенос нагрузки на пластинки графена или УНТ обычно может вызвать лишь умеренное увеличение предела текучести металломатричных композитов с графеном или УНТ.

#### 4.2. Образование дислокаций несоответствия

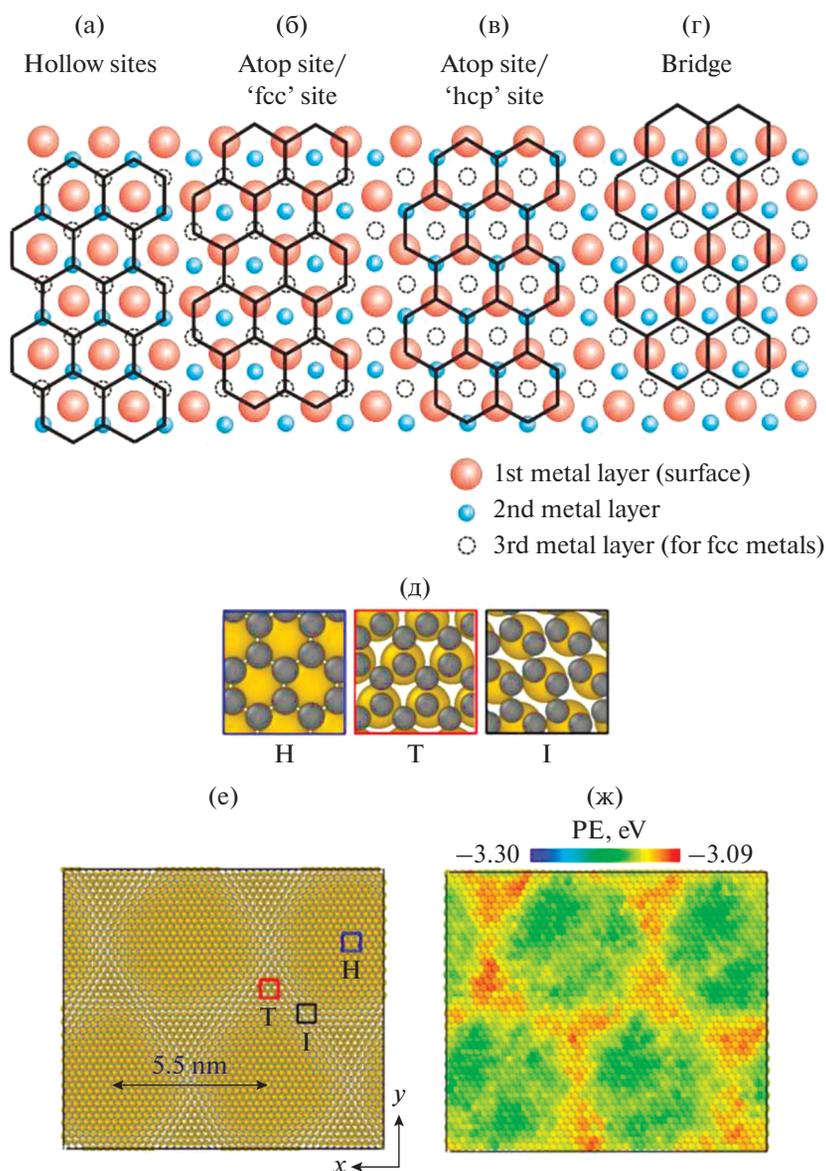
Другой механизм упрочнения в деформируемых металломатричных композитах с графеном или УНТ связан с увеличением плотности дислокаций из-за образования петель дислокаций несоответствия на границе между матрицей и графеновыми пластинками или УНТ. Существует две причины возможного образования дислокаций несоответствия. Первая из них относится только к металломатричным композитам с графеновыми пластинками. Для таких композитов образование дислокаций несоответствия может быть связано с различием кристаллических решеток графена и металлической матрицы. Несоответствие кристаллических решеток зависит от расположения графена на гексагональных поверхностях металлической матрицы с кристаллической структурой ГЦК или ГПУ. В таких структурах для графена, решетка которого не повернута относительно кристаллической решетки матрицы, атомы углерода могут занимать позиции трех типов [10, 56] (рис. 9а–9д): а – над треугольными междоузлиями решетки металла (hollow sites); б – непосредственно над атомами металла (atop sites) и между-

узлиями решетки металла и в – промежуточные положения между узлами атомов металла (bridge configuration). Сосуществование перечисленных выше стабильных конфигураций графена непосредственно наблюдали на различных подложках, таких как Ir (111) и Ni (111) [10].

Когерентная граница между матрицей и графеном с взаимно однозначным соответствием атомов требует растяжения или сжатия графена и матрицы. Деформация несоответствия решеток может создавать в графене высокие упругие напряжения, которые могут быть компенсированы образованием полукогерентной границы раздела, характеризующейся формированием периодической структуры локализованных или делокализованных дислокаций. В результате на границе раздела “металл/графен” образуется упорядоченная периодическая гексагональная структура, известная как муаровый узор.

Узор Муара описывается количеством элементарных ячеек гексагонального графена ( $m \times m$ ), соответствующих ( $n \times n$ ) элементарным ячейкам на поверхности подложки [10]. Пример муарового узора, полученного в результате МД-моделирования [55], показан на рис. 9е, где муаровый узор представляет собой конфигурацию ( $23 \times 23$ ) элементарных ячеек графена, соответствующую ( $22 \times 22$ ) элементарным ячейкам Cu (111). На этом рисунке период диаграммы равен  $22b$  ( $\approx 5.5$  нм), где  $b = 0.246$  нм – межатомное расстояние в плоскости Cu(111) вдоль направления  $\langle 110 \rangle$ . На рис. 9ж изображена карта потенциальной энергии атомов Cu на графене для муаровой картины, показанной на рис. 9е. Этот рисунок демонстрирует, что границы гексагональных суперячеек, составляющих муаровый узор, имеют более высокие энергии, чем внутренние области таких ячеек. Это подтверждает, что эти границы можно интерпретировать как ядра дислокаций на границе раздела меди и графена.

Образование таких дислокаций может зависеть от несоответствия кристаллических решеток графена и металлической матрицы. Например, для графена, не повернутого относительно матрицы (для которого направление зигзага (zigzag direction) параллельно плотноупакованным плоскостям матрицы), на поверхности (111) ГЦК-металлов или поверхности (0001) ГПУ-металлов несоответствие решеток можно определить как  $f = (b_1 - b_2)/b_2$ , где  $b_1$  – межатомное расстояние в плоскости матрицы (111) или (0001) соответственно, а  $b_2 \approx 0.246$  нм – расстояние между атомами, расположенными на прямой линии, параллельной направлению зигзага в графене. Тогда для границы раздела Ni(111)/Gr при комнатной температуре имеем:  $b_1 \approx 0.249$  нм и  $f \approx 0.012$  (т.е. несоответствие кристаллических решеток составляет примерно 1.2%). Для границы раздела



**Рис. 9.** (а–г) Расположение атомов графена на гексагональных (ГЦК(111) или ГПУ(0001)) поверхностях металлов [26]. (д) Три конфигурации атомов графена на поверхности ГЦК(111) [55]. (е, ж) МД моделирование композита Cu(111)/Gr [55]. (е) Муаровый узор, образованный границей раздела Cu(111)/Gr. (ж) Потенциальная энергия атомов меди на границе раздела Cu(111)/Gr, показанной на рисунке (е).

Co(0001)/Gr имеем:  $b_1 \approx 0.251$  нм и  $f \approx 0.02$  (т.е. несоответствие кристаллических решеток составляет примерно 2%). Из-за относительно небольших значений рассогласования кристаллических решеток образование дислокаций на границе Ni(111)/Gr и Co(0001)/Gr должно быть невыгодно. Это подтверждается экспериментальными наблюдениями, которые демонстрируют отсутствие муара на эпитаксиальном графене, выращенном на поверхности Co(0001) [77] и Ni(111) [78].

Картина Муара также не наблюдалась на границе раздела Pt(111)/Gr из-за слабого взаимодействия графена с подложкой, приводящего к образованию

полностью некогерентной границы раздела [10]. Напротив, для границы раздела Cu(111)/Gr рассогласование решеток при комнатной температуре составляет около 4%, и картины муара наблюдались [79, 80].

Следует отметить, что приведенные выше соотношения для деформаций несоответствия справедливы для графена на гексагональных плоскостях, кристаллическая решетка которого не повернута относительно кристаллической решетки этих плоскостей. В то же время для многих систем “металл/графен” растущий графен может иметь ориентацию, отличающуюся от ориентации поверхно-

сти матрицы. Различная ориентация графена и матрицы также возникает, если графеновая пластинка, лежащая на границе зерен или границе слоев матрицы, граничит с несколькими зернами (которые имеют разную ориентацию кристаллической решетки). Пример такого случая показан на рис. 10, на котором видна высокая плотность дислокаций несоответствия в недеформированном слоистом композите Cu/Gr (расположенных на границе раздела между медной матрицей и графеновой пластинкой, лежащей на границе слоев медной матрицы [81]) (рис. 10).

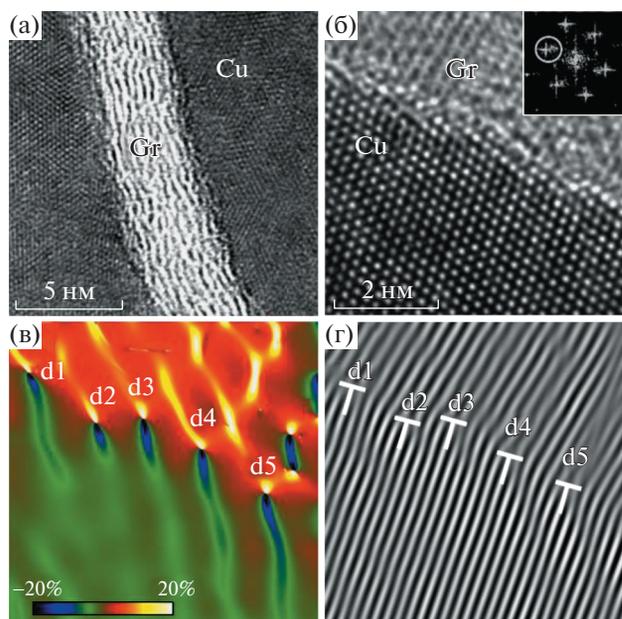
Вторая причина образования дислокаций несоответствия на границе между матрицей и углеродным наполнителем (пластинками графена или УНТ) – это различие коэффициентов теплового расширения (КТР) матрицы и графена (или УНТ), которое может создавать дополнительные деформации и связанные с ними напряжения при охлаждении после синтеза металломатричного композита. Подобно дислокациям несоответствия, обсуждавшимся выше, напряжения, вызванные несоответствием КТР, могут быть accommodated ансамблем дислокационных петель, сформированных вокруг каждой внутризеренной графеновой пластинки или УНТ. В приближении призматических петель полных дислокаций, которые образуют два перпендикулярных ряда (для графеновых пластинок) или один ряд (для УНТ) и полностью снимают напряжения несоответствия (при их наличии) и термические напряжения, плотность  $\rho_{MD}$  дислокаций, образующихся на границах раздела матрицы и графена (или УНТ), может быть представлена в виде [82]:

$$\rho_{MD} = \frac{4V_g |f + \Delta C \Delta T|}{bh}. \quad (13)$$

В формуле (13)  $\Delta C$  – различие КТР металлической матрицы и пластинок графена (или УНТ) в направлении, параллельном монослоям графена или осям УНТ,  $\Delta T$  – изменение температуры при охлаждении,  $b$  – величина вектора Бюргера полных дислокаций в металлической матрице,  $h$  – толщина пластинок (для графена) или внешний диаметр (для нанотрубок). Увеличение плотности дислокаций может вызвать увеличение предела текучести на величину  $\Delta\sigma_{MD}$ , которая рассчитывается по формуле (напр. [83]):

$$\Delta\sigma_{MD} = \alpha M G_m b [(\rho_0 + \rho_{MD})^{1/2} - \rho_0^{1/2}], \quad (14)$$

где  $G_m$  – модуль сдвига матрицы, как и раньше,  $M$  – фактор Тейлора (равный 3.06 для ГЦК металлических матриц),  $\alpha$  – множитель в интервале от 0.2 до 0.4 для ГЦК металлов [84, 85], а  $\rho_0$  – плотность дислокаций в начале пластической деформации при отсутствии пластинок графена, которая может включать как геометрически необходимые дислокации (не связанные с пластинками графе-



**Рис. 10.** Граница раздела Cu/Gr в слоистом композите Cu/Gr. (а) Изображение, полученное с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), показывающее границу раздела Cu/Gr. (б) ПЭМ-изображение с высоким разрешением границы раздела Cu/Gr вдоль направления [110] медной матрицы. Соответствующее быстрое преобразование Фурье (БПФ) показано на вставке справа вверху. (в) Карта геометрического фазового анализа (изображения на рис. 10б), на которой показано положение дислокаций на границе раздела. (г) Обратное БПФ одного семейства плоскостей показывает положение дислокаций, обозначенных как дополнительные полуплоскости [81].

на), так и статистически накопленные дислокации при величине пластической деформации 0.2% (если предполагается, что предел текучести соответствует пластической деформации 0.2%).

Формулы (13) и (14) позволяют оценить вклад дислокаций, связанных с несоответствием КТР, в суммарную плотность дислокаций и предел текучести. Так, для композита Al/Gr с  $\Delta C = 27.6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  [66],  $\Delta T = -580 \text{ K}$  [66],  $b = 0.286 \text{ nm}$ ,  $V_g = 0.5 \times 10^{-2}$ ,  $h = 2.5 \text{ nm}$ ,  $\alpha = 0.3$  и  $\rho_0 = 0$  несоответствие КТР создает скачок перемещений через межфазную границу  $\Delta C \Delta T$ , равный  $-0.016$  ( $= -1.6\%$ ).

Для приведенных выше значений параметров в случае  $f = 0$  из формул (13) и (14) получаем:  $\rho_{MD} \approx 4.5 \times 10^{14} \text{ m}^{-2}$  и  $\Delta\sigma_{MD} \approx 150 \text{ MPa}$ . Это означает, что, согласно формулам (13) и (14), дислокации, образованные из-за несоответствия КТР, должны вызывать очень высокое упрочнение. В случае наличия дислокаций несоответствия, не связанных с термическими напряжениями, упрочнение, предсказываемое формулами (13) и (14), может быть еще выше.

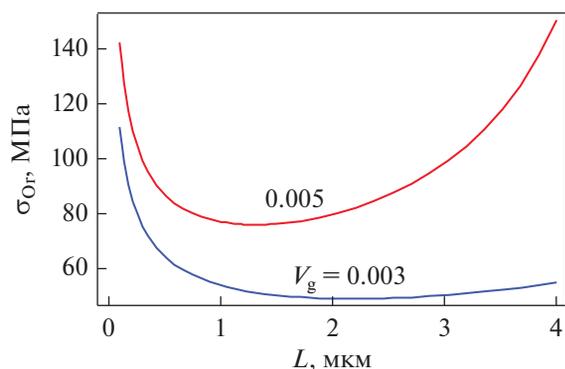


Рис. 11. Зависимости критического напряжения  $\sigma_{Or}$ , необходимого для образования петель Орована вокруг графеновых пластинок, от длины пластинок  $L$  для различных значений объемной доли графена  $V_g$ .

Вместе с тем использование формул (13) и (14) для оценки упрочнения может приводить к сильно завышенным значениям вклада дислокаций несоответствия в предел текучести. Причина этого состоит в том, что в отличие от одиночных дислокаций дислокационные петли вокруг графеновых пластинок или УНТ создают короткодействующие напряжения, которые быстро затухают по мере удаления от графеновых пластинок или УНТ и становятся малы по сравнению с напряжениями от отдельных дислокаций на расстоянии  $(2-3)h$  от графеновой пластинки или УНТ. В свою очередь, последнее расстояние намного меньше, чем типичное среднее расстояние  $\rho^{-1/2}$  между дислокациями (где  $\rho$  – суммарная плотность дислокаций в композитах “металл/графен”). (Например, при  $\rho = 10^{14} \text{ м}^{-2}$  среднее расстояние между дислокациями составляет около 100 нм.) Следовательно, дислокации несоответствия, включая дислокации, образованные из-за несоответствия КТР, обычно слабо взаимодействуют с другими дислокациями, и их вклад в качестве дислокаций леса в предел текучести и напряжение течения часто можно не учитывать.

#### 4.3. Образование петель Орована

Еще один механизм упрочнения, действующий при наличии внутризеренных графеновых пластинок или УНТ, представляет собой образование дислокационных петель Орована при огибании графеновых пластинок или УНТ движущимися дислокациями. Для случая графеновых пластинок напряжение  $\sigma_{Or}$ , необходимое для образования петли Орована, представимо в виде [86]:

$$\sigma_{Or} = \frac{0.84MG_m b}{2\pi(1-\nu)^{1/2}l_0} \ln \frac{l_0}{2b}, \quad (15)$$

где  $\nu$  – коэффициент Пуассона матрицы, а  $l_0$  – среднее расстояние между краями соседних графеновых пластинок. Традиционно образование петель Орована рассматривалось в качестве механизма увеличения предела текучести в дисперсно-упрочненных композитах, а форма упрочняющих частиц была аппроксимирована сферами. Это приближение, однако, плохо применимо в случае графеновых пластинок с двумерной геометрией. Поэтому недавно расстояние  $l_0$  было точно рассчитано для случая графеновых пластинок в виде тонких дисков со случайной ориентацией. Полученное выражение для  $l_0$  имеет вид [67]:

$$l_0 = \pi \sqrt{\frac{Lh}{8V_g}} - \frac{4L}{\pi^2}, \quad (16)$$

где  $L$  – диаметр графеновой пластинки, а  $h$  – ее толщина, как и выше.

В качестве иллюстрации зависимости  $\sigma_{Or}(L)$  приведены на рис. 11 для случая композитов Cu/Gr, характеризующихся следующими параметрами:  $G_m = 46$  ГПа,  $\nu = 0.34$ ,  $b = 0.25$  нм,  $h = 3.5$  нм и  $V_g = 0.003$  и  $0.005$ . На рис. 11 видно, что увеличение предела текучести металломатричных композитов с графеном, связанное с образованием петель Орована, может быть очень высоким (намного больше, чем упрочнение, связанное с переносом нагрузки на графеновые включения), а максимальное упрочнение достигается либо при малых, либо при больших значениях диаметра графеновых пластинок.

#### 4.4. Ограничение роста дислокационных петель зернограничными пластинками графена или зернограничными нанотрубками

Механизм образования петель Орована может увеличить предел текучести в том случае, когда графеновые пластинки или УНТ расположены внутри зерен. Однако пластинки графена или УНТ, расположенные в ГЗ, также могут увеличивать предел текучести, создавая препятствия для испускания дислокаций из ГЗ или границ слоев в процессе пластической деформации [67]. Такая ситуация может иметь место, когда расстояние между графеновыми пластинками или УНТ в ГЗ значительно меньше длины  $d_{GB}$  соответствующих ГЗ. В этом случае можно предположить, что графеновые пластинки или УНТ в ГЗ могут влиять на напряжение течения, закрепляя сегменты дислокаций, испускаемых из ГЗ.

Напряжение  $\sigma_{em}^{GB}$ , необходимое для испускания из ГЗ сегмента дислокации, края которого за-

фиксированы расположенными на расстоянии  $l$  препятствиями, имеет вид [87]:

$$\sigma_{em}^{GB} = \frac{MG_m b}{4\pi(1-\nu)l} \times \left[ \left[ 2 - \nu(3 - 4\cos^2 \gamma_0) \right] \ln \frac{l}{b} - 2 + \nu \right], \quad (17)$$

где  $\gamma_0$  – угол между вектором Бюргера дислокации и линией прямого дислокационного сегмента, который обычно равен  $\pi/3$  для полной дислокации в ГЦК-матрице. Для случая металломатричных композитов, содержащих достаточно высокую концентрацию зернограничных УНТ (такую, что среднее расстояние между ними меньше характерной длины границ зерен)  $l$  может играть роль среднего расстояния между поверхностями зернограничных УНТ. Аналогичным образом, для металломатричных композитов, упрочненных графеновыми пластинками, боковые размеры которых значительно меньше длины ГЗ, параметр  $l$  играет роль расстояния между ближайшими точками соседних графеновых пластинок, лежащих в одной ГЗ. В этой ситуации расстояние  $l$  представимо в виде [67]:

$$l = \frac{(\pi^2 - 8f_{GB})L}{4\pi f_{GB}}, \quad (18)$$

где  $f_{GB}$  – доля площади ГЗ, занятая графеном, а  $L$  представляет собой диаметр пластинок графена, как и выше. Формула (18) верна, если концентрация графена достаточно высока, так что рассчитанная по формуле (18) длина  $l$  меньше, чем длина ГЗ. При отсутствии графеновых пластинок и других препятствий в ГЗ можно положить  $l = d_{GB}$ . При наличии достаточно высокой концентрации графеновых пластинок или УНТ имеем:  $l < d_{GB}$ . Уменьшение расстояния  $l$  между препятствиями, связанное с графеновыми пластинками или УНТ в ГЗ, увеличивает напряжение  $\sigma_{em}^{GB}$  в металломатричном композите, упрочненном графеном или УНТ, по сравнению с аналогичным образцом без наполнителя. В результате предел текучести такого композита также увеличивается.

#### 4.5. Уменьшение предела текучести при высоком содержании графена или углеродных нанотрубок

Рассмотренные выше механизмы упрочнения предсказывают, что предел текучести должен монотонно увеличиваться с увеличением объемной доли графеновых пластинок или УНТ. Эксперименты, однако, демонстрируют, что предел текучести металломатричных композитов с графеном или УНТ начинает уменьшаться при превышении объемной долей графена или УНТ критического значения (напр., [1, 4, 5, 10]). Это можно

объяснить (напр., [4, 5]), в первую очередь, агломерацией графена или УНТ при их высокой концентрации, которая может приводить к образованию трещин и пор, которые вызывают ухудшение механических свойств композитов. Кроме того, изгиб графеновых пластинок и УНТ, а также наличие в графеновых пластинках собственных дефектов, особенно для графена в виде восстановленного оксида графена, также могут снизить эффективность графена или УНТ как упрочняющей фазы [4].

Таким образом, мы обсудили механизмы, ответственные за повышение предела текучести металломатричных композитов с графеном или УНТ. В то же время наряду с повышением предела текучести взаимодействие пластинок графена или УНТ с дислокациями может приводить к дополнительному деформационному упрочнению в процессе пластической деформации таких композитов. Влияние графена и УНТ на деформационное упрочнение таких композитов будет рассмотрено в следующем разделе.

## 5. МЕХАНИЗМЫ ДЕФОРМАЦИОННОГО УПРОЧНЕНИЯ

Теперь рассмотрим механизмы деформационного упрочнения металломатричных композитов с наполнителем в виде графена или УНТ, связанные с наличием наполнителя. Эти механизмы обеспечивают увеличение напряжения течения металломатричных композитов с графеном или УНТ в процессе их пластической деформации. В общем случае в композитах с металлической матрицей упрочнение, связанное с напряжениями, создаваемыми дислокациями, заторможенными около включений, можно разделить на изотропное и кинематическое. Изотропное упрочнение вызывается накоплением геометрически необходимых дислокаций, действующих как дислокации леса и увеличивающих суммарную плотность дислокаций [88]. Кинематическое упрочнение вызывается накоплением внутренних напряжений, связанных с нагрузкой, действующей на неперерезаемые включения.

В рассматриваемом случае металломатричных композитов, упрочненных графеновыми пластинками или УНТ, можно отдельно рассмотреть ситуации внутризеренных и зернограничных включений. Сначала рассмотрим случай внутризеренных включений. Здесь пластическая деформация приводит к образованию дислокационных петель Орована вокруг таких включений. Эти петли Орована создают как изотропное упрочнение за счет увеличения плотности дислокаций, так и кинематическое упрочнение в результате действия направленных обратных сил, действующих на дислокации, движущиеся в тех же (или параллельных) плоскостях. Чтобы рассчитать вклад как изотроп-

ного, так и кинематического деформационного упрочнения в напряжении течения, необходимо знать зависимость количества петель Орована от пластической деформации. Для этого можно рассмотреть две разные ситуации. В первом случае петли Орована накапливаются на границах раздела включений и металлической матрицы без какой-либо релаксации на таких границах, связанной с аннигиляцией дислокаций. В этой ситуации количество петель Орована вокруг каждой графеновой пластинки или УНТ линейно увеличивается с пластической деформацией. Во втором случае нарастание локальных напряжений на границах раздела матрицы и включений приводит к релаксационным процессам за счет движения и аннигиляции дислокационных петель. Последнюю ситуацию можно описать моделью Прудона с соавторами [89]. В рамках этого подхода количество дислокационных петель  $n_{Or}$  вокруг графеновой пластинки или УНТ можно связать с величиной пластической деформации ( $\epsilon_p$ ) с помощью эмпирического выражения, которое предсказывает выход количества петель Орована на постоянный уровень при высоких значениях пластической деформации [90]:

$$\frac{dn_{Or}}{d\epsilon_p} = \frac{\beta_0 ML}{b} \left(1 - \frac{n_{Or}}{n^*}\right). \quad (19)$$

В формуле (19)  $\beta_0$  – геометрический фактор порядка единицы, который зависит от ориентации графеновой пластинки или УНТ,  $n^*$  – подгоночный параметр, обозначающий максимальное количество дислокационных петель на границе раздела металлической матрицы и включения,  $L$  – длина включения (диаметр пластинки для графена и длина нанотрубки для УНТ). Если  $n^* \rightarrow \infty$ , формула (19) сводится к случаю, когда петли Орована накапливаются на границах раздела, а количество дислокационных петель Орована линейно увеличивается с пластической деформацией как  $n_{Or} = (\beta_0 ML/b)\epsilon_p$ . Решение уравнения (19) имеет вид

$$n_{Or} = n^* \left[1 - \exp\left(-\frac{\beta_0 ML}{bn^*}\epsilon_p\right)\right]. \quad (20)$$

Формула (20) позволяет рассчитать влияние пластинок графена или УНТ на изотропное и кинематическое упрочнение. Для пластинок графена в виде тонких дисков с толщиной  $h$  плотность дислокаций  $\rho_R$ , связанных с петлями Орована вокруг внутризеренных пластинок графена, рассчитывается из [91] по формуле

$$\rho_R = \frac{8V_g n_{Or}}{\pi L h}. \quad (21)$$

Аналогичным образом для УНТ с внешним диаметром  $d_{CNT}$  плотность дислокаций  $\rho_R$ , свя-

занных с петлями Орована вокруг внутризеренных УНТ, рассчитывается по формуле:

$$\rho_R = \frac{4V_g n_{Or}}{L d_{CNT}}. \quad (22)$$

Изотропное упрочнение, связанное с увеличением плотности дислокаций, традиционно записывается в виде (напр., [65, 92]):

$$\sigma_{forest} = \alpha M G_m b [(\rho + \rho_R)^{1/2} - \rho^{1/2}], \quad (23)$$

где  $\rho$  – плотность дислокаций в отсутствие пластинок графена.

