

I N T E R N A T I O N A L C O N F E R E N C E

**ФИЗИКА И ТЕХНОЛОГИЯ
ПЕРСПЕКТИВНЫХ
МАТЕРИАЛОВ – 2023**



**PHYSICS AND TECHNOLOGY
OF ADVANCED
MATERIALS – 2023**

Уфа, 2-6 октября 2023 г.

Ufa, 2-6 October, 2023



**СБОРНИК ТРУДОВ
BOOK OF ABSTRACTS**

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РФ
РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
ИНСТИТУТ ПРОБЛЕМ СВЕРХПЛАСТИЧНОСТИ МЕТАЛЛОВ РАН
УФИМСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ НАУКИ И ТЕХНОЛОГИЙ
УФИМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ НЕФТЯНОЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

**ФИЗИКА И ТЕХНОЛОГИЯ
ПЕРСПЕКТИВНЫХ МАТЕРИАЛОВ – 2023**

(PHYSICS AND TECHNOLOGY OF ADVANCED MATERIALS – 2023)

*Сборник трудов
Международной конференции
(г. Уфа, 2 – 6 октября 2023 г.)*

Уфа
РИЦ УУНиТ
2023

УДК 620.1/.2+539.3/.5+621.7
ББК 30.3+30.121+30.68
Ф50

Физика и технология перспективных материалов–2023:

Ф⁵⁰ сборник трудов Международной конференции (г. Уфа, 2-6 октября 2023 г. / отв. ред. А.А. Назаров. — Уфа: РИЦ УУНиТ, 2023. – 420 с.
ISBN 978-5-7477-5738-7

В сборнике представлены последние достижения в области физики и технологии обработки перспективных материалов. Представленные доклады посвящены широкому кругу проблем современного материаловедения: получение новых материалов различной природы и различного назначения, изучение электронной, атомной структуры, микроструктуры, физических, физико-химических и механических свойств материалов, исследование структурных, фазовых превращений в материалах в процессах обработки, а также их применение, повышение ресурса деталей и конструкций, используемых в промышленности и т.д.

Сборник предназначен для интересующихся проблемами современного материаловедения.

Physics and Technology of Advanced Materials-2023:

abstracts of the International Conference (Ufa, 2-6 October, 2023). – Ufa, Ufa University of Science and Technology, 2023. - 420 p.

The book presents the latest achievements in the field of physics and technology of processing of advanced materials. The presented reports are devoted to a wide range of problems of the modern materials science, such as development of new materials of various origins and for various purposes, research on the electronic, atomic structure, microstructure, physical, physicochemical and mechanical properties of materials, study of structural, phase transformations in materials in treatment processes, as well as their application, increase of the resource of parts and structures used in industry, etc.

The collection can be of interest for everyone interested in the problems of modern materials science.

УДК 620.1/.2+539.3/.5+621.7
ББК 30.3+30.121+30.68

ISBN 978-5-7477-5738-7

© УУНиТ, 2023

© ИПСМ РАН, 2023

PHOTOLUMINESCENCE TUNING AND TEMPLATE SYNTHESIS OF NEMATIC LIQUID CRYSTALS DOPED CS₂O NANOPARTICLES: EMERGING MATERIALS FOR DISPLAY TECHNOLOGY

Miss. Nidhi Manhas¹, Dr. Vinayak Adimule^{2*}, Dr. Lalita S Kumar^{3**},
Dr. Parashuram Lakshminarayana⁴

^{1, 3**} School of Sciences, Indira Gandhi National Open University (IGNOU), New Delhi-110068;
E-mail: nidhi@ignou.ac.in

^{2*} Angadi Institute of Technology and Management (AITM), Savagaon Road, Belagavi-590009,
Karnataka, India.

⁴Department of Chemistry, Nitte Meenakshi Institute of Technology, Yelahanka-560064, BSF
campus, Bangalore, Karnataka, India. E-mail: ramacademy1990@gmail.com

*Corresponding Author: *E-mail: adimulevinayak@yahoo.in; **E-mail lalitaskumar@ignou.ac.in
Phone: (0831) 2438123/100

Abstract

In the present research work, a novel series of liquid crystal nanostructures (LCNS) of compound 3 (LC-1) and compound 4 (LC-2) doped with Cs₂O nanoparticles (NPs) (10 %) were synthesized by ultra sonication method. The synthesized LCNS were characterized by various analytical techniques. Mixed phase of tetragonal and cubic crystal structure were observed having crystallite size decreases from 30 nm to 22 nm with increase in concentration of Cs₂O NPs. Irregular plate-like morphology noticed with size of the grains ~ 50 nm. Redshift in optical absorptivity with sharp absorption edge occurred in the LCNS of LC-1 and LC-2 doped with Cs₂O (10 %) NPs. Photoluminescence spectra of LC-1 and LC-2 doped with Cs₂O (10%) NPs recorded at excitation wavelength of 320 nm showed sharp emission intensities located at 485nm (blue), 540 nm (green), 680 nm (red) (visible region) and broad emission intensity formed at 380-440 nm [1-2]. The novel series of LC-1 and LC-2 doped with Cs₂O NPs are the potential candidate for photonic, optoelectronics, fluorescence related applications.

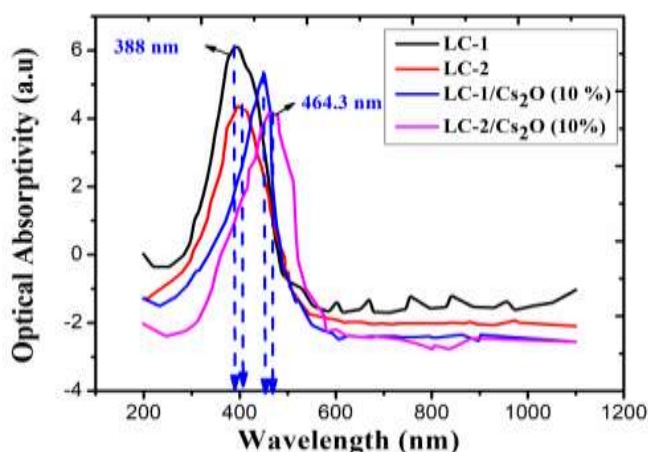


Fig. 1: UV-visible spectra of LC-1, LC-2, LC-1/Cs₂O (10%) and LC-2/Cs₂O (10%).

Literature

1. M. Middha, R. Kumar, and K.K. Raina, Photoluminescence tuning and electro-optical memory in chiral nematic liquid crystals doped with silver nanoparticles: *Liquid Crystals*, No.2016, 43(7), p.1002-1008.
2. B.P. Singh, S. Sikarwar, R. Manohar, A. Shah, D.P. Singh, J. Herman, and K.K. Pandey, Nematic liquid crystals blended ferroelectric nanoparticles (BaTiO₃): A perspective way for improving the response time and photoluminescence for electro-optical devices: *Journal of Applied Physics*, 2022, No. 131(17), p.174102.

ВЛИЯНИЕ ДЕФОРМАЦИИ НА КОРРОЗИОННЫЕ СВОЙСТВА ЦИНКОВОГО СПЛАВА Zn-Fe-Mg

Абдрахманова Э.Д., Хафизова Э.Д., Поленок М.В.

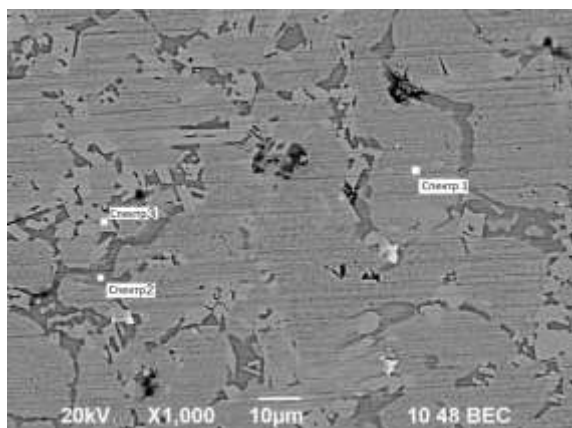
*Уфимский университет науки и технологий, Уфа, Россия
elmira.abdr2019@mail.ru*

В настоящее время активно ведутся поиски новых материалов для временных медицинских имплантатов. Биodeградируемые материалы, способные растворяться в организме после выполнения своей соединительной или опорной функции, привлекают интерес научного сообщества. Биodeградируемый металл, одновременно демонстрирующий высокие механические свойства, имеющий равномерную скорость коррозии, а также хорошую биосовместимость является материалом нового поколения для остеосинтеза. Таким многообещающим кандидатом является цинк и его сплавы [1].

В данной работе представлены результаты влияния интенсивной пластической деформации кручения (ИПДК) на микроструктуру и коррозионные свойства цинкового сплава Zn-1%Fe-1%Mg. Деформация проводилась на установке СКРУДЖ-200 при комнатной температуре, с давлением 6ГПа, скоростью 1 об/мин с числом оборотов 1, 5 и 10. Изучение микротвердости проводили на твердомере EMCO-Test DuraJet 10 по методу Виккерса согласно ГОСТ 9450–76 под нагрузкой 0,1 кг. Микроструктурные исследования проводились на растровом электронном микроскопе JEOL JSM-6490LV. Гравиметрическим методом исследовали коррозионные свойства.

В исходном состоянии сплав имеет показатели микротвердости в 3,1 раза выше, чем у чистого цинка. После ИПДК значения микротвердости не поменялись.

Исследования структуры показали, что в сплаве присутствуют несколько фаз, энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия (EDS) представлена на рис.1. Обнаружено большое количество частиц цинка с железом размером 5 мкм (Рис. 1). В результате ИПДК размер структурных элементов значительно уменьшился.



Спектр	Mg	Fe	Zn
Спектр 1	0.00	0.00	100.00
Спектр 2	6.70	0.00	93.30
Спектр 3	0.00	4.89	95.11

Рис 1. Исходная структура на растровом электронном микроскопе и EDS-анализ.

Исследования выполнены за счет средств гранта в области науки из бюджета Республики Башкортостан для государственной поддержки молодых ученых (НОЦ-ГМУ-2022, Соглашение № 1 от 13.12.2022). Исследовательская часть работы выполнена с использованием оборудования ЦКП «Нанотех» ФГБОУ ВО УУНиТ.

Литература

1. Yang H, Jia B, Zhang Z, Qu X, Li G, Lin W, Zhu D, Dai K, Zheng Y. Alloying design of biodegradable zinc as promising bone implants for load-bearing applications. Nat Commun. 2020 Jan 21;11(1):401. doi: 10.1038/s41467-019-14153-7.

МАГНИТОУПРУГОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В МЕТАЛЛООКСИДНЫХ СОЕДИНЕНИЯХ С ПЕРОВСКИТОВОЙ СТРУКТУРОЙ

А.У. Абдуллин

Уфимский университет науки и технологий, Уфа
auabdullin@mail.ru

Данная работа является продолжением серии статей автора, посвященных исследованию обменного усиления в сегнетоантиферромагнетиках с перовскитовой структурой [1-5]. Исследуем взаимодействие спиновых и упругих волн в металлооксидном соединении со структурой перовскита La_2CuO_4 в орторомбической фазе. Основное состояние антиферромагнитной подсистемы кристалла в отсутствии внешнего магнитного поля определяется четырьмя скомпенсированными магнитными подрешетками [6].

Будем исходить из гамильтониана, в котором учитываются энергии магнитной и упругой частей и энергия их взаимодействия:

$$H = H_M + H_U + H_{MU}, \quad (1)$$

$$H_M = \frac{1}{2} \int d\vec{x} \left\{ \kappa_{jm}^{\alpha\beta} M_j^\alpha M_m^\beta + \alpha_{ijmn}^{\alpha\beta} \frac{\partial M_i^\alpha}{\partial x_j} \frac{\partial M_m^\beta}{\partial x_n} - 2 \sum_\alpha (\vec{H}_0, \vec{M}^\alpha) \right\}, \quad (1.1)$$

$$H_U = \frac{1}{2} \int d\vec{x} \left\{ \rho \dot{u}^2 + \Lambda_{ijmn} u_{ij} u_{mn} \right\}, \quad \kappa_{jm}^{\alpha\beta} = I_{jm}^{\alpha\beta} + \beta_{jm}^{\alpha\beta} \quad (1.2)$$

$$H_{MU} = \int d\vec{x} \left\{ \lambda_{ijmn}^{\alpha\beta} M_j^\alpha M_m^\beta u_{mn} \right\}, \quad \alpha, \beta = 1, \dots, 4, \quad i, j, m, n = x, y, z, \quad (1.3)$$

где $I_{jm}^{\alpha\beta}$ – тензор однородного обменного взаимодействия, $\beta_{jm}^{\alpha\beta}$ – тензор анизотропии, $\alpha_{ijmn}^{\alpha\beta}$ – тензор неоднородного обменного взаимодействия, Λ_{ijmn} – тензор упругости, $\lambda_{ijmn}^{\alpha\beta}$ – тензор магнитострикции, u_{mn} – тензор деформации, \vec{M}^α – намагниченности подрешеток. Тензор $I_{jm}^{\alpha\beta}$ выберем в виде

$$I_{jm}^{\alpha\beta} = \delta_{jm} \left[I (\delta^{1\alpha} \delta^{2\beta} + \delta^{2\alpha} \delta^{1\beta} + \delta^{3\alpha} \delta^{4\beta} + \delta^{4\alpha} \delta^{3\beta}) + \sigma' (\delta^{1\alpha} \delta^{4\beta} + \delta^{4\alpha} \delta^{1\beta} + \delta^{2\alpha} \delta^{3\beta} + \delta^{3\alpha} \delta^{2\beta}) + \sigma'' (\delta^{1\alpha} \delta^{3\beta} + \delta^{3\alpha} \delta^{1\beta} + \delta^{2\alpha} \delta^{4\beta} + \delta^{4\alpha} \delta^{2\beta}) \right],$$

где I, σ', σ'' – постоянные внутриплоскостного (в CuO_2 -плоскости) и межплоскостного обменных взаимодействий соответственно. Эксперименты по неупругому нейтронному и рамановскому рассеяниям дают следующие значения для постоянных обменного взаимодействия [7]: $I = (0.13 \div 0.14) \text{эВ}$, $\sigma', \sigma'' < 9 \text{мэВ}$, что позволяет считать в нашем приближении $\sigma', \sigma'' \ll I$.

Запишем гамильтониан (1) в представлении приближенного вторичного квантования. Для этого выразим намагниченности подрешеток через операторы Гольштейна-Примакова:

$$\vec{M}^\alpha = (M_0 - \mu a_\alpha^+ a_\alpha) \vec{e}_3^\alpha + \sqrt{\mu M_0} (e_\perp^\alpha a_\alpha + e_\perp^{\alpha*} a_\alpha^+), \quad (2)$$

$$\vec{e}_\perp^\alpha = \frac{1}{\sqrt{2}} (\vec{e}_1^\alpha + i \vec{e}_2^\alpha), \quad \vec{e}_3^\alpha = \frac{\vec{M}_0^\alpha}{M_0}, \quad \vec{e}_1^\alpha \perp_S (\vec{M}_0, \vec{H}_0), \quad \vec{e}_2^\alpha = [\vec{e}_3^\alpha, \vec{e}_1^\alpha], \quad (2.1)$$

где \vec{M}_0^α – равновесная намагниченность α -й подрешетки, $\mu = g\mu_B$, g – фактор Ланде, μ_B – магнетон Бора.

Направим внешнее магнитное поле \vec{H}_0 вдоль оси OZ . Введем сферические координаты базисных векторов (2.1), полагая, что $\vec{e}_3^\alpha, \vec{e}_1^\alpha$ составляют с осями OZ, OY углы $\theta_\alpha, \varphi_\alpha$. В отсутствии поля магнитные моменты ориентированы в базисной XOY -плоскости орторомбической элементарной ячейки [6]. В полях $H_0 < H_\delta$ моменты подворачиваются на угол $\pi/2 - \theta$, $\cos\theta = H_0/H_\delta$. Полагая $\vec{M}_0^\alpha \parallel OX$, получим

$$\varphi_1 = \varphi_3 = 0, \quad \varphi_2 = \varphi_4 = 0, \quad \theta_\alpha = 0,$$

$$H_\delta = 2M_0(I + \sigma') + M_0(\beta'_{xx} - \beta_{xx} + \beta_{zz} + \beta'_{zz} + 2\beta''_{zz}).$$

Вектор упругого смещения атомов представим в виде

$$\vec{u} = \frac{1}{\sqrt{2\rho V}} \sum_{ks} \frac{\vec{e}_k^s}{\sqrt{\varepsilon_{ks}^u}} (b_{ks}^- e^{ik\vec{x}} + b_{ks}^+ e^{-ik\vec{x}}), \quad s = l, t_1, t_2 \quad (3)$$

где b_{ks}^+, b_{ks}^- – операторы рождения и уничтожения фононов, $\varepsilon_{ks}^u, \vec{e}_k^s$ – энергия и единичный вектор поляризации фононов; l – продольная, $t_{1,2}$ – поперечные поляризации. С учетом (2), (3) и инвариантов рассматриваемой группы симметрии D_{2h}^{18} , для (1.3) имеем

$$H_{MU} = \sum_{ks\gamma'} \Psi_{\bar{k}s\gamma'} c_{\bar{k}\gamma'} (b_{-\bar{k}s}^- - b_{\bar{k}s}^+) + \text{э.с.}, \quad \gamma' = 1, 2,$$

где параметр магнитоупругого взаимодействия $\Psi_{\bar{k}s\gamma'}$ имеет вид

$$\Psi_{\bar{k}s\gamma'} = L_{\bar{k}s\gamma'}^{(1)} (u_{\bar{k}\gamma'} - v_{\bar{k}\gamma'}) + iL_{\bar{k}s\gamma'}^{(2)} (u_{\bar{k}\gamma'} + v_{\bar{k}\gamma'}).$$

Здесь $L_{\bar{k}1s}^{(p)}, L_{\bar{k}2s}^{(p)}$ – функции углов и констант магнитоупругости, не содержащие постоянных обменного взаимодействия, а $u_{\bar{k}\gamma}$ и $v_{\bar{k}\gamma}$ – коэффициенты u, v -преобразования Боголюбова, диагонализующего гамильтониан магнитной подсистемы (1.1) в магнитных операторах $c_{\bar{k}\gamma}$

$$f_{\bar{k}\gamma} = u_{\bar{k}\gamma} c_{\bar{k}\gamma} + v_{\bar{k}\gamma}^* c_{-\bar{k}\gamma}^+, \quad f_{\bar{k}1, \bar{k}2} = \frac{1}{2} (a_{\bar{k}1} \pm a_{\bar{k}2} + a_{\bar{k}3} \pm a_{\bar{k}4}),$$

$$H_M = \sum_{\bar{k}\gamma} \varepsilon_{\bar{k}\gamma}^M c_{\bar{k}\gamma}^+ c_{\bar{k}\gamma}$$

Для магнитоупругой волны вдоль оси z параметр связи второй спиновой ветви с первой поперечной фононной ветвью имеет вид

$$\Psi_{\bar{k}2t_1} = 4\gamma_l \sqrt{C_2 + D_2} (\lambda_7 \cos^2 \theta - \lambda_6 \sin^2 \theta) k_z / \sqrt{\varepsilon_{k2}}, \quad \gamma_s = \sqrt{\frac{\mu M_0^3}{\rho \varepsilon_{ks}^u}},$$

где параметры C_2 и D_2 выражаются через коэффициенты u, v -преобразования Боголюбова, которые мы не приводим ввиду их громоздкости. Расчет показывает, что в этом случае

приведенный коэффициент связи обменно усиливается в \sqrt{I} раз. Аналогично получаем, что при $\vec{k} \parallel \vec{y}_0$ усиливается параметр связи $\Psi_{\vec{k}1t_2}$, а при $\vec{k} \parallel \vec{x}_0$ – $\Psi_{\vec{k}1t_1}$ и $\Psi_{\vec{k}2t_2}$.

Диагонализированный еще одним U,V-преобразованием полный гамильтониан (1) вблизи соответствующих резонансов примет вид

$$H = \sum_{\vec{k}, \gamma=3,4} \varepsilon_{\vec{k}\gamma} c_{\vec{k}\gamma}^+ c_{\vec{k}\gamma} + \sum_{\vec{k}, \gamma=1,2} E_{\vec{k}\gamma} g_{\vec{k}\gamma}^+ g_{\vec{k}\gamma} + \sum_{ks} E_{\vec{k}f} d_{\vec{k}f}^+ d_{\vec{k}f},$$

где $E_{\vec{k}f}$, $E_{\vec{k}\gamma}$ – квазифононные и квазиспиновые моды связанных колебаний:

$$E_{\vec{k}\gamma, \vec{k}f}^2 = \frac{1}{2} \left[\varepsilon_{\vec{k}\gamma}^2 + \varepsilon_{\vec{k}f}^2 \pm \sqrt{[\varepsilon_{\vec{k}\gamma}^2 - \varepsilon_{\vec{k}f}^2]^2 + 16 |\Psi_{\vec{k}f}|^2 \varepsilon_{\vec{k}\gamma} \varepsilon_{\vec{k}f}} \right]$$

В рассматриваемом кристалле La_2CuO_4 энергии спиновых волн достигают значений порядка 0,3эВ [8], что вместе с обменным усилением приводит к существенным поправкам к значениям энергий спиновых и упругих волн. Поэтому воздействие на магнитную подсистему внешним магнитным полем может изменять упругие свойства металлооксидных соединений со структурой перовскита, например, повлиять на их прочностные свойства.

Литература

1. Абдуллин А.У. // Прикладная физика и математика. 2020. №5. С.9-11.
2. Абдуллин А.У. // Сборник трудов III Международной научно-практической конференции «Физика конденсированного состояния и ее приложения». Стерлитамак, 2020. С.238-243.
3. Исхаков Ф.А., Кызыргулов И.Р., Абдуллин А.У. // Вестник БашГУ, 2003. № 1. С.23–25.
4. Садовников Б.И., Харрасов М.Х., Абдуллин А.У. // Вестник Московского университета. Сер.3. Физика, астрономия. 1995. Т.36, № 4. С.363–369.
5. Харрасов М.Х., Абдуллин А.У. // Доклады Академии наук, 1994. Т.336, № 3. С.335–337.
6. Johnson D.C. et al. // Physica. Ser.C, 1988. V.153-155. P.572–577.
7. Hayden S.M. et al. // Phys.Rev.B, 1990. V.42. P.10220–10225.
8. Hayden S.M. et al. // Phys.Rev.Lett., 1991. V.67. P.3622–3625.

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА СПЛАВОВ МЕДИ, ЛЕГИРОВАННЫХ ХРОМОМ, ЦИРКОНИЕМ И ГРАФЕНОМ

Д.Н. Абдуллина¹, И.В. Хомская¹, С.В. Разоренов², Е.В. Шорохов³, Л.А. Елшина⁴

¹Институт физики металлов имени М.Н. Михеева УрО РАН, Екатеринбург

²Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН, Черногловка

³Российский Федеральный Ядерный Центр –Всероссийский научно-исследовательский институт имени академика Е.И. Забабахина, Снежинск

⁴Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург
abdullina@imp.uran.ru

Изучено влияние дисперсности кристаллической структуры, полученной методом динамического канально-углового прессования – ДКУП [1], на механические свойства сплавов меди, легированных микродобавками (0.02-0.1) мас.% Zr, Cr и Gp. Отличительной особенностью метода ДКУП, представляющего собой динамический вариант квазистатического способа РКУП, является комбинированное воздействие высокоскоростной (10^4 - 10^5 с⁻¹) деформации сдвига, ударно-волновой деформации сжатия и температуры.

Формирование при ДКУП неравновесной субмикроструктурной (СМК) структуры в сплавах меди происходит в результате процессов фрагментации и частичного деформационного старения с выделением наночастиц вторых фаз [2]. В исходном крупнокристаллическом (КК) состоянии структура исследованных сплавов состоит из зерен размерами 200-400 мкм. На рис. 1 представлены результаты EBSD анализа образцов сплавов Cu-0.03%Zr и Cu-0.10%Cr, подвергнутых ДКУП. Видно, что после одного прохода ДКУП в структуре преобладают вытянутые зерна с поперечными размерами 3-15 мкм, доля малоугловых границ (МУГ) составляет ~70% (рис.1 а). В сплаве Cu-0.10%Cr, также как и в сплаве Cu-0.03%Zr, при ДКУП, n=1 формируется микрокристаллическая (МК) структура. Увеличение степени деформации при увеличении числа проходов ДКУП до n=3 приводит к дальнейшему диспергированию структуры до СМК состояния. В сплаве Cu-0.03%Zr

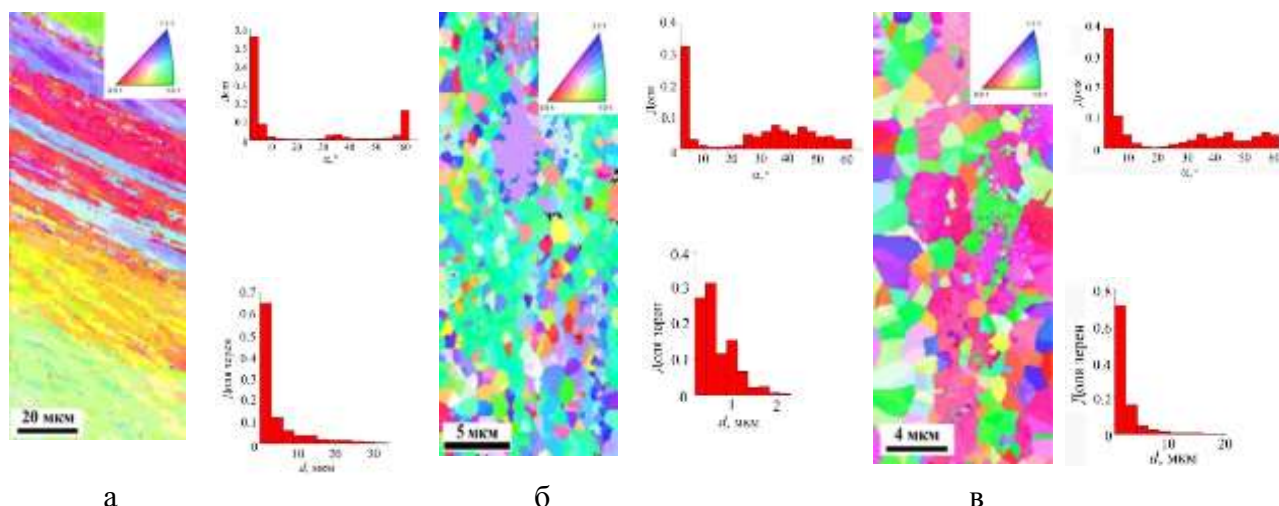


Рис 1. EBSD-карты и гистограммы распределения границ по углам разориентировки и размерам зерен в сплаве Cu-0.03%Zr после ДКУП, n=1 (а), после ДКУП, n=3 (б) и в сплаве Cu-0.10%Cr после ДКУП, n=3(в)

формируются равноосные зерна со средним размером 0.5-0.7 мкм, доля большеугловых границ (БУГ) составляет ~ 60% (рис.1 б). В сплаве Cu-0.10%Cr в сплаве образуется структура со средним размером зерна 1.0-2.0 мкм, доля БУГ составляет ~ 50% (рис.1 в).