Формулы (20)–(23) предсказывают, что изотропное упрочнение, связанное с петлями Орована вокруг внутризеренных пластинок графена или УНТ, может быть очень высоким. Например, оценим напряжение  $\sigma_{forest}$  для слоистого композита Al/Gr с  $\beta_0 \approx 1$ ,  $\alpha = 0.3$ ,  $G_m = 27$  ГПа,  $b = 0.286$  нм,  $V_g = 0.5 \times 10^{-2}$ ,  $h = 2.5$  нм,  $\rho = 0$  и  $\epsilon_p = 0.02$ . Предполагая, что петли Орована вокруг пластинок графена не аннигилируют при деформации меньше  $\epsilon_p$  (т.е.  $n^* \rightarrow \infty$ ), получаем:  $\sigma_{forest} = 234$  МПа. Для тех же значений параметров и  $\epsilon_p = 0.05$  при отсутствии аннигиляции дислокаций формулы (20), (21) и (23) дают:  $\sigma_{forest} = 370$  МПа.

Вместе с тем следует отметить, что формула (23) применима только для очень толстых пластинок графена или УНТ. Если графеновые пластинки или УНТ достаточно тонкие, петли Орована создают короткодействующие напряжения и взаимодействуют с другими дислокациями намного слабее, чем одиночные дислокации. В этом случае влияние петель Орована на изотропное упрочнение должно быть намного слабее, чем предсказывает формула (23), аналогично обсуждавшемуся выше случаю упрочнения, связанного с дислокациями несоответствия.

Кинематическое упрочнение, связанное с петлями Орована, можно рассчитать на основе среднего напряжения в матрице, создаваемого этими дислокационными петлями. Дислокационные петли уменьшают среднее напряжение в матрице на определенную величину  $\sigma_{bs}$ , что приводит к необходимости увеличения внешней нагрузки на ту же величину для поддержания пластического течения. Влияние кинематического упрочнения рассчитывали [93] для композитов, содержащих упругие неоднородности в изотропной матрице, в предположении, что пластическая деформация в матрице однородна, а пластическая деформация внутри неоднородностей отсутствует. Для случая наполнителя в виде графена напряжение  $\sigma_{bs}$  можно представить в виде [65, 67, 92, 93]:

$$\sigma_{bs} = 4\gamma D G_m V_g \epsilon_p^*, \quad (24)$$

где  $\gamma$  и  $D$  – параметры, которые зависят от ориентации пластинок по отношению к направлению растягивающей нагрузки, а  $\epsilon_p^*$  – величина пластической деформации, которая бы соответствовала количеству петель Орована, приходящихся на одну графеновую пластинку, при отсутствии аннигиляции дислокационных петель. Пластическая деформация  $\epsilon_p^*$  выражается из соотношения  $n_{Or} = (\beta_0 ML/b)\epsilon_p^*$  следующим образом:  $\epsilon_p^* = bn_{Or}/(\beta_0 ML)$ . Для случайно ориентированных графеновых пластинок последние могут быть аппроксимированы пластинчатыми включениями, лежащими на плоскостях куба, что дает [67, 90, 93]:  $\gamma = (2 - \nu)/[4(1 - \nu)]$  и  $D = G^*/[(1 - \gamma)G^* + \gamma G_m]$ , где  $G^*$  модуль сдвига пластинок графена ( $G^* = 53$  ГПа [94]). Для графеновых пластинок, параллельных направлению приложенной нагрузки, получаем [93]:  $D = G^*/G_m$ ,  $\gamma = 3/4$ .

Оценим напряжение  $\sigma_{bs}$  для композита Al/Gr с  $G_m = 27$  ГПа,  $\nu = 0.35$  и  $V_g = 0.5 \times 10^{-2}$  в ситуации, когда петли Орована вокруг графеновых пластинок не аннигилируют, так что  $n^* \rightarrow \infty$  и  $\epsilon_p^* = \epsilon_p$ . В этом случае для графеновых пластинок, ориентированных параллельно направлению приложенной нагрузки, формула (24) дает:  $\sigma_{bs} = 16$  и  $40$  МПа для  $\epsilon_p = 0.02$  и  $0.05$  соответственно. Для случайно ориентированных пластинок графена формула (24) дает:  $\sigma_{bs} = 10$  и  $25$  МПа для  $\epsilon_p = 0.02$  и  $0.05$  соответственно. (Если петли Орована вокруг графеновых пластинок могут аннигилировать, кинематическое упрочнение, обеспечиваемое петлями Орована, становится меньше.) Это означает, что кинематическое упрочнение  $\sigma_{bs}$  может быть высоким только в случае большой объемной доли графеновых пластинок и/или высоких значений пластической деформации.

Суммарное деформационное упрочнение, связанное с наличием внутризеренных пластинок графена или УНТ, равно сумме напряжений  $\sigma_{forest}$  и  $\sigma_{bs}$ , связанных с изотропным и кинематическим упрочнением соответственно.

Теперь рассмотрим случай, когда пластинки графена или УНТ расположены в ГЗ. В этом случае дислокации приходят в ГЗ из внутренних областей зерен или других ГЗ. В отличие от ГЗ, не содержащих графена и УНТ, в которых дислокации обычно быстро аннигилируют, так что напряжения, создаваемые дислокациями в ГЗ, малы [95], в ГЗ, содержащих пластинки графена или УНТ, дислокации могут создавать значительные напряжения [65, 67]. Количество  $n_{GB}$  дислокаций, накопленных в каждой ГЗ, рассчитывается так же, как и количество петель Орована, образующихся

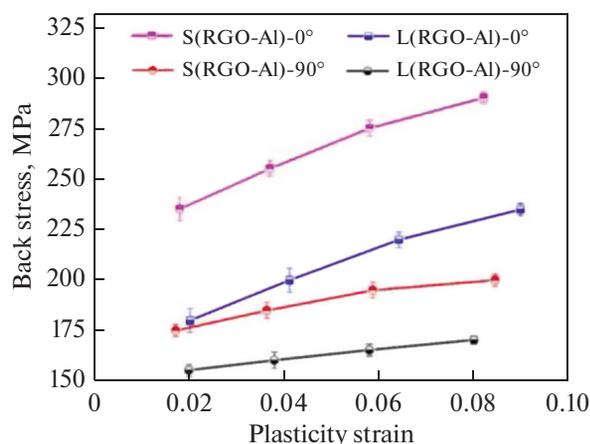
на внутризеренных пластинках графена (см. формулу (20)), и определяется выражением [92]:

$$n_{GB} = n_{GB}^* \left[ 1 - \exp\left(-\frac{\beta_0 M d_{GB} \epsilon_p}{b n_{GB}^*}\right) \right]. \quad (25)$$

В формуле (25)  $n_{GB}^*$  – подгоночный параметр, который определяет максимальное число дислокаций, которые могут быть аккумулированы в ГЗ. Следует отметить, что параметр  $n_{GB}^*$  должен зависеть от доли площади ГЗ, занимаемой пластинками графена или УНТ. В предельном случае ГЗ, не содержащих графена и УНТ, где дислокации быстро аннигилируют, значение  $n_{GB}^*$  должно быть небольшим. При этом значение  $n_{GB}^*$  должно расти с увеличением концентрации графена в ГЗ.

Подобно случаю петель Орована вокруг внутризеренных графеновых пластинок или внутризеренных УНТ, дислокации, накапливающиеся в ГЗ, содержащих графеновые пластинки или УНТ, могут вызывать как изотропное, так и кинематическое упрочнение. Изотропное упрочнение описывается увеличением плотности дислокаций, связанным с увеличением количества  $n_{GB}$  дислокаций, накопленных в каждой ГЗ за счет зернограничных пластинок графена или УНТ. Расчет кинематического упрочнения намного сложнее, поскольку в отличие от петель Орована вокруг внутризеренных пластинок графена или УНТ кинематическое упрочнение, создаваемое зернограничными дислокациями в ГЗ с пластинками графена или УНТ, зависит от типов и разориентации различных ГЗ. Для описания кинематического упрочнения, связанного с зернограничными дислокациями, были предложены различные феноменологические формулы [67, 95–97]. Однако поскольку ни одна из этих формул не была экспериментально проверена или строго выведена, реальный характер зависимостей кинематического упрочнения, связанного с графеновыми пластинками или УНТ, от числа дислокаций в ГЗ требует дополнительного изучения.

В то же время экспериментальные измерения [65, 98] продемонстрировали возможность очень сильного кинематического деформационного упрочнения в композитах “металл/графен” с параллельными зернограничными графеновыми пластинками. Например, измерения в работе [98] продемонстрировали, что величина кинематического упрочнения при сжатии слоистых композитов Al/Gr (оцененная по кривым разгрузки и повторной нагрузки) достигает 300 МПа (рис. 12). В другой работе [65] величина кинематического упрочнения при растяжении слоистых композитов Al/Gr с параллельными пластинками графена достигала 100 МПа. Более высокое значение величины кинематического упрочнения при сжа-



**Рис. 12.** Зависимости величины кинематического упрочнения от пластической деформации для слоистых микростолбиков RGO-Al и микростолбиков из алюминия, сжатых параллельно границам слоев. S(RGO-Al) и L(RGO-Al) обозначают композиты с различными боковыми размерами пластинок графена (RGO) [98].

тии композитов Al/Gr [98], чем при их растяжении [65], может быть связано с общей сильной асимметрией растяжения–сжатия в слоистых композитах Al/Gr с тонкими металлическими слоями.

Такая асимметрия проявляется в том, что при растяжении такие композиты имеют гораздо более высокий предел текучести, но более низкий предел прочности, чем при сжатии (см., напр., [98, 99]). Подобная асимметрия растяжения–сжатия не наблюдается в слоистых композитах Cu/Gr [100], и для выявления причины этой асимметрии требуются дальнейшие исследования.

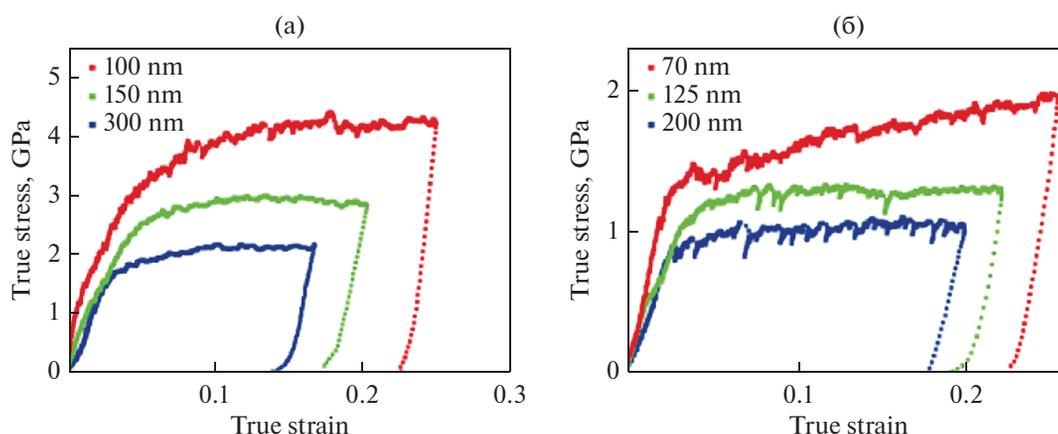
## 6. ПРОЦЕССЫ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ КОМПОЗИТОВ: ЭКСПЕРИМЕНТЫ И ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

В этом разделе мы рассмотрим процессы пластической деформации для различных видов металлматричных композитов с графеном и УНТ. В параграфе 6.1 мы исследуем слоистые композитные микростолбики с параллельными слоями графена. В параграфе 6.2 мы рассмотрим пластическую деформацию композитов “металл/графен” с параллельными пластинками графена или параллельными УНТ. В параграфе 6.3 мы обсудим процессы пластической деформации металлматричных композитов с графеном и УНТ, характеризующихся бимодальным или тримодальным распределением зерен по размерам.

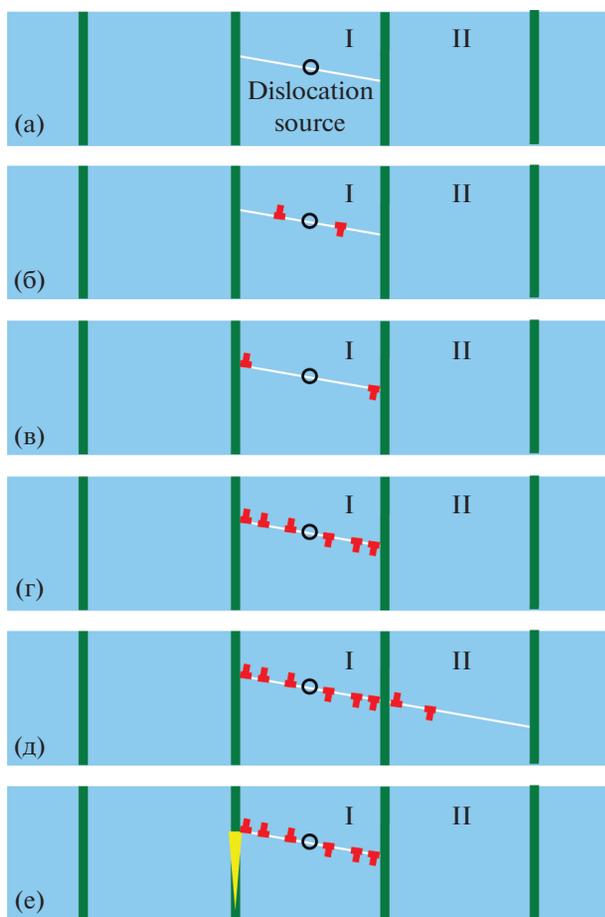
### 6.1. Слоистые композитные микростолбики с параллельными слоями графена

В этом параграфе мы рассмотрим слоистые микростолбики “металл/графен”, содержащие параллельные графеновые слои, проходящие через все поперечное сечение микростолбиков. Такие нанослойные композиты Cu/Gr и Ni/Gr с различной толщиной металлических слоев в 70, 125 и 200 нм (для Cu/Gr) и 100, 150 и 300 нм (для Ni/Gr) были синтезированы в работе [101]. В этих композитах слои графена обычно имели толщину в один атомный слой. Результаты испытаний на сжатие таких композитов Cu/Gr и Ni/Gr проиллюстрированы на рис. 13.

Как видно на этом рисунке, прочность нанослойных композитов Cu/Gr и Ni/Gr чрезвычайно высока, а напряжения течения увеличиваются с уменьшением толщины металлических слоев. Наибольшая прочность наблюдалась при наи-



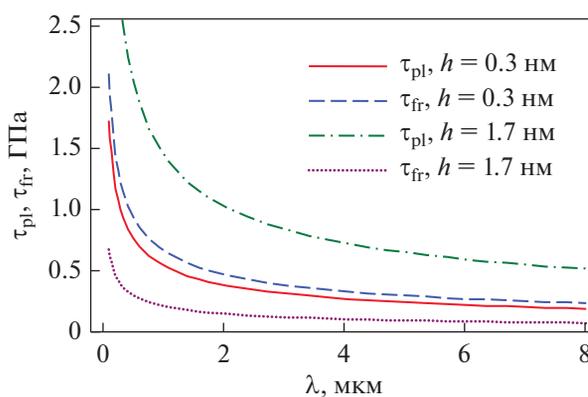
**Рис. 13.** Зависимости напряжения течения от деформации для слоистых композитов Ni/Gr (а) и Cu/Gr (б) с различной толщиной металлических слоев [101].



**Рис. 14.** Перенос пластической деформации через слой графена и образование нанотрещин вблизи вершины дислокационного скопления в слоистом композите “металл/графен”. (а, б) На источнике дислокаций в пластически деформированном металлическом слое I зарождаются дислокации. (в) Дислокации движутся к слою графена и останавливаются возле него. (г) В металлическом слое I образуется дислокационное скопление. (д) В соседнем металлическом слое II под действием приложенной нагрузки и напряжения, создаваемого дислокационным скоплением, зарождается дислокационный диполь. (е) Под действием тех же напряжений зарождается нанотрещина [102].

меньшей толщине металлических слоев, при которой микростолбики Cu/Gr и Ni/Gr продемонстрировали среднее напряжение течения при пластической деформации 5%, равное 1.5 и 4 ГПа соответственно. В работе [101] также было установлено, что зависимость прочности композита (определяемой как напряжение течения при 5% пластической деформации) от толщины  $\lambda$  металлических слоев подчиняется соотношению типа Холла–Петча, т.е. линейно зависит от  $\lambda^{-1/2}$ .

Для объяснения наблюдаемой очень высокой прочности слоистых композитов Cu/Gr и Ni/Gr и соотношения Холла–Петча между их прочностью и толщиной их металлических слоев в рабо-



**Рис. 15.** Зависимости критических напряжений  $\tau_{pl}$  и  $\tau_{fr}$  от толщины  $\lambda$  слоя Ni в слоистых композитах Ni/Gr, содержащих однослойные (толщиной  $h = 0.3$  нм) или многослойные ( $h = 1.7$  нм) пластинки графена.  $h$  обозначает толщину графеновых слоев [102].

те [102] была предложена следующая модель пластической деформации слоистого композита “металл/графен” при одноосном нагружении (рис. 14). На начальной стадии пластической деформации дислокации зарождаются в одном из металлических слоев, содержащих активные дислокационные источники (такие как источники Франка–Рида) (рис. 14а, 14б). Эти дислокации движутся к слоям графена, которые останавливают движение дислокаций (рис. 14в). Так как решеточные дислокации в основном зарождаются на дислокационных источниках в определенных плоскостях скольжения, эти дислокации обычно образуют скопления, заторможенные на слоях графена (рис. 14г). Дальнейшая эволюция дислокационного ансамбля в слоистом композите “металл/графен” может происходить либо (А) посредством зарождения новых дислокаций в соседнем слое (изначально не содержащем дислокаций) под действием внешнего напряжения и напряжения, создаваемого дислокационным скоплением в первом слое (рис. 14д), либо (В) путем образования нанотрещин под действием тех же напряжений (рис. 14е).

Процессы (А) и (В) характеризуются минимальными (критическими) касательными напряжениями (создаваемыми приложенной нагрузкой)  $\tau_{pl}$  and  $\tau_{fr}$  соответственно, при которых эти процессы начинаются. Результаты расчетов показали, что критическое напряжение  $\tau_{pl}$  начала пластической деформации связано с толщиной  $\lambda$  металлического слоя соотношением типа Холла–Петча.

Зависимости  $\tau_{pl}$  и  $\tau_{fr}$  от  $\lambda$  для слоистых композитов Ni/Gr со слоями графена толщиной в один или несколько атомных слоев показаны на рис. 15.

На этом рисунке критическое напряжение  $\tau_{fr}$  соответствует наиболее легкому пути образования трещины, т.е. ее зарождению на границе раздела Ni/Gr (для монослойных пластинок графена) или внутри многослойных пластинок графена. Рис. 15 демонстрирует, что образование нанотрещины в слоистом композите Ni/Gr с многослойными включениями графена происходит при гораздо меньших напряжениях, чем передача пластической деформации через слой графена путем зарождения новых дислокаций. Это означает, что в таком композите разрушение может происходить еще до начала пластической деформации. В то же время в слоистых композитах Ni/Gr с включениями графена атомной толщины при любых значениях  $\lambda$  критическое напряжение  $\tau_{fr}$ , необходимое для образования межфазной нанотрещины, близко к критическому напряжению  $\tau_{pl}$  начала пластической деформации. Следовательно, в случае однослойных пластинок графена процессы пластической деформации и разрушения могут происходить одновременно.

### *6.2. Металломатричные композиты с параллельными пластинками графена и углеродными нанотрубками*

Авторы работы [65] получили слоистые композиты Al/Gr (с 0.25 об. % и 0.5 об. % графена), содержащие преимущественно параллельные пластинки графена, расположенные в ГЗ алюминия. Испытания на растяжение этих образцов показали, что композиты Al/Gr демонстрируют более высокий предел текучести при растяжении (215 МПа для 0.5 об. % графена) и предел прочности (287 МПа для 0.5 об. % графена), чем аналогичные алюминиевые образцы без графена (характеризующиеся пределом текучести и пределом прочности при растяжении, равными 193 и 233 МПа соответственно). В то же время композиты Al/Gr характеризовались достаточно хорошим значением равномерного удлинения (т.е. удлинения до начала образования шейки) около 5.8% (по сравнению с 5.5% для чистого алюминия). Исследования с помощью просвечивающей электронной микроскопии показали, что дислокации присутствуют вблизи границ раздела Al/Gr, в то время как они редко наблюдаются в областях границ зерен алюминия, свободных от графена. Авторы исследовали различные механизмы увеличения предела текучести и деформационного упрочнения, такие как перенос нагрузки на графеновые включения, упрочнение, связанное с уменьшением размера зерна при введении графена, а также изотропное и кинематическое деформационное упрочнение, связанное с наличием графена. Они пришли к выводу, что увеличение предела текучести в основном связано с измель-

чением зерна из-за наличия пластинок графена, в то время как деформационное упрочнение в основном обусловлено изотропным упрочнением, создаваемым дислокациями, накапливающимися возле пластинок графена.

Таким образом, расчеты [65] предсказывают, что деформационное упрочнение композитов Al/Gr в основном связано с увеличением плотности дислокаций, в то время как эффект кинематического упрочнения, создаваемого дислокациями на границах раздела Al/Gr, невелик. Напротив, экспериментальные зависимости сжимающего напряжения от деформации при разгрузке и повторной нагрузке слоистых композитов Al/Gr [98] показали наличие огромного кинематического упрочнения в этих композитах, которое сильно зависит от ориентации нагрузки по отношению к границе слоев. Кроме того, в работе [98] наблюдалось снижение прочности на сжатие слоистых композитов Al/Gr с увеличением длины пластинок графена. Эти результаты были объяснены в модели [103], предполагающей, что дислокации в процессе пластической деформации накапливаются на границах Al и графена и аннигилируют на участках границ слоев Al, не содержащих графена.

Наряду с параллельными пластинками графена алюминиевые композиты могут упрочняться параллельными УНТ. Так, в работе [92] был осуществлен синтез, экспериментальные исследования и моделирование композитов Al/CNT с преимущественно параллельными УНТ, расположенными в ГЗ алюминия. Композиты в основном состояли из удлиненных зерен алюминия субмикронной ширины и микронной длины, межзеренных УНТ и продукта межфазной реакции, а именно частиц карбида алюминия. При моделировании пластической деформации таких композитов были учтены различные механизмы увеличения предела текучести и деформационного упрочнения. Наряду с композитами с алюминиевой матрицей, содержащими параллельные УНТ, расположенные в ГЗ, в работе [92] было проведено моделирование аналогичных композитов, содержащих в качестве наполнителя случайно ориентированные внутризеренные УНТ. Моделирование показало, что наличие межзеренных УНТ может увеличить прочность композитов Al/CNT без существенного уменьшения их равномерного удлинения. Предполагая, что межзеренные УНТ не служат препятствием для движения дислокаций (в отличие от внутризеренных нанотрубок, которые вызывают образование петель Орована), авторы [92] пришли к выводу, что внутризеренные УНТ могут приводить к более существенному упрочнению, чем межзеренные (рис. 16). Кроме того, оказалось, что для заданной объемной доли УНТ короткие внутризеренные нанотрубки могут создавать более высокое упрочнение, чем

длинные, из-за более высокого напряжения, необходимого для образования петель Орована, в то время как свойства композитов, армированных межзеренными УНТ, в меньшей степени зависят от длины УНТ (рис. 16).

### 6.3. Композиты с бимодальным и тримодальным распределением зерен по размеру

**6.3.1. Бимодальные металломатричные композиты с графеном.** В предыдущих параграфах мы рассмотрели металломатричные композиты с графеном и однородной металлической матрицей. В то же время недавно несколько исследовательских групп [104–106] создали композиты “металл/графен”, в которых металлическая матрица характеризуется бимодальным распределением зерен по размерам, то есть содержит как относительно крупные (микронного размера), так и мелкие (наноразмерные) зерна. Известно, что, как и другие структурно неоднородные наноматериалы, такие как градиентные наноструктуры [107–115], металлы и сплавы с наноразмерными двойниками [116–121], а также металлы, содержащие нанозерна внутри крупных зерен [122], металлы с бимодальным распределением зерен по размерам могут обеспечить сочетание высокой прочности с достаточно хорошей пластичностью, что обычно недостижимо для структурно однородных металлов [121, 123–130]. Следовательно, можно предположить, что бимодальное распределение зерен металлической матрицы по размерам также может обеспечить одновременно высокую прочность и высокую пластичность металлической матрицы, в то время как графеновые наполнители могут привести к дополнительному упрочнению. Это предположение косвенно подтверждается результатами [105] механических испытаний композитов Al–4Cu/Gr с бимодальным распределением зерен по размерам. Эти композиты продемонстрировали увеличение предела текучести, предела прочности и твердости по Виккерсу соответственно на 79, 49 и 44% для нанокompозита, содержащего 1 мас. % графена, по сравнению с неармированным сплавом Al–4Cu. Высокая прочность и твердость композита сопровождалась хорошей пластичностью при растяжении (характеризующейся равномерным удлинением, равным 10 процентам).

Для выяснения совместного влияния бимодального распределения зерен по размерам и пластинок графена на механические свойства композитов в работе [67] было проведено моделирование таких композитов. Рассматривался композит “металл/графен”, в котором металлическая матрица состоит из крупных зерен, окруженных нанокристаллической (НК) или ультрамелкозернистой (УМЗ) фазой. Предполагалось, что напряжение

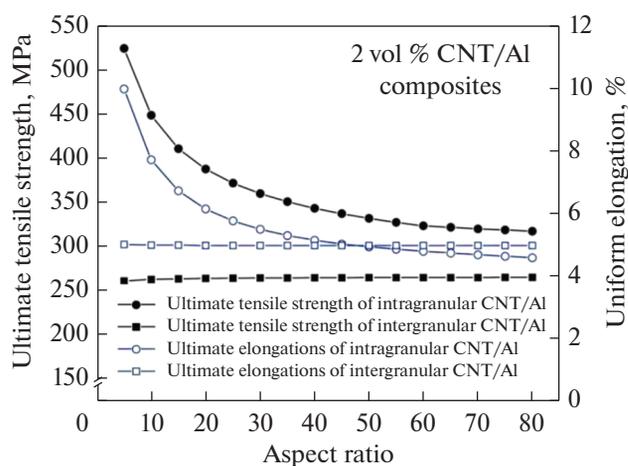
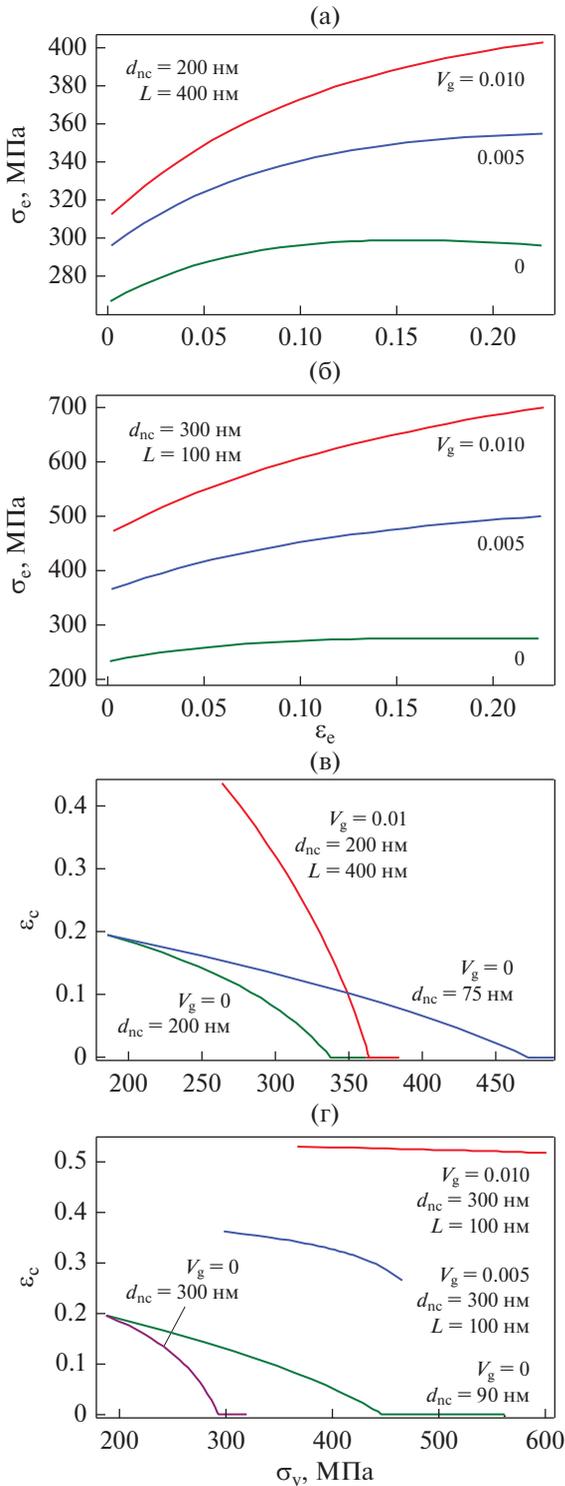


Рис. 16. Зависимости предела прочности на растяжение и однородного удлинения от отношения длины УНТ к их диаметру для композитов Al/CNT, содержащих 2 об. % межзеренных или внутризеренных УНТ. Ширина, длина и средний диаметр зерен равны соответственно 430, 1480 и 900 нм [92].