Отжиг при 400-450°C не приводит к росту зерна в сплаве Cu-0.03%Zr, подвергнутом ДКУП, но увеличивает долю БУГ до 85-90%. В сплаве Cu-0.10%Cr отжиг при 400°C вызывает существенный рост зерна до 10 мкм и увеличивает долю БУГ до 90%.

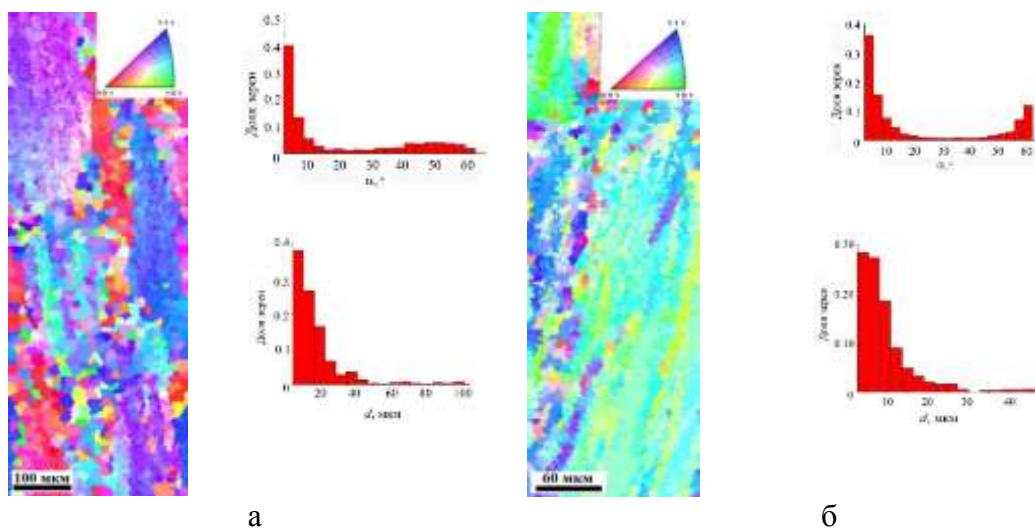


Рис 2. EBSD-карты и гистограммы распределения границ по углам разориентировки и размерам зерен в меди чистотой 99.99% (а) и Cu-0.02%Gn (б) после ДКУП, n=1

В исходном состоянии средний размер зерен-субзерен меди чистотой 99.99% составляет 200-400 мкм. После ДКУП, n=1 в меди формируется зеренно-субзеренная структура со средним размером 15 мкм, доля МУГ составляет 60% (рис. 2 а). В медь-графеновом композите Cu-0.02%Gn в исходном состоянии формируется структура со средним размером зерен 400-600 мкм. ДКУП, n=1 приводит к формированию полосовой структуры, средний размер зерен-субзерен ~ 9 мкм, доля МУГ - 65 % (рис. 2 б).

Ударно-волновые эксперименты проводили в специальной взрывной камере [3], при этом давление составляло 4.7-7.3 ГПа, скорость деформации в разгрузочной части волны сжатия перед откольным разрушением – $(0.9-2.0) \cdot 10^5 \text{c}^{-1}$. В процессе нагружения осуществляли непрерывную регистрацию профилей скорости свободной поверхности при помощи лазерного Доплеровского измерителя скорости VISAR, имеющего временное разрешение ~ 1 нс[3]. На основании анализа полученных волновых профилей были определены параметры нагружения и рассчитаны по формулам, приведенным в [4], динамические свойства: динамический предел упругости (σ_{HEL}), динамический предел текучести (γ) и откольная прочность (σ_{sp}) сплавов после различных обработок.

Из сравнения данных, приведенных в таблице 1 видно, что измельчение исходной КК структуры сплавов до МК и СМК состояния приводит к существенному изменению свойств.

Таблица 1. Характеристики динамической прочности сплавов меди

Материал	Структура, размер зерна, обработка	H_v , МПа	σ_{HEL} , ГПа	γ , ГПа	σ_{sp} , ГПа
Cu-0.03%Zr	КК 200-400 мкм (закалка 1000°C)	630	0.22	0.11	3.22
	СМК 0.2-1 мкм (ДКУП, n=3)	1380	0.42	0.20	2.31
	СМК 0.2-0.5 мкм(ДКУП+450°C)	1480	0.81	0.39	2.54
Cu-0.1%Cr	КК 200-400 мкм (закалка 1000°C)	680	0.19	0.12	1.90
	СМК 0.2-1мкм (ДКУП, n=3)	1670	0.70	0.31	2.76
	МК 1-5мкм(ДКУП +400°C)	1410	0.10	0.04	2.57

Микротвердость сплавов Cu–0.03%Zr и Cu–0.10%Cr в КК состоянии составляла 630 и 680 МПа, соответственно. ДКУП, n=3 приводит к существенному повышению микротвердости до 1380 МПа и 1670 МПа (таблица 1), что обусловлено измельчением размера зерна на два-три порядка. Последующие отжики по-разному влияют на изменение микротвердости сплавов. Отжиг при 450°C увеличивает микротвердость сплава Cu–0.03%Zr,

подвергнутого ДКУП, $n=3$ до 1480 МПа, что связано с процессами распада с выделением наноразмерных частиц Cu_5Zr . В сплаве $\text{Cu}-0.10\%\text{Cr}$ отжиг при 400°C понижает микротвердость сплава, подвергнутого ДКУП, $n=3$ до 1410 МПа, что обусловлено одновременным протеканием двух конкурирующих процессов: распада пересыщенного твердого раствора с выделением наночастиц Cr и рекристаллизации.

Формирование МК структуры увеличивает σ_{HEL} в 1.9-2.8 раза и Y в 1.6-1.7 раза. Образование СМК структуры в сплавах приводит к повышению динамических характеристик σ_{HEL} и Y в 1.9-3.7 и 1.8-2.6 раз по сравнению с исходным КК состоянием.

Диспергирование структуры сплава $\text{Cu}-0.10\%\text{Cr}$ до СМК состояния увеличивает в 1.5 раза откольную прочность по сравнению с КК состоянием. Последующие отжиги при 450°C приводят к дополнительному увеличению динамических свойств СМК сплавов $\text{Cu}-0.03\%\text{Zr}$ и $\text{Cu}-0.10\%\text{Cr}$ в 1.2 и 1.9 раза, что связано с дополнительным упрочнением, обусловленным выделением наночастиц Cr и Cu_5Zr на границах и внутри зерен.

Таблица 2. Характеристики динамической прочности меди и медного композита с графеном

Режим обработки	H_v , МПа	σ_{HEL} , ГПа	Y , ГПа	σ_{sp} , ГПа
99.99%Cu	630	0.06	0.03	1.39
99.99%Cu ДКУП, $n=1$	1100	0.33	0.17	1.13
Cu-0.02%Gn	700	0.10	0.05	1.47
Cu-0.02%Gn ДКУП, $n=1$	1400	0.40	0.21	2.26

Микродобавка графена повышает твердость Cu -матрицы с 630 до 700 МПа. После ДКУП микротвердость композита повышается до 1400 МПа, т.е. становится в 2 раза выше относительно литой структуры. В неармированной графеном меди данный показатель составляет 1.7 раза. Рост твердости деформированных ДКУП металлов и сплавов происходит за счет зернограницного и дислокационного упрочнения. Установлено, что преобразование исходного литого КК состояния медь-графенового композита в СМК при ДКУП, $n=1$, вызывает значительное повышение динамических свойств. В частности, Y медь-графенового композита возрастает в 4.0-4.2 раза, по сравнению с исходным КК состоянием. Определено, что σ_{sp} композита превышает откольную прочность меди в 2 раза (таблица 2).

Полученные экспериментальные данные о характере откольного разрушения сплавов меди, легированных микродобавками Zr , Cr и Gn , с СМК структурой, сформированной при ДКУП и оценка влияния дисперсности и дефектности структуры на сопротивление деформированию при субмикросекундных длительностях нагрузки позволяют прогнозировать поведение СМК материалов в экстремальных условиях эксплуатации.

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки России по темам: «Структура» № №122021000033-2 и № АААА-А19-119071190040-5.

Литература

1. Способ динамической обработки материалов: пат. 2283717 Рос. Федерация: МПК 51 В 21 J 5/04, В 21 С 23/18, С 21 D 7/02 /Шорохов Е.В., Жгилев И.Н., Валиев Р.З.; опубл. 27.04.06, Бюл. № 26. 64 с.
2. I.V.Khomskaya, V.I.Zel'dovich, N.Yu.Frolova, A.E.Kheifets, E.V.Shorokhov, D.N.Abdullina // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 2018. V. 447. P. 12007-12012.
3. С.В. Разоренов, Г.В. Гаркушин // ЖТФ. 2015. Т. 85, №.7. С. 77–82.
4. И.В.Хомская, С.В. Разоренов, Г.В. Гаркушин, Е.В. Шорохов, Д.Н. Абдуллина // ФММ. 2020. Т. 121, №.4. С. 435–442.

РАСЧЕТ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ДИАГРАММ ОКИСЛА ЦИНКА С ЗАПОЛНЕНИЕМ ПОВЕРХНОСТНЫХ СВЯЗЕЙ ВОДОРОДОМ

Н. А. Авдеев, А. Н. Митина

Петрозаводский государственный университет
navdeev@petrsu.ru

Оксид цинка обладает уникальными электрофизическими и оптическими свойствами. Он обладает широкой запрещенной зоной и хорошей проводимостью, что позволяет использовать его в качестве прозрачных контактов [1]. Химическая стабильность поверхности кристалла ZnO обусловлена наличием остаточных атомов водорода на поверхности и образованием поверхностных OH-групп [2]. Влияние типа химической связи поверхностного водорода на положение примесных уровней в зонной диаграмме оксида цинка методом квантово - химических расчетов для уточнения механизма проводимости ZnO представляется актуальной задачей.

Для определения положения энергетических уровней строилась структура H-ZnO-OH рис. 1а, в которой связи водород – цинк и кислород – водород сохраняются, как и в структуре H-ZnO-H, но появляется дополнительная связь кислород – кислород. На рис. 1 а, б представлено строение этих структур.

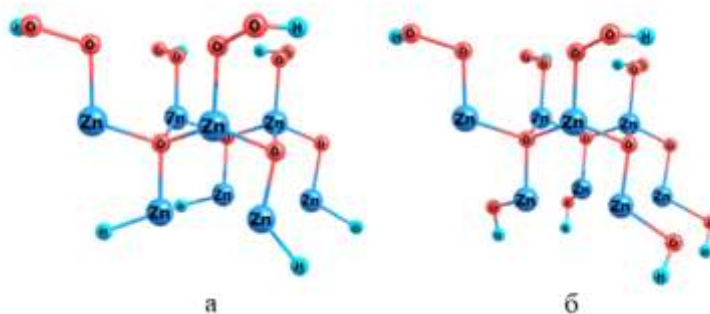


Рис. 1. а- модель структуры H-ZnO-OH, б – модель структуры OH-ZnO-OH.

В структуре OH-ZnO-OH рис. 1б атомы водорода у цинка и кислорода заменяются гидроксильными группами О-Н, следовательно, должен исчезнуть энергетический уровень E_2 , соответствующий связи H-Zn, но при этом сохраняется энергетический уровень E_1 гидроксильной группы OH и энергетический уровень E_3 определяемый связью O-O. Расчет энергетической диаграммы оксида цинка проводился методом Хартри-Фока. Сравнение энергетических диаграмм структур H-ZnO-OH и OH-ZnO-OH приведены на рис. 2.

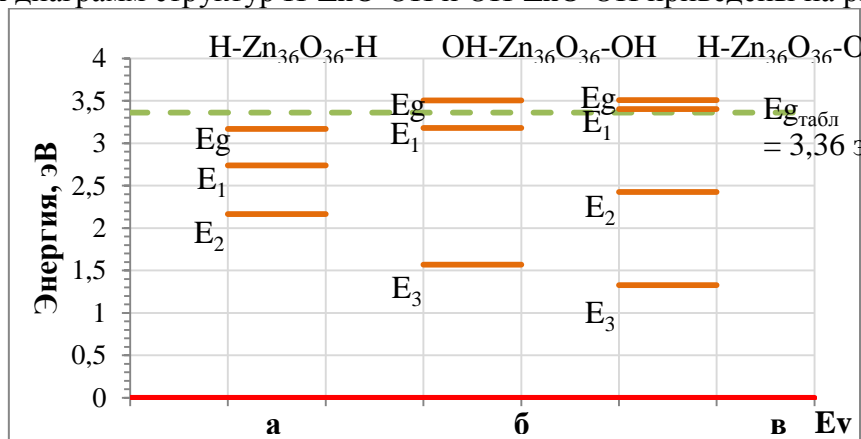


Рис. 2 Сводная энергетическая диаграмма для структур: а – H-Zn₃₆O₃₆-H; б – OH-Zn₃₆O₃₆-OH; в – H-Zn₃₆O₃₆-OH.

Ниже приведена таблица, в которой указано положение энергетических уровней относительно дна зоны проводимости.

Таблица 1. Положение энергетических уровней относительно дна зоны проводимости.

Структура	E_g , эВ	E_1 , эВ	E_2 , эВ	E_3 , эВ
H-ZnO-H	3,167	0,4286	1,0014	–
H-ZnO-OH	3,5048	0,1034	1,077	2,1769
OH-ZnO-OH	3,5073	0,3265	–	1,9374

Как видно из приведенных данных при появлении дефекта идеальной структуры в виде связи О-О незначительно возрастает значение запрещенной зоны для структур H-ZnO-OH и OH-ZnO-OH, а положение энергетического уровня E_2 связи H-Zn остается постоянным не зависимо от наличия связи О-О. В результате проведенных квантово - химических расчетов построена энергетическая диаграмма модельной системы оксида цинка, Проведена идентификация природы примесных энергетических уровней в запрещенной зоне оксида цинка.

Литература

1. Ellmer K. Transparent Conductive Zinc Oxide and Its Derivatives, in: Handbook of transparent conductors, edited by D.S. Ginley, H. Hosono, D.C. Paine, New York: Springer, 2010, p. 193-263.
2. Wang Y., Meyer B., Yin X., Kunat M., Langenberg D., Traeger F., Birkner A., Wöll Ch. Hydrogen Induced Metallicity on the ZnO (10 1 0) Surface. // Phys. Rev. Lett., 2005, v. 95, p. 266104 (4 pages)

ВЛИЯНИЕ КРИОГЕННОЙ ПРОКАТКИ НА СТРУКТУРУ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА УЛЬТРАМЕЛКОЗЕРНИСТОГО СПЛАВА 1570С

Е. В. Автократова, О. Ш. Ситдиков, Р. Р. Загитов, В. В. Терешкин, С. В. Крымский, О.Э. Латыпова, М. В. Маркушев

Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, Уфа
avtokratova@imsp.ru

Известно, что измельчение зерен с помощью интенсивной пластической деформации значительно повышает прочность металлов и сплавов, в том числе на алюминиевой основе. Метод всесторонней изотермическойковки (ВИК) наиболее эффективен для получения ультрамелкозернистых (УМЗ) (с размером зерна менее 10 мкм) объемных материалов. А ВИК в сочетании с изотермической прокаткой позволяет получать листовые полуфабрикаты с регламентированной структурой и служебными свойствами. Представляло интерес оценить потенциал совмещения ВИК и прокатки при отрицательных температурах (криогенной прокатки) для обработки сложнолегированных термически неупрочненных алюминиевых сплавов и сравнить его с данными, полученными после холодной прокатки при комнатной температуре.

Исследования проводили на промышленном алюминиевом сплаве 1570С (Al-5,0Mg-0,18Mn-0,2Sc-0,08Zr-0,01Fe-0,01Si (вес. %). Этот сплав, как и другие сплавы с содержанием Mg более 3%, обладает низкой пластичностью при температурах, близких к комнатной, что затрудняет изготовление полуфабрикатов методом холодной прокатки. Однако если в сплаве предварительно сформировать УМЗ структуру, то его прокатываемость значительно улучшается.

В исходном состоянии - слитке, гомогенизированном при 360°C в течение 6 ч., структура была представлена равноосными зёрнами диаметром около 24 мкм. Внутри зерен были равномерно распределены дисперсные выделения Al₃(Sc,Zr) диаметром от 5 до 10 нм. ВИК проводили при температуре 325°C до эффективной степени деформации около 12, что обеспечило превращение крупнозернистой структуры сплава в (ультра)мелкозернистую с долей большеугловых границ (БУГ) и объемной долей новых 2 мкм зерен до 80%.

Последующую криогенную прокатку пластин с размерами 60×25×10 мм³ проводили в изотермических условиях при температуре -196°C на шестивалковом стане с обжатием за проход около 5% и скоростью около 100 мм/мин. Для обеспечения изотермических условий деформирования пластины и съемные рабочие валки периодически погружали в жидкий азот. Полученные деформационные структуры анализировали методами оптической металлографии (ОМ), просвечивающей и растровой электронной микроскопии (ПЭМ и РЭМ), рентгеноструктурного анализа (РСА). Механические свойства на растяжение оценивали при комнатной температуре на испытательной машине Instron 5982. Микротвердость измеряли по методу Виккерса при комнатной температуре с выдержкой 10 с при нагрузке 1 Н на полуавтоматическом приборе Metrotest ITV-1-M.

Образцы с УМЗ структурой были успешно прокатаны при температуре жидкого азота до степени деформации около 70% ($\epsilon=1,2$). В то же время прокатка при комнатной температуре до этой же степени крупнозернистого гомогенизированного слитка приводила к образованию торцевых трещин. Это свидетельствует о том, что измельчение зерен сплава с помощью ВИК повысило его технологическую пластичность при отрицательных температурах. Показано, что преждевременное разрушение крупнозернистого сплава было обусловлено большей локализацией пластической деформации. Сделано заключение, что размер зерна играет важную роль в обеспечении повышенного ресурса пластичности материала за счет снижения его склонности к образованию и развитию трещин. Другим важным фактором, способным существенно повлиять на трещиностойкость крупнозернистого сплава при холодной прокатке, являлось наличие в его матрице крупных

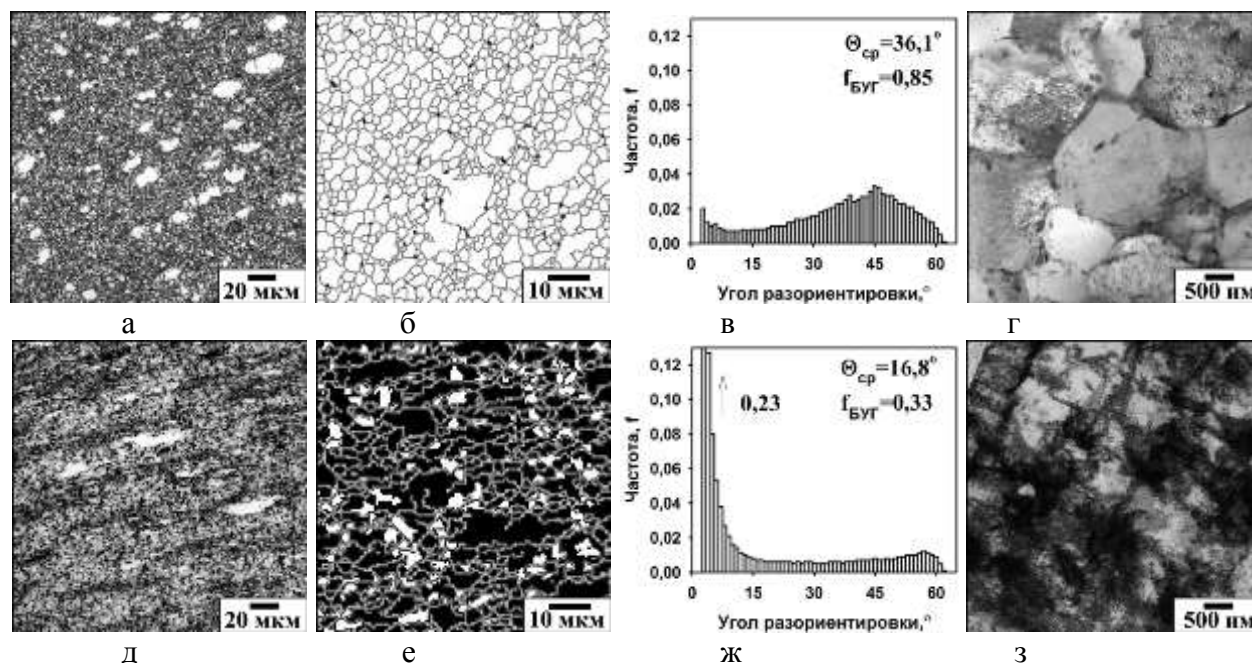


Рис. 1. Микроструктура сплава 1570С после ВИК (а-г) и последующей криопрокатки (д-з): (а,д) ОМ, (б,е) EBSD карты (темные области $\rho > 10^{14} \text{ м}^{-2}$, белые – с субзеренной структурой), (в,ж) спектры границ, (г,д) ПЭМ.

избыточных фаз. В процессе деформации эти довольно хрупкие частицы растрескивались и выступали в роли концентраторов напряжений, способствуя более легкому образованию и развитию трещин в матрице. ВИК, хотя и при повышенных температурах, приводила к фрагментации и частичному растворению избыточных фаз, снижая тем самым их негативное влияние на трещиностойкость. Таким образом, повышение технологической пластичности при криопрокатке сплава в УМЗ состоянии было вызвано как измельчением зерен матрицы, так и измельчением и уменьшением доли хрупких первичных фаз при предварительной ВИК.

Судя по данным на рис. 1 и в табл. 1, УМЗ структура, сформированная в процессе ВИК (рис. 1а-г), при криопрокатке замещалась новой деформированной структурой (рис. 1д-з). Она характеризовалась на порядок большей плотностью дислокаций и на порядок меньшим размером областей когерентного рассеяния (ОКР). Металлографический анализ показал, что крупные фрагменты исходных зерен, оставшиеся в структуре сплава после ВИК, претерпели существенные изменения при прокатке. Увеличение размера зерен, наблюдаемое в плоскости прокатки, было связано с их "уплощением" и вытягиванием вдоль направления прокатки (рис. 1д). EBSD-анализ (рис. 1е) показал, что основными процессами, ответственными за структурные изменения на мезоскопическом уровне при прокатке, являлись формирование новой дислокационной структуры и, вероятно, фрагментация зерен. Они обеспечили более чем 2-кратное уменьшение доли БУГ (рис. 1ж), 1,5-кратное увеличение размера зерна и 2-кратное уменьшение размера субзерна (рис. 1з). При этом полученная структура на 85% состояла из областей с внутризеренным искажением решетки более 2° , что соответствовало плотности дислокаций около $6 \times 10^{13} - 10^{14} \text{ м}^{-2}$ (рис. 1е). ПЭМ-анализ полностью подтвердил данные РЭМ и РСА и позволил сделать вывод о том, что близкая к равновесной УМЗ структура после ВИК претерпела значительные изменения в процессе криопрокатки и трансформировалась в сильно нагартванную неравновесную УМЗ структуру. При этом сильной деформации подверглись как крупные фрагменты исходных литых зерен, так и мелкие зерна, рекристаллизованные в процессе ВИК. Другой особенностью структуры после прокатки стала ее высокая неоднородность (рис. 1з).

Таблица 1. Параметры структуры исследованных состояний сплава 1570С

Состояние	$\rho, \text{м}^{-2}$	$D_{кр}, \text{нм}$	$D, \text{мкм}$ (EBSD от 15°)	$d, \text{мкм}$ (EBSD от 2°)
ВИК	5.0×10^{12}	688 ± 12	2,2	1,9
ВИК + прокатка $T_{крио}$ 70%	8.7×10^{14}	17 ± 2	3,3	1,1

В табл. 2 представлены результаты оценки механических свойств сплава в исходном слитке, после ВИК и после последующей прокатки при комнатной температуре и температуре жидкого азота. Видно, что ВИК не привела к повышению прочности исходного крупнозернистого сплава. Это связано с тем, что при ВИК происходило одновременное снижение прочности из-за неизбежного укрупнения дисперсоидов, присутствующих в матрице (потери части эффекта дисперсионного твердения), что полностью компенсировало упрочнение, связанное с измельчением зерен. Следует отметить, что сформированная в процессе ВИК однородная УМЗ структура с равномерно распределенными дисперсоидами и измельченными избыточными фазами, в свою очередь, значительно повысила пластичность сплава, что и позволило прокатывать его на большие степени без разрушения даже при криогенной температуре. Из табл. 2 видно, что холодная прокатка УМЗ сплава оказала существенное влияние на его механические свойства: значительно повысила прочностные характеристики на фоне сохранения пластичности на достаточно высоком уровне.

Таблица 2. Механические свойства сплава 1570С

Состояние	Hv	$\sigma_{0,2}, \text{МПа}$	$\sigma_B, \text{МПа}$	$\delta, \%$
Гомогенизированный слиток	105	245 ± 10	355 ± 10	27 ± 2
ВИК	105	235 ± 5	365 ± 5	38 ± 3
ВИК + прокатка $T_{ком}$ 80%	158	470 ± 10	530 ± 10	15 ± 2
ВИК + прокатка $T_{крио}$ 70%	173	580 ± 10	610 ± 15	7 ± 1

Наблюдаемый эффект мог быть обусловлен формированием УМЗ структуры при ВИК и последующем ее наклепом, а также фрагментацией при прокатке. Еще более значительный и аналогичный по природе эффект был зафиксирован после криопробатки. Сплав получил более значительное упрочнение с чрезвычайно высоким уровнем предела текучести и прочности для термически неупрочненных алюминиевых сплавов - 560 и 580 МПа, сопоставимым с уровнем, демонстрируемым высокопрочными дисперсионно-твердеющими термически упрочняемыми алюминиевыми сплавами. При этом следует учитывать, что пластичность криокатаного сплава 1570С оказалась выше, чем у упомянутых термоупрочняемых сплавов. Таким образом, сплав 1570С, обработанный ВИК и криопробаткой, продемонстрировал уникальное для промышленных деформируемых алюминиевых сплавов сочетание прочности и пластичности при комнатной температуре.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда по гранту № 23-19-00702 (Проведение криогенной прокатки, анализ структуры и механических свойств листовых заготовок) и Министерства науки и высшего образования Российской Федерации по государственному заданию ИПСМ РАН (Анализ структуры слитка и механических свойств сплава послековки и прокатки при комнатной температуре).

НЕРАЗРУШАЮЩИЕ СТРУКТУРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ МОНЕТЫ ЕВТИДЕМА I ИЗ КРЕПОСТИ УЗУНДАРА С ПОМОЩЬЮ РЕНТГЕНОВСКОЙ ДИФРАКЦИИ И НЕЙТРОННОЙ ТОМОГРАФИИ

Ташметов М.Ю.¹, Юлдашев Б.С.¹, Адизов С.М.^{1,2}, Кичанов С.Е.², Пидаев Ш.Р.³,
Исмаатов Н.Б.¹, Халлоков Ф.К.¹, Абдурахимов Б.А.^{1,2}.

¹Институт ядерной физики АН РУз, 100214, г. Ташкент, Узбекистан

²Объединенный институт ядерных исследований, 141980, Дубна, Россия

³Институт искусствознания АН РУз, 100029, г. Ташкент, Узбекистан
sardoradizov447@gmail.com

Уникальные археологические находки с многовековой историей считаются главными артефактами, дающими информацию об истории. Современные методы исследования древних археологических находок помогают получить ценные сведения о древних народах. Основными задачами современной археологии и историографии являются изучение объектов культурного наследия при сохранении их целостности. Применение современных методов неразрушающего контроля позволяет получить максимальный объем информации об элементном составе, фазовом составе и внутренней структуре объектов археологического наследия [1, 2].

Объектом исследования данной работы является бронзовая монета Евтидема I, датируемая 230–200 гг. до н.э. (рис. 1.), найденный на нижних уровнях крепости Узандара, расположенного в Сурхандарьинской области Республики Узбекистана. Из-за сильно засоленной почвы поверхность монеты Евтидема I подверглась глубокой коррозии, в результате чего узоры на аверсе и реверсе монеты стали неразборчивыми, а также на поверхности монеты имеется поры и множество мелких трещин. По литературным данным предполагалось, что на аверсе монеты Евтидема I изображена голова Геракла, а на реверсе монеты надпись на греческом языке ΒΑΣΙΛΕΩΣ ΕΥΘΥΔΗΜΟΥ и скачущий конь [3, 4].



Рис. 1. Фотографии аверса и реверса монеты Евтидема I. Масштабная шкала 10мм

Для получения полной информации о физических свойствах исследуемого объекта был проведен комплексный анализ. Элементный состав на поверхности монеты исследовался методом рентгенофлуоресцентного анализа, а фазовый состав монеты - методом рентгеноструктурного анализа. Объемное распределение и внутренние дефекты материала монеты исследовались методом нейтронной радиографии и томографии [5].

Результаты рентгенофлуоресцентного анализа показывают, что на поверхности монеты присутствуют следующие элементы: Cu, O, Cl. Свинец также является сопутствующим элементом в бронзовых монетах, его содержание в этой монете составляет около 0,6 %.

По результатам обработки рентгеноструктурных данных поверхности монеты методом Ритвельда установлено (рис. 2.), что она состоит из трех фаз: медь, с пространственной группой $Fm\bar{3}m$, фаза патины - куприт Cu_2O с пространственной группой $Pn\bar{3}m$ и фаза нантокита $CuCl$ с пространственной группой $F\bar{4}3m$. Средние доли меди, патины и нантокита составляют 45%, 22% и 33%, соответственно.

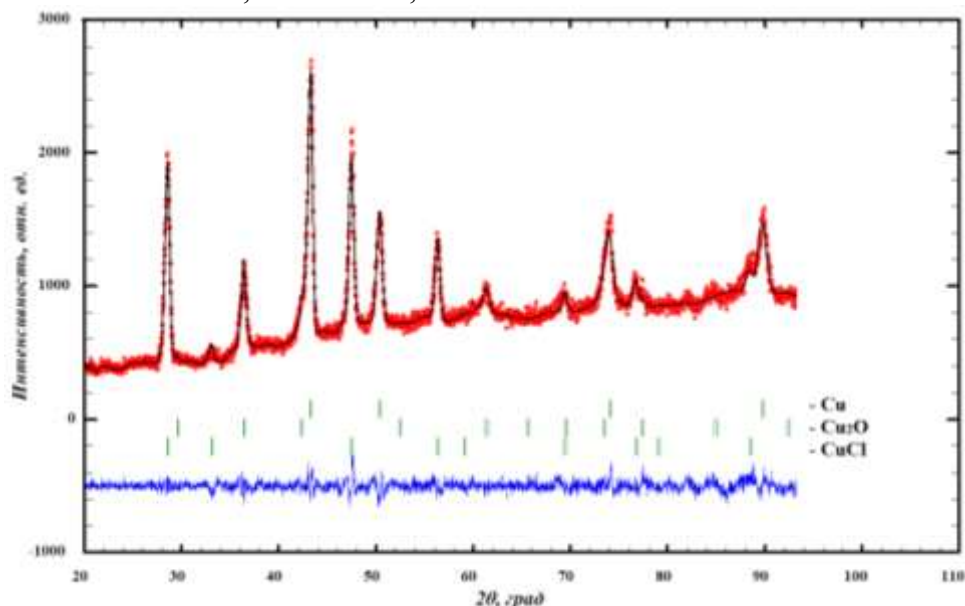


Рис. 2. Рентгенограмма монеты Евтидема I

Внутренняя структура монеты Евтидема I исследовалась с помощью установки нейтронной радиографии и томографии, построенной на пятом экспериментальном канале исследовательского реактора ВВР-СМ [5]. Для определения распределения фаз и полостей по объему монеты было получено 400 радиографических кадров. Визуальное 3D-изображение монеты Евтидема I получено путем нормализации и реконструкции радиографических изображений с помощью программ «ImageJ, STP (SYRMEP Tomo Project), VGStudio MAX 2.2 [6, 7]. Полученные результаты томографии позволили выявить распределение фаз по объему монеты Евтидем I. Визуальные 3D-изображения показывают неравномерное распределение материала монеты. Желтые и зеленые области в материале монеты соответствуют областям сильного затухания нейтронного пучка, а синие области показывают распределение матричного материала монеты. Анализ неравномерности распределения материала монеты показывает, что процесс затвердевания монеты при чеканке протекал неравномерно. Из-за сильной коррозии поверхность и внутренняя структура монеты сильно повреждены. В результате длительного воздействия коррозии на поверхности монеты образовались глубокие полости, а также мелкие поры по внутренней поверхности. Размер пор варьируется от 0,3 до 1,5 мм.

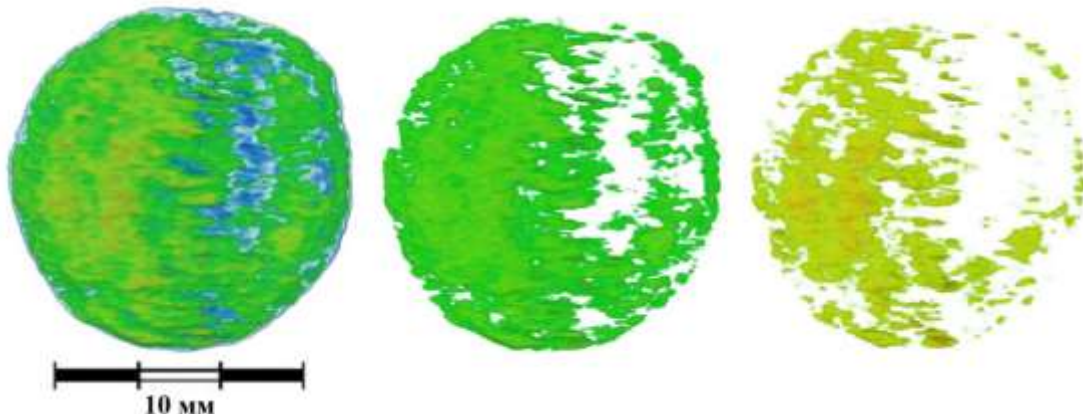


Рис. 3. Восстановленные 3D модели и виртуальные срезы монет Евтидема I

Несмотря на то, что монета сохранилась в сильно засоленном месте, она достаточно хорошо сохранила свой профиль на протяжении многих веков. При анализе результатов томографии было установлено, что участки с порами внутри монеты более подвержены коррозии. Также предполагается, что причина повреждения профиля монеты может быть связана с “худшим” элементным составом материала монеты или токсичностью по отношению к почвенным элементам.

Литература

1. N. Kardjilov, G. Festa. Neutron Methods for Archaeology and Cultural Heritage. Neutron Scattering Applications and Techniques. Springer International Publishing Switzerland 2017 p. 350.
2. B. Bakirov, I. Saprykina, S. Kichanov, R. Mimokhod, N. Sudarev and D. Kozlenko // Phase Composition and Its Spatial Distribution in Antique Copper Coins: Neutron Tomography and Diffraction Studies. Imaging 2021, 7, 129.
3. А.Н. Горин, Н.Д. Двуреченская. Каталог монет крепости Узундара (Южный Узбекистан) // Материалы Тохаристанской экспедиции. Вып. XI. Ташкент. 2018
4. Н.Д. Двуреченская. Эллинистическая крепость Узундара на северной границе Бактрии // Новые археологические проекты: Воссоздавая прошлое / Под ред. Н.А. Макарова. М.: ИА РАН, 2019 с.108-113
5. B.A. Abdurakhimov, M.Yu. Tashmetov, B.S. Yuldashev, S.E. Kichanov, E.V. Lukin, D.P. Kozlenko, S.A. Kulikov, V.N. Shvetsov, N.B. Ismatov, A.R. Saidov, A.B. Normurodov, A.V. Rutkauskas // New neutron imaging facility at the WWR-SM reactor: design and first results. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. 2021, 989, 1-4.
6. M.Yu. Tashmetov, B.S. Yuldashev, S.M. Adizov, N.B. Ismatov, Sh.R. Pidaev, S.E. Kichanov, B.A. Abdurakhimov, D.P. Kozlenko, N.D. Dvurechenskaya, I.A. Saprykina // Non-destructive structural studies of coins from the Uzundara Fortress using X-ray diffraction and neutron tomography. Eurasian Journal of Physics and Functional Materials. 2022, 6(4), 256-265.
7. M.Yu. Tashmetov, B.S. Yuldashev, S.M. Adizov, N.B. Ismatov // Studies of the internal structure of electrical devices and the archaeological heritage by the method of neutron radiography and tomography. Uzbek Journal of Physics. 2021, Vol.23, No.3, pp. 63-69.

ЗОННАЯ СТРУКТУРА НАНОПЛЕНОК ХАЛЬКОГЕНИДОВ СВИНЦА

Г.Р. Акманова¹, Н.Н. Биккулова², Н.В. Ермилов², Д.И. Сафаргалиев²

¹Уфимский университет науки и технологий, Уфа

²Стерлитамакский филиал Уфимского университета науки и технологий, Стерлитамак
grakmanova@mail.ru

Разработка новых видов термоэлектрических материалов для прямого преобразования отработанного тепла в электрическую энергию является актуальной задачей. Современное материаловедение ориентировано на наноструктурирование материалов, так как они обычно сочетают в себе высокую электронную проводимость и низкую теплопроводность из-за разницы между длинами свободного пробега электронов и фононов. Соединения халькогенидов свинца считаются перспективным функциональным материалом для электронных устройств, обладают широким спектром физических свойств, таких как термо-эдс. Халькогениды свинца являются узкозонными полупроводниками, ширина запрещенной зоны которых составляет для сульфида свинца PbS 0,39 эВ, для селенида свинца PbSe - 0,27 эВ и теллурида свинца PbTe - 0,32 эВ. Значительную роль играет степень отклонения от стехиометрии: при избытке атомов свинца кристаллы халькогенидов свинца имеют n-тип проводимости, при избытке халькогена – p-тип проводимости. В спектральном диапазоне 2.5 мкм могут быть созданы эффективные приборы на основе наноструктурированных поликристаллических слоев бинарных соединений и твердых растворов на их основе. Данные приборы обладают высоким быстродействием, небольшими габаритно-весовыми параметрами и малым энергопотреблением, а также работают в неохлаждаемом режиме.

Актуальность проблемы исследования наноматериалов определяется особенностями их физико-химических свойств, позволяющими создавать материалы с качественно и количественно новыми характеристиками. Это связано с тем, что для материала таких малых размеров (по сравнению с обычными) существенно образом изменяются следующие фундаментальные характеристики: теплопроводность, электропроводность, коэффициент диффузии. Поэтому наноструктурное состояние твердых тел принципиально отличается от обычного кристаллического. Получение наноматериалов является сложной технической задачей и разработка технологии синтеза и исследование их свойств является важной задачей. Изучение теоретически смоделированных свойств в сравнении с экспериментально полученными наноматериалами на основе халькогенидов свинца, легированных серебром и медью, позволит расширить представления о принципах формирования кристаллической структуры, электрофизических свойств и термо-эдс в этих соединениях.

Данная работа посвящена расчету зонной структуры нанопленок халькогенидов свинца. Модельные компьютерные расчеты проведены с помощью программы Quantum Espresso [1]. При расчете были использованы ультрамягкие псевдопотенциалы для меди, для халькогенов – псевдопотенциалы сохраняющие норму, которые сгенерированы данной программой. Энергия обрезки плоских волн имела величину 85- 100 Ry. При расчетах учитываются d-, s-электроны для катионов и s-, p-электроны для анионов. Использовался автоматический выбор точек обратной решетки (k-точек) при помощи метода Монкхорста–Пака на сетке 8x8x8.

В результате исследования нанопленок халькогенидов свинца будут найдены оптимальные условия их синтеза, что даст возможность оценить потенциальные возможности этих соединений в качестве материалов для преобразования тепловой энергии в электрическую. И будут получены новые данные о влиянии упорядочения на электрофизические свойства, что даст возможность более глубоко понять связь между структурными изменениями и поведением свойств таких соединений.

Литература

1. Quantum-ESPRESSO [Электронный ресурс]. - Режим доступа: <http://www.quantum-espresso.org>

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ РКУП НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА МАГНИЕВОГО СПЛАВА МА14

Д.А. Аксенов^{1,2}, Р.Н. Асфандияров^{1,2}, Э.И. Фахретдинова^{1,2}, М.А. Шишкунова²,
А.Г. Рааб², Ю.Р. Сементеева²

¹*Институт физики молекул и кристаллов УФИЦ РАН, Уфа*

²*Уфимский университет науки и технологий, Уфа*

AksyonovDA@mail.ru

Благодаря высокой биосовместимости и модулю упругости близкому к человеческой кости, магний и его сплавы рассматривают в качестве перспективных материалов для создания биорезорбируемых имплантатов [1-3]. Однако необходимо решить проблему малой прочности данных материалов и их высокой скорости коррозии.

Методы интенсивной пластической деформации (ИПД) обеспечивают существенное измельчение структурного состояния, вплоть до нанометровых размеров, что ведет к значительному увеличению прочностных характеристик материала. В частности, из всех методов ИПД, отдельное место занимает равноканальное угловое прессование (РКУП), так как позволяет проводить несколько циклов деформационной обработки без изменения поперечного сечения образца. В работах [4, 5] отмечалось, что основной проблемой РКУП магниевых образцов является проскальзывание по базисным плоскостям, из-за чего эффект упрочнения будет минимальным, а в ряде случаев такая обработка может приводить к разупрочнению [5]. Таким образом, подбор режимов термомеханической обработки, основанной на РКУП, является важной задачей для получения высокопрочного состояния сплава МА14, которая и решалась в рамках настоящего исследования.

За исходное принято состояние после отжига при 400 °С в течение 24 часов [6, 7], которое характеризуется структурой с крупными вытянутыми зёрнами со средним поперечным размером 30±10 мкм и рекристаллизованными зёрнами размером 4±2 мкм.

Была предложена и проведена деформационная обработка методом РКУП по двум технологическим режимам:

1. 1 цикл с углом пересечения каналов 120°, при начальной температуре оснастки и заготовок 400±10 °С, скорость деформирования при этом была постоянной и составляла 1 мм/с;

2. Обработка по режиму 1, далее 1 цикл РКУП заготовки в медной оболочке по маршруту Вс с углом пересечения каналов 90° при начальной температуре оснастки и заготовок 250±10 °С, скорость деформирования при этом была постоянной и составляла 1 мм/с.

В ходе проведения исследований установлено, что в результате проведенной деформационной обработки по обоим предложенным технологическим режимам сохраняется бимодальный вид структуры. После 1 цикла РКУП наблюдается ярко выраженная текстура деформации, при этом крупные зёрна развернуты по направлению действия сдвига в очаге РКУП и их средний поперечный размер уменьшился до 20±4 мкм, рекристаллизованные зёрна имеют средний поперечный размер 6±2 мкм и располагаются преимущественно вдоль границ больших деформированных зёрен. Таким образом, в ходе 1 цикла РКУП протекают как процесс трансформации зёрен, так и процесс динамической рекристаллизации. Второй цикл РКУП по второму режиму не оказывает существенного влияния на характер структуры: наблюдаются крупные деформированные зёрна со средним поперечным размером 18±4 мкм и рекристаллизованные со средним поперечным размером 5±2 мкм.

Результаты проведенных механических испытаний на растяжение свидетельствуют о повышении прочностных характеристик сплава МА14, подвергнутого РКУП. Один цикл РКУП увеличивает предел прочности с 300±5 до 330±5 МПа, а условный предел текучести составил 265±5 Мпа. При этом, как и в случае со структурным состоянием, уменьшение угла

оснастки до 90° и снижение температуры обработки до 250 °С не привели к существенным изменениям прочностных характеристик исследованных образцов.

Проведенные электрохимические коррозионные испытания свидетельствуют о том, что наибольшую коррозионную стойкость имеет принятое за исходное, отожженное структурное состояние, что можно объяснить более равновесным состоянием границ зерен, в сравнении с деформированным состоянием [10]. Уменьшение среднего поперечного размера крупных и рекристаллизованных зерен, приводящее к увеличению протяженности границ зерен, текстурирование и возможное увеличение количества дефектов кристаллической решетки в результате проведенной деформационной обработки приводит к увеличению токов коррозии. Стоит отметить, что после деформационной обработки по режиму 1, т.е. при высокой температуре, увеличение токов коррозии составляет ~25%, а после 2 цикла деформации, при более низкой температуре (250 °С), ток коррозии относительно исходного состояния увеличился более чем в 2 раза.

Благодарность

Работа выполнена при поддержке Российского Научного Фонда (грант № 22-79-10325).

Литература

1. N. Li, Y. Zheng // *Journal of Materials Science and Technology*. 2013. Vol. 29. P. 489–502. DOI: 10.1016/j.jmst.2013.02.005.
2. Y. Chen, Z. Xu, C. Smith, J. Sankar // *Acta Biomaterialia*. 2014. Vol. 10. P. 4561–4573. DOI: 10.1016/j.actbio.2014.07.005.
3. X.-N. Gu, Y.-F. Zheng // *Frontiers of Materials Science in China*. 2010. Vol. 4. P. 111–115. DOI: 10.1016/S0009-8981(99)00258-2.
4. B. Straumal, N. Martynenko, D. Temralieva, V. Serebryany, N. Tabachkova, I. Shchetinin, N. Anisimova, M. Kiselevskiy, A. Kolyanova, G. Raab, R. Willumeit-Römer, S. Dobatkin, Y. Estrin // *Crystals*. 2020. vol. 10. 918. DOI: 10.3390/cryst10100918.
5. R. Jahadi, M. Sedighi, H. Jahed // *Materials Science and Engineering: A*, 2014, vol. 593, pp. 178–184. DOI: 10.1016/j.msea.2013.11.042.
6. M. Chen, C. Ma, Q. Liu, M. Cheng, H. Wang, X. Hu // *Materials*, 2023, vol. 16, 1320. DOI: 10.3390/ma16031320.
7. M.O. Alawad, A.I. Alateyah, W.H. El-Garaihy, A. BaQais, S. Elkatatny, H. Kouta, M. Kamel, S. El-Sanabary // *Materials*, 2022, vol. 15, 7719. DOI: 10.3390/ma15217719.

ВОДОРОДНО-ИНДУЦИРУЕМЫЕ ЭФФЕКТЫ В МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СПЛАВАХ (CoCrFeMnNi)_{100-x}N_x

Е.Г. Астафурова, М.Ю. Панченко, Е.В. Мельников, С.В. Астафуров, Д.Ю. Гуртова, А.С. Нифонтов

*Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, Томск
elena.g.astafurova@ispms.ru*

С использованием методов сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии (СЭМ, ПЭМ), термодесорбционного анализа и одноосного статического растяжения изучены водородно-индуцируемые эффекты в многокомпонентных сплавах CoCrFeMnNi (сплав Кантора), (CoCrFeMnNi)_{99,2}N_{0,8} и (CoCrFeMnNi)_{98,6}N_{1,4}. Многокомпонентные сплавы были получены индукционной плавкой и подвергнуты термомеханической обработке (ТМО) для получения однофазного состояния. ТМО включала в себя отжиг при $T = 1200^\circ\text{C}$ (2ч), холодную прокатку с осадкой 80%, отжиг при $T = 1200^\circ\text{C}$ (2ч) с закалкой в воду. После ТМО все исследуемые сплавы обладали однофазной аустенитной структурой, размер зерна составлял ≈ 200 мкм. Перед насыщением водородом образцы механически шлифовали и электролитически полировали до получения зеркальных поверхностей. Электролитическое насыщение образцов водородом проводили в 3%-м водном растворе NaCl с добавлением 3 г/л NH₄SCN, плотность тока составляла 10 мА/см², продолжительность насыщения – 50 ч, температура – комнатная. После насыщения водородом образцы растягивали при комнатной и пониженной температурах (-196°C), скорость деформации варьировали от 10^{-4} до 10^{-2} 1/с.

Экспериментально показано, что твердорастворное упрочнение азотом не влияет на растворимость водорода в сплавах (CoCrFeMnNi)_{100-x}N_x, концентрация растворенного водорода составляет $C_H = 120-130$ ppm. После насыщения исследуемых сплавов водородом на термодесорбционных спектрах наблюдается широкий низкотемпературный пик с максимумом при $T \approx 140^\circ\text{C}$, его положение слабо зависит от состава сплава. Определенные на основе термодесорбционного анализа величины энергии активации десорбции водорода близки для всех материалов: $E_a = 17$ кДж/моль для сплавов CoCrFeMnNi и (CoCrFeMnNi)_{99,2}N_{0,8} и $E_a = 19$ кДж/моль для сплава (CoCrFeMnNi)_{98,6}N_{1,4}. Эти величины характерны для десорбции водорода из кристаллической решетки и «слабых» обратимых ловушек, таких как границы зерен. По данным спектрометрии, после насыщения водород находится в тонком (не более 40 мкм) поверхностном слое образцов. На основе анализа профилей распределения концентрации водорода по глубине в наводороженных образцах были проведены оценки эффективного коэффициента диффузии водорода в исследуемых сплавах. Эти данные свидетельствуют о снижении коэффициента диффузии водорода в сплавах, легированных азотом (CoCrFeMnNi)_{100-x}N_x: $D = 2,2 \cdot 10^{-16}$ м²/с, $D = 1,0 \cdot 10^{-16}$ м²/с и $D = 1,2 \cdot 10^{-16}$ м²/с для сплавов CoCrFeMnNi, (CoCrFeMnNi)_{99,2}N_{0,8} и (CoCrFeMnNi)_{98,6}N_{1,4} соответственно. Поскольку размеры зерен, то есть плотность границ зерен, в исследуемых сплавах были близки, а количество адсорбированного водорода слабо зависит от состава сплава, то данные термодесорбционного анализа свидетельствуют об увеличении «водородной емкости» аустенитной фазы многокомпонентного сплава Кантора при легировании азотом.

Установлено, что насыщение исследуемых сплавов водородом приводит к изменению их механических свойств: величина предела текучести возрастает, а пластичность образцов снижается (Таблица 1). Водородно-индуцированное твердорастворное упрочнение низкое (10-20 МПа) из-за того, что после обработки водород находится только в тонком поверхностном слое образцов. Величина k_H , указывающая на относительное изменение удлинения образцов за счет насыщения водородом, уменьшается при легировании азотом и увеличении его концентрации в сплаве Кантора. То есть, легирование азотом снижает восприимчивость сплава Кантора к водородной хрупкости с точки зрения механических свойств.

Таблица 1. Влияние насыщения водородом на механические свойства исследуемых сплавов

сплав	состояние	$\sigma_{0,2}$, МПа	σ_{δ} , МПа	δ , %	k_H , %
CoCrFeMnNi	без водорода	184±11	825±14	63±2	≈25
	с водородом	191±8	690±17	47±5	
(CoCrFeMnNi) _{99,2} N _{0,8}	без водорода	252±6	1029±18	66±2	≈14
	с водородом	260±7	1000±20	57±5	
(CoCrFeMnNi) _{98,6} N _{1,4}	без водорода	292±5	1220±26	70±3	≈13
	с водородом	310±8	1141±9	61±3	

Анализ ПЭМ-изображений, полученных для наводороженных и ненаводороженных образцов, подвергнутых пластической деформации, показал, что водород способствует формированию более планарной дислокационной структуры, расщеплению дислокаций, снижению величины энергии дефекта упаковки всех исследуемых сплавов. Несмотря на это, основным механизмом деформации сплавов (CoCrFeMnNi)_{100-x}N_x является дислокационное скольжение, а механическое двойникование развивается вяло. Его активность снижается как при легировании азотом, так и при насыщении водородом.