для движения дислокаций в НК/УМЗ-фазе намного выше, чем в крупных зернах.

В рамках модели [67] в крупных зернах на источниках Франка–Рида под действием приложенной равномерной растягивающей нагрузки образуются скопления дислокаций. Эти дислокационные скопления создают концентрацию напряжений, которая позволяет дислокациям перемещаться от одного крупного зерна к другому через НК/УМЗ-фазу, тем самым обеспечивая в материале макроскопическое пластическое течение. Полученные в рамках такого подхода [67] расчетные зависимости напряжения течения от деформации для таких композитов показаны на рис. 17а, 17б. Эти кривые демонстрируют, что бимодальные композиты Cu/Gr могут иметь одновременно высокую прочность и высокую пластичность. Оба эти параметра увеличиваются с ростом объемной доли графена, пока его концентрация не становится достаточно высока, чтобы вызвать значительную агломерацию графена (что приводит к высокой пористости композитов и соответствующему ухудшению их механических свойств).

Зависимости напряжения от деформации (рис. 17а, 17б) позволяют рассчитать критическое однородное удлинение, определяемое как максимальная растягивающая деформация, при которой образец устойчив к образованию шейки. Критическое равномерное удлинение рассчитывается с помощью критерия Консидера [131]  $(\partial\sigma_f/\partial\varepsilon)|_{\varepsilon=\varepsilon_c} = \sigma_f$ , где  $\sigma_f$  и  $\varepsilon$  – истинное напряжение течения и истинная деформация соответственно. Зависимости критического равномерного удлинения для бимодальной меди с пла-



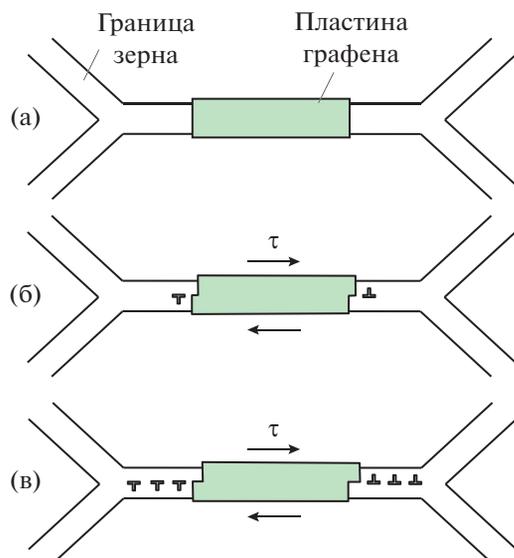
**Рис. 17.** (а, б) Зависимости инженерного напряжения течения  $\sigma_e$  бимодальных композитов Cu/Gr от инженерной деформации  $\epsilon_e$  для случая больших (а) и малых (б) пластинок графена (по сравнению с длиной ГЗ в нк/умз фазе). (в, г) Зависимости критического равномерного удлинения  $\epsilon_c$  бимодальных композитов Cu/Gr от их предела текучести  $\sigma_y$  для больших (в) и малых (г) пластинок графена.  $d_{nc}$ ,  $L$  и  $V_g$  обозначают размер зерна НК/УМЗ фазы, длину пластинок графена и объемную долю графена соответственно [67].

стинками графена от ее предела текучести представлены на рис. 17в, 17г. Для сравнения на рис. 17г также представлены такие зависимости для двух одинаковых образцов без графена, один из которых имеет такой же размер  $d_{nc}$  зерен НК/УМЗ фазы, как и композит Cu/Gr ( $d_{nc} = 200$ ) (или 300 нм), а другой характеризуется меньшим значением  $d_{nc}$  ( $d_{nc} = 75$ ) (или 90 нм). Рисунки 17в, 17г также показывают, что для данного значения объемной доли НК/УМЗ-фазы графеновые пластинки могут увеличивать предел текучести и значительно повышать критическое равномерное удлинение.

Таким образом, рис. 17в, 17г предсказывает сочетание очень высокой прочности и хорошей устойчивости к образованию шейки для бимодальных композитов Cu/Gr. Сравнение рис. 17в и 17г показывает, что если разрушение образца связано с образованием шейки, то наилучшее сочетание прочности и пластичности можно ожидать для очень маленьких графеновых пластинок, длина которых меньше, чем размер ГЗ в НК/УМЗ фазе бимодальной металлической матрицы.

Модель [67] учитывала только действие дислокационных механизмов пластичности. В то же время в композитах “металл/графен” зачастую наблюдается зернограничное проскальзывание [132]. В работе [133] была предложена модель, учитывающая совместное влияние дислокационной пластичности и зернограничного проскальзывания на предел текучести композитов “металл/графен” с бимодальной матрицей. При этом дислокационная пластичность осуществлялась, как и в работе [67], путем зарождения дислокационных скоплений в больших зернах и их последующего распространения в соседние большие зерна через НК/УМЗ матрицу. При рассмотрении зернограничного проскальзывания предполагалось, что в результате проскальзывания монослоев графеновых пластинок на краях пластинок образуются диполи некристаллографических краевых дислокаций со сколь угодно малыми векторами Бюргера, равными по величине скачку перемещений проскальзывающих монослоев графена (рис. 18). При этом зарождающиеся дислокации скользят к ближайшим тройным стыкам (рис. 18) или ближайшим дислокациям противоположного знака, образуясь в результате проскальзывания по соседним графеновым пластинам, расположенным в той же ГЗ. Скольжение зернограничных дислокаций приводит к зернограничному проскальзыванию. Процесс зарождения дислокаций на краях пластинок графена и их скольжения к тройным стыкам ГЗ может повторяться многократно (рис. 18б, 18в).

При этом высокие напряжения, создаваемые дислокациями в тройных стыках, частично снижаются за счет испускания части дислокаций из

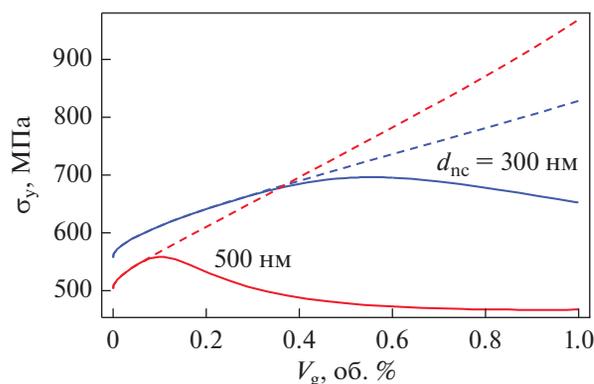


**Рис. 18.** Активация зернограничного скольжения на ГЗ, содержащей графеновую пластинку. (а) Граница зерен с графеновой пластинкой. Исходное состояние. (б) Из-за проскальзывания монослоев графена или графеновой пластинки целиком под действием сдвигового напряжения  $\tau$  на краях пластинки зарождаются диполи зернограничных дислокаций. Зарождающиеся дислокации скользят к ближайшим тройным стыкам ГЗ. (в) Процессы зарождения и скольжения дислокаций повторяются многократно. Адаптировано из [133].

тройных стыков внутрь зерен и делокализации дислокаций в ГЗ, т.е. их диффузионного расплывания по ГЗ.

В рамках изложенной модели в работе [133] был рассчитан предел текучести  $\sigma_y$  композита “бимодальный Ni/Gr”, в котором пластическая деформация реализуется за счет совместного действия дислокационной пластичности и зернограничного проскальзывания. Зависимости предела текучести  $\sigma_y$  такого композита от объемной доли графена  $V_g$  приведены на рис. 19 для двух разных размеров зерна УМЗ фазы  $d_{nc} = 300$  и 500 нм. Также на этом рисунке для сравнения штриховыми линиями показаны аналогичные зависимости для такого же композита без учета зернограничного скольжения. На рис. 19 хорошо видно, что учет зернограничного скольжения приводит к достаточно сильному уменьшению предела текучести. Более того, увеличение концентрации графена выше определенного значения вызывает понижение предела текучести.

Таким образом, результаты работы [133] свидетельствуют о том, что в бимодальных композитах “металл/графен” с высоким напряжением течения УМЗ фазы металлической матрицы зернограничное скольжение может уменьшать предел текучести, снижая тем самым твердость компози-

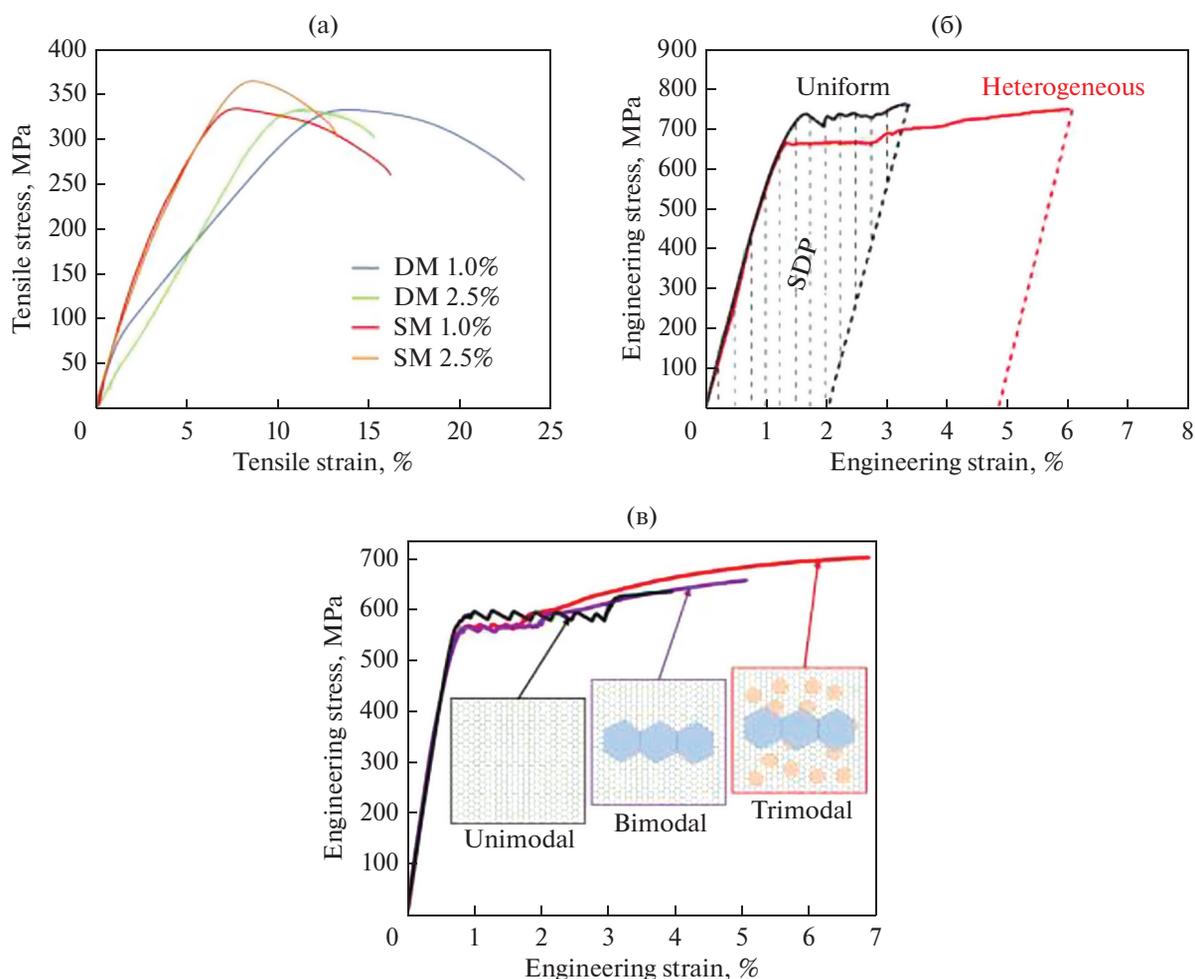


**Рис. 19.** Зависимости предела текучести  $\sigma_y$  композита “бимодальный Ni/Gr” от объемной доли графена  $V_g$ . Адаптировано из [133].

тов. При этом уменьшение предела текучести композитов, связанное с зернограничным проскальзыванием, проявляется при превышении критического значения объемной доли графена.

**6.3.2. Бимодальные и тримодальные металлматричные композиты с углеродными нанотрубками.** Наряду с бимодальными композитами с графеном недавно были получены бимодальные [134, 135] и тримодальные [136] металлматричные композиты, армированные УНТ. Бимодальные композиты включали композиты Al/CNT, в которых изолированные частицы алюминия с внутризерненными УНТ или их кластеры были расположены внутри крупнозернистой алюминиевой матрицы [134], а также сплавы Al–Cu–Mg/CNT, содержащие слои, состоящие из крупных зерен без УНТ, и области, состоящие из УМЗ фазы и внутризеренных УНТ [135]. В первом случае [134] бимодальная структура композитов, содержащих 1 мас. % УНТ (наличие крупных зерен), привела к существенному (с 16 до 24%) увеличению деформации до разрушения при растяжении по сравнению с деформацией аналогичных композитов без крупных зерен при тех же значениях предела прочности (рис. 20а). Во втором случае бимодальная структура композитов (наличие слоев, состоящих из крупных зерен), позволила увеличить деформацию до разрушения композитов при их растяжении параллельно слоям с 3 до 6% при сохранении того же значения предела прочности (рис. 20б).

Композиты с тримодальной структурой представляли собой сплавы Al–Mg–Cu/CNT, в которых металлическая матрица состояла из крупных микроразмерных, мелких микроразмерных и ультрамелких зерен (субмикронного размера), а УНТ располагались по ГЗ [136]. Авторы [136] продемонстрировали, что тримодальная структура матрицы композитов ведет к лучшей комбинации



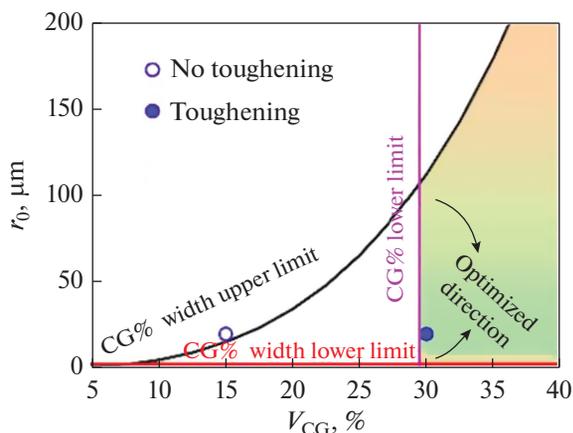
**Рис. 20.** Зависимости напряжения течения от деформации для одномодальных, бимодальных и тримодальных композитов с УНТ. (а) Напряжение течения одномодальных (SM) и бимодальных (DM) композитов с алюминиевой матрицей и 1 или 2.5 мас. % УНТ [134]. (б) Напряжение течения одномодальных и бимодальных композитов Al–Cu–Mg/CNT [135]. (в) Напряжение течения одномодальных, бимодальных и тримодальных композитов Al–Mg–Cu/CNT [136].

прочности и пластичности, чем бимодальная (с ультрамелкими и крупными микроразмерными зернами) или однородная (с ультрамелкими зернами) структуры (рис. 20в). Измерения деформаций и конечно-элементное моделирование показало, что хорошая комбинация прочности и пластичности, полученная в композитах с тримодальной структурой матрицы, связана с тем, что такая структура создает высокое деформационное упрочнение и препятствует концентрации напряжений и локализации деформаций.

Аналогичные измерения деформаций в бимодальных композитах Al–Cu–Mg/CNT с областями, состоящими из крупных и мелких зерен [135], продемонстрировали, что бимодальная структура композитов препятствует локализации пластической деформации, тем самым увеличивая пластичность. Кроме того, конечно-элементные расчеты распространения трещин в таких компози-

тах [135] показали, что наличие крупных зерен приводит к затуплению трещин и тем самым также увеличивает пластичность композитов.

В дополнение к конечно-элементным расчетам авторы [135] предложили модель, описывающую влияние ширины слоев крупных зерен на вязкость разрушения композитов. Для этого они предположили, что вязкость разрушения композита подчиняется правилу смеси, причем вязкость разрушения в УМЗ фазе гораздо меньше, чем в крупных зернах. Они рассчитали значения параметров, при которых рост круглой трещины, образовавшейся в УМЗ области, будет остановлен в соседнем слое крупных зерен. Оказалось, что остановка роста трещины в слое крупных зерен возможна, если объемная доля  $V_{CG}$  крупных зерен превышает критическое значение, а полуширина  $r_0$  слоев крупных зерен находится в некотором интервале значений, верхнее из которых



**Рис. 21.** Рассчитанная область параметров (показанная как закрашенная зона) бимодальных металлокомпозитов с УНТ, содержащих слои крупных зерен, в которой слои крупных зерен увеличивают вязкость разрушения композитов.  $r_0$  и  $V_{CG}$  представляют собой соответственно полуширину слоев крупных зерен и объемную долю крупных зерен. Для сравнения кружочками показаны экспериментальные данные для неоднородных металлических материалов без УНТ. Синяя окружность соответствует случаю, когда вязкость разрушения не увеличивается (no toughening), а синий кружочек — случаю, когда она увеличивается (toughening) [135].

увеличивается с ростом объемной доли крупных зерен (рис. 21).

Таким образом, результаты работ, изложенные в настоящем параграфе, свидетельствуют о том, что сочетание бимодального или тримодального распределения зерен металлической матрицы по размерам с армированием материала графеном или УНТ может являться эффективным способом создания высокопрочных материалов с хорошей пластичностью.

## 7. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, металлокомпозиты с графеном или УНТ могут обладать превосходными механическими свойствами, такими как высокая прочность, твердость и сопротивление ударной нагрузке. Эти механические свойства связаны с микроструктурой композитов и разнообразием механизмов упрочнения. Комбинация этих механизмов может привести к высокой прочности и хорошей пластичности металлокомпозитов с графеном.

В отличие от композитов с полимерной матрицей, где доминирующим механизмом упрочнения является перенос нагрузки на включения графена или УНТ, в композитах с металлической матрицей один только перенос нагрузки на включения не может привести к высокому упрочнению. Высокие значения пределов текучести и прочности ме-

таллокомпозитов с графеном или УНТ в первую очередь обусловлены взаимодействием дислокаций с включениями графена или нанотрубками. Кроме того, прочность и пластичность таких композитов требуют хорошей адгезии между включениями и матрицей и отсутствия существенной агломерации графена или УНТ. Механические свойства этих композитов сильно зависят от длины и ориентации включений, их расположения внутри или по границам зерен, а также наличия включений карбидов или промежуточных слоев между пластинками графена и металлической матрицей. Помимо структурно однородных металлических матриц, включение графеновых пластинок или УНТ в структурно неоднородные матрицы (например, с бимодальным или мультимодальным распределением зерен по размерам) может привести к высокой прочности композитов в сочетании с хорошей пластичностью.

В то же время многие вопросы, касающиеся механического поведения металлокомпозитов с графеном и УНТ, требуют дальнейшего изучения. К таким вопросам относится, в частности, определение структуры композитов, сочетающих высокую прочность и трещиностойкость с высокой электро- или теплопроводностью, выявление влияния типа и энергии границ раздела на механические свойства композитов, влияние металлизации (покрытия металлическими наночастицами) графеновых пластинок или УНТ на процессы пластической деформации композитов, а также выбор размеров зерен, расположения и ориентации пластинок графена или УНТ, обеспечивающих оптимальную прочность, пластичность и трещиностойкость композитов. Новые исследования, включающие эксперименты, компьютерное и теоретическое моделирование, требуются для создания оптимальных структур высокопрочных металлокомпозитов с графеном и углеродными нанотрубками.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 20-11-50084).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ahmad S.I., Hamoudi H., Abdala A., Ghouri Z.K., Youssef K.M. Graphene-Reinforced Bulk Metal Matrix Composites: Synthesis, Microstructure, and Properties // *Rev. Adv. Mater. Sci.* 2020. V. 59. P. 67–114.
2. Nieto A., Bisht A., Lahiri D., Zhang C., Agarwal A. Graphene reinforced metal and ceramic matrix composites: a review // *Int. Mater. Rev.* 2016. V. 62. P. 241–302.
3. Hu Z., Tong G., Lin D., Chen C., Guo H., Xu J., Zhou L. Graphene-reinforced metal matrix nanocomposites – a review // *Mater. Sci. Technol.* 2016. V. 32. P. 930–953.

4. *Hidalgo-Manrique P., Lei X., Xu R., Zhou M., Kinloch I.A., Young R.J.* Copper/graphene composites: a review // *J. Mater. Sci.* 2019. V. 54. P. 12236–12289.
5. *Güler Ö., Bağcı N.* A short review on mechanical properties of graphene reinforced metal matrix composites // *J. Mater. Res. Technol.* 2020. V. 9. P. 6808–6833.
6. *Seyed Pourmand N., Asgharzadeh H.* Aluminum matrix composites reinforced with graphene: a review on production, microstructure, and properties // *Crit. Rev. Sol. State Mater. Sci.* 2019. V. 45. P. 289–337.
7. *Saboori A., Dadkhah M., Fino P., Pavese M.* An overview of metal matrix nanocomposites reinforced with graphene nanoplatelets; mechanical, electrical and thermophysical properties // *Metals.* 2018. V. 8. P. 423.
8. *Ovid'ko I.A.* Metal-graphene nanocomposites with enhanced mechanical properties: a review // *Rev. Adv. Mater. Sci.* 2014. V. 38. P. 190–200.
9. *Zhang X., Zhao N., He C.* The superior mechanical and physical properties of nanocarbon reinforced bulk composites achieved by architecture design—A review // *Prog. Mater. Sci.* 2020. V. 113. P. 100672.
10. *Yang M., Liu Y., Fan T., Zhang D.* Metal-graphene interfaces in epitaxial and bulk systems: A review // *Prog. Mater. Sci.* 2020. V. 110. P. 100652.
11. *Tjong S.C.* Recent progress in the development and properties of novel metal matrix nanocomposites reinforced with carbon nanotubes and graphene nanosheets // *Mater. Sci. Eng. R.* 2013. V. 74. P. 281–350.
12. *Tabandeh-Khorshid M., Ajay K., Omrani E., Kim C., Rohatgi P.* Synthesis, characterization, and properties of graphene reinforced metal-matrix nanocomposites // *Composites B.* 2020. V. 183. P. 107664.
13. *Zhao Z.Y., Bai P.K., Du W.B., Liu B., Pan D., Das R., Liu C.T., Guo Z.H.* An overview of graphene and its derivatives reinforced metal matrix composites: Preparation, properties and applications // *Carbon.* 2020. V. 170. P. 302–326.
14. *Khanna V., Kumar V., Bansal S.A.* Mechanical properties of aluminium-graphene/carbon nanotubes (CNTs) metal matrix composites: Advancement, opportunities and perspective // *Mater. Res. Bull.* 2021. V. 138. P. 111224.
15. *Mohammed S.M.A.K., Chen D.L.* Carbon nanotube-reinforced aluminum matrix composites // *Adv. Eng. Mater.* 2019. V. 22. P. 1901176.
16. *Islam Rubel R., Hasan Ali M., Abu Jafor M., Mahmud Alam M.* Carbon nanotubes agglomeration in reinforced composites: A review // *AIMS Mater. Sci.* 2019. V. 6. P. 756–780.
17. *Jagannatham M., Chandran P., Sankaran S., Haridoss P., Nayan N., Bakshi S.R.* Tensile properties of carbon nanotubes reinforced aluminum matrix composites: A review // *Carbon.* 2020. V. 160. P. 14–44.
18. *Munir K.S., Kingshott P., Wen C.* Carbon Nanotube Reinforced Titanium Metal Matrix Composites Prepared by Powder Metallurgy—A Review // *Crit. Rev. Sol. State Mater. Sci.* 2014. V. 40. P. 38–55.
19. *Bakshi S.R., Lahiri D., Agarwal A.* Carbon nanotube reinforced metal matrix composites—a review // *Int. Mater. Rev.* 2013. V. 55. P. 41–64.
20. *Harris P.J.F.* Carbon nanotube composites // *Int. Mater. Rev.* 2013. V. 49. P. 31–43.
21. *Abazari S., Shamsipur A., Bakhsheshi-Rad H.R., Ismail A.F., Sharif S., Razzaghi M., Ramakrishna S., Berto F.* Carbon nanotubes (CNTs)-reinforced magnesium-based matrix composites: a comprehensive review // *Materials.* 2020. V. 13. P. 4421.
22. *Sundaram R.M., Sekiguchi A., Sekiya M., Yamada T., Hata K.* Copper/carbon nanotube composites: research trends and outlook // *R. Soc. Open Sci.* 2018. V. 5. P. 180814.
23. *Hashim H., Salleh M.S., Omar M.Z.* Homogenous dispersion and interfacial bonding of carbon nanotube reinforced with aluminum matrix composite: A review // *Rev. Adv. Mater. Sci.* 2019. V. 58. P. 295–303.
24. *Shirinkina I.G., Brodova I.G., Rasposienko D.Y., Muradymov R.V., Elshina L.A., Shorokhov E.V., Razonov S.V., Garkushin G.V.* The Effect of graphene additives on the structure and properties of aluminum // *Phys. Metals Metallogr.* 2020. V. 121. P. 1193–1202.
25. *Kinloch I.A., Suhr J., Lou J., Young R.J., Ajayan P.M.* Composites with carbon nanotubes and graphene: An outlook // *Science.* 2018. V. 362. P. 547–553.
26. *Batzill M.* The surface science of graphene: Metal interfaces, CVD synthesis, nanoribbons, chemical modifications, and defects // *Surf. Sci. Rep.* 2012. V. 67. P. 83–115.
27. *Papageorgiou D.G., Kinloch I.A., Young R.J.* Mechanical properties of graphene and graphene-based nanocomposites // *Prog. Mater. Sci.* 2017. V. 90. P. 75–127.
28. *Safina L., Baimova J., Krylova K., Murzaev R., Mulyukov R.* Simulation of metal-graphene composites by molecular dynamics: a review // *Lett. Mater.* 2020. V. 10. P. 351–360.
29. *Chu K., Jia C.* Enhanced strength in bulk graphene-copper composites // *Phys. Status Solidi A.* 2014. V. 211. P. 184–190.
30. *Choi H.J., Shin J.H., Bae D.H.* Grain size effect on the strengthening behavior of aluminum-based composites containing multi-walled carbon nanotubes // *Compos. Sci. Technol.* 2011. V. 71. P. 1699–1705.
31. *Jiang R.R., Zhou X.F., Liu Z.P.* Electroless Ni-plated graphene for tensile strength enhancement of copper // *Mater. Sci. Eng. A.* 2017. V. 679. P. 323–328.
32. *Yue H.Y., Yao L.H., Gao X., Zhang S.L., Guo E., Zhang H., Lin X.Y., Wang B.* Effect of ball-milling and graphene contents on the mechanical properties and fracture mechanisms of graphene nanosheets reinforced copper matrix composites // *J. Alloy Compd.* 2017. V. 691. P. 755–762.
33. *Zhang D.D., Zhan Z.J.* Strengthening effect of graphene derivatives in copper matrix composites // *J. Alloy Compd.* 2016. V. 654. P. 226–233.
34. *Zhang D.D., Zhan Z.J.* Experimental investigation of interfaces in graphene materials/copper composites from a new perspective // *Rsc Advances.* 2016. V. 6. P. 52219–52226.
35. *Chen Y.K., Zhang X., Liu E.Z., He C.N., Shi C.S., Li J.J., Nash P., Zhao N.Q.* Fabrication of in-situ grown graphene reinforced Cu matrix composites // *Sci. Rep.* 2016. V. 6. P. 19363.