Наводороживание сопровождается образованием в образцах поверхностных хрупких слоев, которые растрескиваются во время испытаний на растяжение (рисунок 1). В сплаве CoCrFeMnNi растрескивание происходит преимущественно вдоль границ зерен, а для азотистых сплавов также характерно транскристаллитное растрескивание поверхности. Это вызвано более выраженным планарным дислокационным скольжением в азотистых сплавах с водородом, так как при взаимодействии плоских скоплений внутри зерен возникают локальные микроконцентраторы напряжений. Также повышение «водородной емкости» аустенитной фазы, описанное выше, способствует накоплению большей концентрации водорода в теле зерен азотсодержащих сплавов по сравнению со сплавом Кантора.

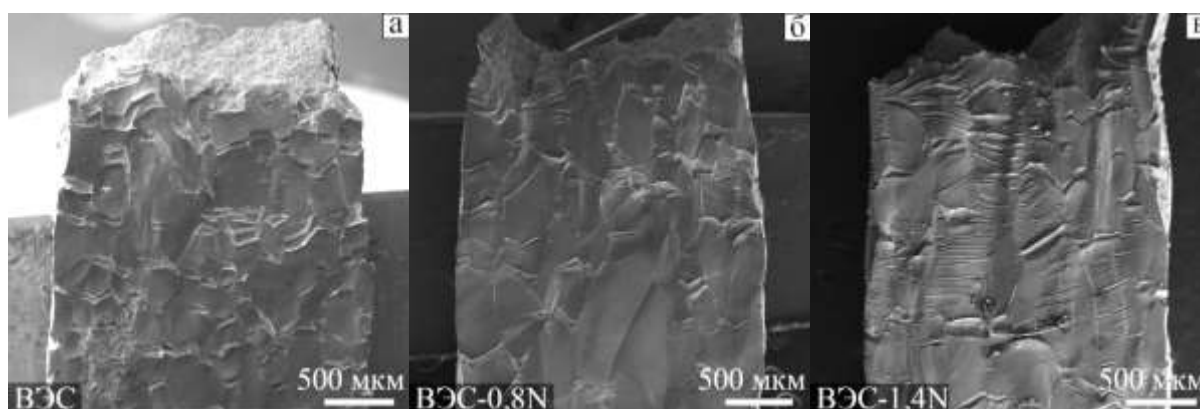


Рисунок 1. СЭМ-изображения боковых поверхностей образцов CoCrFeMnNi (а), (CoCrFeMnNi)_{99,2}N_{0,8} (б) и (CoCrFeMnNi)_{98,6}N_{1,4} (в), подвергнутых насыщению водородом и одноосному растяжению при комнатной температуре.

Ширина индуцированного водородом хрупкого слоя в азотистых образцах меньше (38±12 мкм в (CoCrFeMnNi)_{99,2}N_{0,8} и 45±14 мкм в (CoCrFeMnNi)_{98,6}N_{1,4}), чем в сплаве Кантора (70±21 мкм) после испытаний на растяжении при комнатной температуре. С использованием данных о характеристиках хрупких поверхностных слоев в зависимости от режима деформации установлено, что повышение устойчивости сплава Кантора к водородному охрупчиванию при легировании азотом связано с уменьшением переноса водорода с подвижными дислокациями и объемной диффузии водорода под напряжением в процессе пластической деформации образцов.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 20-19-00261, <https://rscf.ru/project/20-19-00261/>. Исследования проведены с использованием оборудования ЦКП «Нанотех» (ИФПМ СО РАН, Томск).

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И ПРОЧНОСТНЫХ СВОЙСТВ БИОРЕЗОРБИРУЕМОГО МАГНИЕВОГО СПЛАВА МА14, ПОДВЕРГНУТОГО РКУП-КОНФОРМ

Р.Н. Асфандияров^{1,2}, **Д.А. Аксенов**^{1,2}, **Э.И. Фахретдинова**^{1,2}, **М.А. Шишкунова**¹,
Ю.Р. Сементеева¹

¹*Уфимский университет науки и технологий, Уфа*

²*Институт физики молекул и кристаллов УФИЦ РАН, Уфа*

a.r.n@list.ru

На сегодняшний день активно ведутся разработки в области методик остеосинтеза, в которых особое значение приобретает использование биорезорбируемых материалов, например, магниевых сплавов [1–3]. Целесообразность применения магния и его сплавов, в этом случае, обусловлена их хорошей биосовместимостью с живыми тканями и физиологическими средами, а также способностью растворяться в процессе срашивания костных отломков с выделением нетоксичных продуктов коррозии. Применение таких материалов в состоянии с высокой прочностью позволит миниатюризировать имплантаты, что снизит травматичность при их установке, что особенно важно при использовании таких изделий в детской травматологии.

Одним из перспективных магниевых сплавов для изготовления имплантатов является сплав МА14 (система Mg-Zn-Zr). Известно, что методы равноканального углового прессования (РКУП) и РКУП длинномерных заготовок по схеме Конформ (РКУП-К) позволяют достичь высокой прочности. Как правило, для достижения прочности выше 300 МПа проводится от 2 до 4 циклов деформационной обработки [4-6]. Однако, при этом, наблюдается эффект проскальзывания по основной базисной плоскости, что может негативно отражаться на эффективности такой деформационной обработки, а в ряде случаев было зафиксировано разупрочнение материала при увеличении количества циклов обработки [6,7]. Однако термомеханическая обработка, включающая РКУП или РКУП-К, проведенная по специальным технологическим режимам, может позволить достичь необходимого комплекса свойств, что и было предметом данного исследования.

В качестве исходного принято состояние, полученное при длительном отжиге в течение 24 ч при температуре 400 ± 10 °С. Режим был выбран исходя из литературных данных [8,9]. Отжиг проводился в воздушной среде в печи SNOL 8.2/1000 с охлаждением на воздухе. В результате проведенной термообработки было получено крупнозернистое состояние с бимодальным распределением по размеру зерна. На снимках, полученных с помощью растровой электронной микроскопии, наблюдаются крупные зерна со средним поперечным размером 30 ± 10 мкм и рекристаллизованные зерна со средним поперечным размером 4 ± 2 мкм.

Была предложена и проведена деформационная обработка методом РКУП-К с использованием двух подходов – традиционное для такой схемы прессование объемной заготовки (сплошная заготовка) и прессование в оболочке:

1. 1 цикл с углом пересечения каналов 120° , при начальной температуре заготовок 200 ± 10 °С и температуре оснастки 150 ± 10 °С;
2. 1 цикл с углом пересечения каналов 120° , при начальной температуре заготовок 250 ± 10 °С и температуре оснастки 200 ± 10 °С.

В ходе проведения исследований установлено, что в результате проведенной деформационной обработки по обоим предложенным технологическим режимам происходит измельчение зеренной структуры с сохранением бимодального вида структуры. Помимо мелких зерен средним размером $3,2 \pm 2$ мкм и $4,7 \pm 2,3$ мкм для 1 и 2 режима соответственно, в структуре также наблюдались крупные зерна. Анализ частотного распределения по размеру зерен свидетельствует о большем измельчении структуры образца сплава МА14,

полученного по 1 режиму РКУП-К. Также нужно отметить наличие зерен в виде полос в этом образце. В первом и во втором случае температура деформации превышала температуру рекристаллизации магния. Форма зерен и опыт работ на данном материале [10,11] свидетельствует о прохождении динамической рекристаллизации. Таким образом, в ходе 1 цикла РКУП протекают как процесс трансформации зерен, так и процесс динамической рекристаллизации.

Результаты проведенных механических испытаний на растяжение свидетельствуют о повышении прочностных характеристик сплава МА14, подвергнутого РКУП-К. В обоих случаях предел прочности увеличивается примерно до одного значения 305 ± 5 и 300 ± 5 МПа, для 1 и 2 режима соответственно. Однако предел текучести для образца подверженного деформации по 1 режиму выше и составляет 220 ± 5 МПа, в то время как для образца, обработанного по 2 режиму РКУП-к предел текучести равен 185 ± 5 МПа, что может быть обусловлено более низкой температурой деформирования и наличием зерен полосового типа. Относительное удлинение при растяжении обоих образцов увеличивается и составляет 25-26%.

Постдеформационное старение при $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 16 часов ведет увеличению прочности образца, подвергнутого деформации по режиму 2 до 325 ± 7 МПа, а относительное удлинение уменьшается до 15%.

Благодарность

Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта Президента РФ № 075-15-2022-549.

Литература

1. N. Li, Y. Zheng // *Journal of Materials Science and Technology*. 2013. Vol. 29. P. 489–502. DOI: 10.1016/j.jmst.2013.02.005.
2. Y. Chen, Z. Xu, C. Smith, J. Sankar // *Acta Biomaterialia*. 2014. Vol. 10. P. 4561–4573. DOI: 10.1016/j.actbio.2014.07.005.
3. X.-N. Gu, Y.-F. Zheng // *Frontiers of Materials Science in China*. 2010. Vol. 4. P. 111–115. DOI: 10.1016/S0009-8981(99)00258-2.
4. D. Merson, A. Brilevsky, P. Myagkikh, A. Tarkova, A. Prokhorikhin, E. Kretov, T. Frolova, A. Vinogradov // *Materials*. 2020. Vol. 13. №. 3. 544. DOI: 10.3390/ma13030544.
5. A. Vinogradov, E. Vasilev, V.I. Kopylov, M. Linderov, A. Brilevesky, D. Merson // *Metals*. 2019. Vol. 9. 186. DOI: 10.3390/met9020186.
6. B. Straumal, N. Martynenko, D. Temralieva, V. Serebryany, N. Tabachkova, I. Shchetinin, N. Anisimova, M. Kiselevskiy, A. Kolyanova, G. Raab, R. Willumeit-Römer, S. Dobatkin, Y. Estrin // *Crystals*. 2020. vol. 10. 918. DOI: 10.3390/cryst10100918.
7. R. Jahadi, M. Sedighi, H. Jahed // *Materials Science and Engineering: A*, 2014, vol. 593, pp. 178–184. DOI: 10.1016/j.msea.2013.11.042.
8. M. Chen, C. Ma, Q. Liu, M. Cheng, H. Wang, X. Hu // *Materials*, 2023, vol. 16, 1320. DOI: 10.3390/ma16031320.
9. M.O. Alawad, A.I. Alateyah, W.H. El-Garaihy, A. BaQais, S. Elkatatny, H. Kouta, M. Kamel, S. El-Sanabary // *Materials*, 2022, vol. 15, 7719. DOI: 10.3390/ma15217719.
10. D. L. Yin, H. L. Cui, J. Qiao, & J. F. Zhang // *Materials Research Innovations*, 2015, 19(sup9), S9–28–S9–31. doi:10.1179/1432891715z.0000000001912.
11. K. H. Jung, Y. B. Kim, G. A. Lee, S. Lee, E. Z. Kim & D. S. Choi // *Materials and Manufacturing Processes*, 2014, 29(2), 115–120. doi:10.1080/10426914.2013.811744.

СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ МАТЕРИАЛОВ БИМЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ НА ОСНОВЕ ПОЛИСАХАРИДОВ, ИСПОЛЬЗУЕМЫХ В ВИДЕ ГЕЛЕЙ И ИНЫХ МЯГКИХ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ФОРМ

М.А. Афанасьева, А.С. Шуршина, Р.Ю. Лаздин, М.Ю. Лаздина, Е.И. Кулиш

Уфимский университет науки и технологий, г. Уфа

afanasyeva.mariya@inbox.ru

Свойства материалов биомедицинского назначения, таких как защитные раневые покрытия, мягкие лекарственные формы в виде гелей, мазей и т.п., получаемые на основе полимеров, имеют ряд структурных особенностей. Условия получения и эксплуатации этих материалов должны быть таковы, чтобы обеспечить проявление этими материалами как минимум трех необходимых свойств. Во-первых, для легкости нанесения на раневую поверхность и его равномерного распределения, материал должен обладать псевдопластичными свойствами, т.е. уменьшать свою вязкость при увеличении скорости сдвига. Во-вторых, для обеспечения физической возможности локализации мягкой лекарственной формы в очаге воспаления, до определенного предела он должен вести себя как упругое тело, испытывающее под влиянием деформирующих сил только обратимые деформации. При этом он не должен растекаться под действием собственного веса. Кроме того, при приложении силы большей, чем некоторая предельная (предел текучести), материал должен приобретать способность непрерывно и необратимо деформироваться (течь). Еще одним необходимым свойством таких материалов является наличие у них тиксотропии, вследствие которой материал уменьшает свою вязкость во времени под действием постоянно действующей скорости сдвига или напряжения, а потом, после прекращения воздействия — восстанавливает исходную вязкость. Определенная сложность заключается в том, что в зависимости от природы полимера взятого в качестве основы создания материала, его концентрации, типа используемого растворителя, температуры и т.д., материал может как удовлетворять, так и не удовлетворять перечисленным выше требованиям. Таким образом, появляется необходимость тщательного анализа условий получения материалов с необходимыми структурно-физическими характеристиками, обеспечивающими возможность их использования в качестве материалов биомедицинского назначения в виде гелей и иных мягких лекарственных форм, что и стало целью данной работы. В качестве основы для создания материалов в данной работе были использованы полисахариды пектин и натриевая соль сукцинила хитозана, обладающий комплексом уникальных свойств, среди которых биосовместимость с тканями организма, способность к биодеградации, иммуномодулирующее действие, активность в отношении грамположительных и грамотрицательных микроорганизмов и многое другое. Структурные изменения, происходящие в растворах полимеров, изучались реологическим методом. Именно реологические свойства (вязкость, модули накопления и потерь, значения предела текучести) наиболее чувствительны к изменениям молекулярной структуры полимерных материалов.

Объектом исследования служили: 1) пектин (ПК) цитрусового происхождения производства SIGMA-ALDRICH с содержанием галактуроновой кислоты 74.0% и 2) натриевая соль сукцинила хитозана (СХТЗ) производства ЗАО «Биопрогресс» (г. Щелково, Россия). $M_{sd} = 155000$. Степень замещения СХТЗ по аминок группам составляла 75%. В качестве растворителя использовалась бидистиллированная вода. Реологические измерения водных растворов полимеров проводили на модульном динамическом реометре Haake Mars III при температуре $25 \pm 1^\circ\text{C}$ в двух режимах: 1) режиме осцилляции в диапазоне амплитуд от 0,1 до 10 Па и частот осцилляции от 0,1 до 10 Гц, что соответствовало области линейной вязкоупругости и 2) в режиме сдвигового деформирования при скоростях сдвига от 0,01 до 10 c^{-1} .

Многочисленными исследованиями было подтверждено, что для использования в качестве мягких лекарственных форм и материалов наиболее предпочтительны структурированные жидкости с ярко выраженным неньютоновским характером течения, имеющие высокую вязкость и высокий предел текучести, что позволяет обеспечивать длительную защиту кожного покрова.

В ходе исследования было установлено, что растворы ПК с концентрацией выше 5 г/дл ведут себя как типичные псевдопластичные жидкости, вязкость которых уменьшается с увеличением скорости сдвига или частоты осцилляции. Псевдопластичный характер ПК в данном случае обусловлен определенной структурой полимера, характеризующуюся сформированной сеткой зацеплений. При этом растворы ПК в интервале от 5 до 10 г/дл ведут себя как вязкие жидкости, обладающие слабо выраженными упругими свойствами. Об этом же свидетельствует и зависимость модуля накоплений и потерь от частоты осцилляции. Как видно из рисунка 1 А, для растворов ПК с концентрацией 5 г/дл значения модуля накоплений во всем изученном диапазоне частот осцилляции меньше модуля потерь. По мере концентрирования раствора полимера происходит его дальнейшее структурообразование, и характер зависимости модуля накоплений и потерь с частотой изменяется.

Начиная с концентрации 12 г/дл и выше, значение модуля накоплений становится больше значений модуля потерь. То есть при концентрации ПК в растворе выше 12 г/дл происходит формирование гелей, способных не растекаться под действием собственного веса и имеющих предел текучести. Значения предела текучести растворов ПК с концентрацией 15 и 20 г/дл при температуре 25°C составляли 15,4 и 30,8 Па, соответственно. Для растворов СХТЗ концентрация начала проявления псевдопластичных свойств составила 2 г/дл, а концентрация гелеобразования - 8 г/дл. Значение предела текучести - 10,4 Па.

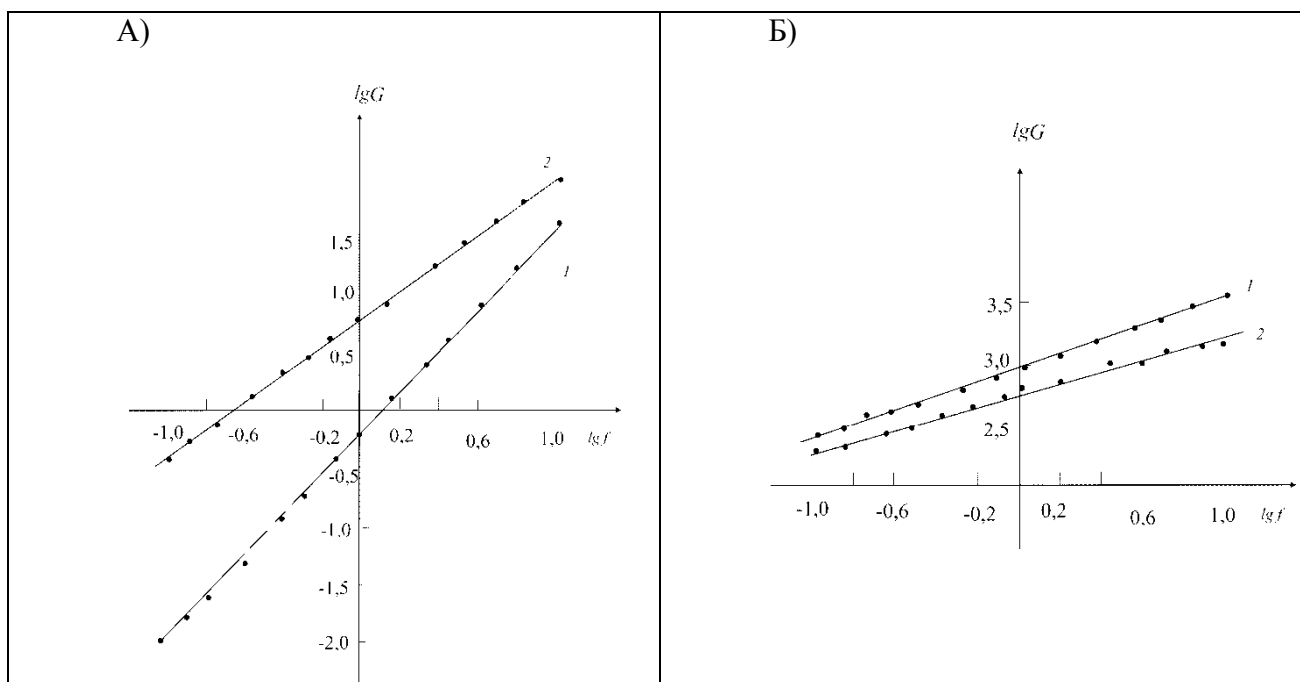


Рис.1. Зависимость логарифма модуля накоплений (1) и потерь (2) для растворов пектина с концентрацией 5,0 (А) и 15,0 (Б) г/дл.

Также в ходе исследования было установлено, что концентрация полимеров в растворе напрямую определяет степень структурированности материала, а стало быть и степень проявления им тиксотропных свойства. Так, показано, что если для исследования взят разбавленный раствор, то система является тиксотабильной и равновесной, в отличие от растворов более высоких концентраций, которые явно демонстрируют неравновесность и тиксотропность. Площадь петли гистерезиса вязкости, которая отражает степень

структурированности материала, также является функцией концентрации полимера в растворе. Нижней концентрационной границей проявления системой тиксотропных свойств (т.е. значение концентрации при которой начинается резкое увеличение площади петли гистерезиса) соответствует концентрация начала проявления полимерами псевдопластичного поведения, т.е. 5 г/дл для ПК и 2 г/дл для СХТЗ. Верхняя концентрационная граница проявления тиксотропных свойств (т.е. значения концентрации, при которой площадь петли гистерезиса практически перестает зависеть от содержания полимера в растворе) коррелирует со значением концентрации полимера в растворе, при котором значение модуля накоплений становится больше модуля потерь (порядка 12 г/дл для ПК и 8 г/дл для СХТЗ). Отметим, что ранее подобного рода тиксотропное поведение демонстрировали материалы, полученные на основе других полисахаридов – хитозана, и натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы [1].

Таким образом, установлены концентрационные границы, в которых растворы полисахаридов ведут себя как упругие гели с псевдопластичным характером течения, характеризующиеся способностью не растекаться под действием собственного веса, с пределом текучести и проявлением тиксотропных свойств. Именно в этом концентрационном интервале изученные полимеры способны выступать в качестве материалов биомедицинского назначения в виде гелей и других мягких лекарственных форм.

Литература

1. Bazunova M.V., Shurshina A.S., Lazdin R.Y., Kulish E.I [Tixotropic properties of solutions of some polysaccharides/ Russian Journal of Physical Chemistry B](#). 2020. Т. 14. № 4. С. 685-690.

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ДЕФОРМАЦИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ ГРАФЕНА СО СКЛАДКАМИ

А.Х. Ахунова, Ю.А. Баимова

¹*Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, Уфа*
akhunova.a.a@gmail.com

Углеродные материалы хорошо известны своими превосходными механическими, электрическими и термическими свойствами. Среди них графен вызывает особый интерес как функциональный материал из-за его двумерной природы. Синтез графена очень затруднен, так как в процессе его изготовления образуются различные типы топологических дефектов. Наличие таких дефектов оказывает сильное воздействие на свойства материала. Несмотря на то, что дефекты очевидно ухудшают физические и механические свойства графена, дефектный графен можно применять для создания новых материалов и устройств, если понять закономерности их влияния на свойства материала. Управление характеристиками графена и материалов на его основе путем внедрения дефектов позволит расширить области его использования в современной технике.

В настоящей работе методом молекулярно-динамического моделирования в программе LAMMPS исследовано влияние температуры и размера дислокационного диполя на механические свойства графена со складками.

Исследование механической прочности монослоя графена при одноосном растяжении проводилось на расчетной ячейке с геометрическими размерами -103×74 Å. Вдоль направлений x и y к ячейке были приложены периодические граничные условия, которые разрешали коробление графена с целью исследования влияния естественного складкообразования на сопротивление разрушению. Чтобы избежать взаимодействия периодических изображений расстояние между листами графена в направлении z составляло 200 Å. Растягивающая нагрузка прикладывалась к графеновому листу как в направлении «кресло» (ось x), так и в направлении «зигзаг» (ось y).

Моделирование растяжения проводилось при скорости деформации 0.005 пс⁻¹ в изотермических условиях для температур от 0 до 3000 К. Перед растяжением графен релаксировался до энергетического состояния с минимальной энергией системы. Температура в процессе моделирования контролировалась термостатом Ноэ-Гувера с использованием nvt-ансамбля. Взаимодействие между атомами описывалось потенциалом AIREBO.

Топологические дефекты, а именно дислокационные диполи (ДД), располагались в середине расчетной ячейки, и представляли собой два дефекта 5-7 с углом ориентации $\pi/6$, разделённых расстоянием l (плечом диполя). Отметим, что известный дефект СУ можно рассматривать как ДД с нулевым плечом. Были рассмотрены 6 видов ДД: СУ (с нулевыми плечом $l = 0$ Å); ДД₂ ($l = 6$ Å); ДД₄ ($l = 11$ Å); ДД₆ ($l = 15$ Å); ДД₈ ($l = 20$ Å); ДД₁₀ ($l = 25$ Å). Далее при обозначении структур с ДД использовался нижний индекс n , который указывает на количество гексагонов, разделяющих пару дислокаций.

На рис. 1 представлены зависимости напряжения от степени деформации при 0 К, полученные при растяжении четырех структур (графена, СУ, ДД₄ и ДД₁₀) в двух ориентациях: «кресло» (а) и «зигзаг» (б). Зависимости представлены только для ДД₄ и ДД₁₀, поскольку общее поведение графена с ДД практически одинаково. Как видно из поведения кривых, графен анизотропен. На графиках зависимостей, полученных при растяжении в направлении кресло, можно выделить пять участков: 0 – упругий участок, 1, 2 и 4 – участки упрочнения, 3 – установившаяся стадия. Для сравнения, при растяжении в направлении зигзаг таких участка три: 0 – упругий участок, 1 и 2 – участки упрочнения. При этом для каждого направления поведение кривых «напряжение – деформация» для графена и графена с дефектом СУ приблизительно совпадают до точки разрушения.

В настоящей работе условиями задачи разрешено коробление графена. Известно, что поведение кривых деформации зависит от двух факторов - изменение параметров решетки и процесс складкообразования графена [1]. Обозначим через a связь, параллельную ориентации «кресло», а через b – связь, расположенную к направлению «кресло» под углом 60° . В общем случае при растяжении в направлении «кресло» на первом участке упрочнения кривой 1 происходит необратимое удлинение связи a , одновременно с этим идет поворот связей b . После достижения критического значения угла механизм поворота связи b сменяется на механизм растяжения, с чем связано появление следующего участка упрочнения 2. Дальнейшее увеличение деформации приводит к росту напряжений в связи a (участок упрочнения 4) и последующему разрыву.

При растяжении в направлении «зигзаг» упрочнение на участке 1 происходит за счет одновременного поворота и удлинения связи b . Следующий участок упрочнения 2 вызван тем, что длина связей b достигает своего критического значения, и как следствие, что вызывает рост напряжений, после чего наступает разрыв.

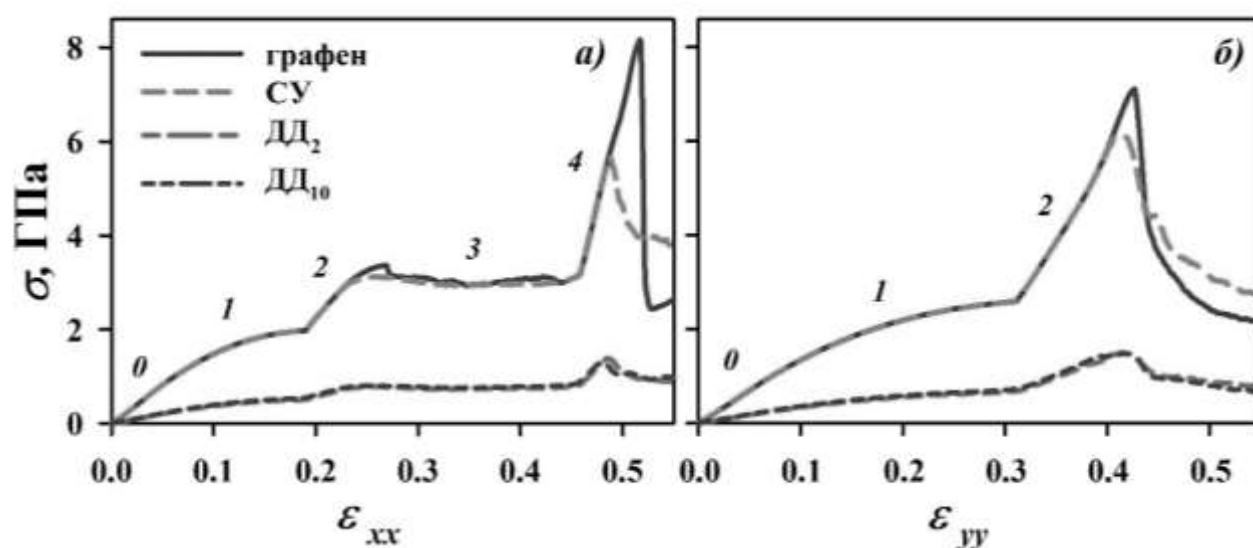


Рис. 1. Зависимость напряжения от деформации для графена и графена с СУ, ДД₄ и ДД₁₀, полученные в результате растяжения вдоль направления «кресло» и «зигзаг» при T=0 К.

Наблюдаемая анизотропия механических свойств графена понижается с повышением температуры. На рис. 2 представлены результаты моделирования одноосного растяжения двух структур – графена и ДД₄ при температурах от 0 до 3000 К. Зависимости представлены только данных структур, так как для графена и СУ наблюдается схожее поведение кривых «напряжение-деформация» и, как уже отмечалось, для всех ДД общее поведение кривых практически одинаково. Максимальные напряжения, как в направлении «кресло», так и в направлении «зигзаг», достигаются при T=0 К - 8.5 и 7.13 ГПа для графена, и 1,39 и 1,5 ГПа для ДД₄, соответственно. С повышением температуры до 2500 К поведение кривых для обоих направлений растяжения становится более унифицированным как для графена, так и для ДД₄, что объясняется ростом тепловых флуктуаций и повышением подвижности структуры. При этом отметим, что при T=3000 К напряжения в направлении «зигзаг» после достижения максимального значения плавно снижаются, в отличие от резкого снижения для направления «кресло». Данный эффект можно объяснить тем, что с повышением температуры до 3000 К при растяжении в направлении «зигзаг» в зоне разрушения образуется больше цепочек однородных углеродных атомов, которые сопротивляются разрыву, чем при остальных температурах.

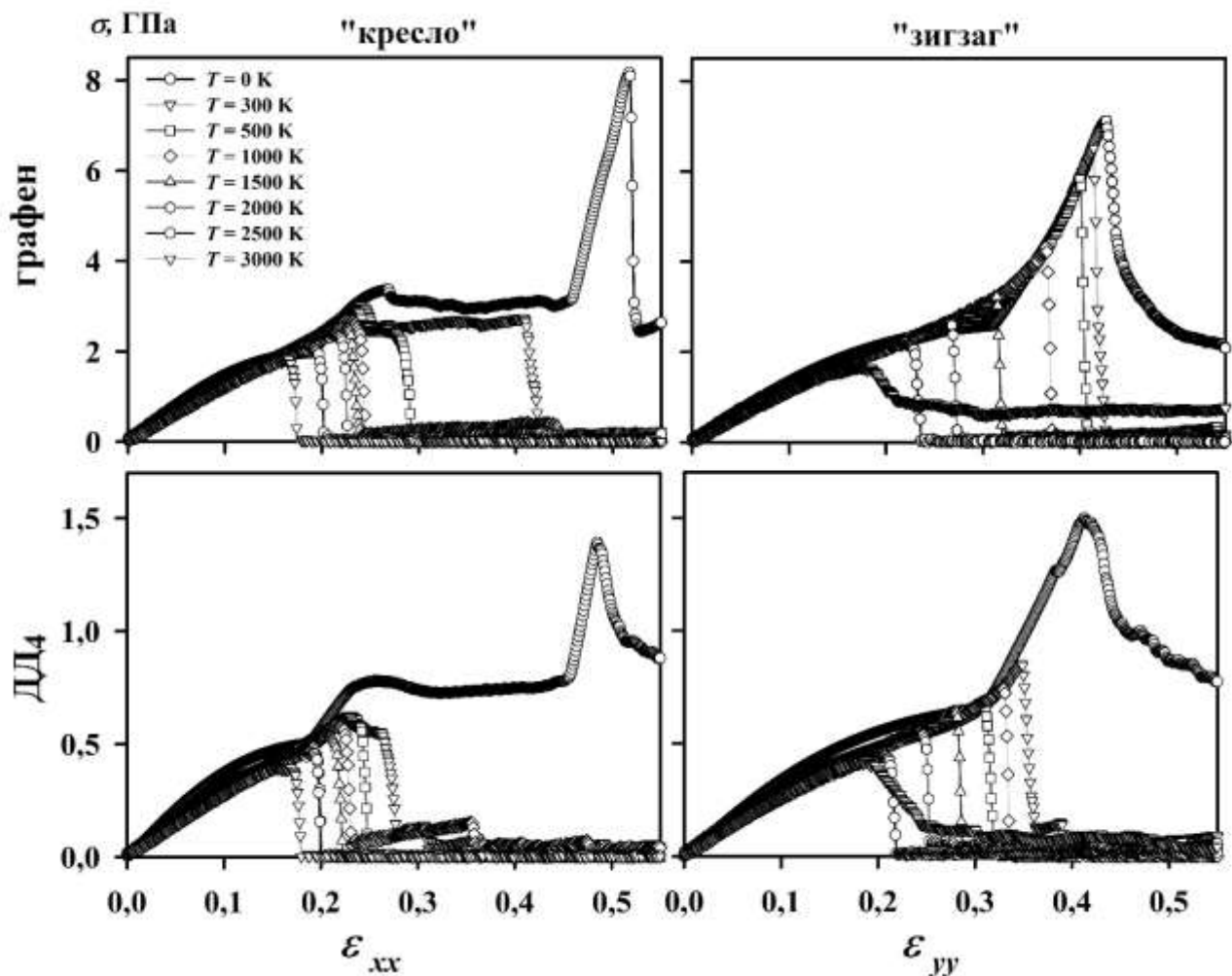


Рис. 2. Зависимости напряжения от деформации для графена и ДД₄, полученные в результате растяжения вдоль направления «кресло» и «зигзаг» в диапазоне температур.

Таким образом, с помощью атомистического моделирования изучено влияние размера дислокационного диполя и температуры на деформационное поведение графена. Установлено, что на деформацию разрушения в большей степени влияет направление растяжения и температура, чем размер дефекта. Бездефектный графен и графен с ДД показывают близкие к друг другу значения деформации разрушения во всем диапазоне температур для всех направлений растяжения. При этом при растяжении вдоль направления «зигзаг» бездефектный графен и графен с СУ чувствителен к повышению температуры во всем диапазоне рассмотренных температур, в отличие от графена с ДД, у которого предел прочности практически не изменяется.

Исследование выполнено при финансовой поддержке госзадания ИПСМ РАН.

Литература

1. Ахунова А.Х., Баимова Ю.А. Влияние дислокационных диполей с разным плечом на деформационное поведение графена: молекулярная динамика // Журнал технической физики. Т. 93. № 4. 2023. С. 445-452. DOI: 10.21883/JTF.2023.04.55030.6-23

ВЛИЯНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА СЛИТКОВ ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫХ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ Fe-Co-Ni-Cr-(Mo,V)-В НА ФОРМИРОВАНИЕ АМОРФНОЙ СТРУКТУРЫ В ПРОЦЕССЕ БЫСТРОЙ ЗАКАЛКИ

А.И. Базлов, И.В. Строчко, Э.Н. Занаева, Е.В. Убийвовк

Санкт-Петербургский государственный университет, г. Санкт-Петербург, Россия
bazlov@misis.ru

Развитие современной техники тесно связано с развитием электронных компонентов и миниатюризацией устройств. В последние годы все чаще электронные компоненты стали заменяться микро электромеханическими системами (МЭМС) – устройствами, сочетающими в себе микроэлектронные и микромеханические компоненты. Все большее развитие получают микроразмерные механические устройства – микродвигатели, актуаторы, редукторы. Такие устройства предъявляют экстремально жесткие требования к материалам механической части. Они должны обладать высокой удельной прочностью, износостойкостью, стойкостью к ползучести и способностью работать в условиях циклических нагрузок, близких к пределу текучести, длительное число циклов. Применение кристаллических материалов для данных задач затруднительно по причине негомогенности структуры на микроуровне – в большинстве случаев значительное упрочнение промышленных сплавов осуществляется за счет выделения твердых интерметаллидных фаз в относительно мягкой матрице, что осложняет получение микродетали с гомогенной структурой. Современной промышленности требуются материалы с высокой удельной прочностью и гомогенной структурой на микроуровне. Такими материалами являются металлические стекла – быстрозакаленные сложнелегированные сплавы с отсутствием кристаллической структуры и соответственно ее дефектов. Недавно было показано, что возможно получение аморфной структуры в высокоэнтропийных сплавах на основе системы Fe-Co-Ni-Cr-(Mo,V)-В. Данные сплавы обладают высокими прочностными характеристиками и высокой технологической пластичностью. При этом введение в состав ванадия приводит к улучшению механических свойств аморфных сплавов и росту их термической стабильности, и одновременно значительно снижает технологичность получения данных сплавов за счет формирования в структуре труднорастворимых нитридов, затрудняющих получение аморфной ленты.

Целью работы является установление влияния фазового состава слитков сплавов $(\text{Fe}_{0,25}\text{Co}_{0,25}\text{Ni}_{0,25}\text{Cr}_{0,125}\text{Mo}_{0,125})_x\text{B}_{100-x}$, $(\text{Fe}_{0,25}\text{Co}_{0,25}\text{Ni}_{0,25}\text{Cr}_{0,125}\text{V}_{0,125})_x\text{B}_{100-x}$, $(\text{Fe}_{0,25}\text{Co}_{0,25}\text{Ni}_{0,25}\text{Cr}_{0,125}(\text{Mo,V})_{0,125})_x\text{B}_{100-x}$, где $x=75, 78, 80, 83, 86, 88, 89$ на формирование аморфной структуры ленты и установление влияния малых добавок Al и Mn на фазовый состав слитков и аморфизацию сплавов.

Исследуемые слитки сплавов были получены методом аргонодуговой плавки с нерасходуемым электродом. Быстрозакаленные ленты толщиной 20-30 мкм получены методом закалки на вращающийся медный диск. Структура слитков и лент была исследована методами рентгеновской дифракции, сканирующей и просвечивающей электронной микроскопий. Проведен анализ влияния ванадия и бора на исходную структуру слитков сплавов и ее влияния на формирование аморфной структуры при закалке. Проведены исследования влияния добавок Al и Mn в количестве, не превышающем 0.2% на фазовый состав слитков и формирование аморфной структуры при закалке.

В работе установлено, что структура лент сплавов $(\text{Fe}_{0,25}\text{Co}_{0,25}\text{Ni}_{0,25}\text{Cr}_{0,125}\text{Mo}_{0,125})_x\text{B}_{100-x}$ полностью аморфная в не зависимости от содержания бора в составе. Частичная и полная замена молибдена на ванадий приводит к формированию в структуре лент нитридов переменного состава. Показано, что объемная доля нитридов в структуре полученных лент уменьшается с увеличением содержания бора в составе сплава. Структура сплавов группы Mo,V-B полностью аморфная при содержании бора более 20 ат.%, в то же время получить

полностью аморфную структуру в сплавах группы V-B удается только при содержании В 25 ат.%.
Показано, что в структуре лент сплавов групп Mo,V-B и V-B, формируются ГЦК нитриды (Mo,V,Cr)(N,B) и (V,Cr)(N,B) соответственно. Наблюдаемые нитриды располагаются на воздушной стороне ленты и имеют граненую форму. Состав нитридов с группе сплавов V-B изменяется в зависимости от содержания бора в сплаве, при низких содержаниях бора в структуре наблюдается формирование нитрида преимущественно на основе ванадия, в то время как при увеличении содержания бора наблюдается увеличение содержания хрома в составе нитрида. Во всех наблюдаемых нитридах наблюдается повышенное содержание бора, что обедняет им – главным элементом аморфизатором – аморфную матрицу (Рис.1).

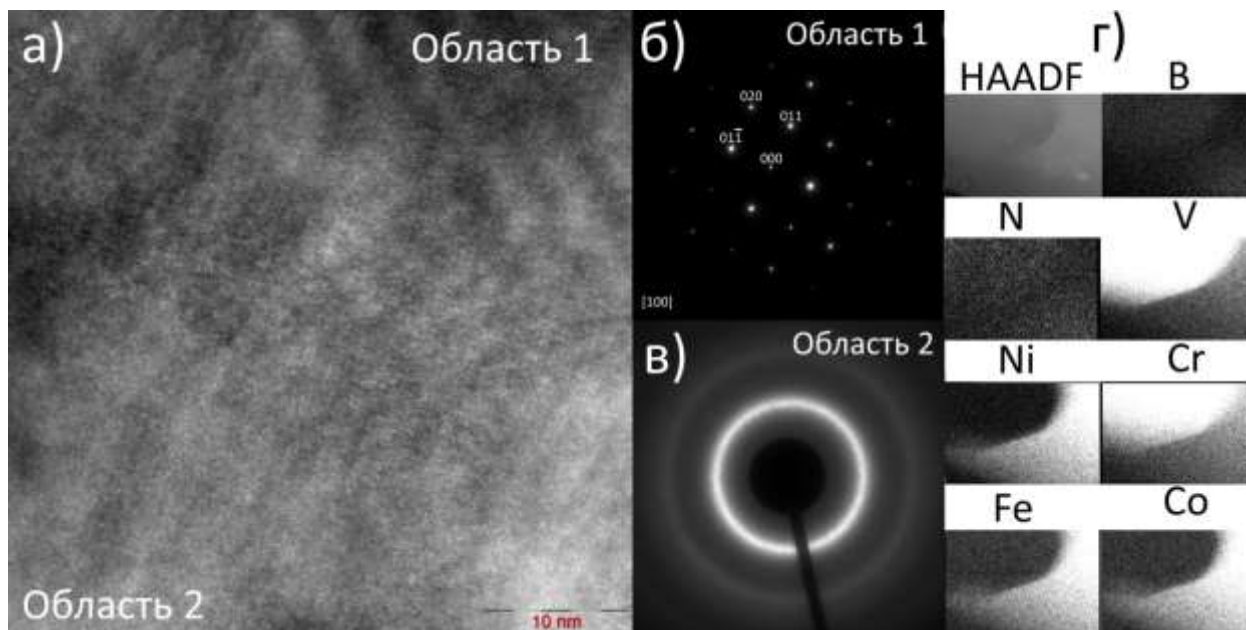
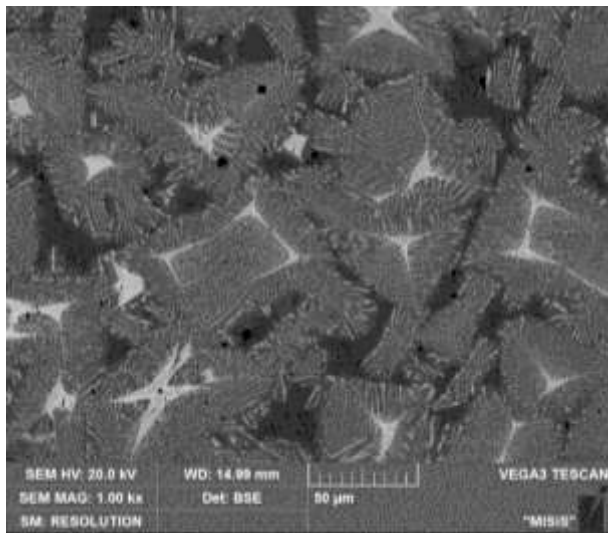


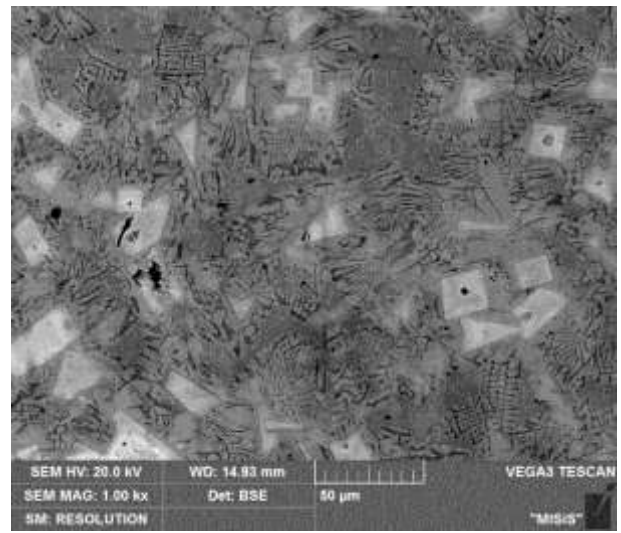
Рис.1 – Изображение структуры сплава ПЭМ высокого разрешения (а), дифракционные картины от разных областей (б,в) и карта распределения химических элементов (г).

Проведено исследование влияния добавки Al и Mn, в качестве модификаторов, на структуру слитков. Установлено, что добавка алюминия и марганца в состав сплавов в количестве 0.1 масс.% приводит к кардинальным изменениям в структуре слитков. Наблюдается увеличение объемной доли эвтектики в структуре и изменения типа первичных кристаллов с нитридов на основе ванадия и хрома, на бориды переменного состава (рис.2). Показано, что изменение фазового состава слитков приводит к формированию полностью аморфной структуры при закалке сплавов.

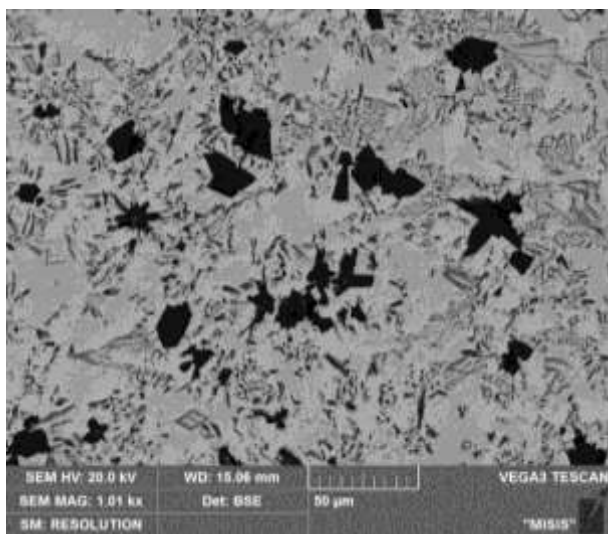
Исследование выполнено при поддержке гранта РФФ № 22-79-10055.



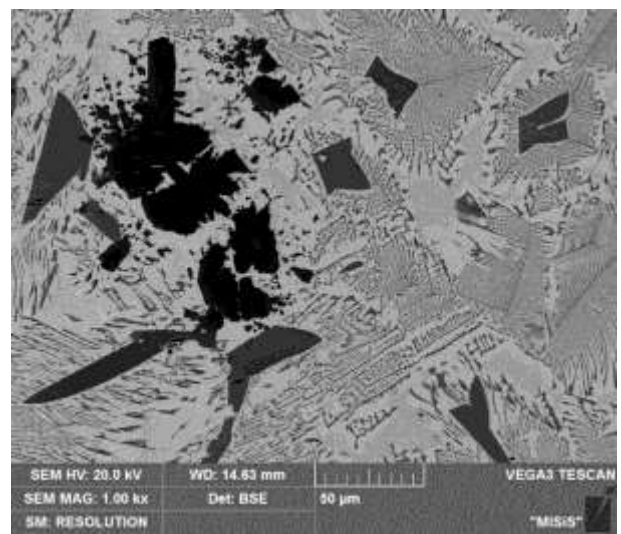
а



б



в



г

Рис. 2 – Микроструктура СЭМ сплавов а) Мо-17В, б) Мо, V-17В, в) V-17В и г) V-17В с добавками Al и Mn

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ УГЛЕРОДНЫХ СТРУКТУР МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ

Ю.А. Баимова

Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, Уфа
julia.a.baimova@gmail.com

Метод молекулярной динамики (МД) является хорошо известным классическим методом моделирования, который позволяет изучать такие процессы как плавление и кристаллизация, деформационное поведение, анализировать изменение структуры на атомарном уровне. Данный метод успешно использовался для исследования свойств металлов и сплавов, жидкостей и газов, а в настоящее время активно применяется для изучения свойств различных углеродных структур. Так, например, были исследованы механические свойства углеродных структур и композитов на основе графена и нанотрубок, влияние морфологии трехмерных углеродных материалов на их механические свойства, процессы формирования углеродных структур. Особым достоинством метода МД является то, что этот метод позволяет анализировать динамику дефектов, разрушение структуры и появление трещин при различных внешних воздействиях, а также отслеживать все структурные превращения в материале на атомарном уровне. Особенно актуально это для наноматериалов, экспериментальная работа с которыми усложняется вследствие их малых размеров.

Среди широко исследуемых углеродных структур графен, углеродные нанотрубки, фуллерены, а также различные трехмерные материалы на их основе. Большой интерес в настоящее время вызывают, например, композиты с металлической матрицей, армированной графеном или углеродными нанотрубками, которые показывают повышенную прочность. Другая известная морфология металл-углеродного композита – это углеродная матрица, заполненная металлом, что также позволяет получить прочный и пластичный материал. Метод МД позволяет при исследовании таких композитов понять механизмы их упрочнения, проследить связь между особенностями кристаллической структуры и физическими и механическими свойствами, исследовать теплопроводность и термическое расширение.

Одним из факторов, определяющих адекватность полученных результатов, является правильный выбор потенциала межатомного взаимодействия. В настоящее время для моделирования углеродных или углерод-водородных структур применяют такие потенциалы как AIREBO, потенциалы Бреннера и Терсоффа и др. Однако, когда система становится более сложной, требуется применение гибридного потенциала. Например, для моделирования системы углерод-металл необходимо использование минимум двух потенциалов – специальный потенциал, воспроизводящий ковалентное взаимодействие (AIREBO, Бреннер или Терсофф) и потенциал, который будет описывать взаимодействие металл-металл и металл-углерод (в качестве такого потенциала можно использовать простой парный потенциал Морзе). Однако, более правильно будет использовать три разных потенциала и описать взаимодействие металл-металл потенциалом погруженного атома, который наиболее часто используется для МД моделирования металлов. При этом, поскольку взаимодействие между металлом и углеродом ван-дер-Ваальсово его всегда можно описывать простым парным потенциалом Леннарда-Джонса или Морзе. В настоящее время существуют такие гибридные потенциалы как LCBOP, ReaxFF, COMB, которые позволяют описать несколько различных взаимодействий в системе.

Важной задачей при подготовке МД модели также является подбор граничных условий, ячейки моделирования, морфологии структуры и др. При исследовании тепловых и механических свойств определяющими становятся выбор схему нагрева или нагружения, соответственно.

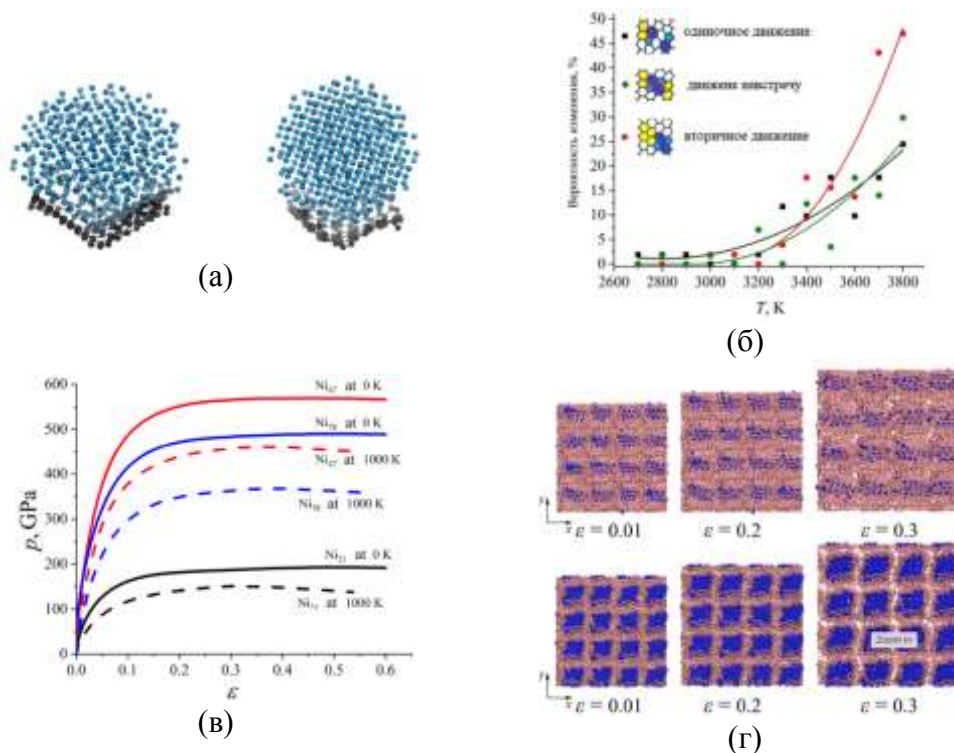


Рис. 1. (а) Наночастица Ni, взаимодействующая с чешуйкой графена. Моделирование проводилось с использованием потенциала Морзе (слева) и потенциала ReaxFF (справа). (б) Пример анализа дислокационной динамики в графене. График показывает вероятность того или иного акта движения в зависимости от температуры системы. (в) Кривые давление-деформация для композита на основе графеновой сетки и наночастиц металла, полученные для структур с разным содержанием Ni при разных температурах гидростатического сжатия. (г) Композит графен/Ni в процессе растяжения материала с разным содержанием Ni.