36. Duan K., Zhu F., Tang K., He L., Chen Y., Liu S. Effects of chirality and number of graphene layers on the mechanical properties of graphene-embedded copper nanocomposites // *Comp. Mater. Sci.* 2016. V. 117. P. 294–299.
37. Zhang S., Huang P., Wang F. Graphene-boundary strengthening mechanism in Cu/graphene nanocomposites: A molecular dynamics simulation // *Mater. Des.* 2020. V. 190. P. 108555.
38. Weng S., Ning H., Fu T., Hu N., Zhao Y., Huang C., Peng X. Molecular dynamics study of strengthening mechanism of nanolaminated graphene/Cu composites under compression // *Sci. Rep.* 2018. V. 8. P. 3089.
39. Liu X., Wang F., Wang W., Wu H. Interfacial strengthening and self-healing effect in graphene-copper nanolayered composites under shear deformation // *Carbon.* 2016. V. 107. P. 680–688.
40. Liu J., Zhang Y.Y., Zhang H.N., Yang J. Mechanical properties of graphene-reinforced aluminium composite with modified substrate surface: a molecular dynamics study // *Nanotechnology.* 2021. V. 32. P. 085712.
41. Liu Z.Y., Wang L.H., Zan Y.N., Wang W.G., Xiao B.L., Wang D., Wang Q.Z., Ni D.R., Ma Z.Y. Enhancing strengthening efficiency of graphene nano-sheets in aluminum matrix composite by improving interface bonding // *Composites B.* 2020. V. 199. P. 108268.
42. Gao X., Yue H., Guo E., Zhang H., Lin X., Yao L., Wang B. Preparation and tensile properties of homogeneously dispersed graphene reinforced aluminum matrix composites // *Mater. Des.* 2016. V. 94. P. 54–60.
43. Yang Z.Y., Wang D.D., Lu Z.X., Hu W.J. Atomistic simulation on the plastic deformation and fracture of bio-inspired graphene/Ni nanocomposites // *Appl. Phys. Lett.* 2016. V. 109. P. 191909.
44. Shuang F., Aifantis K.E. Dislocation-graphene interactions in Cu/graphene composites and the effect of boundary conditions: a molecular dynamics study // *Carbon.* 2021. V. 172. P. 50–70.
45. Zhou X., Liu X., Shang J., Yang Q. Grain-size effect on plastic flow stress of nanolaminated polycrystalline aluminum/graphene composites // *Mech. Mater.* 2020. V. 148. P. 103530.
46. Han R.Q., Song H.Y., Wang J.Y., Li Y.L. Strengthening mechanism of Al matrix composites reinforced by nickel-coated graphene: Insights from molecular dynamics simulation // *Physica B.* 2021. V. 601. P. 412620.
47. Zhou X., Liu X., Lei J., Yang Q. Atomic simulations of the formation of twist grain boundary and mechanical properties of graphene/aluminum nanolaminated composites // *Comp. Mater. Sci.* 2020. V. 172. P. 109342.
48. Shuang F., Aifantis K.E. Relating the strength of graphene/metal composites to the graphene orientation and position // *Scr. Mater.* 2020. V. 181. P. 70–75.
49. Zhang C., Lu C., Pei L.Q., Li J.Q., Wang R. The structural rearrangement with secondary reinforcement in graphene/nanotwinned copper nanocomposites: A molecular dynamics study // *Composites B.* 2020. V. 182. P. 107610.
50. Rezaei R., Deng C., Tavakoli-Anbaran H., Shariati M. Deformation twinning-mediated pseudoelasticity in metal-graphene nanolayered membrane // *Philos. Mag. Lett.* 2016. V. 96. P. 322–329.
51. Zhang C., Lu C., Pei L.Q., Li J.Q., Wang R. Molecular dynamics simulation of the negative Poisson's ratio in graphene/Cu nanolayered composites: Implications for scaffold design and telecommunication cables // *ACS Appl. Nano Mater.* 2020. V. 3. P. 496–505.
52. Zhang C., Lu C., Pei L.Q., Li J.Q., Wang R., Tieu K. The negative Poisson's ratio and strengthening mechanism of nanolayered graphene/Cu composites // *Carbon.* 2019. V. 143. P. 125–137.
53. Liu X.Y., Wang F.C., Wu H.A., Wang W.Q. Strengthening metal nanolaminates under shock compression through dual effect of strong and weak graphene interface // *Appl. Phys. Lett.* 2014. V. 104. P. 231901.
54. Zhang C., Godbole A., Michal G., Lu C. High shock resistance and self-healing ability of graphene/nanotwinned Cu nanolayered composites // *J. Alloy Compd.* 2021. V. 860. P. 158435.
55. Long X.J., Li B., Wang L., Huang J.Y., Zhu J., Luo S.N. Shock response of Cu/graphene nanolayered composites // *Carbon.* 2016. V. 103. P. 457–463.
56. Bashirvand S., Montazeri A. New aspects on the metal reinforcement by carbon nanofillers: A molecular dynamics study // *Mater. Des.* 2016. V. 91. P. 306–313.
57. Ishraaq R., Rashid M., Nahid S.M. A novel theoretical model for predicting the optimum number of layers of multiwall carbon nanotube for reinforcing iron and molecular dynamics investigation of the failure mechanism of multi-grained matrix // *Comp. Mater. Sci.* 2021. V. 196. Art. 110558.
58. Choi B.K., Yoon G.H., Lee S. Molecular dynamics studies of CNT-reinforced aluminum composites under uniaxial tensile loading // *Composites B.* 2016. V. 91. P. 119–125.
59. Dong S., Zhou J., Liu H., Qi D. Computational prediction of waviness and orientation effects in carbon nanotube reinforced metal matrix composites // *Comp. Mater. Sci.* 2015. V. 101. P. 8–15.
60. Ishraaq R., Nahid S.M., Chhetri S., Gautam O., Afsar A.M. A molecular dynamics investigation for predicting the optimum fiber radius and the effect of various parameters on the mechanical properties of carbon nanotube reinforced iron composite // *Comp. Mater. Sci.* 2020. V. 174. P. 109486.
61. Park D.M., Kim J.H., Lee S.J., Yoon G.H. Analysis of geometrical characteristics of CNT-Al composite using molecular dynamics and the modified rule of mixture (MROM) // *J. Mech. Sci. Technol.* 2018. V. 32. P. 5845–5853.
62. Suk M.E. Enhanced tensile properties of weight-reduced nanoporous carbon nanotube-aluminum composites // *Materials Express.* 2019. V. 9. P. 801–807.
63. Wang P., Cao Q., Wang H., Nie Y., Liu S., Peng Q. Fivefold enhancement of yield and toughness of copper nanowires via coating carbon nanotubes // *Nanotechnology.* 2020. V. 31. P. 115703.
64. Zhou X., Song S., Li L., Zhang R. Molecular dynamics simulation for mechanical properties of magnesium matrix composites reinforced with nickel-coated sin-

- gle-walled carbon nanotubes // *J. Compos. Mater.* 2015. V. 50. P. 191–200.
65. Jiang Y., Xu R., Tan Z., Ji G., Fan G., Li Z., Xiong D.-B., Guo Q., Li Z., Zhang D. Interface-induced strain hardening of graphene nanosheet/aluminum composites // *Carbon*. 2019. V. 146. P. 17–27.
  66. Liu X., Li J., Liu E., He C., Shi C., Zhao N. Towards strength-ductility synergy with favorable strengthening effect through the formation of a quasi-continuous graphene nanosheets coated Ni structure in aluminum matrix composite // *Mater. Sci. Eng. A*. 2019. V. 748. P. 52–58.
  67. Sheinerman A.G., Gutkin M.Y. Model of enhanced strength and ductility of metal/graphene composites with bimodal grain size distribution // *Metall. Mater. Trans. A*. 2020. V. 51. P. 189–199.
  68. Nardone V.C., Prewo K.M. On the strength of discontinuous silicon-carbide reinforced aluminum composites // *Scr. Metall.* 1986. V. 20. P. 43–48.
  69. Young R.J., Kinloch I.A., Gong L., Novoselov K.S. The mechanics of graphene nanocomposites: A review // *Compos. Sci. Technol.* 2012. V. 72. P. 1459–1476.
  70. Tandon G.P., Weng G.J. The effect of aspect ratio of inclusions on the elastic properties of unidirectionally aligned composites // *Polymer Composites*. 1984. V. 5. P. 327–333.
  71. Soboyejo W. *Mechanical Properties of Engineered Materials*. CRC Press, 2002.
  72. Cox H.L. The elasticity and strength of paper and other fibrous materials // *British J. Appl. Phys.* 1952. V. 3. P. 72–79.
  73. Li Z.L., Young R.J., Kinloch I.A., Wilson N.R., Marsden A.J., Raju A.P.A. Quantitative determination of the spatial orientation of graphene by polarized Raman spectroscopy // *Carbon*. 2015. V. 88. P. 215–224.
  74. Li Z.L., Young R.J., Wilson N.R., Kinloch I.A., Valles C., Li Z. Effect of the orientation of graphene-based nanoplatelets upon the Young's modulus of nanocomposites // *Compos. Sci. Technol.* 2016. V. 123. P. 125–133.
  75. Halpin J.C., Kardos K.L. The Halpin–Tsai equations: a review // *Polymer Eng. Sci.* 1976. V. 16. P. 344–352.
  76. King J.A., Klimek D.R., Miskioglu I., Odegard G.M. Mechanical properties of graphene nanoplatelet/epoxy composites // *J. Appl. Polymer Sci.* 2013. V. 128. P. 4217–4223.
  77. Varykhalov A., Rader O. Graphene grown on Co(0001) films and islands: Electronic structure and its precise magnetization dependence // *Phys. Rev. B*. 2009. V. 80. P. 035437.
  78. Gao M., Pan Y., Zhang C.D., Hu H., Yang R., Lu H.L., Cai J.M., Du S.X., Liu F., Gao H.J. Tunable interfacial properties of epitaxial graphene on metal substrates // *Appl. Phys. Lett.* 2010. V. 96. P. 053109.
  79. Zhao L., Rim K.T., Zhou H., He R., Heinz T.F., Pinczuk A., Flynn G.W., Pasupathy A.N. Influence of copper crystal surface on the CVD growth of large area monolayer graphene // *Sol. State Commun.* 2011. V. 151. P. 509–513.
  80. Gao L., Guest J.R., Guisinger N.P. Epitaxial Graphene on Cu(111) // *Nano Lett.* 2010. V. 10. P. 3512–3516.
  81. Cao M., Xiong D.-B., Tan Z., Ji G., Amin-Ahmadi B., Guo Q., Fan G., Guo C., Li Z., Zhang D. Aligning graphene in bulk copper: Nacre-inspired nanolaminated architecture coupled with in-situ processing for enhanced mechanical properties and high electrical conductivity // *Carbon*. 2017. V. 117. P. 65–74.
  82. Arsenault R.J., Shi N. Dislocation generation due to differences between the coefficients of thermal expansion // *Materials Science and Engineering* 1986. V. 81. P. 175–187.
  83. Estrin Y., Mecking H. A unified phenomenological description of work-hardening and creep based on one-parameter models // *Acta Metall.* 1984. V. 32. P. 57–70.
  84. Poole W.J., Embury J.D., Lloyd D.J. Work hardening in aluminum alloys/ in: *Fundamentals of Aluminum Metallurgy: Production, Processing and Applications*, by Ed. R. Lumley, Woodhead Publ.: Oxford/Cambridge/Philadelphia/New Delhi, 2011. P. 307–344.
  85. Kassner M.E. Taylor hardening in five-power-law creep of metals and Class M alloys // *Acta Mater.* 2004. V. 52. P. 1–9.
  86. Melander A. Critical resolved shear-stress of dispersion strengthened alloys // *Scandinavian J. Metall.* 1978. V. 7. P. 109–113.
  87. Hirth J.P., Lothe J. *Theory of Dislocations*. Wiley: New York, 1982.
  88. Fribourg G., Brechet Y., Deschamps A., Simar A. Microstructure-based modelling of isotropic and kinematic strain hardening in a precipitation-hardened aluminium alloy // *Acta Mater.* 2011. V. 59. P. 3621–3635.
  89. Proudhon H., Poole W.J., Wang X., Brechet Y. The role of internal stresses on the plastic deformation of the Al–Mg–Si–Cu alloy AA6111 // *Philos. Mag.* 2008. V. 88. P. 621–640.
  90. da Costa Teixeira J., Bourgeois L., Sinclair C.W., Hutchinson C.R. The effect of shear-resistant, plate-shaped precipitates on the work hardening of Al alloys: Towards a prediction of the strength–elongation correlation // *Acta Mater.* 2009. V. 57. P. 6075–6089.
  91. Clyne T.W., Withers P.J. *An introduction to metal matrix composites*. Cambridge University Press: Cambridge, 1993.
  92. Xu R., Tan Z., Fan G., Ji G., Li Z., Guo Q., Li Z., Zhang D. Microstructure-based modeling on structure-mechanical property relationships in carbon nanotube/aluminum composites // *Int. J. Plasticity*. 2019. V. 120. P. 278–295.
  93. Brown L.M., Clarke D.R. Work hardening due to internal stresses in composite materials // *Acta Metall.* 1975. V. 23. P. 821–830.
  94. Liu X.A., Robinson J.T., Wei Z.Q., Sheehan P.E., Houston B.H., Snow E.S. Low temperature elastic properties of chemically reduced and CVD-grown graphene thin films // *Diamond and Related Materials* 2010. V. 19. P. 875–878.
  95. Zhu Y.T., Wu X.L. Perspective on hetero-deformation induced (HDI) hardening and back stress // *Mater. Res. Lett.* 2019. V. 7. P. 393–398.
  96. Sinclair C.W., Poole W.J., Brechet Y. A model for the grain size dependent work hardening of copper // *Scr. Mater.* 2006. V. 55. P. 739–742.

97. *Delince M., Brechet Y., Embury J.D., Geers M.G.D., Jacques P.J., Pardoen T.* Structure-property optimization of ultrafine-grained dual-phase steels using a micro structure-based strain hardening model // *Acta Mater.* 2007. V. 55. P. 2337–2350.
98. *Zhao L., Guo Q., Li Z., Xiong D.-B., Osovski S., Su Y., Zhang D.* Strengthening and deformation mechanisms in nanolaminated graphene–Al composite micro-pillars affected by graphene in-plane sizes // *Int. J. Plasticity.* 2019. V. 116. P. 265–279.
99. *Zhao L., Guo Q., Shi Y., Liu Y., Osovski S., Li Z., Xiong D.-B., Su Y., Zhang D.* Interfacial Effect on the Deformation Mechanism of Bulk Nanolaminated Graphene–Al Composites // *Metall. Mater. Trans. A.* 2019. V. 50. P. 1113–1118.
100. *Li Z., Wang H., Guo Q., Li Z., Xiong D.B., Su Y., Gao H., Li X., Zhang D.* Regain Strain-Hardening in High-Strength Metals by Nanofiller Incorporation at Grain Boundaries // *Nano Lett.* 2018. V. 18. P. 6255–6264.
101. *Kim Y., Lee J., Yeom M.S., Shin J.W., Kim H., Cui Y., Kysar J.W., Hone J., Jung Y., Jeon S., Han S.M.* Strengthening effect of single-atomic-layer graphene in metal-graphene nanolayered composites // *Nat. Commun.* 2013. V. 4. P. 2114.
102. *Ovid'ko I.A., Sheinerman A.G.* Competition between plastic deformation and fracture processes in metal–graphene layered composites // *J. Phys. D.* 2014. V. 47. P. 495302.
103. *Sheinerman A.G.* Modeling of structure and interface controlled strength of laminated metal/graphene composites // *Mech. Mater.* 2021. V. 158. Art. 103888.
104. *Xiang S., Wang X., Gupta M., Wu K., Hu X., Zheng M.* Graphene nanoplatelets induced heterogeneous bimodal structural magnesium matrix composites with enhanced mechanical properties // *Sci. Rep.* 2016. V. 6. P. 38824.
105. *Khoshghadam-Pireyousefan M., Rahmanifard R., Orovčík L., Švec P., Klemm V.* Application of a novel method for fabrication of graphene reinforced aluminum matrix nanocomposites: Synthesis, microstructure, and mechanical properties // *Mater. Sci. Eng. A.* 2020. V. 772. P. 138820.
106. *Kurapova O.Y., Lomakin I.V., Sergeev S.N., Solovyeva E.N., Zhilyaev A.P., Archakov I.Y., Konakov V.G.* Fabrication of nickel-graphene composites with superior hardness // *J. Alloy Compd.* 2020. V. 835. P. 155463.
107. *Zhu L.L., Wen C.S., Gao C.Y., Guo X., Chen Z., Lu J.* Static and dynamic mechanical behaviors of gradient-nanotwinned stainless steel with a composite structure: Experiments and modeling // *Int. J. Plasticity.* 2019. V. 114. P. 272–288.
108. *Cao S.C., Liu J.B., Zhu L.L., Li L., Dao M., Lu J., Ritchie R.O.* Nature-Inspired Hierarchical Steels // *Sci. Rep.* 2018. V. 8. P. 5088.
109. *Ma Z.W., Liu J.B., Wang G., Wang H.T., Wei Y.J., Gao H.J.* Strength gradient enhances fatigue resistance of steels // *Sci. Rep.* 2016. V. 6. P. 22156.
110. *Wu X.L., Yang M.X., Yuan F.P., Chen L., Zhu Y.T.* Combining gradient structure and TRIP effect to produce austenite stainless steel with high strength and ductility // *Acta Mater.* 2016. V. 112. P. 337–346.
111. *Wu X.L., Jiang P., Chen L., Yuan F.P., Zhu Y.T.T.* Extraordinary strain hardening by gradient structure // *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 2014. V. 111. P. 7197–7201.
112. *Wei Y.J., Li Y.Q., Zhu L.C., Liu Y., Lei X.Q., Wang G., Wu Y.X., Mi Z.L., Liu J.B., Wang H.T., Gao H.J.* Evading the strength–ductility trade-off dilemma in steel through gradient hierarchical nanotwins // *Nat. Commun.* 2014. V. 5. P. 3580.
113. *Wang H.T., Tao N.R., Lu K.* Architected surface layer with a gradient nanotwinned structure in a Fe–Mn austenitic steel // *Scr. Mater.* 2013. V. 68. P. 22–27.
114. *Chen A.Y., Ruan H.H., Wang J., Chan H.L., Wang Q., Li Q., Lu J.* The influence of strain rate on the microstructure transition of 304 stainless steel // *Acta Mater.* 2011. V. 59. P. 3697–3709.
115. *Fang T.H., Li W.L., Tao N.R., Lu K.* Revealing Extraordinary Intrinsic Tensile Plasticity in Gradient Nano-Grained Copper // *Science.* 2011. V. 331. P. 1587–1590.
116. *Wang H.T., Tao N.R., Lu K.* Strengthening an austenitic Fe–Mn steel using nanotwinned austenitic grains // *Acta Mater.* 2012. V. 60. P. 4027–4040.
117. *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.
118. *Yan F.K., Tao N.R., Archie F., Gutierrez-Urrutia I., Raabe D., Lu K.* Deformation mechanisms in an austenitic single-phase duplex microstructured steel with nanotwinned grains // *Acta Mater.* 2014. V. 81. P. 487–500.
119. *Yan F.K., Liu G.Z., Tao N.R., Lu K.* Strength and ductility of 316L austenitic stainless steel strengthened by nano-scale twin bundles // *Acta Mater.* 2012. V. 60. P. 1059–1071.
120. *Lu K., Yan F.K., Wang H.T., Tao N.R.* Strengthening austenitic steels by using nanotwinned austenitic grains // *Scr. Mater.* 2012. V. 66. P. 878–883.
121. *Li Y.S., Zhang Y., Tao N.R., Lu K.* Effect of thermal annealing on mechanical properties of a nanostructured copper prepared by means of dynamic plastic deformation // *Scr. Mater.* 2008. V. 59. P. 475–478.
122. *Wu X.L., Yuan F.P., Yang M.X., Jiang P., Zhang C.X., Chen L., Wei Y.G., Ma E.* Nanodomain Nickel Unites Nanocrystal Strength with Coarse-Grain Ductility // *Sci. Rep.* 2015. V. 5. P. 11728.
123. *Shen M.J., Wang X.J., Zhang M.F., Zheng M.Y., Wu K.* Significantly improved strength and ductility in bimodal-size grained microstructural magnesium matrix composites reinforced by bimodal sized SiCp over traditional magnesium matrix composites // *Compos. Sci. Technol.* 2015. V. 118. P. 85–93.
124. *Raju K.S., Sarma V.S., Kauffmann A., Hegedus Z., Gubicza J., Peterlechner M., Freudenberger J., Wilde G.* High strength and ductile ultrafine-grained Cu–Ag alloy through bimodal grain size, dislocation density and solute distribution // *Acta Mater.* 2013. V. 61. P. 228–238.
125. *Dirras G., Gubicza J., Ramtani S., Bui Q.H., Szilagyi T.* Microstructure and mechanical characteristics of bulk

- polycrystalline Ni consolidated from blends of powders with different particle size // *Mater. Sci. Eng. A*. 2010. V. 527. P. 1206–1214.
126. Zhao Y.H., Topping T., Bingert J.F., Thornton J.J., Dan-gelewicz A.M., Li Y., Liu W., Zhu Y.T., Zhou Y.Z., Lavernia E.L. High tensile ductility and strength in bulk nanostructured nickel // *Adv. Mater.* 2008. V. 20. P. 3028–3033.
127. Witkin D., Lee Z., Rodriguez R., Nutt S., Lavernia E. Al–Mg alloy engineered with bimodal grain size for high strength and increased ductility // *Scr. Mater.* 2003. V. 49. P. 297–302.
128. Koch C.C. Optimization of strength and ductility in nanocrystalline and ultrafine grained metals // *Scr. Mater.* 2003. V. 49. P. 657–662.
129. Wang Y.M., Chen M.W., Zhou F.H., Ma E. High tensile ductility in a nanostructured metal // *Nature*. 2002. V. 419. P. 912–915.
130. Tellkamp V.L., Melmed A., Lavernia E.J. Mechanical behavior and microstructure of a thermally stable bulk nanostructured Al alloy // *Metall. Mater. Trans. A*. 2001. V. 32. P. 2335–2343.
131. Considère A. Memoire sur l'emploi du fer et de l'acier dans les constructions // *Ann. Ponts Chaussées*. 1885. V. 9. P. 575–775.
132. Liu Z., Zhang S.M., Yang J.R., Liu J.Z., Yang Y.L., Zheng Q.S. Interlayer shear strength of single crystalline graphite // *Acta Mechanica Sinica*. 2012. V. 28. P. 978–982.
133. Bobylev S.V., Gutkin M.Y., Scheinerman A.G. Yield strength of metal-graphene composites with a homogeneous and bimodal grain structure // *Mech. Sol.* 2020. V. 55. P. 22–31.
134. Salama E.I., Abbas A., Esawi A.M.K. Preparation and properties of dual-matrix carbon nanotube-reinforced aluminum composites // *Composites A*. 2017. V. 99. P. 84–93.
135. Liu Z.Y., Ma K., Fan G.H., Zhao K., Zhang J.F., Xiao B.L., Ma Z.Y. Enhancement of the strength-ductility relationship for carbon nanotube/Al–Cu–Mg nanocomposites by material parameter optimisation // *Carbon*. 2020. V. 157. P. 602–613.
136. Fu X., Tan Z., Min X., Li Z., Yue Z., Fan G., Xiong D.-B., Li Z. Trimodal grain structure enables high-strength CNT/Al–Cu–Mg composites higher ductility by powder assembly & alloying // *Mater. Res. Lett.* 2020. V. 9. P. 50–57.

## ПРОЧНОСТЬ И ПЛАСТИЧНОСТЬ

УДК 669.1'74'784:539.4.015.1

### ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ СПЛАВА Fe–Mn–C НА МИКРОСТРУКТУРУ, КРИСТАЛЛИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА В МИКРООБЪЕМАХ

© 2022 г. О. А. Чикова<sup>a, b</sup>, Н. И. Синицин<sup>a, \*</sup>, Д. С. Чезганов<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Уральский федеральный университет, Мира, 19, Екатеринбург, 620002 Россия

<sup>b</sup>Уральский государственный педагогический университет, пр. Космонавтов, 26, Екатеринбург, 620017 Россия

\*e-mail: n.i.sinitsin@urfu.ru

Поступила в редакцию 24.04.2021 г.

После доработки 13.09.2021 г.

Принята к публикации 17.09.2021 г.

Представлены результаты сравнительного изучения микроструктуры, кристаллического строения и механических свойств в микрообъемах сплава Fe–25 мас. % Mn–2 мас. % C, закристаллизованного из расплава в различном структурном состоянии: гомогенном и гетерогенном. Исследование проведено средствами сканирующей электронной микроскопии (Рентгеноспектральный микроанализ (РСМА), дифракция обратно отраженных электронов (ДОЭ) и методом наноиндентирования. Установлено, что разрушение микрогетерогенности расплавов Fe–Mn–C привело к увеличению дендритного параметра, увеличению размеров кристаллитов и доли малоугловых границ при охлаждении и последующей кристаллизации. На поверхности дендритов аустенита обнаружены обогащенные марганцем ликвационные слои толщиной  $\langle L \rangle = 60$  мкм с содержанием марганца 35–40%, которые приводят к деформационной неоднородности слитка. Получена оценка адгезионной прочности ликвационного слоя к телу дендрита аустенита, которая составила  $K_{\text{int}} = 9.6\text{--}13.1$  МПа м<sup>0.5</sup>, таким образом, наличие ликвационных слоев на поверхности дендритов аустенита не может служить причиной разрушения слитка.