На рис. 1 показаны примеры результатов, полученных с помощью метода МД [1,2]. Наночастица Ni, взаимодействующая с чешуйкой графена (рис. 1а) исследовалась с использованием потенциала Морзе (слева) и потенциала ReaxFF (справа). Как видно, оба потенциала одинаково описывают взаимодействие в системе, однако расчетное время, требуемое для приведения системы в равновесие при использовании потенциала ReaxFF, во много раз превышает время работы программы с потенциалом Морзе.

Для композита на основе графеновой сетки и наночастиц металла (рис. 1в,г) методом МД был исследован сам процесс получения композита, причем метод позволяет рассмотреть большое многообразие параметров системы и параметров нагружения. Так, например, показано, что чем больше размер наночастиц металла в графеновой сетке, тем хуже происходит соединение отдельных чешуек графена, заполненных металлом и, соответственно, тем хуже формирование прочной углеродной сетки. Кроме того, показано, что гидростатическое сжатие при низкой температуре не приводит к формированию композита.

Работа Баимовой Ю.А. проводилась в рамках госзадания молодежной лаборатории ИПСМ РАН.

Литература

1. J.A. Baimova, S.A. Shcherbinin // Materials. 2023. V. 16. P. 202.
2. L.R. Safina, J.A. Baimova, K.A. Krylova, R.T. Murzaev, R.R. Mulykov // Letters on Materials. 2020. V. 10. P. 351

РЕОЛОГИЧЕСКИЕ ПОДХОДЫ К ПОЛУЧЕНИЮ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ КОМПОЗИЦИЙ ПОЛИЛАКТИД-ХИТОЗАН/ХИТИН

Э.Р. Бакирова, А.Б. Сунаргулов, Р.Ю. Лаздин, Е.И. Кулиш

Уфимский университет науки и технологий, Уфа
Elina_bakirova@mail.ru

В последние годы материалы, получаемые на основе биоразлагаемых полимеров, вызывают особенный интерес. В качестве замены традиционных пластмасс весьма перспективным представляется использование полилактида (ПЛА), представляющего собой полимер молочной кислоты. Этот полимер, кроме биоразлагаемости, обладает комплексом ценных свойств. Например, он легко перерабатывается через расплав, обладает механической прочностью, прозрачностью и биосовместимостью. ПЛА применяется в различных областях, например, для упаковки пищевых продуктов [1,2] и медицине [3,4,5]. Однако, скорость биоразложения у ПЛА невысокая. С целью повышения скорости биоразложения можно вводить в композицию на основе ПЛА другие полимеры, характеризующиеся более высокой скоростью биоразложения, например, хитин (ХТ) и хитозан (ХТЗ).

При создании композиционных материалов на основе ПЛА путем переработки его расплава, может возникнуть проблема, связанная с неспособностью ХТ и ХТЗ, как и других полисахаридов, при нагревании переходить без разложения в вязкотекучее состояние. В связи с этим, введение данных наполнителей, может существенным образом затруднить процесс получения композиционного материала, вследствие резкого роста вязкости. Таким образом, целью работы стало изучение реологических свойств композиций, полученных путем переработки расплава, на основе смесей ПЛА с ХТЗ и ХТ.

В работе использовали полилактид (ПЛА) марки bio-101 (Biopoly, Shanhai Huiang Industrial Co.). Хитозан (ХТЗ-1), дополнительному фракционированию не подвергался, средний размер составлял частиц 0.05 мм. Хитозан (ХТЗ-2), хитин (ХТ) производства ЗАО «Биопрогресс» (г. Щелково, Россия). Средний размер частиц ХТ и ХТЗ-2 составлял 0.33 мм. Образцы ХТ и ХТЗ-2 были расфракционированы на три фракции: фракция 1 (частицы со средним размером 0.5 мм), фракция 2 (частицы со средним размером 0.3 мм) и фракция 3 (частицы с размером порядка 0.15 мм). Приготовление композитов осуществлялось в расплаве на лабораторном пластографе. Смешение проводили при температуре смесительной камеры 160°C при скоростях вращения роторов 10 об/мин при нагрузке 200 Н в течение 10 мин. После пластографа из получившейся массы изготавливали пленки методом прессования на лабораторном гидравлическом прессе. Технологический режим процесса прессования: температура 160°C, прилагаемая рабочая сила 1000 кгс в течении 10 минут. Процесс реологических исследований проводили на модульном динамическом реометре в режиме осцилляции в диапазоне частот от 0.1 до 100 Гц. Физико-механические свойства полимерных композитов при разрыве определяли согласно ГОСТ 11262-2017 на универсальной испытательной машине.

Согласно закону Ньютона, вязкость является величиной постоянной, она не зависит от напряжения сдвига, от скорости сдвига и от частоты воздействия f , т. е. $\eta \propto f^n$, где $n = 0$. Фактически, показатель n характеризует аномалию течения. Чем более затруднено течение расплава, тем больше отклоняется показатель n от нулевого значения. Отметим, что для индивидуального расплава ПЛА данный индекс, определенный при температуре 190°C, равен -0.31.

Введение как ХТЗ-1, так и ХТ в полимерную композицию приводит к росту вязкости и усилению аномалии течения (табл.1).

Таблица 1. Значения показателя аномалии течения для композиции ПЛА-ХТЗ-1/ХТ

Композиция	Содержание наполнителя, мас.ч.	η	n
ПЛА-ХТЗ-1	0	1092	-0,31
	10	1799	-0,32
	20	2546	-0,34
	30	3178	-0,36
	50	5789	-0,40
	70	13479	-0,63
ПЛА-ХТ	10	18790	-0,85
	20	27680	-0,87
	30	35678	-0,88
	50	46579	-0,90
	70	51450	-0,99

Однако, обращает на себя внимание тот факт, что в случае использования в качестве наполнителя ХТЗ-1 это влияние не столь существенно, как в случае использования ХТ. Как видно из данных таблицы 1, именно введение ХТ приводит к резкому росту вязкости и существенному затруднению переработки. Поскольку используемые нами образцы ХТ и ХТЗ-1 значительно отличались по своим размерам, было выдвинуто предположение, что различие в реологических свойствах композиции ПЛА-ХТЗ-1 и ПЛА-ХТ определяются именно размером частиц наполнителя. С целью проверки данной гипотезы, был взят другой образец ХТЗ, и образцы ХТЗ-2, как и ХТ были расфракционированы.

Как показали проведенные исследования (таблица 2), действительно, увеличение размера частиц наполнителя сопровождается резким ростом вязкости композиции.

Таблица 2. Значения комплексной вязкости, определенной при частоте осцилляции 0,1 Герц для композиции ПЛА-ХТЗ-2 и ПЛА-ХТ с различным размером частиц.

Композиция	Содержание наполнителя, мас.ч.	средний размер фракции, мм	значение вязкости, Па*с
ПЛА-ХТЗ-2	10	0,15	2857
		0,30	6211
		0,50	15660
	30	0,15	5434
		0,30	12690
		0,50	24618
ПЛА-ХТ	10	0,15	14634
		0,30	17680
		0,50	22623
	30	0,15	23450
		0,30	34890
		0,50	47820

Проведение физико-механических испытаний, полученных образцов показало, что введение полисахаридов сказывается на физико-механических свойствах полилактида, а именно, приводит к увеличению модуля упругости и уменьшению значений разрывного напряжения и разрывного удлинения. При этом, чем меньше размер частиц наполнителя, тем больше значение модуля упругости, разрывного напряжения и разрывного удлинения.

Таким образом, установлена принципиальная возможность получения материалов на основе композиций ПЛА-ХТ и ПЛА-ХТЗ. Резкий рост вязкости и усиление аномалий течения происходит при содержании наполнителя 50 мас.ч. и более. Доказано, что увеличение размера частиц как ХТ, так и ХТЗ в композиции негативным образом сказывается на реологических свойствах композиции.

Литература

1. Halloran M. W. et al. Highly flexible polylactide food packaging plasticized with nontoxic, biosourced glycerol plasticizers //ACS Applied Polymer Materials. – 2022. – Т. 4. – №. 5. – С. 3608-3617. doi.org/10.1021/acsapm.2c00172.
2. Wu J. et al. Electrospinning of PLA nanofibers: Recent advances and its potential application for food packaging //Journal of Agricultural and Food Chemistry. – 2022. – Т. 70. – №. 27. – С. 8207-8221. doi.org/10.1021/acs.jafc.2c02611.
3. DeStefano V., Khan S., Tabada A. Applications of PLA in modern medicine //Engineered Regeneration. – 2020. – Т. 1. – С. 76-87. doi.org/10.1016/j.engreg.2020.08.002.
4. Arif Z. U. et al. Recent advances in 3D-printed polylactide and polycaprolactone-based biomaterials for tissue engineering applications //International Journal of Biological Macromolecules. – 2022. doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2022.07.140.
5. Jain S. et al. Printability and critical insight into polymer properties during direct-extrusion based 3D printing of medical grade polylactide and copolyesters //Biomacromolecules. – 2019. – Т. 21. – №. 2. – С. 388-396. doi.org/10.1021/acs.biomac.9b01112.

НЕЛИНЕЙНЫЕ МОДЫ В КРИСТАЛЛАХ: РОЛЬ ДИСКРЕТНЫХ БРИЗЕРОВ В ИЗМЕНЕНИИ МАКРОСКОПИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

Бачурина О.В.^{1,2}, Дмитриев С.В.^{2,3}, Мурзаев Р.Т.³

¹*Уфимский государственный нефтяной технический университет, Уфа, Россия*

²*Институт физики и молекул кристаллов УФИЦ РАН, Уфа, Россия*

³*Институт проблем сверхпластичности металлов УФИЦ РАН, Уфа, Россия*
obachurina@yahoo.com

Нелинейные воздействия между атомами вызывают разнообразные интересные явления в области физики твердых тел. Под воздействием повышенных температур амплитуды колебаний атомов возрастают, особенно в окрестности решеточных точек, что приводит к явлению теплового расширения. Это влияет на макроскопические свойства кристаллов, такие как теплоемкость, теплопроводность и упругие константы. При нагреве или при воздействии внешних сил в кристаллах, нелинейные потенциалы между атомами могут спровоцировать развитие дефектов в кристаллической решетке и привести к пластической деформации. Следует подчеркнуть, что образование, развитие и миграция дефектов всегда требуют преодоления потенциальных барьеров, что невозможно без локализации колебательной энергии в пространстве.

В настоящее время активное внимание уделяется изучению пространственно-локализованных колебательных мод в бездефектных нелинейных кристаллах, которые называются дискретными бризерами. Они имеют различные кристаллические решетки и связи, и оказывают влияние на физические свойства материалов. Например, они способны снижать энергетические барьеры, что упрощает перестройку кристаллической структуры, а также увеличивать теплоемкость за счет дополнительной энергии. Они способны передавать как энергию, так и электрический заряд, и при высоких температурах снижать теплопроводность за счет рассеяния фононов. В этом исследовании изучаются дискретные бризеры в различных материалах и то, как они влияют на макроскопические свойства кристаллов.

Исследование основано на методе молекулярной динамики, который использует численное решение классических уравнений движения атомов. Этот метод оказывается эффективным для анализа дискретных бризеров, так как они ограничены в пространстве, что позволяет избегать сложных вычислений с большим числом атомов.

Анализ проведен с расчетом удельной энергетической теплоемкости при постоянном объеме, то есть отношение полной энергии системы к ее кинетической энергии, а также усредненное по времени давление и константы жесткости. Этот расчет проводился при переходе системы от режима модуляционной неустойчивости дискретных бризеров к тепловому равновесию. Модуляционная неустойчивость наступает, когда периодические колебания атомов решетки с частотой, превышающей верхний предел фононного спектра, прекращаются. Результаты показали, что такой переход сопровождается увеличением теплоемкости, давления и упругих констант. Важно отметить, что изменение давления при постоянной площади расчетной ячейки связано с тепловым расширением решетки. Основываясь на полученных данных, был сделан вывод, что дискретные бризеры с жесткой нелинейностью, то есть с увеличением амплитуды атомных колебаний вместе с увеличением частоты, снижают теплоемкость, в то время как бризеры с мягкой нелинейностью действуют в обратном направлении.

Исследования проведены при поддержке гранта Российского научного фонда № 21-12-00229.

ВЛИЯНИЕ УЧЁТА ПАРАМЕТРА МИКРОСТРУКТУРЫ В ЗАДАЧАХ СВЕРХПЛАСТИЧЕСКОЙ ФОРМОВКИ ДАВЛЕНИЕМ ГАЗА

Т.А. Белякова, Р.Р. Галиев, И.А. Гончаров

*Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова,
механико-математический факультет
tatiana.beliakova@math.msu.ru*

Сверхпластическое деформирование является предпочтительным способом промышленной обработки металлических сплавов, поскольку позволяет создавать бездефектные конструкции большого размера и сложной формы при относительно небольших напряжениях течения [1]. Поскольку микроструктурные процессы играют важную роль в сверхпластических процессах [2], представляется необходимой разработка моделей сверхпластического деформирования, учитывающих изменение параметров микроструктуры, а также оценка влияния таких параметров на условия сверхпластической формовки и свойства готовых конструкций. В данной работе рассматривается сверхпластическая формовка давлением газа круглой пластины и тонкостенной трёхслойной панели с учётом связанных с микроструктурой внутренних параметров и их изменения в процессе деформирования. Предложена модель измельчения зёрен, позволяющая лучше описать экспериментальные распределения при одноосном деформировании образцов.

Рассмотрим материал, описываемый определяющими соотношениями вида $\dot{\varepsilon}_{ij}^p = 3\xi_e(\sigma_e, \varepsilon_e^p, d)S_{ij}/2\sigma_e$, где $\sigma_e = \sqrt{3S_{ij}S_{ij}/2}$ — интенсивность касательных напряжений, $S_{ij} = \sigma_{ij} - \sigma\delta_{ij}$ — девиатор тензора напряжений, $\sigma = \sigma_{ij}\delta_{ij}/3$, $\varepsilon_e^p = \sqrt{2\varepsilon_{ij}^p\varepsilon_{ij}^p/3}$ — интенсивность пластических деформаций, d — микроструктурный параметр, за который в первом приближении можно принять средний размер зерна в материале. Для данного класса определяющих соотношений был разработан алгоритм, позволяющий определять значения материальных постоянных на основе экспериментальных данных [3]. Моделью материала такого типа является, например, предложенная Dunne и соавторами (см., например, [4]):

$$\begin{cases} \xi_e = \begin{cases} \frac{A}{d^\alpha} \sinh[B(\sigma_e - \sigma_h - \sigma_y)], & \sigma_e \geq \sigma_y + \sigma_h \\ 0, & \sigma_e < \sigma_y + \sigma_h \end{cases} \\ \dot{\sigma}_h = H(H_0 - \sigma_h)\xi_e \\ \dot{d} = \frac{D}{d^\beta} + \frac{G}{d^\gamma} \xi_e \end{cases}$$

Здесь $\xi_e = \sqrt{2\dot{\varepsilon}_{ij}^p\dot{\varepsilon}_{ij}^p/3}$ — интенсивность скоростей пластических деформаций, σ_h — функция, отвечающая за деформационное упрочнение материала.

Получено решение задачи о сверхпластическом деформировании плоской круглой пластины под действием приложенного с одной стороны равномерно распределенного давления $P(t)$, зависящего от времени. Предполагается, что в любой момент времени при деформировании пластина представляет собой сегмент сферы. Малая толщина позволяет пренебречь изгибными напряжениями и описывать поведение материала в предположениях безмоментной теории оболочек. Однако в окрестности заделки изгибные напряжения уже нельзя считать малыми; не учитывая их, невозможно одновременно удовлетворить уравнениям равновесия безмоментной теории оболочек, предположению о сферической форме поверхности, ассоциированному закону пластичности и условию в заделке. При решении данной задачи часто используются дополнительные гипотезы о распределении напряжений или деформаций. В частности, можно ввести параболическую зависимость инженерной деформации от радиуса, что согласуется с экспериментальными данными [6].

Рассматривался режим деформирования с постоянной скоростью деформации в полюсе купола. Показано, что учет параметров микроструктуры позволяет уточнить область оптимального режима деформирования, закон подачи газа и влияние скорости деформирования на неоднородность толщины в готовой оболочке.

Получено решение задачи о сверхпластической формовке тонкостенной трёхслойной панели давлением газа $P(t)$, рассмотренной в [6], но с учётом изменения параметров микроструктуры. Рассматривались процессы формовки при кусочно-линейной зависимости давления от времени и при постоянной интенсивности скоростей деформации. Показано, что время формовки при постоянном давлении до угла ребра гофра 65° увеличивается с учётом роста зёрен на 10%. Учёт параметра микроструктуры не приводит к заметным отличиям в зависимостях от времени толщины ребра и компонент тензора напряжений. Однако при учете роста зёрен время, в течение которого скорость деформаций остаётся в пределах, необходимых для реализации сверхпластического процесса, может существенно изменяться (рис. 2, *a*). Несколько отличается также закон подачи газа, необходимый для деформирования конструкции в условиях постоянной интенсивности скоростей деформации (рис. 2, *b*).

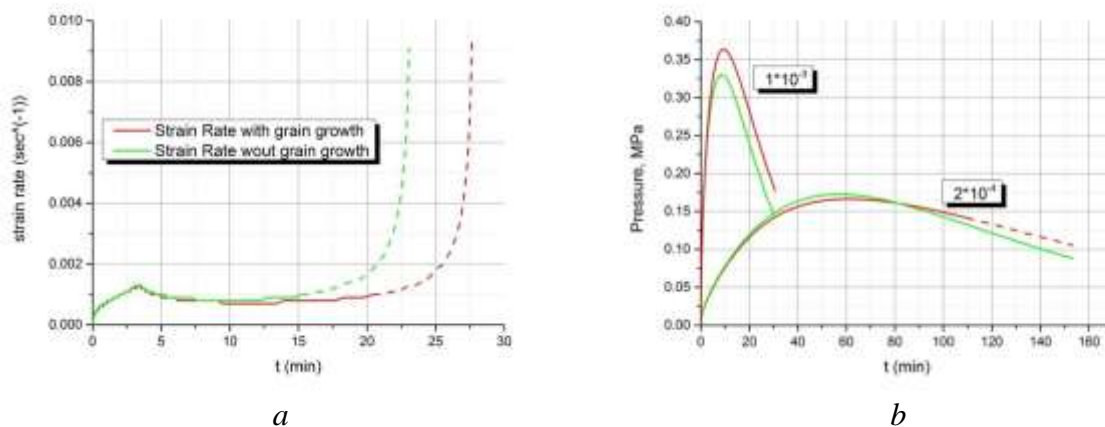


Рис. 1. (*a*) Зависимость скорости деформации для формовки при постоянном давлении (*b*) Зависимость давления газа от времени для обеспечения деформирования при постоянной скорости деформации

С ростом деформаций в условиях сверхпластичности в материале может происходить не только рост зёрен, но и их измельчение. В некоторых сплавах при определённых соотношениях температуры и скорости деформации может наблюдаться эффект разупрочнения. Для уточнения результатов экспериментальных данных может оказаться полезным детальное описание микроструктуры, когда рассматривается дискретное распределение зёрен по размеру. Предполагалось, что деформация каждой группы зёрен ε_i при одноосном растяжении соответствует общей деформации образца $\varepsilon_i = \varepsilon$, в то время как другие макропараметры образца определялись как взвешенное среднее по группам. Например, средний размер зерна и среднее напряжение вычислялись по формулам $d = \sum_{i=1}^N d_i v_i$ и $\sigma = \sum_{i=1}^N \sigma_i v_i$, где d_i — размер зёрен группы, σ_i — напряжение, $v_i = V_i/V_0$ — объёмная доля группы, V_i — суммарный объём, занимаемый зёрнами группы, V_0 — общий объём образца. Предложена модель измельчения зёрен, согласно которой измельчение зёрен даже одного размера происходит не одновременно [7]. Вероятность измельчения зерна за единицу времени пропорциональна отношению его текущего размера d_i к критическому размеру d_{cr} , зависящему от скорости пластической деформации:

$$s_i = s_0 \left(\frac{d_i}{d_{cr}} \right)^\theta = s_0 \left(\frac{d_i}{d_0} \left(\frac{\dot{\varepsilon}_0}{\dot{\varepsilon}_{p,i}} \right)^{\frac{1}{\mu}} \right)^\theta .$$

Здесь s_0 , θ , d_0 , μ и $\dot{\epsilon}_0$ — параметры модели, например, $\dot{\epsilon}_0$ — скорость деформации, при которой критическим становится даже минимальный размер зерна d_0 . Когда размер зёрен d_i в группе с объёмной долей v_i превышает критический размер d_{cr} , на каждом шаге расчёта от неё отделяется новая группа с размером зёрен rd_i (r — параметр модели) и объёмной долей $v_i s_i dt$ (dt — шаг по времени). Объёмная доля исходной группы из условия сохранения общего объёма уменьшается до $(1 - s_i dt)v_i$ (рис. 2, *a*). Этот подход позволяет лучше моделировать наблюдаемое в эксперименте изменение микроструктуры образца (рис. 2, *b*).

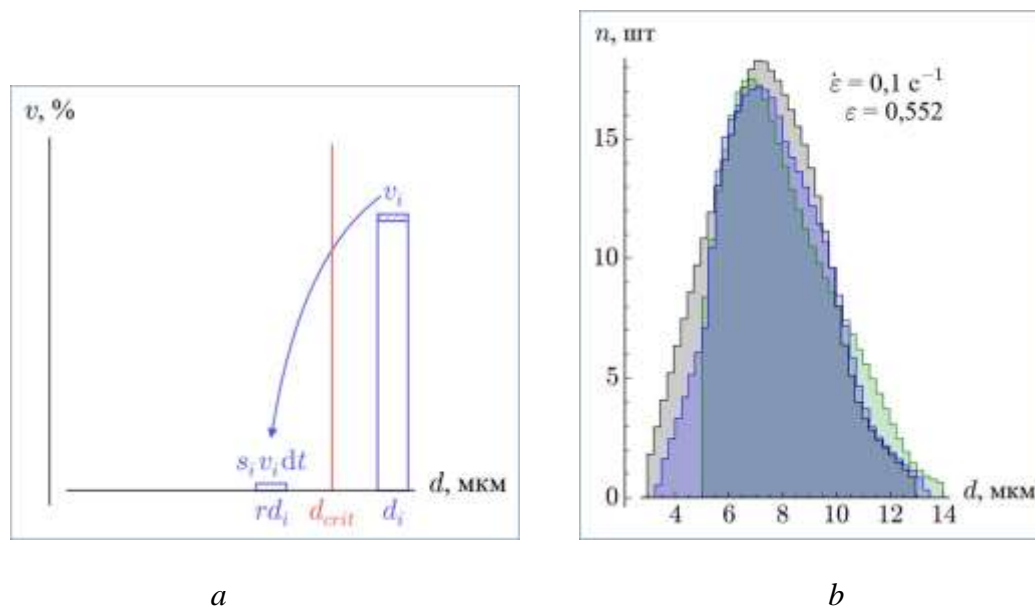


Рис. 2. (*a*) Модель неполного измельчения зёрен (*b*) Распределение зёрен по размеру: серый и зелёный цвет — экспериментальное распределение до и после деформации [8], синий — расчётное распределение с учетом измельчения зёрен

Таким образом, учёт процессов роста и измельчения зёрен при моделировании сверхпластического деформирования позволяет существенно уточнить условия технологического процесса и параметры готовой конструкции.

Работа выполнена при поддержке Междисциплинарной научно-образовательной школы Московского университета «Фундаментальные и прикладные исследования космоса».

Литература

1. К.А. Padmanabhan, R.A. Vasin, F.U. Enikeev. Superplastic Flow: Phenomenology and Mechanics. 2001. 363 p. DOI: <http://doi.org/10.1007/978-3-662-04367-7>.
2. П.В. Трусов, А.И. Швейкин // Многоуровневые модели моно- и поликристаллических материалов: теория, алгоритмы, примеры применения. Новосибирск, Изд-во СО РАН. 2019. 605 с.
3. И.А. Гончаров, Т.А. Белякова // Вычислительная механика сплошных сред. 2018. № 11(1) С. 51–67. DOI: <http://doi.org/10.7242/1999-6691/2018.11.1.5>.
4. Lin J. Dunne, F.P.E. Dunne // International Journal of Mechanical Sciences. 2001. № 43(3) P. 595–609. DOI: [http://doi.org/10.1016/S0020-7403\(00\)00055-2](http://doi.org/10.1016/S0020-7403(00)00055-2).
5. A.K. Ghosh, C.H. Hamilton // Metallurgical Transactions A. 1982. № 13 P. 733–743. DOI: <http://doi.org/10.1007/BF02642386>.
6. А.А. Круглов, А.Ю. Самойлова, А.А. Слесарева, О.П. Тулупова, Ф.У. Еникеев // Письма о материалах. 2014. № 4. С. 72–75
7. И. А. Гончаров // Деформация и разрушение материалов. 2019. № 1. С. 7-15
8. T.-W. Kim, F.P.E. Dunne // Proc. R. Soc. Lond. A. 1999. № 455. 3. 701-718.

ОСОБЕННОСТИ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ В СУПЕРИОННОЕ СОСТОЯНИЕ

Н.Н. Биккулова¹, А.Х. Кутов², Г.Р. Акманова³, Л.В. Цыганкова¹

¹*Стерлитамакский филиал Уфимского университета науки и технологий, Стерлитамак*

²*Нефтяной институт (филиал) Югорского государственного университета,
Нижневартовск*

³*Уфимский университет науки и технологий, Уфа
bickulova@mail.ru*

Данные о структуре соединений $\text{Cu}_{2.8}\text{Se}$ в несуперионной фазе противоречивы. Суперионная фаза $\text{Cu}_{2.8}\text{Se}$ состоит из относительно жесткого ГЦК каркаса Se и «мягкой» подсистемы Cu, и является удобным модельным соединением для исследований фазовых переходов.

Соединение $\text{Cu}_{2.8}\text{Se}$ в последнее время привлекает все большее внимание как многообещающий термоэлектрический материал благодаря своим превосходным электрическим свойствам и чрезвычайно низкой теплопроводности.