**Ключевые слова:** сплавы Fe–Mn–C, микроструктура, кристаллическое строение, нанотвердость, модуль Юнга, условия кристаллизации

**DOI:** 10.31857/S0015323022010028

#### ВВЕДЕНИЕ

Сплавы Fe–Mn–C нашли широкое применение в качестве конструкционных материалов, обладающих уникальным сочетанием эксплуатационных характеристик: повышенным сопротивлением абразивно-ударному износу, TRIP- и TWIP-эффектами [1]. Стали с TWIP- и TRIP-эффектами привлекли внимание исследователей после того, как Frommeyer и Grassel обнаружили эффект упрочнения аустенитных сталей, легированных Mn, Al и Si пластической деформацией [2, 3]. TWIP- и TRIP стали обладают уникальным сочетанием прочности и пластичности, что объясняется конкуренцией между различными механизмами упрочнения: появлением мартенсита деформации  $\gamma(\text{ГЦК}) \rightarrow \epsilon(\text{ГПУ}) \rightarrow \alpha'(\text{ОЦК})$  и образованием двойников [4]. Практически все исследования, направленные на повышение прочностных и эксплуатационных свойств готовых изделий из сплавов Fe–Mn–C, сводятся к температурному воздействию на закристаллизованный слиток или к легированию расплава. Актуальны исследования

физических свойств сплавов Fe–Mn–C в жидком состоянии с целью выяснения закономерностей изменения их структурного состояния при нагреве, влияния перегрева расплава на микроструктуру, кристаллическое строение и механические свойства закристаллизованного металла.

Закономерности изменения структуры сплавов Fe–Mn–C в жидком состоянии при нагреве авторы описывают на основе концепции микрогетерогенности жидких многокомпонентных сплавов [5]. Под микрогетерогенным состоянием расплава понимается наличие в нем дисперсных частиц, обогащенных одним из компонентов, которые взвешены в окружающей среде иного состава и отделены от нее межфазной поверхностью. Микрогетерогенное состояние разрушается в результате энергетического воздействия на расплав, например, нагрева до определенной для каждого состава температуры  $T^*$ . После необратимого разрушения микрогетерогенного состояния расплав переходит в состояние истинного раствора, изменяются условия его кристаллизации, меня-

ется микроструктура, кристаллическое строение и механические свойства слитка [6]. Концепция микрогетерогенного состояния жидких многокомпонентных сплавов [5] согласуется с представлениями о структурном переходе в расплаве “жидкость–жидкость” (Liquid–liquid structure transition, LLT) и способе температурной обработки расплава (Melt Superheating Treatment, MST).

Структурный переход “жидкость–жидкость” при определенных условиях часто наблюдается во многих расплавах и играет важную роль в формировании микроструктуры, кристаллического строения закристаллизованного металла. Применение структурного перехода “жидкость–жидкость” в качестве стратегии создания новых сплавов с заранее заданными свойствами доказало свою практичность и эффективность [7]. Kurita, Tanaka приводят экспериментальные доказательства связи между кристаллизацией и переходом жидкость–жидкость (LLT) для молекулярной жидкости – трифенилфосфита. Обнаружено, что частота зародышеобразования кристаллов резко увеличивается при кратковременном предварительном отжиге вблизи, но выше температуры спинодали LLT, что вызвано снижением межфазной энергии кристалл–жидкость из-за присутствия флуктуаций параметра порядка подобных критическим. Делается вывод о том, что можно не только контролировать частоту зародышеобразования кристаллов с помощью LLT, но и управлять их зеренной структурой, которая является решающим фактором, влияющим на механические и термические свойства кристаллических материалов [8].

Обработка расплава перегревом, или “Melt Superheating Treatment” (MST), была предложена в качестве способа улучшения механических свойств отливок в работе [9]. Большинство работ направлено на исследование влияния MST на микроструктуру и механические свойства закристаллизованного металла [10–12]. MST применяют с целью достижения эффекта сверхпрочности стали. Путем испытаний на прокаливаемость и дилатометрии показано, что MST приводит к значительному и повторяемому увеличению прокаливаемости из-за сильного замедления реакций образования перлита и бейнита из феррита [13]. Исследовано влияние MST на морфологию границы раздела между твердой и жидкой фазами ( $S/L$ ) при затвердевании и установлено, что обработка расплава перегревом увеличивает стабильность поверхности раздела  $S/L$  и оказывает существенное влияние на характеристики затвердевания [14]. С помощью MST монокристаллических расплавов была получена относительно однородная микроструктура, в которой включения равномерно распределены в матрице [15, 16]. MST жидкого жаропрочного сплава на основе Ni третьего поколения позволила суще-

ственно увеличить предел прочности за счет уменьшения сегрегации примесей в междендритном пространстве [17].

Ранее на основе анализа температурных зависимостей кинематической вязкости и удельного электросопротивления расплава Fe–25% Mn–2% C определено значение температуры  $T^* = 1970$  К, при нагреве до которой микрогетерогенность разрушается [18, 19]. Цель данной работы – провести сравнительный анализ микроструктуры, кристаллического строения и механических свойств в микрообъемах сплава Fe–25% Mn–2% C, закристаллизованного из расплава до и после разрушения микрогетерогенности, то есть в различном структурном состоянии: гомогенном и гетерогенном. Ранее подобное исследование авторами было проведено для стали Гадфильда (Fe–12 мас. % Mn–1 мас. % C) [20–22].

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В лабораторных условиях в защитной атмосфере высокочистого гелия получены образцы сплава Fe–25 мас. % Mn–2 мас. % C, закристаллизованные после нагрева расплава до  $T < T^*$  и  $T > T^*$ ,  $T^* = 1970$  К [18, 19]. Скорость охлаждения слитка составляла  $\sim 1$  К/с. Шихтовыми материалами служили карбонильное железо марки P-10 (по ГОСТ 13610-79 содержит 99.7–96.6% Fe и 0.8–1.2% C) и ферромарганец ФМн78 (по ГОСТ 4755-91 содержит 80.7% Mn, 9.5% Fe,  $\sim 7\%$  C,  $\sim 2\%$  Si). Химический состав образцов был определен с помощью спектрометра SPECTROMIDEX (SPECTRO Analytical Instruments GmbH, Германия). Исследование микроструктуры и кристаллического строения сплава проводили традиционными методами металлографии с помощью автоэмиссионного сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) AURIGA CrossBeam (CarlZeiss, Германия) и термоэмиссионного СЭМ EVO LS 10 (CarlZeiss, Германия). При финишной подготовке образцов для электронно-микроскопического исследования использовали прецизионную специализированную машину для шлифования с микропроцессорным управлением и электронным контролем плоскостности PM5 (Logitech, Великобритания). Полировку проводили на финальной стадии коллоидной суспензией  $SiO_2$  для удаления аморфизованного слоя.

Микроскопы были оборудованы аналитическими системами для исследования элементного состава поверхности методом рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) и исследования кристаллической структуры поверхности методом дифракции отраженных электронов (ДОЭ).

Для проведения ДОЭ исследования поверхности использовали систему анализа микродифракции отраженных электронов HKL EBSD Channel 5

(Oxford Instruments, Великобритания), для РСМА – Inca Energy и Aztec (Oxford Instruments, Великобритания).

Получение, обработку и анализ полученных данных проводили с помощью программных продуктов Aztec, Flamenco Acquisition, Tango (Oxford Instruments, Великобритания). ПО Aztec предназначено для управления рентгеновским детектором и получения рентгеновских спектров, используется для построения карт или профилей распределения химических элементов в поверхностном слое, а также для сохранения и экспорта данных с целью их последующей обработки и анализа в других программных пакетах. ПО Flamenco Acquisition используется для получения дифракционных картин, автоматической индексации кристаллических ориентаций и фаз, картирования и поточечного сбора данных с исследуемых областей с целью последующей обработки и анализа данных в других программных пакетах. ПО Tango – программный инструмент для построения и анализа такого широкого многообразия карт, полученных из данных ДОЭ, как ориентационные карты, карты межзеренных границ, фазовые карты, карты фактора Тейлора и др. ПО Tango также используется для автоматического определения размеров зерен и построения гистограм разориентации. Исследование методом ДОЭ производили при ускоряющем напряжении 30 кВ и токе электронного зонда 6 нА. Для построения карт проводили сканирование области размером 800 × 800 мкм с шагом 2 мкм. Для детального исследования особенностей структурных состояний были построены карты ориентации кристаллитов в формализме углов Эйлера, гистограммы фактора Шмида, а также гистограммы разориентаций.

Механические характеристики (модуль Юнга, твердость) сплавов Fe–Mn–C в микрообъемах измеряли методом наноиндентирования на приборе “НаноСкан-4D” в соответствии с требованиями ISO 14577. Измерения проводили в условиях непрерывного нагружения с линейно возрастающей нагрузкой до 50 мН при комнатной температуре. Нагрузка и разгрузка индентора, а также запись диаграммы  $P-h$  (приложенная нагрузка – глубина вдавливания) производились автоматически. Управление работой нанотвердомера осуществлялось с помощью ПО NanoScanDevice, а получение, хранение и статистическая обработка результатов измерений – ПО NanoScanViewer. Нанотвердость и модуль Юнга дендритов определяли в результате 50 измерений для каждой из областей. Для обработки результатов механических испытаний материалов использовали метод Oliver&Pharr [23]. Погрешность определения твердости  $H$  (ГПа) на нанотвердомере “НаноСкан-4D” – 4%, модуля Юнга  $E$  (ГПа) – 7%.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

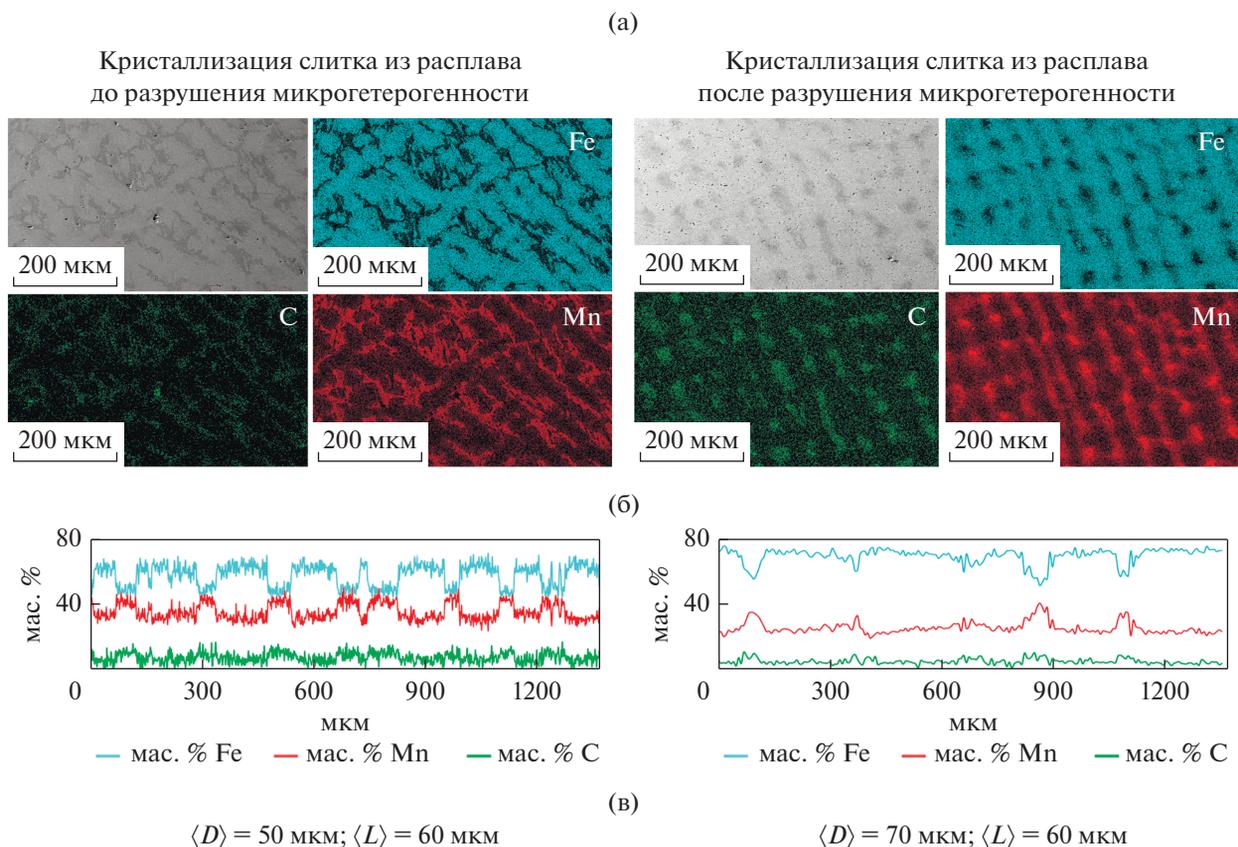
Изучено влияние разрушения микрогетерогенности расплавов Fe–25% Mn–2% C на микроструктуру, кристаллическое строение и механические свойства в микрообъемах твердых образцов. В микроструктуре сплава Fe–25% Mn–2% C наблюдаются дендриты аустенита и междендритное пространство, заполненное феррито-перлитной смесью с карбидами пластинчатой морфологии и карбонитридами. Для всех исследованных образцов, вне зависимости от условий кристаллизации, на поверхности дендритов аустенита обнаружены слои с содержанием марганца ~35–40% толщиной  $\langle L \rangle = 60$  мкм (рис. 1). По полученным данным о микроструктуре оценили расстояния между вторичными ветвями дендритов до и после нагрева расплава до  $T < T^*$  и  $T > T^*$  ( $T^* = 1970$  К). Установлено, что разрушение микрогетерогенности расплава приводит к увеличению дендритного параметра  $D$  (расстояния между вторичными ветвями дендритов) литой структуры, что свидетельствует об уменьшении числа центров кристаллизации (рис. 1). Оба фактора приводят к увеличению химической неоднородности закристаллизованного слитка.

Химическая неоднородность слитка в свою очередь вызывает неоднородность механических свойств металла в микрообъемах: модуля Юнга и нанотвердости. На рис. 2 показаны карты распределения модуля Юнга и нанотвердости, измеренные методом наноиндентирования для сегрегационного слоя, богатого марганцем, и в объеме дендрита аустенита. Полученные значения твердости и модуля Юнга для ликвационного слоя превышают соответствующие значения для тела дендрита аустенита. На гистограммах  $H$  (ГПа) и  $E$  (ГПа) для всех исследованных образцов Fe–Mn–C отсутствуют выраженные пики, они широкие и мультимодальные, что указывает на неоднородность механических свойств материала в микрообъемах (рис. 2). Появление на поверхности дендритов слоя, обогащенного марганцем, приводит к деформационной неоднородности дендрита и может быть причиной разрушения металла в процессе эксплуатации.

На основании данных наноиндентирования рассчитали величину адгезии ликвационного слоя к телу дендрита аустенита ( $K_{\text{int}}$ ) [24]:

$$\left(\frac{E}{H}\right)_{\text{int}}^{1/2} = \frac{\left(\frac{E}{H}\right)_S^{1/2}}{1 + \left(\frac{H_S}{H_R}\right)^{1/2}} + \frac{\left(\frac{E}{H}\right)_S^{1/2}}{\left(\frac{H_R}{H_S}\right)^{1/2}}, \quad (1)$$

$$K_{\text{int}} = 0.015 \frac{P_C}{a_c^{3/2}} \left(\frac{E}{H}\right)_{\text{int}}^{1/2}, \quad (2)$$



**Рис. 1.** Результаты РСМА-анализа сплава Fe–25% Mn–2% C, закристаллизованного до и после разрушения микрогетерогенного состояния расплава: а – СЭМ-изображения и карты распределения элементов по области сканирования; б – профиль распределения элементов вдоль линии сканирования; в – определенные величины дендритного параметра  $D$  и толщины ликвационного слоя  $L$ .

где  $H$  и  $E$  – твердость и модуль Юнга, индексы  $S$  и  $R$  для дендрита и ликвационного слоя, соответственно.

Значения нагрузки  $P_c$  и длины трещины  $a_c$  определяли по излому на кривых  $\ln a(\ln P)$  при наоиндентировании.

Определили величину энергии разрушения на границе ликвационного слоя и тела дендрита аустенита  $G_c$ :

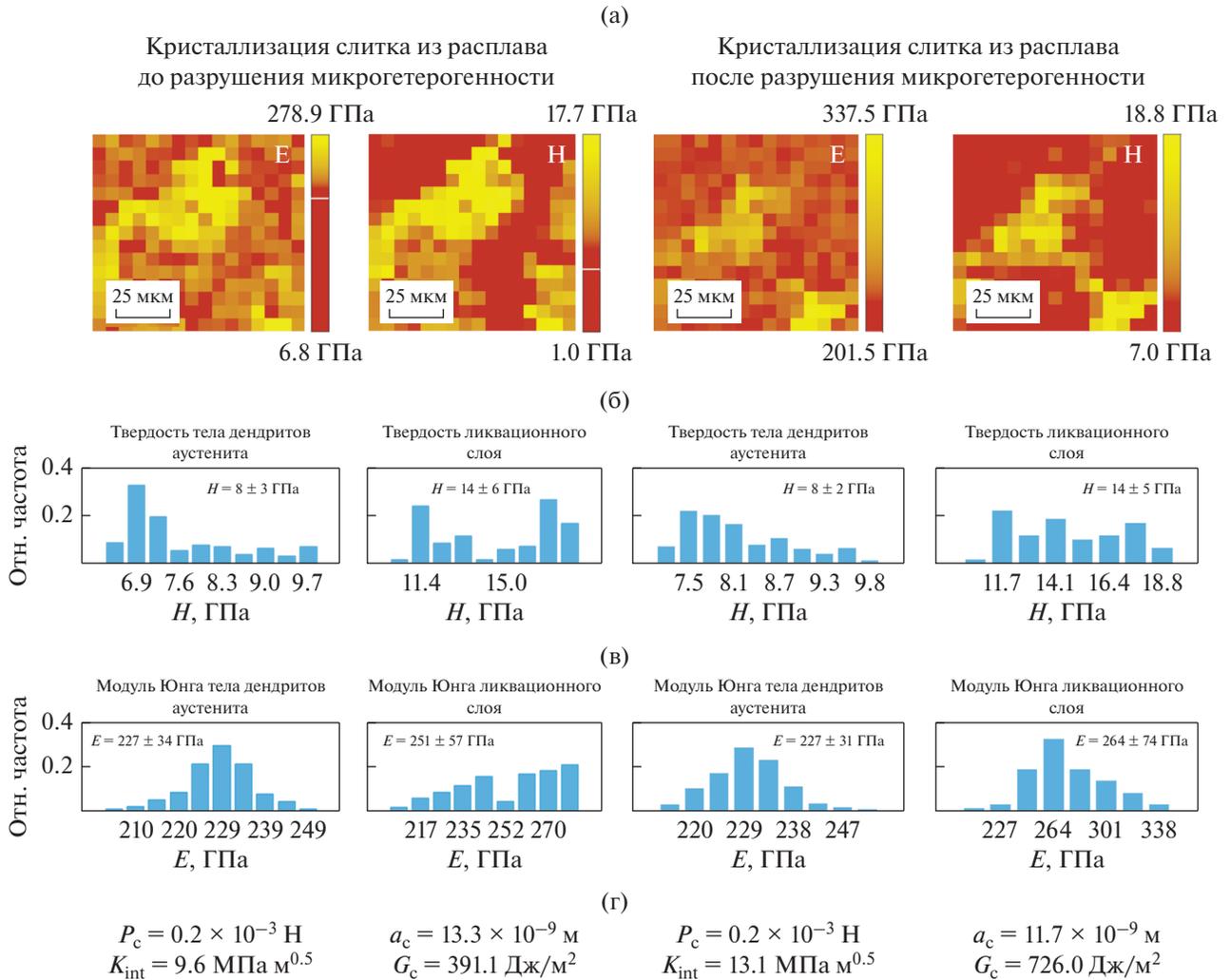
$$G_c = K_{\text{int}}^2 (1 - \nu) / E, \quad (3)$$

где  $E$  и  $\nu$  – модуль Юнга и коэффициент Пуассона сплава соответственно.

Обнаружено, что адгезия слоя, обогащенного марганцем к телу дендрита  $K_{\text{int}}$  для сплава Fe–25 мас. % Mn–2 мас. % C, закристаллизованного после разрушения микрогетерогенного состояния, увеличилась в 1.4 раза; также увеличилась энергия разрушения  $G_c$  в 1.9 раз (рис. 2г). Величина адгезии и энергии разрушения выше соответствующих значений для износостойких

покрытий, нанесенных газоплазменным напылением ( $K_{\text{int}} = 5.2 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{0.5}$ ;  $G_c = 516 \text{ Дж/м}^2$ ) [25].

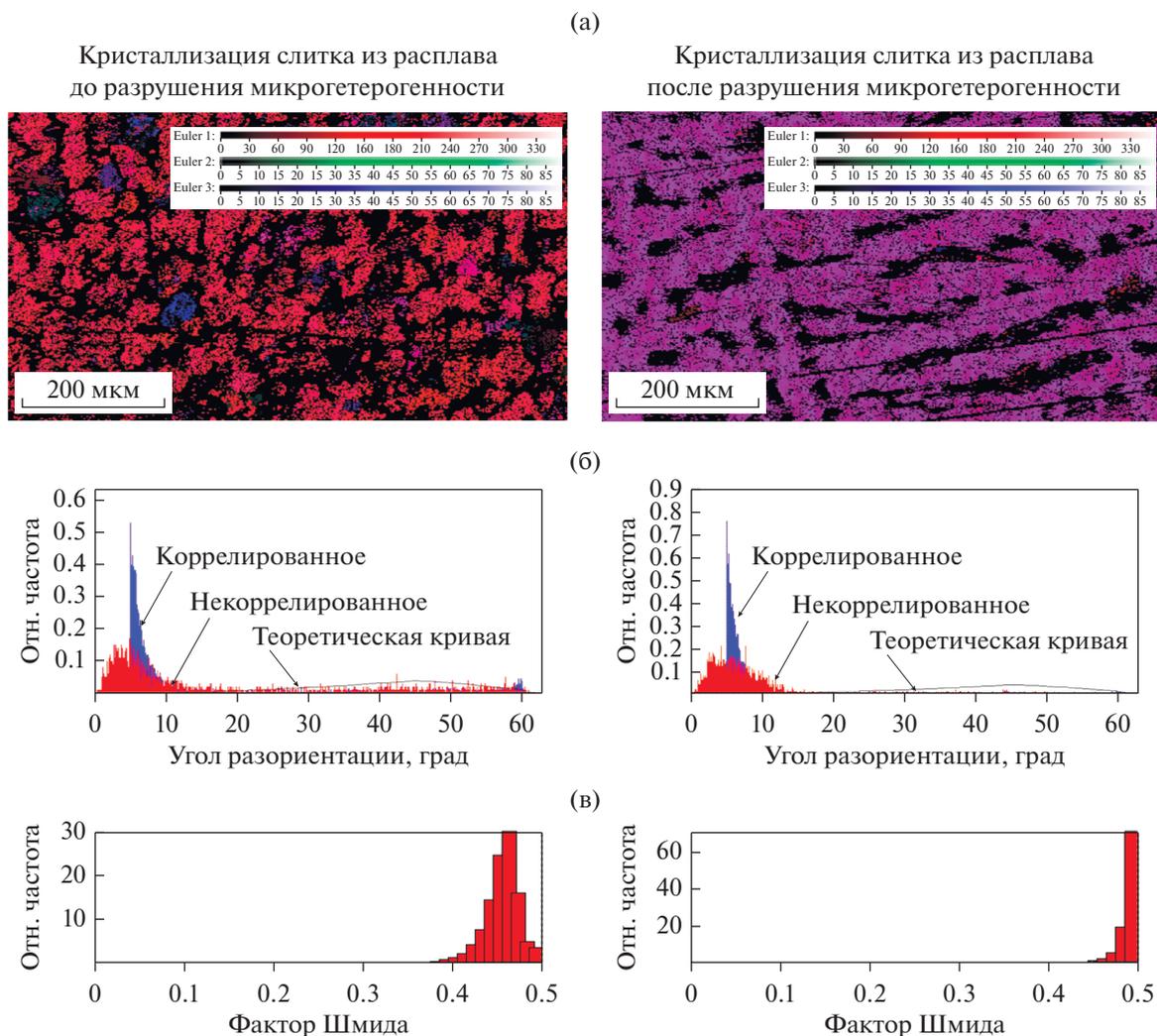
Средствами ДОЭ-анализа изучена кристаллическая структура сплава Fe–Mn–C, закристаллизованного до и после разрушения микрогетерогенного состояния расплава (результаты представлены в виде карт ориентации кристаллитов в формализме углов Эйлера, гистограмм разориентации и гистограмм фактора Шмида на рис. 3). Понятие кристаллита в базирующей на ДОЭ-анализе микроскопии отличается от понятий зерна в традиционных методах оптической и электронной микроскопии. В ДОЭ структура материала воссоздается по результатам поточечного кристаллографического анализа. Две соседние точки считаются принадлежащими одному и тому же кристаллиту, если разориентировка между ними не превышает толерантный угол (в данном исследовании –  $5^\circ$ ). Разрушение микрогетерогенности расплава привело к увеличению размера кристаллитов при последующем охлаждении и кристаллизации. Карта ориентации демонстрирует большое количество неиндексированных



**Рис. 2.** Результаты nanoindentирования сплава Fe–25% Mn–2% C, закристаллизованных до и после разрушения микрогетерогенного состояния расплава: а – карты распределения модуля Юнга  $E$  (ГПа) и твердости  $H$  (ГПа), б – гистограммы твердости тела дендрита аустенита и ликвационного слоя, в – гистограмма модуля Юнга тела дендрита аустенита и ликвационного слоя, г – значения нагрузки  $P_c$  и длины трещины  $a_c$ , определенные по излому на кривых  $\ln a(\ln P)$  при nanoindentировании на границе тела дендрита и ликвационного слоя; величины адгезии ликвационного слоя к телу дендрита аустенита  $K_{\text{int}}$  и энергии разрушения по границе тела дендрита аустенита и ликвационного слоя  $G_c$ .

областей и градиент ориентации внутри зерен, которые объясняются появлением деформационных неоднородностей из-за условий кристаллизации (рис. 3). Представлены гистограммы распределения по углам разориентации кристаллитов. Коррелированное распределение на гистограммах разориентации границ кристаллитов (синий цвет) показывает разориентацию между соседними точками, а некоррелированное (красный цвет) показывает разориентацию между случайно выбранными точками в наборе данных. Теоретическая кривая отображает то, что можно было бы ожидать от случайного набора ориентаций. Коррелированное распределение демонстрирует большее количество малоугловых границ, то есть с углом разориентации менее  $15^\circ$ , которые меньше пред-

ставлены в некоррелированном распределении. По разнице между некоррелированными разориентациями и теоретической кривой был сделан вывод о степени текстурированности металла – текстурированность выше у слитков, закристаллизованных после разрушения микрогетерогенности. Обнаружено увеличение относительной доли малоугловых границ в коррелированном и некоррелированном распределении для слитков, закристаллизованных после разрушения микрогетерогенности (рис. 3). Известно, что малоугловые границы металлических материалов обладают высоким сопротивлением распространению трещин [26, 27]. Установлено, что увеличение доли малоугловых и специальных границ повышает коррозионную стойкость металла [28–30].



**Рис. 3.** Результаты ДОЭ-анализа сплава Fe–25.0% Mn–2.2% С, закристаллизованного до и после разрушения микрогетерогенного состояния расплава: а – карты распределения кристаллографических ориентаций, б – гистограммы распределения по углам разориентации, в – гистограммы фактора Шмида.

По результатам ДОЭ-анализа построены гистограммы фактора Шмида для системы деформации (111) [011] при нагружении параллельно оси OZ (рис. 3в). Как известно, приложенное механическое напряжение  $\sigma$  и напряжение сдвига  $\tau$  в системе скольжения связаны соотношением:  $\tau = m\sigma$ , где  $m = \cos \lambda \cos \chi$  – фактор Шмида (фактор ориентировки),  $\lambda$  – угол между направлением скольжения и осью деформации;  $\chi$  – угол между нормалью к плоскости скольжения и осью деформации. На гистограммах фактора Шмида не обнаружено неоднородности механических свойств в микрообъемах слитка, что связано с наличием на картах распределения кристаллографических ориентаций (рис. 3а) большого количества неиндексированных областей. В результате разрушения микрогетерогенного состоя-

ния расплава пик гистограммы фактора Шмида смещается в сторону больших значений.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучено влияние разрушения микрогетерогенного состояния расплава Fe–25 мас. % Mn–2 мас. % С на микроструктуру, кристаллическое строение и механические свойства в микрообъемах закристаллизованных образцов. Изменение структурного состояния расплава путем разрушения микрогетерогенности привело к изменению характеристик микроструктуры сплава. Отмечено увеличение дендритного параметра литой структуры  $\langle D \rangle$  от 50 до 70 мкм, что свидетельствует об уменьшении числа центров кристаллизации.

В результате сравнительного исследования кристаллического строения сплава Fe–25 мас. % Mn–2 мас. % C установлено, что разрушение микрогетерогенности привело к увеличению размеров кристаллитов, а также к относительному увеличению доли малоугловых границ, что косвенным образом свидетельствует о росте сопротивления металла распространению трещин и повышении его коррозионной стойкости. Вне зависимости от условий кристаллизации сплава Fe–25 мас. % Mn–2 мас. % C, на поверхности дендритов аустенита обнаружены обогащенные марганцем ликвационные слои толщиной ( $L$ ) = 60 мкм с содержанием марганца ~35–40%, что приводит к деформационной неоднородности слитка.

По данным наноиндентирования оценили величину адгезионной прочности ликвационного слоя к дендриту аустенита. Показано, что изменение структурного состояния расплава путем разрушения микрогетерогенности привело к увеличению адгезионной прочности ликвационного слоя к телу дендрита аустенита  $K_{\text{int}}$  от 9.6 до 13.1 МПа  $\text{м}^{0.5}$ , и энергии разрушения по границам ликвационного слоя и тела дендрита аустенита  $G_c$  от 391.1 до 726.0 Дж  $\text{м}^{-2}$ , что свидетельствует о росте прочности слитка при практикуемых механических нагрузках.

Работа выполнена с использованием оборудования УЦКП “Современные нанотехнологии” УрФУ.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-33-90198.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Popova N., Dement T., Nikonenko E., Kurzina I., Kozlov E.* Structure and phase composition of manganese steels modified by alloying elements // AIP Conference Proceedings. 2017. V. 1800. № 1. P. 030001.
2. *Grässel O., Frommeyer G.* Effect of martensitic phase transformation and deformation twinning on mechanical properties of Fe–Mn–Si–Al steels // Mater. Sci. Tech. 1998. V. 14. № 12. P. 1213–1217.
3. *Frommeyer G., Grässel O.* High strength TRIP/TWIP and superplastic steels: development, properties, application: 10 // Rev. Met. Paris. 1998. V. 95. № 10. P. 1299–1310.
4. *Frommeyer G., Brück U., Neumann P.* Supra-Ductile and High-Strength Manganese-TRIP/TWIP Steels for High Energy Absorption Purposes // ISIJ Int. 2003. V. 43. № 3. P. 438–446.
5. *Попель П.С.* Метастабильная микрогетерогенность расплавов в системах с эвтектикой и монотектикой и ее влияние на структуру сплава после затвердевания // Расплавы. 2005. № 1. P. 22–48.
6. *Calvo-Dahlborg M., Popel P.S., Kramer M.J., Besser M., Morris J.R., Dahlborg U.* Superheat-dependent microstructure of molten Al–Si alloys of different compositions studied by small angle neutron scattering // J. Alloys Compounds. 2013. V. 550. P. 9–22.
7. *He Y.-X., Li J.-S., Wang J., Beaunon E.* Liquid–liquid structure transition in metallic melt and its impact on solidification: A review // Trans. Nonf. Met. Soc. China. 2020. V. 30. P. 2293–2310.
8. *Kurita R., Tanaka H.* Drastic enhancement of crystal nucleation in a molecular liquid by its liquid–liquid transition // App. Phys. Sci. 2019. V. 116. № 50. P. 24949–24955.
9. *Farbenindustrie I.G.* Process for improving the mechanical properties of magnesium alloys: pat. GB359425 USA. 1931.
10. *Stepanova N.N., Rodionov D.P., Turkhan Yu.E., Sazonova V.A., Khlystov E.N.* Phase stability of nickel-base superalloys solidified after a high-temperature treatment of the melt // Phys. Met. Metal. 2003. V. 95. № 6. P. 602–609.
11. *Yang M., Pan J., Liu X., Dong M., Xu S., Dong Y.* Effects of melt overheating on undercooling degree, glass forming ability and crystallization behavior of  $\text{Nd}_9\text{Fe}_{70}\text{-Ti}_4\text{C}_2\text{B}_{15}$  permanent magnetic alloy // J. China. Rare Earth Soc. 2016. V. 34. № 3. P. 273–281.
12. *Yin F.S., Sun X.F., Li J.G., Guan H.R., Hu Z.Q.* Effects of melt treatment on the cast structure of M963 superalloy // Scripta Mater. 2003. V. 48 № 4. P. 425–429.
13. *Mostert R.J., Van Rooyen G.T.* Quantitative assessment of the harden ability increase resulting from a super harden ability treatment // Metal. Trans. A. 1984. V. 15 A. № 12. P. 2185–2191.
14. *Wang C., Zhang J., Liu L., Fu H.* Effect of Melt Superheating Treatment on Directional Solidification Interface Morphology of Multi-component Alloy // J. Mater. Sci. Tech. 2011. V. 27. № 7. P. 668–672.
15. *Wang L., Bo L., Zuo M., Zhao D.* Effect of melt superheating treatment on solidification behavior of uniform  $\text{Al}_{10}\text{Bi}_{54}\text{Sn}_{36}$  monotectic alloy // J. Molecular Liquids. 2018. V. 272. P. 885–891.
16. *Jia P., Gao Z., Hu X., Liu Y., Zhang J., Yang Z., Teng X., Zhao D., Wang Y., Zhang S., Geng D.* Correlation of composition, cooling rate and superheating temperature with solidification behaviors and microstructures of Al–Bi–Sn ribbons // Mater. Research Express. 2019. V. 6. № 6. P. 066539.
17. *Su H., Wang H., Zhang J., Guo M., Liu L., Fu H.* Influence of Melt Superheating Treatment on Solidification Characteristics and Rupture Life of a Third-Generation Ni–Based Single-Crystal Superalloy // Metal. Mater. Trans. B. 2018. V. 49. № 4. P. 1537–1546.
18. *Чикова О.А., Сеницин Н.И., Вьюхин В.В.* Вязкость расплавов Fe–Mn–C // Журн. физической химии. 2021. Т. 95. № 2. С. 177–182. <https://doi.org/10.31857/S0044453721020084>
19. *Сеницин Н.И., Чикова О.А., Вьюхин В.В.* Удельное электросопротивление расплавов Fe–Mn–C // Неорганич. материалы. 2021. Т. 57. № 1. С. 89–97. <https://doi.org/10.31857/S0002337X21010127>
20. *Чикова О.А., Сеницин Н.И., Вьюхин В.В.* Параметры микрогетерогенной структуры жидкой стали 110Г13Л // Журн. физической химии. 2019. Т. 93. № 8. С. 1138–1146. <https://doi.org/10.1134/S0044453719080065>

21. *Chikova O., Sinitsin N., Vyukhin V., Chezganov D.* Microheterogeneity and crystallization conditions of Fe-Mn melts // *J. Crystal Growth*. 2019. V. 527. P. 125239. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2019.125239>
22. *Синицын Н.И., Чикова О.А., Чезганов Д.С.* Влияние разрушения микрогетерогенности на микроструктуру и кристаллическое строение слитков стали 110Г13Л (стали Гадфильда) // *Черные металлы*. 2020. № 1. С. 36–42.
23. *Oliver W.C., Pharr G.M.* Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology // *J. Mater. Res.* 2004. V. 19. № 1. P. 3–20.
24. *Zhang C., Zhou H., Liu L.* Laminar Fe-based amorphous composite coatings with enhanced process and microstructure evolution // *Solid State Phenom.* 2011. V. 176. P. 29–34.
25. *Zhang C., Zhou H., Liu L.* Laminar Fe-based amorphous composite coatings with enhanced bonding strength and impact resistance // *Acta Mater.* 2014. V. 72. P. 239–251.
26. *Watanabe T.* An approach to grain boundary design for strong and ductile polycrystals // *Res. Mech.* 1984. V. 11. № 1. P. 47–84.
27. *Watanabe T.* Grain boundary design and control for high temperature materials // *Mater. Sci. Eng.: A*. 1993. V. 166. № 1–2. P. 11–28.
28. *Lin P., Palumbo G., Erb U., Aust K.T.* Influence of grain boundary character distribution on sensitization and intergranular corrosion of alloy 600 // *Scripta Metal. Mater.* 1995. V. 33. № 9. P. 1387–1392.
29. *Palumbo G., King P.J., Aust K.T., Erb U., Lichtenberger P.C.* Grain boundary design and control for intergranular stress-corrosion resistance // *Scripta Metal. Mater.* 1991. V. 25. № 8. P. 1775–1780.
30. *Bennett B.W., Pickering H.W.* Effect of grain boundary structure on sensitization and corrosion of stainless steel // *Metall. Trans. A*. 1991. V. 18. № 6. P. 1117–1124.

## ПРОЧНОСТЬ И ПЛАСТИЧНОСТЬ

УДК 669.15-194.55:539.4:539.25

### ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ЗАКАЛКИ НА СОПРОТИВЛЕНИЕ ПОЛЗУЧЕСТИ 9% Cr–1% W–1% Mo–V–Nb МАРТЕНСИТНОЙ СТАЛИ

© 2022 г. А. Э. Федосеева<sup>а</sup>, \*, И. С. Никитин<sup>а</sup>, Р. О. Кайбышев<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Белгородский государственный национальный исследовательский университет,  
ул. Победы, 85, Белгород, 308015 Россия

\*e-mail: fedoseeva@bsu.edu.ru

Поступила в редакцию 02.07.2021 г.

После доработки 16.09.2021 г.

Принята к публикации 20.09.2021 г.

Сопротивление ползучести 9% Cr–1% W–1% Mo стали, подвергнутой закалке с температур 1050 и 1150°C, охлаждение на воздухе, с последующим отпуском при температуре 750°C в течение 3 ч, было исследовано при температуре 650°C и приложенных напряжениях 160, 140 и 120 МПа. Увеличение температуры закалки от 1050 до 1150°C привело к увеличению среднего размера исходных аустенитных зерен с 25 до 93 мкм, что было вызвано растворением частиц карбонитридов MX, обогащенных ниобием, при выдержке в аустенитной области. Увеличение размеров исходных аустенитных зерен сопровождается снижением среднего размера блоков и мартенситных реек на 17 и 43% соответственно. Более того, повышенная температура нагрева под закалку обеспечивает благоприятные условия (доля границ, плотность дислокаций, содержание легирующих элементов в твердом растворе) для выделения при отпуске частиц карбидов  $M_{23}C_6$  и карбонитридов MX более мелкого размера. Увеличение структурного упрочнения из-за пониженного размера блоков и мартенситных реек, а также дисперсионного упрочнения из-за наноразмерных частиц VX оказывает положительное влияние на сопротивление ползучести, уменьшая минимальную скорость ползучести и продолжительность неустановившейся стадии, что увеличивает время до разрушения в несколько раз.

**Ключевые слова:** жаропрочная сталь мартенситного класса, термическая обработка, ползучесть, микроструктура, частицы вторичных фаз

**DOI:** 10.31857/S001532302201003X

#### ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время развитие теплоэнергетической области направлено на повышение коэффициента полезного действия тепловых энергетических установок за счет перехода на суперсверхкритические параметры пара путем повышения температуры до 600–620°C и давления пара до 25–30 МПа [1–3]. Это достигается переходом к использованию теплотехнических сталей нового поколения. За рубежом в качестве материала для изготовления высокотемпературных контуров котлов и главных паропроводов было разработано несколько высокохромистых сталей, сертифицированных для применения в теплоэнергетике, таких как P91, P911 и P92 стали [1–3]. Наибольшее применение находят стали P911 (химический состав в вес. % 0.1C–0.05N–9Cr–1W–1Mo–0.24V–0.07Nb–0.003B) и P92 (химический состав в вес. % 0.1C–0.05N–9Cr–1.8W–0.6Mo–0.24V–0.07Nb–0.003B), которые допускают длительную

эксплуатацию при температурах до 600°C и короткоресурсную работу до 620°C [1].

Структура этих сталей представляет собой троостит отпуска, получаемый путем термической обработки, состоящей из закалки на воздухе и среднетемпературного отпуска [1, 4, 5]. Сложная иерархическая структура троостита отпуска представляет собой исходные аустенитные зерна (ИАЗ), разделенные на пакеты [1–5]. Границы этих структурных элементов являются большеугловыми [1–5]. Пакеты разделены специальными границами или малоугловыми границами с углом разориентировки 10.54° на блоки, состоящие из мартенситных реек [1–5]. Границы мартенситных реек характеризуются углом разориентировки от 1° до 2° [1–5]. Высокое сопротивление ползучести этих сталей обеспечивается суперпозицией всех четырех упрочняющих механизмов: (а) твердорастворное упрочнение, за которое ответственны Cr, W и Mo; (б) дислокационное упрочнение, (в) субструктурное упрочнение от

малоугловых границ мартенситных реек, (г) дисперсионное упрочнение от частиц карбонитридов МХ (где М означает V, Nb, а Х – С и/или N), равномерно распределенных по объему матрицы, а также карбидов  $M_{23}C_6$ , обогащенных хромом, и интерметаллидов фазы Лавеса  $Fe_2(W,Mo)$ , выделяющихся по границам ИАЗ, пакетов, блоков и мартенситных реек [6]. Наиболее важным механизмом упрочнения высокохромистых сталей является дисперсионное упрочнение из-за карбонитридов МХ. Эти наноразмерные карбонитриды служат препятствиями для движения дислокаций, что обеспечивает низкую скорость ползучести и стабильность структуры троостита отпуска при высоких температурах [7–9]. Формирование двух типов карбонитридов с разделением по химическому составу на V(C,N) и Nb(C,N) обеспечивает стабильность этих частиц в процессе ползучести при температурах до 650°C [9].

Влиять на вклады этих механизмов упрочнения в предел текучести и сопротивление ползучести, можно, меняя структуру и распределение частиц вторичных фаз в троостите отпуска за счет изменений в режимах термической обработки. От температуры нагрева под закалку зависит не только размер ИАЗ, но и размеры пакетов, блоков, карбидов  $M_{23}C_6$  и преимущественный тип границ, на которых эти карбиды выделяются [10–13]. В работе [10] отмечается, что в сталях с различным легированием, но схожим размером ИАЗ длительная прочность будет одинаковая, несмотря на существенные различия при кратковременных испытаниях. При этом оптимальным размером ИАЗ является 50 мкм [11]. Влияние размера ИАЗ на сопротивление ползучести высокохромистых сталей во многом остается не ясным, принимая во внимание ограниченное количество работ [10–13]. При этом в данных работах сравнивались стали с различным содержанием легирующих элементов, что не дает возможности отделить влияние легирования от влияния термической обработки. Целью настоящей работы является установить влияние температуры закалки на сопротивление ползучести 9% Cr–1% W–1% Mo–V–Nb стали при температуре 650°C.

#### МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ

9% Cr сталь с химическим составом (в вес. %): 0.12% C–8.7% Cr–1% Mo–0.9% W–0.2% V–0.07% Nb–0.1% Si–0.4% Mn–0.2% Ni–0.05% N–0.003% B–0.02% Al, обозначенная здесь как P911 сталь, была выплавлена в высокотемпературной индукционной печи в ОАО НПО “ЦНИИТМАШ”, г. Москва, Россия. Кованые заготовки были подвергнуты двум режимам термической обработки (стандартному и модифицированному), заключающимся в закалке с последующим среднетемпературным

отпуском. Стандартная термическая обработка P911 стали состояла из закалки с 1050°C с выдержкой в течение 30 мин, охлаждение на воздухе, с последующим отпуском при 750°C в течение 3 ч с охлаждением на воздухе. Модифицированная термическая обработка стали отличалась только температурой нагрева под закалку – 1150°C.

Испытания на ползучесть до разрушения были проведены при температуре 650°C и приложенных напряжениях 160, 140 и 120 МПа с использованием плоских образцов с длиной рабочей части 25 мм и поперечным сечением  $7 \times 3$  мм<sup>2</sup> с помощью испытательной машины рычажного типа АТС2330. Размер ИАЗ изучаемой стали был оценен с использованием оптического микроскопа Olympus GX71 (ОМ). Микроструктура была выявлена химическим травлением в растворе состава: HF – 1%, HNO<sub>3</sub> – 2%, H<sub>2</sub>O – 97%.

Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) с использованием микроскопа JEM JEOL-2100, оснащенного энергодисперсионной приставкой INCA, и сканирующая электронная микроскопия с использованием микроскопа Quanta 600 3D, оснащенного приставкой для EBSD-(electron back-scatter diffraction) анализа, были использованы для оценки размеров пакетов, мартенситных реек, плотности дислокаций, а также типа, морфологии и размера вторичных частиц. EBSD-картины были сняты с участков площадью  $200 \times 100$  мкм<sup>2</sup> с шагом 0.1 мкм. Фольги для ПЭМ и EBSD-анализа были подготовлены в 10%-м растворе хлорной кислоты в уксусной под напряжением 21–23 В с использованием специальной установки Struers TENUPO-5. Углеродные реплики для ПЭМ были получены при помощи универсального вакуумного поста “Quorum Q 150R”. Размер блоков и реек был определен методом случайных секущих с учетом всех видимых границ/(суб)границ. Плотность свободных дислокаций внутри реек/субзерен была оценена по количеству точек выхода дислокаций на поверхность фольги с использованием ПЭМ и с использованием коэффициента Кернела по EBSD-картинам как  $\rho = 2\phi/xb$ , где  $\phi$  – среднее значение коэффициента Кернела, как среднее искажение решетки вокруг каждой точки сканирования для первой координатной сферы,  $x$  – шаг сканирования и  $b$  – вектор Бюргерса [14]. Тип частиц был определен комплексным методом на основе локального химического состава и картин микродифракций электронов, полученных методом ПЭМ углеродных реплик. Объемная доля вторичных фаз была оценена с использованием программного обеспечения Thermo-Calc. Более подробно методики описаны в предыдущих работах [6, 7, 13, 15].

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ  
И ИХ ОБСУЖДЕНИЕВлияние температуры закалки на размер ИАЗ  
и вторичные фазы

Оптическая металлография P911 стали приведена на рис. 1. Увеличение температуры закалки с 1050°C до 1150°C приводит к существенному повышению среднего размера ИАЗ от  $25 \pm 5$  до  $93 \pm 5$  мкм соответственно (рис. 1). Увеличение размера ИАЗ вызвано растворением карбонитридов MX при выдержке в аустенитной области. Моделирование фазового состава с помощью программы Thermo-Calc показало, что при обеих температурах закалки 1050 и 1150°C присутствуют карбонитриды MX, обогащенные ванадием и ниобием. Отметим, что химический состав фазы MX при температурах закалки 1050 и 1150°C существенно различен. При  $T = 1050^\circ\text{C}$  карбонитрид (Nb,V)X содержит 40 вес. % Nb–39% V–15% N–4% Cr–2% C. При  $T = 1150^\circ\text{C}$  карбонитрид NbX содержит 80 вес. % Nb–4% V–8% N–3% Cr–5% C. При температуре закалки 1050°C объемная доля карбонитридов NbX составляет 0.11%, в то время как с увеличением температуры закалки до 1150°C объемная доля карбонитридов NbX снижается до 0.024%, что почти в 4 раза меньше, чем при более низкой температуре закалки. В твердом растворе мартенсита после закалки остается 0.16 вес. % V и 0.011 вес. % Nb при 1050°C, и 0.20 вес. % V и 0.024 вес. % Nb при 1150°C, которые при 750°C отпуске также будут участвовать в образовании частиц карбонитридов MX.

Влияние размера ИАЗ  
на сопротивление ползучести

На рис. 2 представлена зависимость времени до разрушения от приложенного напряжения для P911 стали после термической обработки по двум режимам. Видно, что увеличение температуры закалки ведет к существенному приросту времени до разрушения в 10, 5 и 4 раза при приложенных напряжениях 160, 140 и 120 МПа соответственно (рис. 2). Время до разрушения ( $\tau_r$ ) может быть выражено через приложенное напряжение ( $\sigma$ ) следующей зависимостью (1) [10]:

$$\tau_r = A\sigma^{-m}, \quad (1)$$

где  $A$  – константа,  $m$  – константа напряжения. Константы напряжения составили 11 и 6 для закалки при температурах 1050 и 1150°C соответственно (рис. 2). Такие значения соответствуют дислокационной ползучести, контролируемой низкотемпературным переползанием дислокаций, скорость которых определяется трубочной диффузией [2, 10]. Отметим, что со снижением приложенных напряжений прирост во времени до разрушения снижается вплоть до его полного исчезновения (рис. 2).

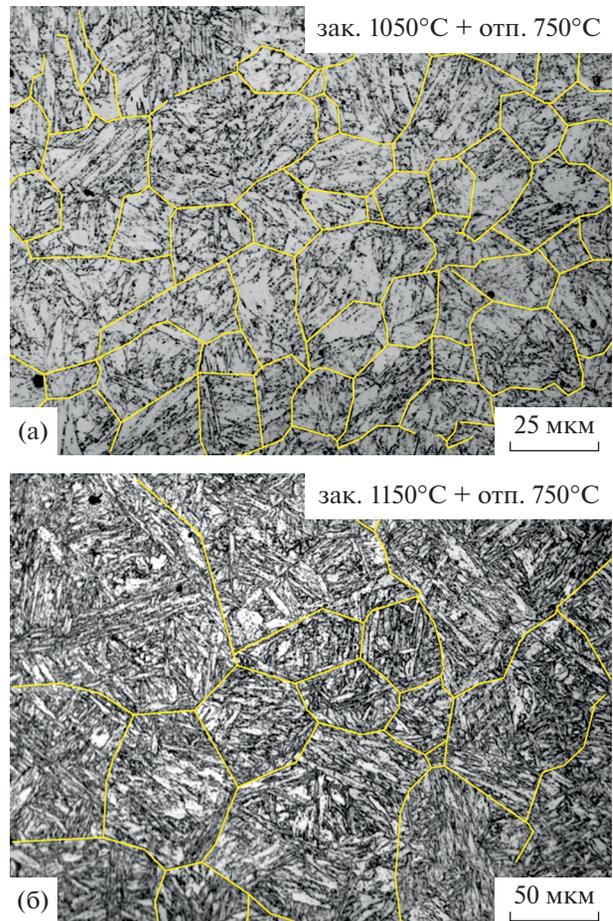


Рис. 1. Изображения макроструктуры P911 стали после закалки с 1050 (а) и 1150°C (б) с последующим отпуском при 750°C, полученные с помощью ОМ. Цветом выделены границы ИАЗ.

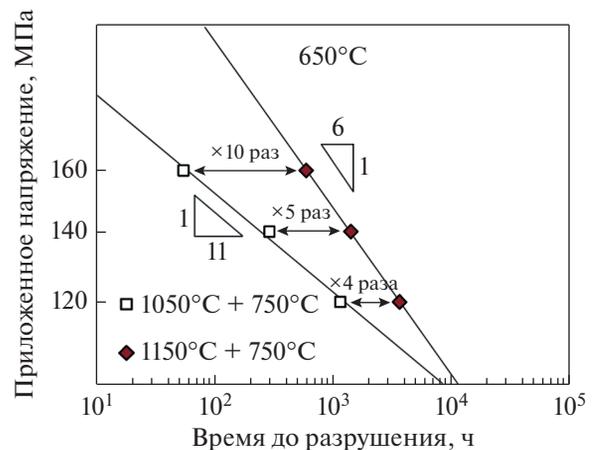
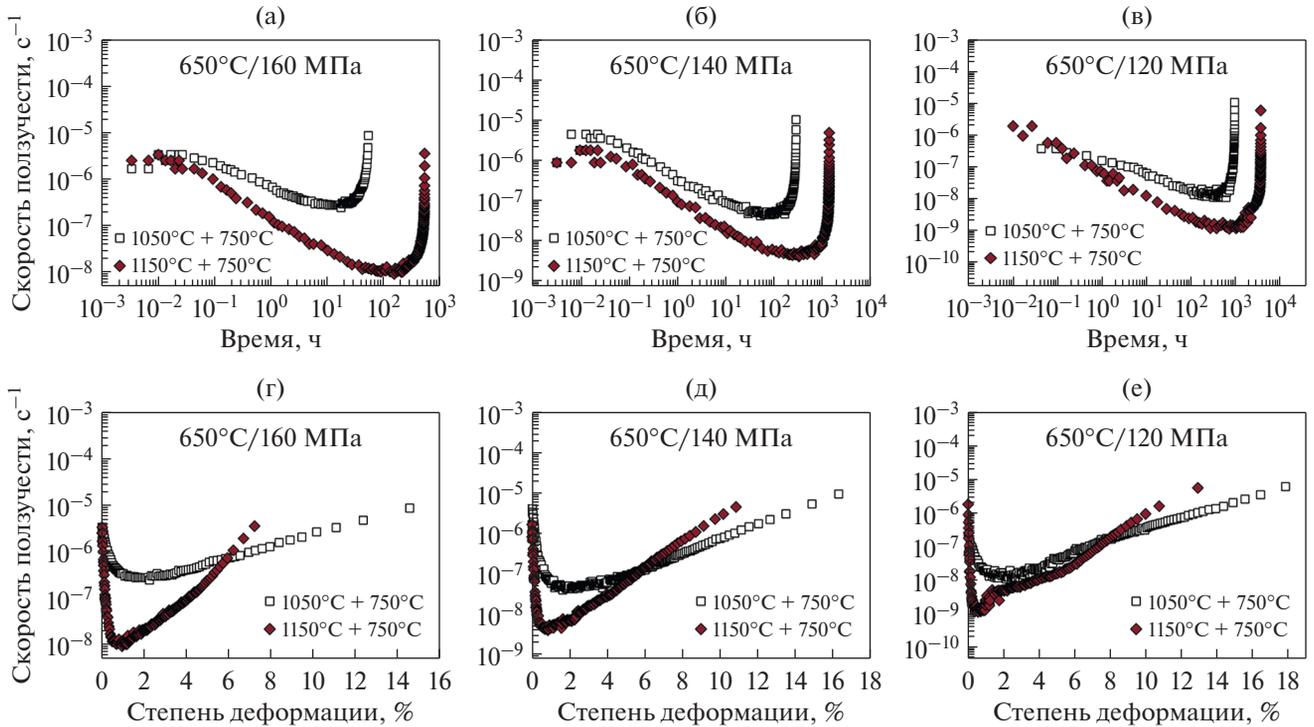


Рис. 2. Зависимость времени до разрушения от приложенного напряжения при температуре 650°C для P911 стали, подвергнутой различным режимам термической обработки.