В данной работе представлены результаты исследований фазовых переходов в монокристаллическом соединении $\text{Cu}_{1.8}\text{Se}$ и поликристаллическом соединении $\text{Cu}_{1.75}\text{Se}$.

Исходными материалами для получения селенидов меди являются селен (марки ОСЧ 17-4) и медь чистотой 99.999 %. Взвешивание элементов производилось с точностью ± 0.0001 г, масса навесок составляла 5–20 г.

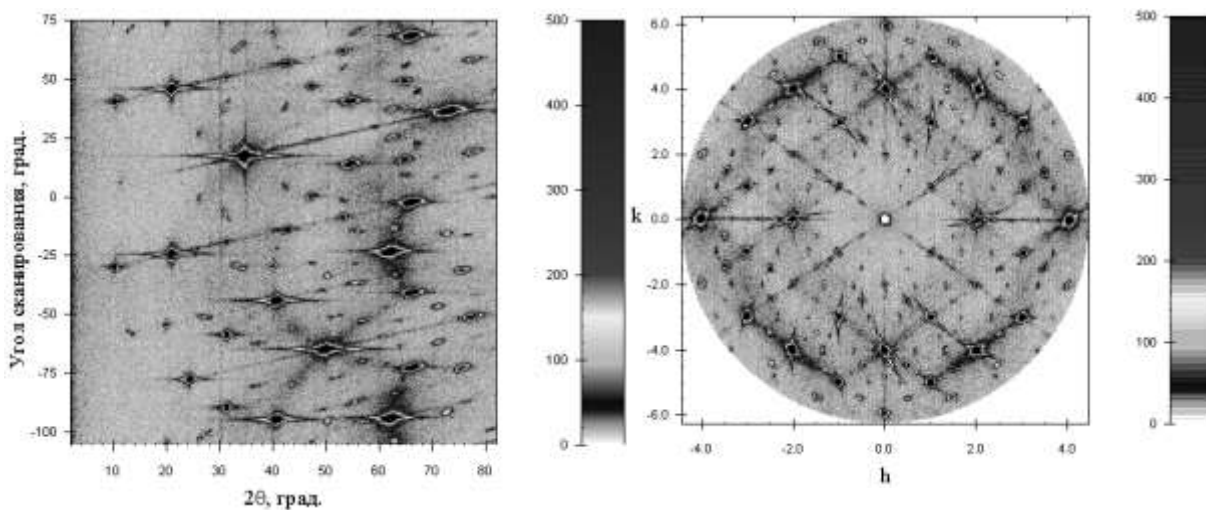
Синтез проводился прямым спеканием соответствующих эквимольных количеств элементов при температуре 723 К в кварцевых ампулах, вакуумированных до $P=10^{-3}$ Па. Тепловой процесс синтеза проводился со скоростью нарастания температуры 1 К в минуту с промежуточной выдержкой при температуре 423–523 К в течение 48 часов. Общее время нагрева и выдержки шихты составляло 100 часов. Полученная шихта растиралась затем в агатовой ступке и отжигалась для гомогенизации при температуре 673 К в вакууме 10^{-5} мм.рт. ст. в течение 100 часов.

Монокристаллические образцы выращивались методом Бриджмена-Стокбаргера. При выращивании монокристаллов кристалл получали в форме цилиндра, образцы отжигались в вакууме при 773–823 К в течение двух недель. Полученные монокристаллы исследовались методом Лауэ и методом рентгеновской топографии.

Информативным методом при изучении фазовых переходов в сильно разупорядоченных системах является метод нейтронной дифракции. Поэтому структурные нейтронографические исследования проводились на дифрактометре E2 реактора НМИ (г. Берлин) на монохроматическом излучении с германиевым монохроматором Ge311 при длине волны $\lambda=1,21\text{Å}$. Во время эксперимента кристалл был ориентирован так, что плоскость (110) совпадала с плоскостью эксперимента определяемой векторами волновых векторов падающих и рассеянных нейтронов.

Были получены лауэграммы монокристалла $\text{Cu}_{1.8}\text{Se}$ при температурах 300 К, 250 К, 200 К, 190 К, 180 К, 150 К и при обратном нагреве – 200 К, 230 К, 300 К. Время экспозиции составило 20 часов.

На лауэграмме (рис.1а) при комнатной температуре наблюдаются рефлексы ГЦК структуры, сверхструктурные рефлексы и широкие полосы диффузного рассеяния вдоль направлений [111]. Понижение температуры приводит к расщеплению основных дифракционных максимумов ГЦК фазы. В интервале температур 180 – 250 К наблюдаются рефлексы и несуперионной, и суперионной фазы, что позволяет утверждать, что в этом температурном интервале существует смесь α - и β -фаз. Ниже температуры 180 К дифракционные максимумы, соответствующие кубической фазе, исчезают и появляются вновь при нагреве до 300 К.



а) б)

Рис.1. Лауэграмма (а) и обратная решетка (б) состава $\text{Cu}_{1.8}\text{Se}$ при 300 К

Переход из несуперионного состояния в суперионное является обратимым, но для восстановления «исходной фазы» требуется больше времени.

Наблюдаемые при 300 К диффузные полосы в ГЦК фазе исчезают при дальнейшем охлаждении и появляются вновь при обратном нагреве. Существование ярко выраженного диффузного гало в суперионной фазе связывается с разупорядочением подсистемы мобильных ионов меди.

Переход из суперионного состояния в несуперионное в селениде меди $\text{Cu}_{1.8}\text{Se}$ сопровождается появлением дополнительных рефлексов на лауэграммах, что свидетельствует об образовании «зародышей» новой фазы. Сначала наблюдается образование «зародышей» α -фазы в области температур 180-250 К, с течением времени они полностью охватывают все «пространство» и при температуре 180 К переход в низкосимметричную фазу завершается.

Уточнена температура фазового перехода в несуперионное состояние и она составляет 180 К, а не 200 К. На лауэграммах и усредненных интенсивностях в плоскости (110), полученных из лауэграмм, хорошо видно, что около 200 К еще наблюдаются рефлексы кубической ГЦК структуры, что свидетельствует о незавершенности этого перехода. Согласно [1] при 180 К наблюдаются аномалии на температурной зависимости электрофизических свойств, связанные с переходом в несуперионное состояние.

На основе экспериментальных данных об интенсивностях рефлексов было проведено исследование температурных изменений среднеквадратичных смещений атомов меди и селена. Для определения атомов Se были выбраны рефлексы (111) и (311), в интенсивность которых основной вклад дают только атомы Se. Для ионов Cu, аналогичным образом, были выбраны отражения от (220) и (400). Для атомов меди величина среднеквадратичных смещений при комнатной температуре составляет $2,75(3) \text{ \AA}$, что находится в хорошем согласии с данными рентгено- и нейтроноструктурного анализа. В селениде меди $\text{Cu}_{1.8}\text{Se}$ ионы меди и селена обладают большими амплитудами тепловых колебаний. В области смеси фаз обнаружены флуктуации среднеквадратичных смещений атомов.

Соединение $\text{Cu}_{1.8}\text{Se}$ при 300 К кристаллизуется в кубической ГЦК решетке с параметром $a=5,763(5)\text{ \AA}$ и при 180 К переходит в моноклинную с параметрами $a=7,091(1)\text{ \AA}$, $b=12,352(4)\text{ \AA}$, $c=7,129(3)\text{ \AA}$ и $\beta=107,54(0)^\circ$.

Таким образом, фазовый переход из суперионного в несуперионное состояние представляет собой размытый фазовый переход I рода, происходящий в интервале температур 250-180 К. В суперионной фазе обнаружено диффузное гало, связанное с разупорядочением катионной подсистемы.

Поликристаллический образец селенида меди $\text{Cu}_{1.75}\text{Se}$ был исследован с помощью метода ЯМР в Лаборатории кинетических явлений Института физики металлов имени М.Н. Михеева Уральского отделения РАН (г. Екатеринбург). Измерения ЯМР спектров ^{77}Se были выполнены в диапазоне температур 100–450 К во внешнем магнитном поле $H = 92.82$ кЭ.

На рис.2 представлены температурные зависимости скоростей спин-спиновой и спин-решеточной релаксации (T_2^{-1} и T_1^{-1}) ^{77}Se в $\text{Cu}_{1.75}\text{Se}$.

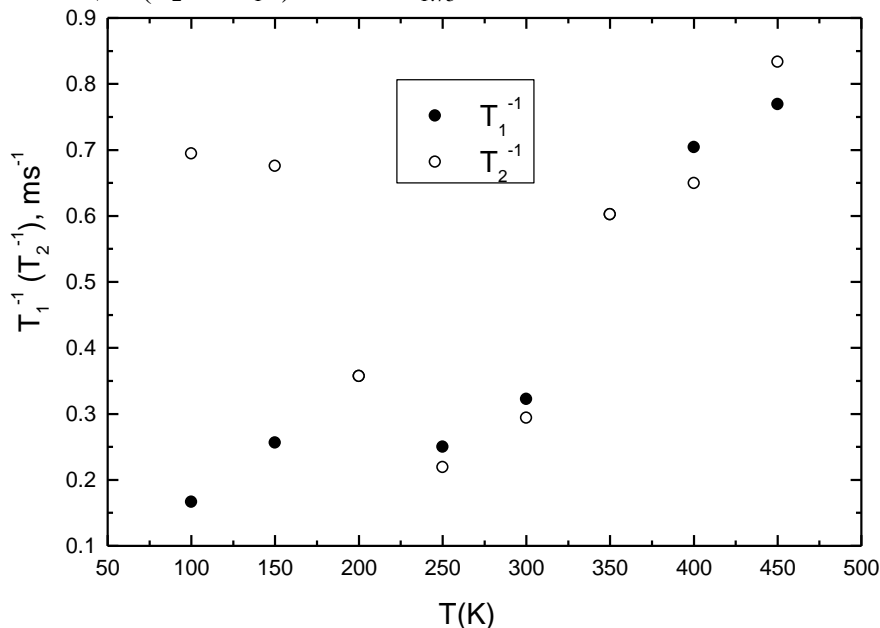


Рис. 2. Температурные зависимости скорости спин-спиновой и спин-решеточной релаксации (T_2^{-1} и T_1^{-1}) ^{77}Se в $\text{Cu}_{1.75}\text{Se}$

Спектр ЯМР ^{77}Se в $\text{Cu}_{1.75}\text{Se}$ представляет собой одиночную линию с шириной на половине высоты ~ 4 кГц при температуре 250 К. По форме линия представляет собой смесь гауссовой и лоренцевой линий. Таким образом, все позиции Se в данной структуре должны быть кристаллографически эквивалентны, что соответствует данным рентгеновской дифракции [2] и не имеется примесных фаз, содержащих селен.

При повышении температуры выше 250 К сдвиг этой линии возрастает, что согласуется с поведением магнитной восприимчивости. В области температур 100–200 К сдвиг практически не меняется.

В области температур 200–450 К (рис.2) скорости поперечной и продольной релаксации равны (с точностью до погрешности). Это явление крайне редко наблюдается в твердых телах, в основном, это характерно для жидкости, где гомоядерное диполь-дипольное взаимодействие эффективно усредняется за счет броуновского движения молекул. В данном случае, основным механизмом, усредняющим диполь-дипольное взаимодействие является, вероятно, движение ионов меди. Ниже 200 К (~ 230) вследствие фазового перехода, ионы меди частично локализованы и поведение скоростей спин-спиновой и спин-решеточной релаксации (а также их значения) отличаются.

Литература

1. N.N. Bikkulova, Y.M. Stepanov, L.V. Bikkulova, A.R. Kurbangulov, A.K. Kutov., R.F.Karagulov // Crystallography Reports. 2013. V. 58. № 4. P. 622-627.
2. N.N. Bikkulova, L.V. Tsygankova, A.R. Kurbangulov, A.K. Kutov, K.N. Mikhalev., R.A. Yakshibaev, G.R. Akmanova, A.V. Bikkulova // Ionics. 2019. V. 25. № 2. P. 887-890.

МЕХАНИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ УМЗ СПЛАВА 1565Ч СИСТЕМЫ Al-Mg В ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР 200-400°C

**Бобрук Е.В., Астанин В.В., Рамазанов И.А., Климов М.Е.,
Мурашкин М.Ю., Еникеев Н.А.**

Уфимский университет науки и технологий, Уфа
e-bobruk@yandex.ru

В настоящее время наблюдается повышенный коммерческий интерес к деформации в условиях сверхпластичности (СП) как в автомобильной, так и аэрокосмической промышленности. Как правило при изготовлении изделий из легких сплавов, в том числе алюминиевых, в качестве формообразующей операции используется объемная или листовая штамповка [1]. Недостаток СП деформации заключается в том, что это медленный процесс из-за низкого диапазона скоростей деформации, в котором как правило проявляется СП (около 10^{-4} с⁻¹), и протекает при высоких температурах. Реализация низкотемпературной и высокоскоростной СП деформации представляет, таким образом, актуальную научную и прикладную задачу современного материаловедения.

Недавние работы показали, что в алюминиевых сплавах формирование ультрамелкозернистого (УМЗ) состояния с регламентированным распределением легирующих элементов в виде вторичной упрочняющей фазы, а также сегрегаций, либо прослоек вдоль границ зерен приводит к уникальному комплексу свойств, одновременно повышается прочность, пластичность и электропроводность материала. Кроме того, было показано, что измельчение зерен до наноразмерного диапазона в ряде сплавов позволяет реализовать в них эффект сверхпластичности при низких и даже сверхнизких для СП температурах (ниже 0.5T_{пл}) [2,3]. Реализация деформации при таких условиях позволит снизить степень деградации микроструктуры и сохранить высокую прочность наноструктурных алюминиевых сплавов [4,5]. Поэтому актуально получить информацию в какой степени сохраняются уникальные свойства УМЗ материала после окончания деформации в условиях СП при пониженных температурах, и какие микроструктурные изменения происходят при реализации такой деформации. Обнаруженные особенности механического поведения этих сплавов со специальными наноструктурами откроют новые возможности для создания перспективных легких и высокопрочных изделий и конструкций.

Например, сегодня актуально получение композиционных материалов (КМ) с использованием деформационных воздействий, когда металлическая основа КМ при его получении находится в твердом, а не жидком состоянии [6]. При классическом получении боралюминия горячим прессованием, боромагния и боротитана, либо композитов на основе титановых сплавов и волокон карбида кремния необходимо применение высокотемпературной деформации для активизации диффузионных процессов, что приведет к разупрочнению матричной составляющей. Поэтому целью данной работы предложена идея использовать формирование специальных наноструктурных состояний алюминиевых сплавов при получении КМ при гораздо более низких температурах за счет реализации СП при пониженных температурах. Это может решить проблемы образования межфазных соединений.

В настоящей работе за счёт термомеханической обработки, включающей в себя: закалке с температуры 480°C и интенсивную пластическую деформацию, была сформирована однородная УМЗ структура сплава 1565ч системы Al-Mg, образованная преимущественно большеугловыми границами (БУГ) зерен, размер зерен составил 100-200 нм. Формирование УМЗ состояния позволило достичь в сплаве 1565ч высоких значений предела прочности до 800 МПа.

По результатам аттестации механических свойств УМЗ сплава при температурах 200-400°C в интервале скоростей 5×10^{-4} с⁻¹ до 1×10^{-2} с⁻¹, было установлено, что материал в

данном состоянии проявляет признаки СП: большие значения удлинения 170-560 %, параметр скоростной чувствительности 0,32-0,73 при низких напряжениях течения.

По результатам аттестации механического поведения проведено моделирование получения Al-B волокнистого композита в условиях СП компактирования при температурах 300-400°C с целью определения технологических параметров изготовления композита.

Моделирование показало, что наиболее интенсивная деформация происходит у границы с волокном (рис. 1а), что должно обеспечить образование качественного соединения алюминиевой матрицы с волокном. Также по результатам моделирования определены эквивалентные напряжения в волокне (рис.1б), которые не приводят к разрушению волокна во время сжатия. Получены пилотные образцы борного композита с УМЗ алюминиевой матрицей в условиях СП с качественным твердофазным соединением (Рис. 1в).

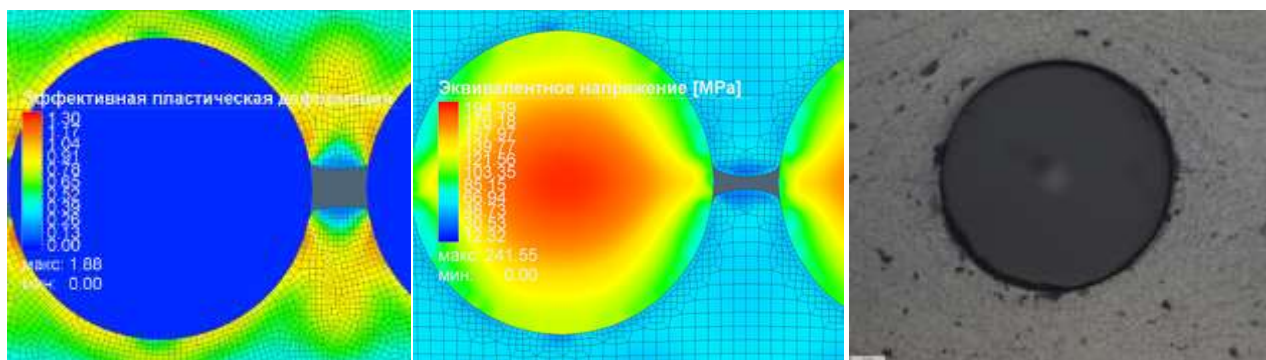


Рис. 1. Результаты моделирования: эффективная пластическая деформация (а), эквивалентные напряжения (б); качественное твердофазное соединение борного волокна с УМЗ алюминиевой матрицей (в)

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-29-00866, <https://rscf.ru/project/22-29-00866/>.

Литература

1. Сверхпластичность ультрамелкозернистых сплавов: эксперимент, теория, технологии/ ред. кол.: Мулюков Р. Р., Имаев Р. М., Назаров А. А., Имаев М. Ф., Имаев В.М. Москва. Наука. 2014. 284 с.
2. E.V. Bobruk, M. Yu. Murashkin, V. U. Kazykhanov, R. Z. Valiev // Advanced engineering materials. 2019. V.21 (1). #1800094.
3. E.V. Bobruk, M.Yu. Murashkin, I.V. Lomakin, V.U. Kazykhanov, R.Z. Valiev // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. 2019. 461. # 012090.
4. Bobruk E.V. Murashkin M.Y. Ramazanov I.A. Kazykhanov V.U. Valiev R.Z. // Materials. 2023. V. 16. # 727.
5. E.V. Bobruk, P.D. Dolzhenko, M.Y. Murashkin, R.Z. Valiev, N.A. Enikeev // Materials. 2022. V. 15. # 6983.
6. M. Mabuchi, J. Koike, H. Iwasaki, K. Higahi, T. Langdon // Materials Science Forum Vols. 170-172, Edit. by T. Langdon, Trans Tech Publication, Switzerland. 1994. pp.504-512.

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭКСТРАОРДИНАРНОГО ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА В ТОНКИХ АНТИФЕРРОМАГНИТНЫХ ПЛЕНКАХ

Е.В. Богданова, С.В. Белим

Омский государственный технический университет, Омск
ev_true@mail.ru

Фазовые переходы и критические явления являются актуальными темами в исследованиях физики конденсированного состояния вещества и статистической физики.

В критической точке непрерывного перехода система проявляет различные сингулярные поведения, характеризующиеся скачками корреляционных функций. При наличии свободной поверхности в системе возможно появление новых магнитных свойств, отличных от поведения объемных систем [1-5]. В тонких пленках, в зависимости от их толщины, могут присутствовать обычный фазовый переход, специальный фазовый переход и экстраординарный фазовый переход. Экстраординарный фазовый переход в тонких пленках необходимо исследовать отдельно, т.к. он отличается от аналогичного перехода в полубесконечных системах и отличается от обычного фазового перехода в плёнках. Для таких фазовых переходов в ряде работ [6, 7] была предложена модель перехода с логарифмическим ростом радиуса корреляции при приближении к точке фазового перехода, в отличие от обычных фазовых переходов второго рода, для которых этот рост происходит по степенному закону. Расчеты этой статьи показали, что экстраординарный фазовый переход отличается от обычного фазового перехода. Компьютерное моделирование таких переходов требует доработки модели.

Цель настоящей статьи – исследование фазовых переходов в тонких антиферромагнитных пленках, описываемых моделью Изинга, с помощью компьютерного моделирования. Тонкая пленка представляет собой набор атомных слоев с кубической кристаллической решеткой. Модель Изинга предполагает, что спин S_i может принимать одно из двух значений (+1/2 или -1/2). Взаимодействие между ближайшими соседями носит антиферромагнитный характер. Вид фазового перехода определяется толщиной пленки, т.к. в тонких пленках нельзя пренебрегать влиянием поверхностного слоя спинов на основной объем. Также вид перехода зависит от отношения констант обменного взаимодействия на поверхности и в объеме системы ($R = J_S/J_B$), т.к. значение R влияет на поверхностную энергию системы. В работе рассматривались пленки толщиной (D) от 4 до 16 слоев с шагом $\Delta D = 2$. Линейные размеры системы (L) изменялись от 16 до 64 с шагом $\Delta L = 16$. Отношение констант обменного взаимодействия изменялось от 1.0 до 3.0 с шагом $\Delta R = 0.1$. Вычислялись температура Нееля T_N антиферромагнитного фазового перехода в основном объеме системы и температура поверхностного фазового перехода T_s , по этим данным строились фазовые диаграммы пленок различной толщины D при различных параметрах R . Фазовые диаграммы существенно зависят от толщины пленки, т.к. спины поверхностного слоя влияют на ориентацию спинов в основном объеме. Влияние поверхностных спинов на спины в объеме системы становится существенным и может определять поведение системы, если количество поверхностных и объемных соизмеримо. Пренебречь этим влиянием можно только в случаях, когда основной объем пленки по своим размерам существенно превышает количество спинов в поверхностном слое.

Для пленок толщиной $D = 4$ размеры основного объема совпадают с размерами поверхности, для $D = 6$ основной объем превышает в два раза размеры поверхностного слоя. В связи с этим температуры для поверхностного фазового перехода T_s и температура Нееля в основном объеме T_N совпадают. В пленках с толщиной $D \geq 8$ существует критическое значение отношения констант обменного взаимодействия R_c , выше и ниже которого поведение системы различается. Ниже R_c температуры T_s и T_N совпадают. Выше R_c , в системе существует два фазовых перехода: при температуре T_s – поверхностный фазовый

переход, при температуре T_N – экстраординарный. Фазовая диаграмма для пленки толщиной $D = 10$ представлена на рисунке 1.

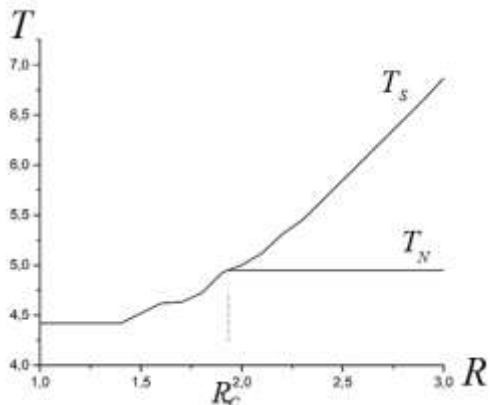


Рис. 1. Фазовая диаграмма для антиферромагнитной пленки толщиной $D = 10$.

Экстраординарный фазовый переход в тонких пленках отличается от аналогичного перехода в полубесконечных системах. При понижении температуры системы сначала происходит фазовый переход в одноатомном поверхностном слое при температуре T_S (поверхностный фазовый переход), а затем при более низкой температуре T_N ($T_N < T_S$) наблюдается фазовый переход в основном объеме пленки (экстраординарный фазовый переход). Такая последовательность упорядочивания спинов системы влияет на поведение термодинамических функций вблизи экстраординарного фазового перехода. Упорядоченные спины поверхности оказывают положительное влияние на процессы упорядочивания в основном объеме системы. Две свободные поверхности играют роль внешнего поля, сопряженного с параметром порядка, для спинов в основном объеме системы. Как хорошо известно, внешнее поле приводит к размытию фазового перехода. Такое размытие усложняет точное определение температуры экстраординарного фазового перехода. Определение температуры фазового перехода с помощью кумулянтов Биндера для параметра порядка затруднена, т.к. отсутствует четко локализованная точка пересечения графиков. Определить температуру фазового перехода и род фазового перехода можно по энергетическим кумулянтам V . Для этих кумулянтов в точке фазового перехода наблюдается минимум.

Род фазового перехода определяется по графику зависимости V от L^{-2} , где L размер системы. Если точка пересечения данного графика с осью ординат имеет значение $2/3$, то наблюдается фазовый переход второго рода (рис. 2).

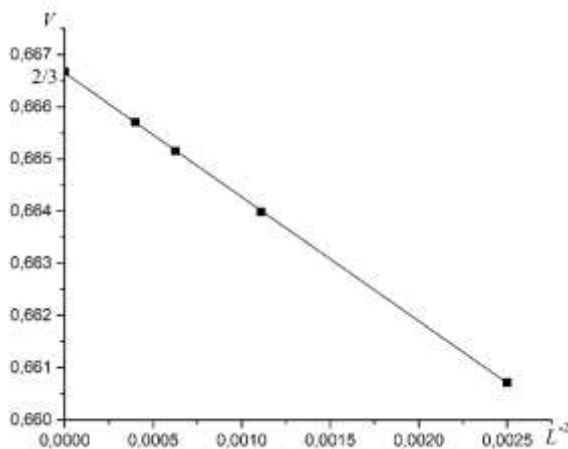


Рис. 2. Зависимость энергетических кумулянтов V в точке фазового перехода от L^{-2}
 $D = 16, R = 2.0$.

Полученные результаты для всех значений отношения констант обменного взаимодействия R и всех значений толщины пленки D позволяют утверждать, что экстраординарный фазовый переход является фазовым переходом второго рода.

Итак, подводя итоги, можно констатировать следующее:

1. При толщине пленок выше некоторого предела ($D \geq 8$), в случае, если отношение поверхностной энергии обменного взаимодействия превышает некоторое пороговое значение, происходит разделение объемного и поверхностного фазовых переходов.