**Рис. 3.** Зависимости скорости ползучести от времени (а–в) и степени деформации (г–е) при температуре 650°C и приложенных напряжениях 160 (а, г), 140 (б, д) и 120 МПа (в, е) для Р911 стали после различных режимов термической обработки.

Зависимости скорости ползучести от времени и степени деформации при температуре 650°C и приложенных напряжениях 160, 140 и 120 МПа представлены на рис. 3. Отметим, что характер кривых ползучести схож после обеих температур закалки. Для каждого состояния можно выделить три стадии ползучести: неустановившуюся стадию, при которой скорость ползучести снижается до минимального значения с увеличением времени и степени деформации, достижение минимальной скорости ползучести и ускоренную стадию ползучести, при которой скорость деформации увеличивается с увеличением времени и скорости деформации после достижения минимальной скорости ползучести и до разрушения (рис. 3).

При всех приложенных напряжениях Р911 сталь, подвергнутая закалке с 1150°C с последующим отпуском при 750°C, демонстрирует увеличение продолжительности неустановившейся стадии по времени и снижению минимальной скорости деформации на 1–2 порядка по сравнению со стандартной термической обработкой (рис. 3). Это и обуславливает большее время до разрушения при одинаковых условиях ползучести (рис. 2). Однако, эта разница уменьшается с понижением приложенных напряжений. Так, при приложенном напряжении 160 МПа прирост времени неустановившейся стадии составляет 10 раз, в то

время как при 120 МПа всего 4 раза (рис. 3а–3в). Более того, время, необходимое для достижения минимальной скорости ползучести, для стали, закаленной с 1150°C, превышает время до разрушения для стали, закаленной с 1050°C, при всех приложенных напряжениях (рис. 3а–3в).

При всех приложенных напряжениях Р911 сталь, подвергнутая закалке с 1050°C, имеет степень деформации до разрушения 15–18% (рис. 3г–3е). При приложенном напряжении 160 МПа степень деформации до разрушения Р911 стали после закалки с 1150°C в 2 раза ниже, чем после 1050°C (рис. 3г), однако при снижении приложенных напряжений эта разница уменьшается до 30% (рис. 3д, 3е). Отметим, что температура закалки несущественно влияет на протяженность неустановившейся стадии по степени деформации (рис. 3г–3е). При всех приложенных напряжениях степень деформации, при которой достигается минимальная скорость деформации, близка к 1% для обоих состояний Р911 стали (рис. 3).

Таким образом, увеличение времени до разрушения в Р911 стали, подвергнутой закалке с 1150°C, коррелирует с более продолжительной неустановившейся стадией и снижением минимальной скорости деформации и может быть обусловлено как структурой, формирующейся после отпуска, так и микроструктурными изменениями, проте-

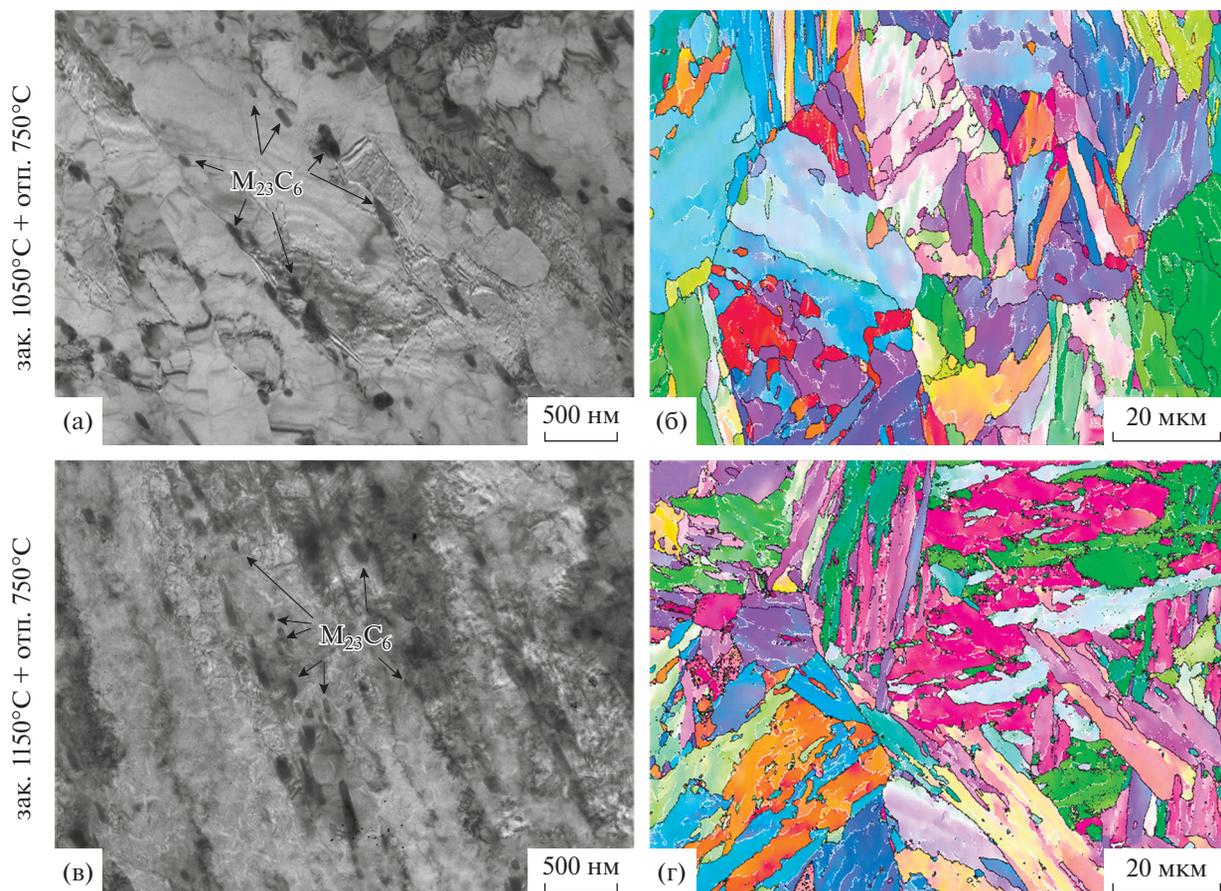


Рис. 4. Изображения микроструктуры P91 стали после закалки с 1050 (а, б) и 1150°C (в, г) с последующим отпуском при 750°C, полученные с помощью ПЭМ тонких фольг (а, в) и EBSD-анализа (б, г).

кающими на неустановившейся стадии ползучести [13].

*Микроструктурные аспекты  
высокого сопротивления ползучести стали  
с большим размером ИАЗ*

Чтобы выяснить причины более высокой прочности P91 стали с большим размером ИАЗ, методами ПЭМ фольг и углеродных реплик и EBSD-анализа были проведены детальные исследования микроструктуры после различных термических обработок. На рис. 4 приведены изображения микроструктуры P91 стали после закалки с 1050 и 1150°C с последующим отпуском при 750°C. В табл. 1 просуммированы структурные параметры P91 стали после различных режимов термических обработок.

ПЭМ тонких фольг и EBSD-анализ выявил, что обе термические обработки приводят к формированию структуры троостита отпуска. Увеличение температуры закалки от 1050 до 1150°C приводит к уменьшению размера блока и ширины мартенситных реек на 17 и 43% соответственно

(табл. 1) вопреки росту размера ИАЗ. Соотношение между размерами блока и шириной мартенситных реек увеличивается от 4.8 до 7 с увеличением температуры закалки (табл. 1). Отметим, что плотность дислокаций, оцененная методами ПЭМ и EBSD-анализа (через коэффициент Кернела), не зависит от температуры закалки и имеет один порядок (табл. 1), хотя в 9–12% Cr сталях ширина мартенситных реек и плотность дислокаций обычно имеют обратную пропорциональную зависимость [6, 16].

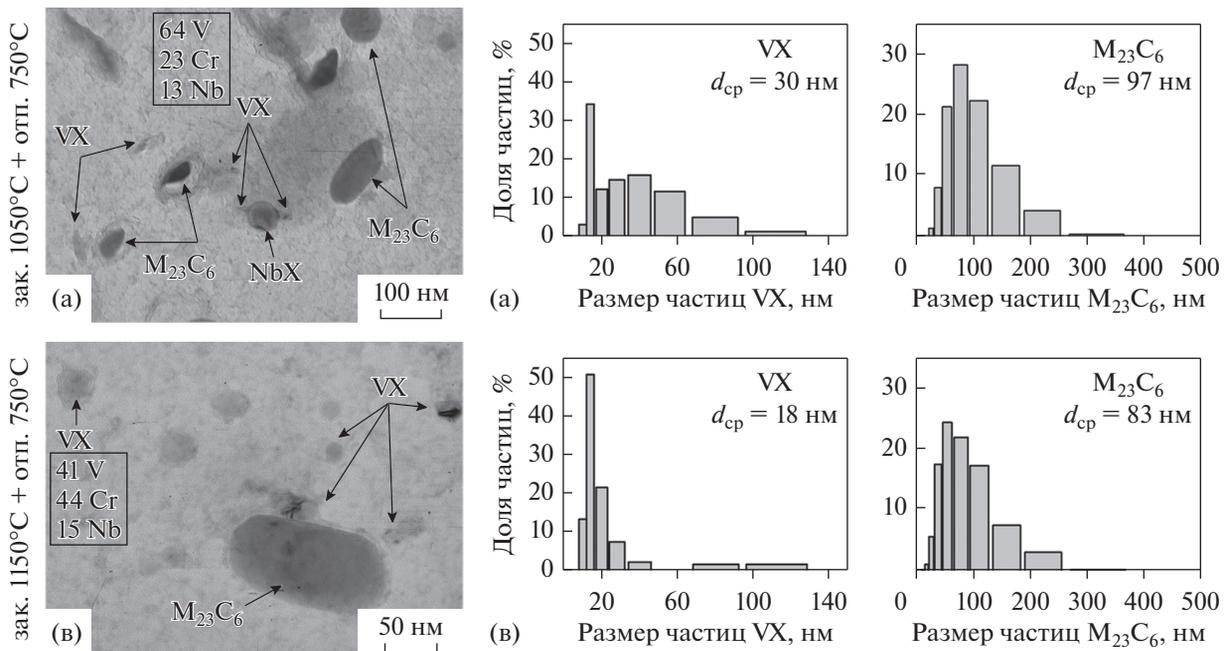
После обеих термических обработок по границам ИАЗ, пакетов, блоков и мартенситных реек были обнаружены частицы карбидов  $M_{23}C_6$  округлой формы. Увеличение температуры закалки от 1050 до 1150°C приводит к снижению размера частиц карбидов  $M_{23}C_6$  с 97 до 83 нм с одновременным снижением плотности этих частиц по границам пакетов, блоков и реек в 1.5 раза (табл. 1). Такие изменения вызваны, по-видимому, увеличением числа границ при более высокой температуре закалки, а также более равномерным распределением частиц карбидов  $M_{23}C_6$  по границам блоков и реек при отпуске.

**Таблица 1.** Структурные параметры P911 стали после различных режимов термической обработки

Параметры	$T_{\text{закалки}}$	
	1050°C	1150°C
Размер ИАЗ, мкм	$25 \pm 5$	$93 \pm 5$
Размер блока, мкм	$2.6 \pm 0.1$	$2.2 \pm 0.1$
Ширина рек, мкм	$0.54 \pm 0.05$	$0.31 \pm 0.05$
Плотность дислокаций (по ПЭМ), $\times 10^{14} \text{ м}^{-2}$	$1.8 \pm 0.1$	$2.1 \pm 0.1$
Плотность дислокаций (по EBSD анализу), $\times 10^{14} \text{ м}^{-2}$	$8.0 \pm 0.1$	$7.6 \pm 0.1$
Размер $M_{23}C_6$ , нм	$97 \pm 5$	$83 \pm 5$
Плотность частиц по границам, $\text{мкм}^{-1}$	$1.44 \pm 0.2$	$1.03 \pm 0.2$
Размер NbX, нм	$41 \pm 5$	$23 \pm 5$
Размер VX, нм	$30 \pm 5$	$18 \pm 5$
Объемная доля VX, %	0.29	0.30

Особое внимание в 9–12% Cr сталях с содержанием углерода 0.1% и азота 0.05% уделяется карбонитридам MX, обогащенным ванадием и ниобием, которые являются основными причинами возникновения пороговых напряжений [2, 8, 11, 17]. На рис. 5 приведены изображения различных типов частиц в P911 стали после закалки с 1050 и 1150°C с последующим отпуском при 750°C совместно с распределением частиц (VX и  $M_{23}C_6$ ) по размерам. Преимущественно в процес-

се отпуска происходит выделение частиц MX, обогащенных ванадием, независимо от температуры закалки (рис. 5). В твердом растворе мартенсита после закалки при 1150°C содержится повышенное количество ванадия и ниобия, однако это не ведет к увеличению объемной доли этих частиц (табл. 1) Увеличение температуры закалки от 1050 до 1150°C приводит к двух-кратному снижению среднего размера частиц VX и NbX при отпуске (табл. 1, рис. 5б, 5г) за счет увеличения ко-



**Рис. 5.** Изображения частиц вторичных фаз (а, в) в P911 стали после закалки с 1050 (а, б) и 1150°C (в, г) с последующим отпуском при 750°C совместно с распределением частиц (VX и  $M_{23}C_6$ ) по размерам (б, г), полученные с помощью ПЭМ углеродных реплик.

личества МХ частиц, выделившихся в ферритной матрице. Распределение частиц VX по размерам (рис. 5б, 5г) демонстрирует, что около 80% частиц имеют размер меньше 25 нм после закалки с 1150°C с последующим отпуском. Химический состав частиц VX после закалок с 1050 и 1150°C имеет существенные различия (рис. 5а, 5в). Так, увеличение температуры закалки от 1050 до 1150°C меняет соотношение V : Cr в частицах VX с 3 : 1 до 1 : 1 (рис. 5). Такие изменения в дисперсии карбонитридов МХ препятствуют росту мартенситных реек при отпуске, что и обуславливает их меньший размер после модифицированной термической обработки.

Таким образом, высокое сопротивление ползучести при высоких приложенных напряжениях в стали с большим размером ИАЗ обусловлено структурным упрочнением за счет сниженного размера блока и мартенситных реек, а также дисперсионным упрочнением, преимущественно, из-за наноразмерных частиц VX со средним размером 18 нм. Эти частицы препятствуют переползанию дислокаций при ползучести [2, 8, 11, 17]. Отметим, что измельчение карбида  $M_{23}C_6$  также должно положительно сказываться на сопротивлении ползучести, поскольку эти частицы препятствуют миграции границ блоков и мартенситных реек [15].

Нивелирование прироста сопротивления ползучести при снижении приложенного напряжения вызвано исчезновением преимуществ в структурном и дисперсионном упрочнениях стали с большим размером ИАЗ в процессе ползучести. Вместо реечной мартенситной структуры формируется равноосная субзеренная структура, частицы карбидов  $M_{23}C_6$  и МХ сильно укрупняются, частицы МХ могут трансформироваться в крупные частицы стабильной Z-фазы [1, 2, 7, 15, 17]. Такие структурные изменения в процессе ползучести не должны зависеть от термической обработки. Дальнейшие работы будут направлены на исследования структурных изменений в процессе ползучести.

## ВЫВОДЫ

Механические свойства при ползучести Р911 стали, подвергнутой различным режимам термической обработки, были исследованы. Увеличение температуры закалки от 1050 до 1150°C с последующим отпуском при 750°C приводит к существенным структурным изменениям. Во-первых, размер ИАЗ увеличивается почти в 3 раза, что влияет на размер блоков и мартенситных реек. Размер блоков и мартенситных реек снижается на 17 и 43% соответственно. Во-вторых, снижается размер карбонитридов МХ и карбидов

$M_{23}C_6$ , а также меняется химический состав частиц карбонитридов VX. Такие изменения в структуре Р911 стали оказали положительное влияние на сопротивление ползучести при температуре 650°C и приложенных напряжениях 160, 140 и 120 МПа, увеличив время до разрушения в 10, 5 и 4 раза соответственно. Увеличение времени до разрушения при всех исследованных условиях ползучести обусловлено увеличением продолжительности неустановившейся стадии ползучести и снижением минимальной скорости ползучести.

Результаты микроструктурных исследований и механических свойств получены за счет средств гранта РФФИ № 20-33-90117. Результаты моделирования фазовых составов получены за счет средств гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых – кандидатов наук (соглашение № 075-15-2021-336). Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования “Технологии и Материалы НИУ “БелГУ”.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Abe F., Kern T.U., Viswanathan R.* Creep-resistant steels. Woodhead: Publishing, Cambridge, 2008. 800 p.
2. *Кайбышев Р.О., Скоробогатых В.Н., Щенкова И.А.* Новые стали мартенситного класса для тепловой энергетики. Жаропрочные свойства // ФММ. 2010. Т. 109. С. 200–215.
3. *Viswanathan R., Bakker W.* Materials for ultrasupercritical coal power plants – boiler materials: Part 1 // J. Mater. Eng. Performance. 2001. V. 10. P. 81–95.
4. *Гундырев В.М., Зельдович В.И., Счастливцев В.М.* Кристаллографический анализ и механизм мартенситного превращения в сплавах железа // ФММ. 2020. Т. 121. С. 1142–1161.
5. *Сагарадзе В.С., Кочеткова Т.Н., Катаева Н.В., Козлов К.А., Завалишин В.А., Вильданова Н.Ф., Агеев В.С., Леонтьева-Смирнова М.В., Никитина А.А.* Структура и ползучесть российских реакторных сталей с ОЦК-решеткой // ФММ. 2017. Т. 118. С. 522–534.
6. *Nikitin I., Fedoseeva A., Kaibyshev R.* Strengthening mechanisms of creep-resistant 12% Cr–3% Co steel with low N and high B contents // J. Mater. Sci. 2020. V. 55. P. 7530–7545.
7. *Федосеева А.Э., Никитин И.С., Дудова Н.Р., Кайбышев Р.О.* Влияние условий ползучести и длительного отжига на образование частиц Z-фазы // ФММ. 2020. Т. 121. С. 621–627.
8. *Abe F.* Precipitate Design for Creep Strengthening of 9% Cr Tempered Martensitic Steel for Ultra-Supercritical Power Plants // Sci. Tech. Advance. Mater. 2008. V. 9. No. 013002.
9. *Suzuki K., Kumai S., Toda Y., Kushima H., Kimura K.* Two-Phase Separation of Primary MX Carbonitride

- during Tempering in Creep Resistant 9Cr1MoVNb Steel // ISIJ International. 2003. V. 43. P. 104312.
10. *Maruyama K., Sekido N., Yoshimi K.* Changes in strengthening mechanisms in creep of 9Cr–1.8W–0.5Mo–VNb steel tested over wide ranges of creep conditions // ISIJ Inter. 2021. V. 190. № 1089–1094
  11. *Kostka A., Tak K-G., Hellmig R.J., Estrin Y., Eggeler G.* On the contribution of carbides and micrograin boundaries to the creep strength of tempered martensite ferritic steels // Acta Mater. 2007. V. 55. P. 539–550.
  12. *Kimura K., Ohi N., Shimazu K., Matsuo T., Tanaka R., Kikuchi M.* Effect of prior austenite grain size on high temperature creep properties of Cr–Mo–V rotor steel // Scripta Metal. 1987. V. 21. P. 19–22.
  13. *Fedoseeva A., Nikitin I., Tkachev E., Mishnev R., Dudova N., Kaibyshev R.* Effect of alloying on the nucleation and growth of Laves phase in the 9–10% Cr–3% Co martensitic steels during creep // Metals. 2021. V. 11. № 60.
  14. *Zhilyaev A., Sergeev S., Langdon T.* Electron backscatter diffraction (EBSD) microstructure evolution in HPT copper annealed at a low temperature // J. Mater. Research Technology. 2014. V. 3. P. 338–343.
  15. *Fedoseeva A., Dudova N., Kaibyshev R.* Creep strength breakdown and microstructure evolution in a 3% Co modified P92 steel // Mater. Sci. Eng. A. 2016. V. 654. P. 1–12.
  16. *Li Q.* Modeling the microstructure-mechanical property relationship for a 12% Cr–2W–V–Mo–Ni power plant steel // Mater. Sci. Eng. A. 2003. V. 361. P. 385–391.
  17. *Dudko V., Belyakov A., Kaibyshev R.* Origin of Threshold Stresses in a P92-type Steel // Trans Indian Inst Met. 2016. V. 69. P. 223–227.

## ПРОЧНОСТЬ И ПЛАСТИЧНОСТЬ

УДК 669.296'293:539.89:539.4.015.1

### ЦИКЛИЧЕСКАЯ ПРОЧНОСТЬ СПЛАВА Zr–1% Nb ПОСЛЕ РАВНОКАНАЛЬНОГО УГЛОВОГО ПРЕССОВАНИЯ

© 2022 г. А. Б. Рожнов<sup>а</sup>, С. О. Рогачев<sup>а, б, \*</sup>, Ханан Алшеих<sup>а</sup>, Д. В. Просвирнин<sup>б</sup>

<sup>а</sup>Национальный исследовательский технологический университет “МИСиС”,  
Ленинский просп., 4, Москва, 119049 Россия

<sup>б</sup>Институт металлургии и материаловедения имени А.А. Байкова РАН,  
Ленинский просп., 49, Москва, 119334 Россия

\*e-mail: csaar@mail.ru

Поступила в редакцию 25.08.2021 г.

После доработки 14.09.2021 г.

Принята к публикации 17.09.2021 г.

Изучено влияние РКУП на структуру, статическую и циклическую прочность циркониевого сплава Э110 (Zr–1% Nb). РКУП проводили на образцах диаметром и длиной  $\varnothing 20 \times 100$  мм по маршруту  $B_C$ , с углом между каналами  $110^\circ$ , за 6 проходов со ступенчатым понижением температуры с 400 до  $300^\circ\text{C}$ . После РКУП в сплаве сформировалась сильно неоднородная ультрамелкозернистая микроструктура, состоящая из областей с ячейками и фрагментами с малой разориентировкой и высокой плотностью дислокаций и областей с преимущественно равноосными структурными элементами. В результате РКУП предел прочности сплава повысился на 40%, предел текучести на 22%, а относительное удлинение уменьшилось в 2 раза. РКУП привело к снижению ограниченного предела усталости на базе  $10^7$  циклов с 225 до 150 МПа и к смене механизма разрушения с квазивязкого микробороздчатого на преимущественно хрупкий со вторичным растрескиванием. При высоких напряжениях цикла (выше 280 МПа) долговечность сплава как в исходном состоянии, так и после РКУП сопоставима.

**Ключевые слова:** циркониевый сплав, РКУП, микроструктура, механические свойства, усталостная прочность, фрактография

DOI: 10.31857/S0015323022010119

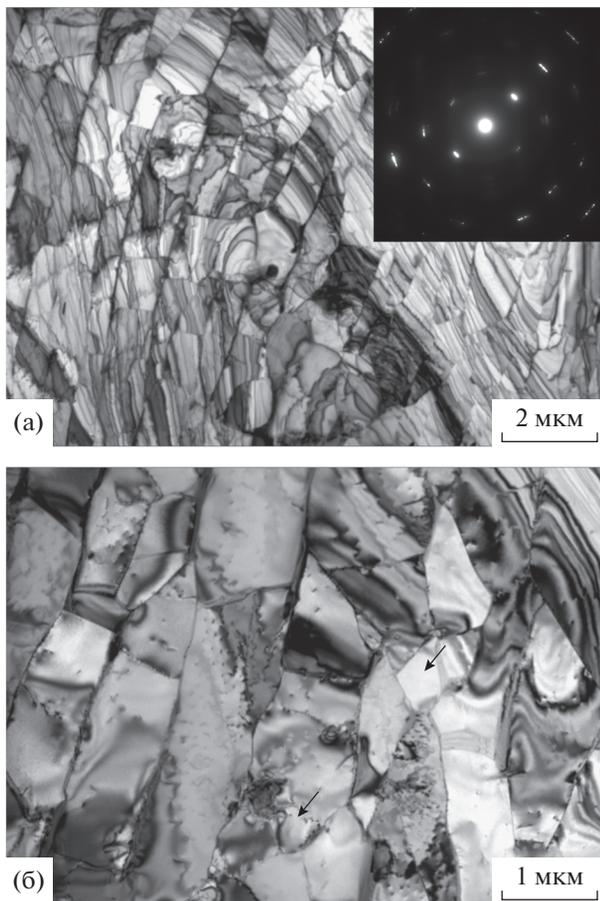
#### ВВЕДЕНИЕ

Сегодня ввиду возросшей конкуренции производители стоматологических имплантатов заинтересованы в новых конструкционных материалах. Подтвержденная превосходная биосовместимость циркония и некоторых его сплавов позволяет их рассматривать в качестве перспективных материалов для имплантатов [1, 2]. Однако для более успешного применения циркониевых сплавов в медицине необходимо достичь в этих сплавах комплекса высоких механических и функциональных свойств.

Среди существующих промышленных циркониевых сплавов в медицине могут быть применены двойные сплавы Zr–Nb [3]. Известно, что циркониевые сплавы в ультрамелкозернистом состоянии, в частности, полученные методами больших пластических деформаций, обладают высокой механической прочностью ( $\sigma_B$  сплава Zr–2.5% Nb после РКУП выше 800 МПа), повышенным сопротивлением коррозионному разрушению даже

в агрессивных средах, например йод + метанол [4–11]. Одним из методов больших пластических деформаций, позволяющих получать ультрамелкозернистую структуру в массивных образцах, является равноканальное угловое прессование (РКУП) [12, 13]. Известно большое число работ, посвященных исследованию структуры и механических свойств циркониевого сплава Э125 (Zr–2.5% Nb), обработанного методом РКУП [4–6, 9]. Результаты исследований подтвердили соответствие достигнутого комплекса свойств сплава после РКУП (высокая статическая и усталостная прочность, улучшенная коррозионная стойкость) требованиям к конструкционному материалу со стороны медицины. Альтернативой сплаву Э125 является менее легированный сплав Э110 (Zr–1% Nb). Количество исследований влияния РКУП на структуру и свойства сплава Э110 в научной литературе ограничено.

Сопротивление статическому и усталостному разрушению – важнейшие характеристики кон-



**Рис. 1.** Микроструктура сплава Э110 в исходном состоянии (ПЭМ): а – область вытянутых субзерен, б – область с рекристаллизованными зернами.

струкционного материала, в частности применяемого в медицине. Однако повышенная статическая прочность ультрамелкозернистого материала не всегда однозначно коррелирует с улучшенными характеристиками циклической прочности [14]. Поэтому целью настоящей работы является изучение влияния РКУП на статическую и циклическую прочность циркониевого сплава Э110 (Zr–1% Nb).

## МАТЕРИАЛ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ

Прутки длиной 100 мм и диаметром 20 мм из сплава Э110 (Zr–1% Nb) в состоянии поставки обрабатывали методом РКУП. Процесс осуществляли, используя маршрут  $B_C$ , с углом между каналами  $110^\circ$ , в изотермических условиях, но со ступенчатым понижением температуры, по режиму: 2 прохода при  $T = 400^\circ\text{C}$  + 2 прохода при  $T = 350^\circ\text{C}$  + 2 прохода при  $T = 300^\circ\text{C}$ .

Электронно-микроскопические исследования структуры сплава проводили на тонких фольгах с

помощью электронного микроскопа JEM-1400 (JEOL) в светлых и темных полях.

Для испытаний на одноосное растяжение и усталость использовали плоские образцы в форме “лопаток” длиной 65 мм, толщиной 1 мм, шириной рабочей части 3.5 мм, полученные методом электроэрозионной резки с последующей механической шлифовкой и полировкой поверхности.

Испытания на одноосное растяжение проводили на универсальной испытательной машине INSTRON-150LX при комнатной температуре со скоростью растяжения 1 мм/мин. Использовали 3 образца на точку.

Испытания на многоцикловую усталость по схеме повторного растяжения проводили на сервогидравлической машине Instron 8801 при комнатной температуре, с коэффициентом асимметрии  $R = 0.1$  и частотой  $f = 30$  Гц.

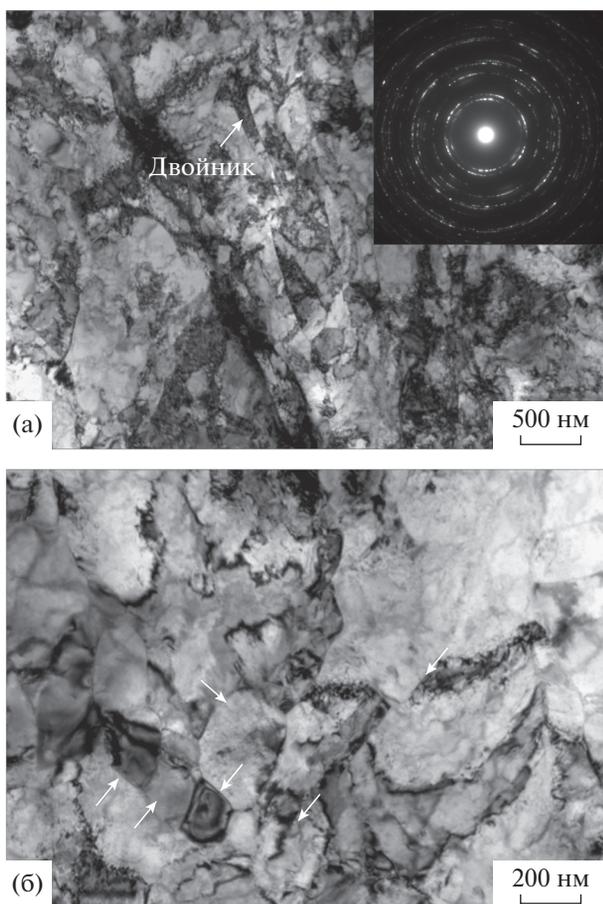
Анализ изломов образцов после испытания на усталость проводили на сканирующем микроскопе JSM-IT500 (JEOL) при увеличениях 35–1500 крат.

## РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Сплавы Э110 и Э125 в производстве могут быть получены как в частично, так и в полностью рекристаллизованном состоянии. Согласно данным ПЭМ, микроструктура исследованного сплава Э110 в исходном состоянии неоднородная, частично рекристаллизованная. Наблюдаются как области, представленные вытянутыми субзернами шириной 0.9–1.7 мкм и длиной 2–5 мкм, имеющими преимущественную ориентировку (рис. 1а), так и области, представленные рекристаллизованными зернами размером менее 1 мкм (указаны стрелками на рис. 1б).

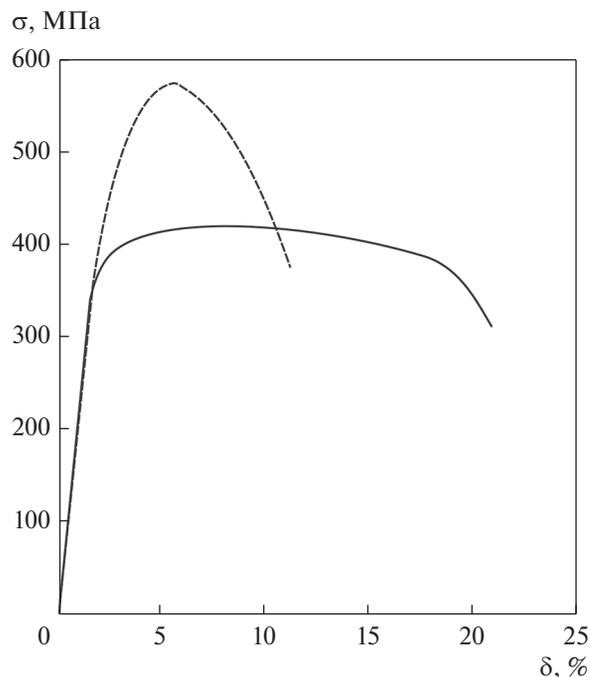
В результате РКУП в сплаве сформировалась сильно неоднородная ультрамелкозернистая микроструктура, состоящая из областей с ячейками и фрагментами с малой разориентировкой и высокой плотностью дислокаций (рис. 2а) и областей с преимущественно равноосными структурными элементами как с большой, так и малой плотностью дислокаций (последние указаны стрелками на рис. 2б). Длина и ширина фрагментов составила 0.7–1.1 и 0.4–0.6 мкм, соответственно, а размер равноосных структурных элементов – 0.2–0.3 мкм. В основном сформированная структура качественно и количественно подобна структурам других циркониевых сплавов, например, Э125, обработанных методом РКУП [4, 5].

После РКУП наблюдается существенное повышение прочностных характеристик сплава Э110 (рис. 3, табл. 1) при растяжении: пределы текуче-



**Рис. 2.** Микроструктура сплава Э110 после РКУП (ПЭМ): а – область со слаборазориентированными фрагментами, б – область с равноосными структурными элементами.

сти и прочности сплава составили 440 и 588 МПа, соответственно, (в исходном состоянии 360 и 420 МПа соответственно), при относительном удлинении 10% (в исходном состоянии 20%). Таким образом, в результате РКУП предел прочности сплава повысился на 40%, предел текучести на 22%, а относительное удлинение уменьшилось в 2 раза. При этом равномерное удлинение сплава после РКУП снизилось с 5 до 2.5%. Кривые деформации сплава в обоих состояниях характери-



**Рис. 3.** Диаграммы деформации сплава Э110 до (сплошная линия) и после (пунктирная линия) РКУП.

зуются протяженной областью локализованной деформации.

Сравнивая комплекс механических свойств при растяжении РКУП-сплава Э110 с достигнутым ранее на сплаве Э125 [4], можно отметить, что при одинаковой пластичности, сплав Э110 обладает более низкой прочностью (предел текучести составил 440 и 700 МПа соответственно, для сплавов Э110 и Э25), несмотря на более низкую температуру РКУП (температура последнего прохода для сплава Э125 составила 350°C). При повышении температуры последнего прохода РКУП до 400°C прочностные свойства сплава Э125 понижаются (предел текучести составил 470 МПа), однако все равно остаются выше, чем у сплава Э110 после РКУП с температурой последнего прохода 300°C. Такая разница в уровне прочности между сплавами, с учетом схожей микроструктуры, может объясняться наличием в сплаве Э125 пересы-

**Таблица 1.** Механические свойства сплава Э110

Состояние	$\sigma_{-1}$ , МПа	$\sigma_B$ , МПа	$\sigma_T$ , МПа	$\delta$ , %	$\sigma_{-1}/\sigma_B$
исходное	225	420 ± 12	360 ± 10	20 ± 1	0.5
РКУП	150	588 ± 9	440 ± 8	10.0 ± 0.5	0.3

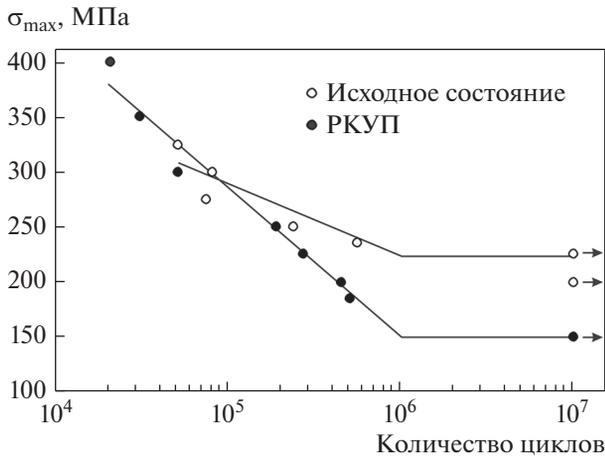


Рис. 4. Кривые усталости сплава Э110 в исходном состоянии и после РКУП.

щенного твердого раствора ниобия в цирконии, образовавшегося в результате РКУП из-за большего легирования ниобием сплава Э125 по сравнению со сплавом Э110.

Кривые усталости в координатах “число циклов ( $N$ ) — максимальное напряжение цикла ( $\sigma_{\max}$ )” образцов сплава Э110 в исходном состоянии и после РКУП на базе  $10^7$  циклов приведены на рис. 4, а характеристики усталостной прочности в табл. 1. Видно, что при высоких напряжениях цикла (выше 280 МПа) сплав в обоих состояниях характеризуется примерно одинаковой долговечностью. При исследовании многих материалов (железо, титан, никель и др.) было показано, что при многократном повышении статической прочности в результате РКУП, характеристики малоциклового усталости не снижались, либо увеличивались по сравнению с состоянием до РКУП [15–17].

Однако при меньших напряжениях цикла долговечность сплава Э110 после РКУП становится меньше, чем сплава в исходном состоянии. Ограниченный предел усталости на базе  $10^7$  циклов составил 225 МПа для сплава в исходном состоянии и 150 МПа для сплава после РКУП.

Изломы образцов сплава Э110 после испытаний на усталость изучали при высоком и низком напряжениях цикла. Выбирали сопоставимые уровни напряжений для сплава в исходном состоянии и после РКУП. Таким образом, для фрактурграфического анализа были выбраны следующие образцы:

- сплав в исходном состоянии,  $\sigma_{\max} = 325$  МПа;
- сплав в исходном состоянии,  $\sigma_{\max} = 235$  МПа;
- сплав после РКУП,  $\sigma_{\max} = 350$  МПа;
- сплав после РКУП,  $\sigma_{\max} = 200$  МПа.

Фотографии изломов приведены на рис. 5 и 6. Все изломы имеют типичное усталостное строение. Трещина зарождалась на одной из боковых поверхностей образца, далее следует зона распространения трещины, которая сменяется зоной статического долома (рис. 5а, 5д, 6а, 6д). С уменьшением максимального напряжения цикла зона распространения трещины (т.е. зона собственно усталостного разрушения) увеличивается, а зона долома уменьшается.

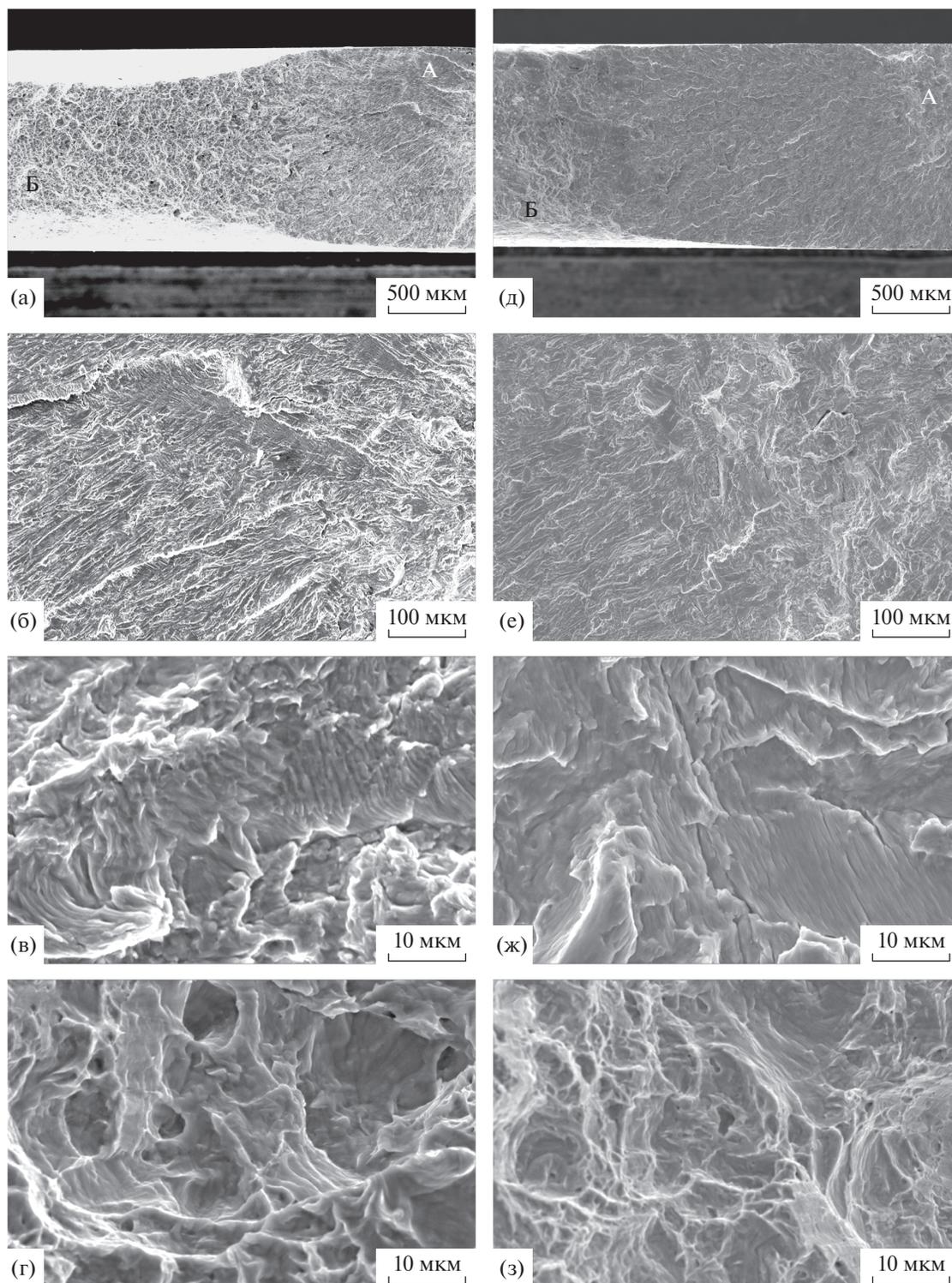
При высоком напряжении цикла зона стабильного роста усталостной трещины сплава в исходном состоянии имеет довольно развитый микрорельеф (рис. 5в). Распространение трещины происходит по квазивязкому механизму, с образованием в некоторых областях типичных вязких усталостных бороздок. Ускоренный рост усталостной трещины носит смешанный характер: области вязкого ямочного разрушения чередуются с областями бороздчатого рельефа. В зоне статического долома наблюдается смешанное квазивязкое и вязкое крупноямочное разрушение (рис. 5г).

При низком напряжении цикла характер усталостного разрушения сплава в исходном состоянии не меняется, однако расстояние между бороздками в зоне стабильного роста усталостной трещины уменьшается (рис. 5ж).

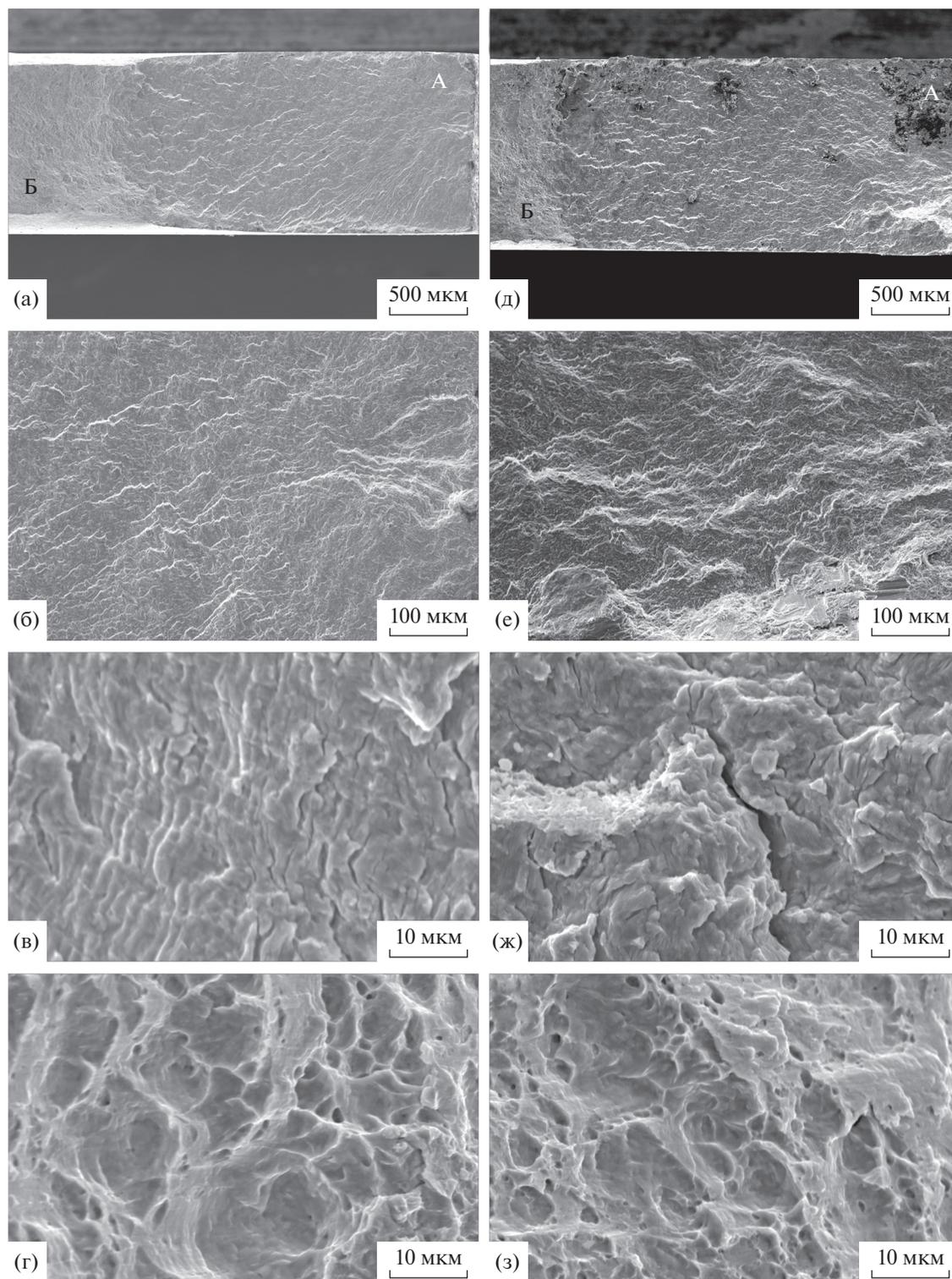
При высоком напряжении цикла зона стабильного роста усталостной трещины сплава после РКУП имеет преимущественно плоский микрорельеф (рис. 6в). Распространение трещины происходит преимущественно с образованием параллельных усталостных хрупких бороздок с интенсивным растрескиванием между ними. В зоне статического долома наблюдается типичное вязкое мелкоямочное разрушение, с существенно меньшим размером ямок, чем для сплава исходного состояния (рис. 6г).

При низком напряжении цикла в зоне стабильного роста усталостной трещины сплава после РКУП наблюдается квазихрупкий плоский микрорельеф с интенсивным растрескиванием по фронту продвижения усталостной трещины (рис. 6ж). В локальных областях наблюдаются усталостные хрупкие микробороздки с растрескиванием между ними. В зоне статического долома наблюдается вязкое мелкоямочное разрушение (рис. 6з).

Пониженное сопротивление усталостному разрушению сплава после РКУП при низком напряжении цикла можно связать с интенсивным растрескиванием материала при усталостном разрушении, т.е. с низким сопротивлением росту усталостной трещины. Подобное поведение материалов иногда встречается на практике. Так, снижение пластич-



**Рис. 5.** Поверхность излома образца сплава Э110 в исходном состоянии для максимального напряжения цикла 325 МПа (а–г) и 235 МПа (д–з): а, д – общий вид излома (А – область зарождения трещины, Б – зона статического долома); б, е – область зарождения трещины; в, ж – область стабильного роста трещины; г, з – область статического долома.



**Рис. 6.** Поверхность излома образца сплава Э110 после РКУП для максимального напряжения цикла 350 МПа (а–г) и 200 МПа (д–з): а, д – общий вид излома (А – область зарождения трещины, Б – зона статического долома); б, е – область зарождения трещины; в, ж – область стабильного роста трещины; г, з – область статического долома.

ности в результате РКУП и одновременное разупрочнение при циклическом деформировании наблюдалось на ряде материалов, например, на низкоуглеродистой стали (Fe–0.15% С–0.25% Si–1.15% Mn; вес. %) [18].

Полученные результаты отличаются от результатов [5], где повышение статической прочности сплава Э125 привело одновременно к повышению усталостной прочности. Это может быть связано, в частности, с различной исходной структурой сплавов, а также с разным уровнем статической прочности сплавов после РКУП. Так, РКУП сплава Э125 не привело к смене механизма усталостного разрушения, по сравнению с исходным состоянием: в обоих случаях наблюдался квазихрупкий рельеф излома [5]. Это связано с повышенной прочностью сплава Э125 в исходном состоянии. Напротив, в данном исследовании РКУП сплава Э110 привело к смене механизма усталостного разрушения с квазивязкого микробороздчатого на преимущественно хрупкий со вторичным растрескиванием, что способствовало усталостному разупрочнению.

Таким образом, проведенное исследование показало, что после РКУП сплав Э110 уступает сплаву Э125 с точки зрения достигнутого комплекса механических свойств. Тем не менее уровень статической и циклической прочности сплава Э110 после РКУП достаточно высокий, что позволяет рассматривать сплав Э110 в качестве конструкционного материала, потенциально применимого для изготовления медицинских имплантатов. При этом сплав Э110 обладает лучшей технологичностью по сравнению со сплавом Э125, что позволяет проводить его деформационную обработку при более низких температурах.

## ВЫВОДЫ

По результатам исследования влияния РКУП (маршрут  $B_C$ , угол между каналами  $110^\circ$ , 6 проходов со ступенчатым понижением температуры, температура последнего прохода  $300^\circ\text{C}$ ) на структуру, статическую и циклическую прочность циркониевого сплава Э110 (Zr–1% Nb) сделаны следующие выводы:

1. В результате РКУП в сплаве сформировалась сильно неоднородная ультрамелкозернистая микроструктура, состоящая из областей с ячейками и фрагментами с малой разориентировкой и высокой плотностью дислокаций и областей с преимущественно равноосными структурными элементами;

2. После РКУП предел прочности сплава повысился на 40%, предел текучести на 22%, а относительное удлинение уменьшилось в 2 раза;

3. РКУП вызывает снижение ограниченного предела усталости на базе  $10^7$  циклов с 225 до 150 МПа и смену механизма разрушения с квазивязкого микробороздчатого на преимущественно хрупкий со вторичным растрескиванием. Однако при высоких напряжениях цикла (выше 280 МПа) сплав как в исходном состоянии, так и после РКУП характеризуется сопоставимой долговечностью.

Исследование структуры выполнено на оборудовании ЦКП “Материаловедение и металлургия” при финансовой поддержке РФ в лице Минобрнауки (№ 075-15-2021-696).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Steinmann S.G.* Corrosion of surgical implants – in vivo and in vitro tests, evaluation of biomaterials. N.Y.: Wiley, 1980. P. 1–34.
2. *Фадеев А.Ю.* Цирконий в ортопедической стоматологии // Медтехника и медизделия. 2002. № 4(10). С. 26–30.
3. *Шапошников Ю.Г., Шерено К.М., Горохов В.Ю., Берченко Г.Н.* Цирконий для эксплантатов в травматологии и ортопедии // Ортопедия, травматология и протезирование. 1993. № 1. С. 31–33.
4. *Nikulin S.A., Rozhnov A.B., Rogachev S.O., Khatkevich V.M., Turchenko V.A., Khotulev E.S.* Investigation of structure, phase composition, and mechanical properties of Zr–2.5% Nb alloy after ECAP // Materials Letters. 2016. V. 169. P. 223–226.
5. *Терентьев В.Ф., Добаткин С.В., Никулин С.А., Копылов В.И., Просвирнин Д.В., Рогачев С.О., Банных И.О.* Влияние равноканального углового прессования на усталостную прочность титана и циркониевого сплава // Деформация и разрушение материалов. 2010. № 8. С. 26–33.
6. *Никулин С.А., Рогачев С.О., Рожнов А.Б., Копылов В.И., Добаткин С.В.* Коррозионная повреждаемость при КРН-испытаниях сплава Zr–2.5% Nb, подвергнутого равноканальному угловому прессованию // Физика и химия обр. материалов. 2012. № 1. С. 74–80.
7. *Companhoni M.V.P., Matheus J.R.G., Marcondes T.L., Pinto A.L.* Analysis of microstructure and microhardness of Zr–2.5Nb processed by High-Pressure Torsion (HPT) // J. Mater. Science. 2012. V. 47. P. 7835–7840.
8. *Zhilyaev A.P., Sabirov I., González-Doncel G., Molina-Aldareguía J., Srinivasarao B., Pérez-Prado M.T.* Effect of Nb additions on the microstructure, thermal stability and mechanical behavior of high pressure Zr phases under ambient conditions // Mater. Sci. Eng. A. 2011. V. 528. P. 3496–3505.
9. *Sklenicka V., Dvorak J., Kral P., Svoboda M., Kvapilova M., Kopylov V.I., Nikulin S.A. and Dobatkin S.V.* Creep Behavior of a Zirconium Alloy Processed by Equal-Channel Angular Pressing // Acta Phys. Polonica A. 2012. V. 122. P. 485–489.
10. *Lee B.S., Kim M.H., Hwang S.K., Kwun S.I., Chae S.W.* Grain refinement of commercially pure zirconium by

- ECAP and subsequent intermediate heat treatment // Mater. Sci. Eng. A. 2007. V. 449–451. P. 1087–1089.
11. *Рогачев С.О., Рожнов А.Б., Никулин С.А., Рыбальченко О.В., Горшенков М.В., Чжен В.Г., Добаткин С.В.* Влияние режимов кручения под высоким давлением на структуру и упрочнение сплава Zr–1% Nb // ФММ. 2016. Т. 117. № 4. С. 385–391.
  12. *Сегал В.М., Резников В.И., Дробышевский А.Е., Копылов В.И.* Пластическая обработка металлов простым сдвигом // Изв. АН СССР. Металлы. 1981. № 1. С. 115–123.
  13. *Valiev R.Z., Zhilyaev A.P., Langdon T.G.* Bulk Nanostructured Materials: Fundamentals and Applications, by John Wiley & Sons, Inc., 2014. 456 p.
  14. *Терентьев В.Ф.* Циклическая прочность субмикронных нанокристаллических металлов и сплавов (обзор) // Новые материалы и технологии в металлургии и машиностроении. 2010. № 1. С. 8–24.
  15. *Sawai T., Matsuoka S., Tsuzaki K.* Low- and High-cycle Fatigue Properties of Ultrafine – grained Low Carbon Steels // J. Iron and Steel Institute of Japan. 2003. V. 89. P. 726–733.
  16. *Vinogradov A., Hashimoto S., Kopylov V.I.* Enhanced strength and fatigue life of ultrafine grain Fe–36Ni Invar alloy // Mater. Sci. Eng. A. 2003. V. 355. P. 277–285.
  17. *Vinogradov A., Stolyarov V.V., Hashimoto S., Valiev R.Z.* Cyclic behavior of ultrafine – grain titanium produced by severe plastic deformation // Mater. Sci. Eng. A. 2001. V. 318. P. 163–173.
  18. *Kim H.K., Choi M.I., Chung C.S., Shin D.H.* Fatigue properties of ultrafine grained low carbon steel produced by equal channel angular pressing // Mater. Sci. Eng. A. 2003. V. 340. P. 243–250.