2. После перехода поверхностного слоя в антиферромагнитную фазу основной объем системы упорядочивается при более низкой температуре в результате экстраординарного фазового перехода. Экстраординарный переход является фазовым переходом второго рода. Упорядоченные спины поверхности играют роль внешнего поля, сопряженного антиферромагнитному параметру порядка основной системы и приводят к размытию фазового перехода.

Исследования выполнены при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 23-29-00108.

Литература

[1] Binder, K. Surface effects on magnetic phase transitions / K. Binder, P.C. Hohenberg // Phys. Rev. B – 1974. – Vol. 9 – P. 2194.

[2] 31. Binder K. Magnetic surface phenomena/ Phase transition and critical phenomena – 1983. – Vol. 3. – P. 325-331.

[3] Lubensky, T.C. Critical phenomena in semiinfinite systems. I. expansion for positive extrapolation length, / T.C. Lubensky, M. H. Rubin // Phys. Rev. B – 1975. – Vol. 11, – P. 4533.

[4] Lubensky, T.C. Critical phenomena in semiinfinite systems. II. Mean-field theory/ T.C. Lubensky, M. H. Rubin // Phys. Rev. B – 1975. – Vol. 12, – P. 3885.

[5] Barber, M.N. Scaling relations for critical exponents of surface properties of magnets, / M.N. Barber // Phys. Rev. B – 1973. – Vol. 8, – P. 407.

[6] Sun, Y. Quantum extraordinary-log universality of boundary critical behavior / Y. Sun, J.-P. Ly // Phys. Rev. B – 2022. – Vol. 106. – P. 224502.

[7] Zhang, L.-R. Surface criticality of the antiferromagnetic Potts model / L.-R. Zhang, C. Ding, Y. Deng, L. Zhang // Phys. Rev. B – 2022. – Vol. 105. – P. 224415.

ОПТИМИЗАЦИЯ РЕЖИМОВ СИНТЕЗИРОВАНИЯ ОКСИДНЫХ СЛОЕВ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ПЛАЗМЕННО-ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО ОКСИДИРОВАНИЯ НА ПОВЕРХНОСТИ СПЛАВА МЛ10 И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО LPSO-СОДЕРЖАЩЕГО Mg-REE СПЛАВА

Е. Д. Боргардт, А. О. Черетаева, А. В. Полунин, М. М. Криштал

Тольяттинский государственный университет, г. Тольятти
euletech13@gmail.com

Магниево-сплавные (МС) наряду с высокой прочностью обладают наиболее низкой среди промышленных материалов плотностью – вплоть до $1,35 \text{ г/см}^3$. Они используются для изготовления деталей и изделий с повышенными требованиями к весовым характеристикам, обладающих высокой прочностью и жесткостью [1]. Недостаточные твердость, износостойкость и антикоррозионные свойства обуславливают необходимость применения поверхностной обработки для соответствия всем техническим требованиям. В настоящее время [2] активно ведутся разработки новых экспериментальных магниевых сплавов, содержащих редкоземельные металлы и упрочняющую LPSO-фазу (long-period stacking-ordered), которая представляет собой цепочки упорядоченных включений, препятствующих перемещению дислокаций и упрочняющих сплав. Однако LPSO-фаза образует микрогальванические пары с окружающей матрицей основного элемента (Mg), что приводит к микрогальванической («межфазной») коррозии сплава. Эти обуславливают необходимость в барьерной защите таких материалов от доступа агрессивных (коррозионных) сред.

Эффективным и имеющим значительный потенциал к росту является метод электрохимического синтеза защитных керамических оксидных слоев – плазменно-электролитическое оксидирование (ПЭО) [3], позволяющий получать слой, состоящий из оксида обрабатываемого материала и компонентов электролита, в том числе, и на магниевых сплавах. Тем не менее, свойства получаемых на них оксидных слоев недостаточно высокие, а процесс ПЭО требует существенной оптимизации.

На настоящий момент технология ПЭО магниевых сплавов, содержащих LPSO-фазу, слабо отработана, что не позволяет «переносить» режимы получения оксидных слоев на традиционных сплавах магния (типа МЛ10 или МЛ15) на новый материал. Исходя из этого, необходимым начальным этапом при «трансфере» технологии ПЭО на новую подложку является подбор электротехнических параметров процесса при синтезировании слоев как на МЛ10, так и на Mg-REE и сравнение свойств полученных слоев. Базовым способом управления свойствами оксидных слоев при ПЭО является оптимизация электротехнических параметров процесса. К одним из главных электротехнических параметров, варьируя которые можно управлять свойствами оксидных слоев, относятся коэффициент заполнения импульса формовочного тока (DC, %) и соотношения токов в катодном и анодном полупериодах (C/A ratio). Цель данной работы – выявление влияния различных коэффициентов заполнения и соотношений токов на твердость, адгезионно-когезионные свойства и антикоррозионные свойства оксидных слоев, полученных на промышленном (на примере МЛ10) и экспериментальном (на примере $\text{Mg}_{97}\text{Y}_2\text{Zn}_1$ – Mg-6.8Y-2.3Zn-1Zr) магниевых сплавах, а также общность и особенности реализации технологии ПЭО на каждом из них.

Предварительно магниевые сплавы подвергали термообработке по режиму Т61 для достижения наивысших механических характеристик. Оксидирование велось в щелочно-фосфатно-фторидно-алюминатном электролите (1 г/л КОН; 10 г/л $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$; 10 г/л NaF; 15 г/л NaAlO_2). ПЭО выполняли при постоянной плотности тока (10 А/дм^2), частоте формовочных импульсов (250 Гц) и симметричных (по длительности) анодных и катодных импульсах и паузах между ними. Варьировали коэффициент заполнения DC (20%, 35%, 50%, 0,75%, 80%) и соотношение катодного и анодного токов C/A (0,1; 0,3; 0,5; 0,75; 1). Исследовали структуру, элементный и фазовый состав, твердость, адгезионную прочность,

антикоррозионные свойства (плотность тока коррозии, поляризационное сопротивление, модуль импеданса) полученных оксидных слоев.

Для обоих сплавов наибольшие толщины оксидных слоев наблюдаются при $C/A = 0,1$ и $0,3$, а также при $DC = 50\%$ и 65% . Для большинства токовых соотношений характерно повышение достигаемой толщины при повышении DC с 20% до 65% , а увеличение DC до 80% приводит к снижению толщины формируемого слоя. Аналогичное явление наблюдается при повышении C/A с $0,1$ до $1,0$: при повышении катодной составляющей тока происходит снижение толщины формируемого слоя. Независимо от коэффициента заполнения, при повышении соотношения токов средняя достигаемая толщина слоя снижается вдвое с $40\text{--}60$ мкм до $25\text{--}40$ мкм на МЛ10 и с $40\text{--}60$ мкм до $25\text{--}30$ мкм на LPSO-сплаве. Можно сказать, что наличие LPSO-фазы в магниевом сплаве не приводит к снижению производительности синтеза оксидного слоя методом ПЭО.

Для слоев, полученных при $C/A 0,1$ и $0,5$ и $DC = 50\text{--}65\%$ характерна наименее дефектная структура и наибольшая сплошность (рисунок 1).

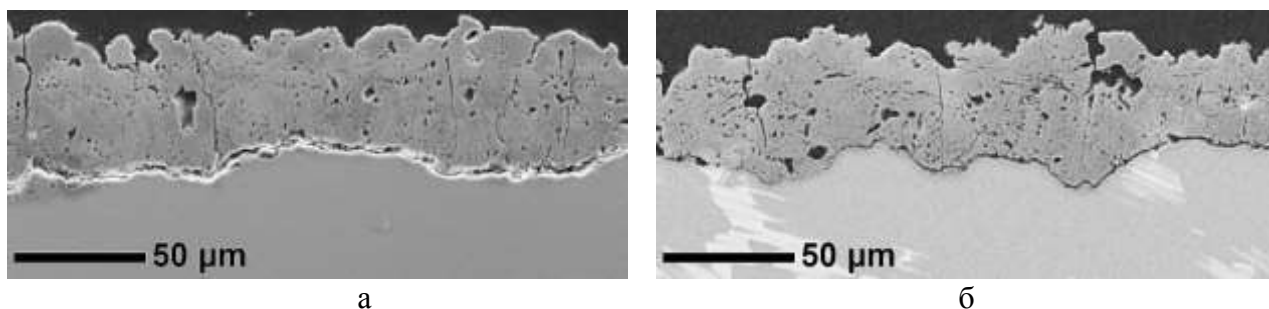


Рис. 1 – Поперечное сечение слоев, полученных при $C/A = 0,5$ и $DC = 50$ на МЛ10 (слева) и Mg-6.8Y-2.3Zn-1Zr (справа)

Повышение DC до 80% , а также C/A до $1,00$ приводит к повышению дефектности оксидного слоя с глубокими, практически до подложки, поровыми каналами.

Основными фазами оксидных слоев на обоих сплавах являются оксид магния MgO (периклаз) и алюминат магния $MgAl_2O_4$ (магнезиальная шпинель), суммарная доля которых составляет ~ 90 масс. % для большинства образцов. Также во всех оксидных слоях присутствует фторид магния MgF_2 и в некоторых – фтор-фосфат магния Mg_2PO_4F (вагнерит). Во всех оксидных слоях выявлена рентгеноаморфная фаза в количестве $\sim 8\text{--}20$ об. %. Степень кристалличности (DOC , %) для обоих вариантов сплавов соответствовала максимальному значению 90% при $DC = 20\%$ на всех вариантах C/A . Для обоих сплавов увеличение DC привело к снижению степени кристалличности на $7\text{--}10\%$. С ростом C/A выявлен рост доли MgO . При этом внутри каждой подгруппы C/A увеличение заполнения DC , % приводило к снижению количества фазы MgO на обоих сплавах для всех вариантов соотношений с $65\text{--}70$ % до $40\text{--}65\%$. Для обоих сплавов наблюдается эффект – замещения фазы MgO фазами $MgAl_2O_4$ и MgF_2 при увеличении DC , %. Характерно, что фаза фтор-фосфата магния (вагнерита) Mg_2PO_4F была выявлена только при $DC 65\%$ и 80% на соотношениях $0,1\text{--}0,75$.

Измерения микротвердости показали, что для всех образцов оксидных слоев средняя $HV_{0,01}$ лежит в диапазоне $550\text{--}700$ МПа на обоих сплавах. При этом для сплава МЛ10 наблюдается слабая тенденция снижения средней микротвердости оксидного слоя с $550\text{--}650$ МПа при $C/A 0,1\text{--}0,5$ до $450\text{--}550$ МПа при $C/A = 0,75\text{--}1,00$. Влияние коэффициента заполнения импульса практически не наблюдается. Для LPSO-сплава экстремум (максимум) микротвердости наблюдается при $DC = 35\%$ и $C/A 0,5\text{--}0,75$; при увеличении C/A до $1,00$ происходит снижение микротвердости для всех вариантов DC до 450 МПа.

Исследования адгезионной прочности показали, что максимальная (абсолютная) адгезионная прочность оксидных слоев наблюдается для обоих сплавов при низких токовых соотношениях – $CR 0,1$, а повышение CR приводит, как правило, к снижению абсолютной критической нагрузки продира. Однако удельная критическая нагрузка продира (F_c , Н/мкм, с

учетом толщины оксидного слоя) оксидных слоев имеет максимальные значения, как правило, при минимальном заполнении DC = 20% для всех токовых соотношений для обоих сплавов и достигает максимума ~0,9–1,1 Н/мкм на сплаве МЛ10. При этом с увеличением катодной составляющей наблюдается снижение адгезионной прочности оксидного слоя до 0,58 Н/мкм.

Для сплава Mg-6.8Y-2.3Zn-1Zr наблюдается отсутствие какой-либо явной взаимосвязи адгезионной прочности оксидного слоя с заполнением, однако более явно выражена зависимость Lc (Н) от соотношения C/A: увеличение с 0,1 до 1,0 приводит к падению критической нагрузки разрушения слоя с 42 Н до 22 Н, что соответствует $F_c = 0,83$ Н/мкм.

Проведенные коррозионные испытания показали, что без оксидного слоя оба сплава обладают крайне низкой антикоррозионной стойкостью в растворе 3,5 масс. % NaCl: плотность тока коррозии i_{corr} 20–25 мкА/см² для МЛ10 и 30–35 мкА/см² для Mg-6.8Y-2.3Zn-1Zr. Модули импеданса составили: 2–3 кОм*см² у МЛ10 и 1,2–1,8 кОм*см² у LPSO-сплава Mg-6.8Y-2.3Zn-1Zr. Обработка ПЭО позволила снизить плотности токов коррозии сплавов до 4х порядков – до величин 20–40 нА/см² и увеличить модуль импеданса до 7–9 МОм*см² (на 3 порядка). Для МЛ10 наименьшие величины плотности токов коррозии характерны для образцов, полученных при низких коэффициентах заполнения импульса DC = 20–35% и составляют порядка 20–80 нА/см². При C/A 0,75–1,00 для всех DC наблюдается рост токов коррозии до 100–200 нА/см², но влияние DC отсутствует.

Для LPSO сплава наименьшая i_{corr} характерна для образцов, полученных при DC = 35–50% и C/A 0,5 и составляет 40–80 нА/см². Отклонение от данного режима приводит к росту i_{corr} до 700–1000 нА/см². Однако явных тенденций влияния коэффициента DC и C/A на коррозионные характеристики выявлено не было.

Резюмируя, можно сказать, что для некоторых параметров (механические свойства, антикоррозионные свойства) были выявлены диапазоны, при которых достигаются максимальные свойства слоев. При этом явного (однозначного) негативного или положительного влияния LPSO-фазы сплава на его оксидируемость выявлено не было.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект No 20-79-10262, <https://rscf.ru/project/20-79-10262/>).

Литература

1. Pekgülyüz M.O. (Mihriban O., Kainer K.U., Kaya A.A. Fundamentals of magnesium alloy metallurgy. P. 368.
2. Linderov M. et al. On the Corrosion Fatigue of Magnesium Alloys Aimed at Biomedical Applications: New Insights from the Influence of Testing Frequency and Surface Modification of the Alloy ZK60 // Materials 2022, Vol. 15, Page 567. Multidisciplinary Digital Publishing Institute, 2022. Vol. 15, № 2. P. 567.
3. Sikdar S. et al. Plasma Electrolytic Oxidation (PEO) Process—Processing, Properties, and Applications // Nanomaterials 2021, Vol. 11, Page 1375. Multidisciplinary Digital Publishing Institute, 2021. Vol. 11, № 6. P. 1375

ВЛИЯНИЕ АРМИРОВАНИЯ SiC НА ПРОЦЕССЫ ТРЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ БАББИТА Б83, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ЭКСТРУЗИИ

Ц.А. Быков¹, И.Е. Калашников¹, Л.И. Кобелева¹, Р.С. Михеев², И.В. Катин¹

¹*Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва*

²*Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана, Москва*
pbykov@imet.ac.ru

Свойства оловянных баббитов, традиционно применяемых в узлах трения, всесторонне изучены: низкий коэффициент трения и высокая степень прирабатываемости сопряжены с низкой износостойкостью и слабым сопротивлением усталостному разрушению. Использование таких баббитов в качестве матрицы для композиционных материалов (КМ) является перспективным направлением для преодоления указанных недостатков [1,2]. Хорошие показатели пластичности и ударной вязкости позволяют сплаву баббита качественно выполнять функции матрицы по передаче усилий наполнителю и предотвращению распространения усталостных трещин между компонентами КМ. Литейные способы изготовления КМ с дискретными наполнителями остаются наиболее дешевыми, но сопровождаются трудностями с введением наполнителя в расплав и обеспечением равномерного распределения наполнителя в матрице. Метод экструдирования с подогревом позволяет исключить подобные недостатки [3].

В настоящей работе исследовали влияние различного количества наполнителя на процессы трения при испытании КМ. В качестве матрицы выступал баббит Б83 ГОСТ 1320-74, армирующим наполнителем являлся SiC ГОСТ 26327—84 с размером частиц 40 мкм. Составы образцов представлены в таблице 1.

С помощью механического легирования подготавливали смесь порошков для экструдирования. Готовые смеси с различным содержанием наполнителя (3, 5 и 7 масс.%) прессовали при комнатной температуре при давлении 330 МПа. Заполненные пресс-формы нагревали до температуры $310 \pm 10^\circ\text{C}$ и выдерживали в течение 30 мин. Экструдирование проводили при давлении 320 ± 5 МПа. Диаметр получаемых образцов составил 6 мм. Для сравнения свойств также исследовали образцы баббита Б83 в состоянии поставки и экструдированные образцы из порошка баббита без наполнителя.

Для всех образцов измеряли твёрдость по Бриннелю (НВ) и плотность, методом гидростатического взвешивания.

Трибологические испытания образцов КМ проводили в условиях сухого трения скольжения на установке SETR UMT Multi-Specimen Test System по схеме палец (образец КМ) – диск (сталь 45) при удельной нагрузке 1 МПа. Время испытания – 2000 с, скорость – 0,5 м/с. Испытания проводили на воздухе при температуре $20 \pm 1^\circ\text{C}$ и влажности $60 \pm 4\%$. Потерю массы образцов фиксировали после окончания всего цикла испытания взвешиванием на аналитических весах с точностью $\pm 0,5 \times 10^{-3}$ г. Интенсивность изнашивания I_m рассчитывали по формуле: $I_m = \Delta m / L$, где Δm — потеря массы образца; L — путь трения.

Результаты измерения твёрдости и плотности показывают (табл. 1), что увеличение содержания высокопрочных керамических частиц SiC приводит к увеличению твёрдости КМ, в среднем на 10%. Плотность КМ и с увеличением доли наполнителя ожидаемо уменьшается. Это обусловлено тем, что частицы карбида кремния имеют меньшие удельные массовые характеристики ($3,21 \text{ г/см}^3$) по отношению к матричному сплаву баббита Б83 ($7,6 \text{ г/см}^3$).

На рисунке 1 представлены, как примеры, диаграммы записи изменения коэффициента трения в процессе испытания для образцов баббита в исходном состоянии и экструдированного с добавлением 5 масс.%SiC. Видно, что коэффициенты трения отличаются не только значениями, но и характером поведения. Поэтому для оценки процесса

трения следует использовать показатель стабильности, значения которого соответствуют среднеквадратичному отклонению значений коэффициента трения, измеренному на участках для каждой удельной нагрузки. Чем ниже значения показателя, тем стабильнее протекает процесс трения. Увеличение показателя стабильности может свидетельствовать об изменении механизмов изнашивания в зоне трения [4].

Таблица 1. Состав и свойства образцов

№ обр.	Состав	Твёрдость, НВ	Плотность, ρ г/см ³	Интенсивность изнашивания, I_m мг/м	Коэффициент трения, $f_{тр}$	Показатель стабильности, α
1	Б83 сп	23,6	7,559	0,147	0,04435	0,06992
2	Б83 порошок	23,3	7,629	0,132	0,4273	0,0627
3	Б83+3 масс.%SiC	25,0	6,856	0,126	0,5952	0,08562
4	Б83+5 масс.%SiC	25,4	6,718	0,121	0,6313	0,06577
5	Б83+7 масс.%SiC	24,6	6,251	0,112	0,6532	0,05831

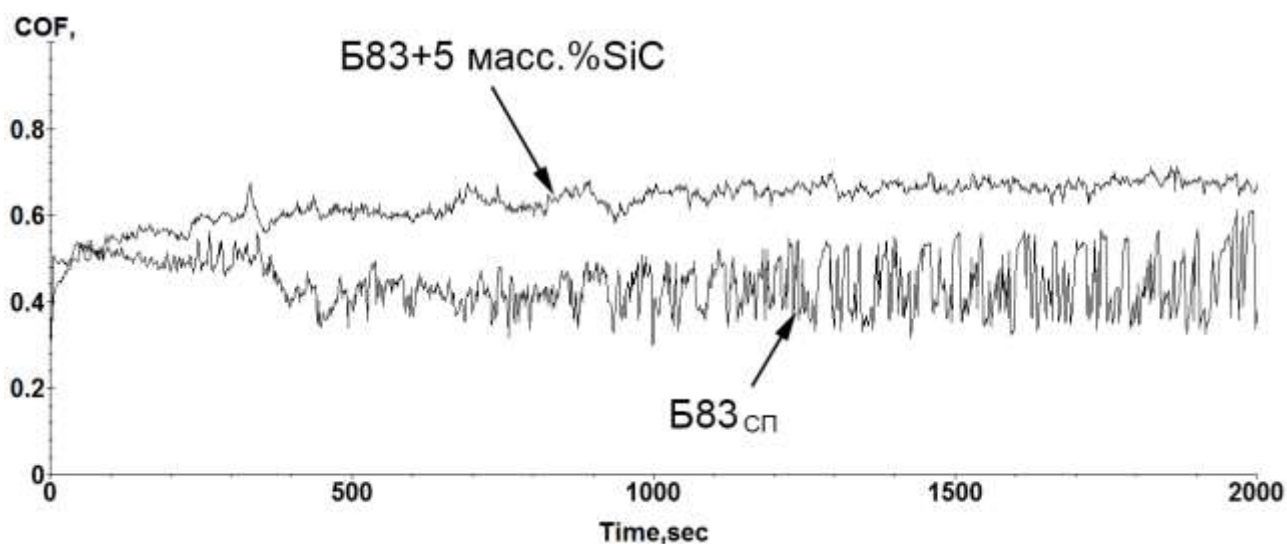


Рис. 1. Коэффициенты трения образцов

Из анализа данных об сопротивлении износу видно, что обработка в шаровой мельнице и последующая экструзия снизили интенсивность изнашивания образцов чистого баббита. Введение наполнителя SiC в состав экструдированных образцов из баббита также способствует увеличению износостойкости (табл .1).

Наиболее низкий коэффициент трения наблюдается у образца после экструдирования стружки (табл .1), что может быть связано с измельчением интерметаллидов. В свою очередь, введение и увеличение содержания карбида кремния приводит к увеличению коэффициента трения, что связано с большим количеством твёрдой составляющей SiC. Измельчение интерметаллидов у экструдированного образца без армирующих добавок положительно сказывается на показателе стабильности. Введение 3 масс.%SiC ухудшает стабильность процесса трения из-за разницы в твердости матрицы и наполнителя. Дальнейшее повышение содержания армирующих частиц стабилизирует процессы трения, т.к. твердые частицы SiC, заполняя поверхность трения, начинают воспринимать основные нагрузки, выполняя роль опор.

Заключение. Методом экструзии изготовлены образцы композиционного материала на основе баббита Б83, упрочненного частицами SiC различного процентного содержания. Отмечено положительное влияние способа изготовления на трибологические характеристики материала. Показано влияние количества наполнителя на процессы трения КМ. С одной стороны увеличение содержания армирующих частиц повышает сопротивление износу и стабилизирует процессы трения, с другой стороны большая доля наполнителя повышает коэффициент трения. При использовании данных материалов для создания износостойких антифрикционных слоев следует учитывать многофакторность процессов трения и подбирать составы КМ.

Литература

1. P.A. Bykov, I.E. Kalashnikov, L.I. Kobeleva, I.V. Katin, R.S. Mikheev. // Letters on Materials. 2022. V 12(3). P. 219-224.
2. A. Zeren, E. Feyzullahoglu, M. Zeren // Materials & Design. 2007. V 28(1). P. 318-323.
3. Л.К. Болотова, И.Е. Калашников, Л.И. Кобелева, П.А. Быков, И.В. Катин, А.Г. Колмаков, Н.Б. Подымова // Физика и химия обработки материалов. 2017. № 2. С. 63-70.
4. П.А. Быков, И.Е. Калашников, Л.И. Кобелева, И.В. Катин, Р. С. Михеев // JARiTS. 2023. I 35. P. 79-83.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ФОРМИРОВАНИЯ УЛЬТРАМЕЛКОЗЕРНИСТЫХ СТРУКТУР ДУПЛЕКСНОГО ТИПА ПРИ ДЕФОРМАЦИОННО-ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКЕ ГЕТЕРОФАЗНЫХ ЖАРОПРОЧНЫХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ НИКЕЛЯ

Валитов В.А., Галиева Э.В., Ганеев А.А.

Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, г. Уфа
Valitov_VA@imsp.ru

В настоящей работе обобщены результаты многолетних систематических исследований закономерностей структурообразования при деформационно-термической обработке (ДТО) широкой гаммы деформируемых никелевых сплавов (ЭК61, Inconel 718, ЭИ437, ЭИ698, ЭП742, ЭП962, ЭК79, ЭП975), а также гранульных сплавов (Astroloy, ЭП741НП). Показано, что контролируемое изменение параметров упрочняющей фазы, ее связи с матрицей и режимов деформационно-термической обработки позволяет управлять процессами структурообразования за счет целенаправленного изменения действующих механизмов деформации и рекристаллизации. Выявлены условия, при которых в дисперсионно-твердеющих никелевых сплавах могут развиваться следующие рекристаллизационные процессы:

- ✓ рекристаллизация с образованием структуры матричного типа и последующим выделением частиц по непрерывному механизму;
- ✓ комплексная реакция рекристаллизации и прерывистого выделения упрочняющей фазы;
- ✓ огибание частиц границами рекристаллизованных зерен;
- ✓ формирование субзеренной структуры;
- ✓ рекристаллизация с образованием структур типа микродуплекс, а также ультрамелкозернистой и нанокристаллической структур дуплексного типа в процессе деформационно-термической обработки с постадийным снижением температуры деформации.

Со снижением температуры деформации до более низких гомологических температур, соответствующих теплой и холодной деформации технологическая пластичность крупнозернистых никелевых сплавов резко снижается и обычно не превышает $\epsilon \leq 30\%$.

Для накопления больших деформаций, необходимых для формирования зерен соответствующих СМК и НК диапазону, был разработан единый методологический подход, заключающийся в осуществлении многостадийной ДТО объемных и листовых полуфабрикатов. Следуя понятию интенсивной пластической деформации, как деформации, предназначенной для формирования в металлических материалах наноструктуры. Сущность ДТО заключалась в использовании дробной деформации (осадки, всестороннейковки, прокатки или их комбинации) с промежуточными отжигами при температуре деформации. При этом производится последовательное снижение температуры деформации и отжига, начиная от $0,9 \div 0,8 T_{пл}$ до $0,6 \div 0,5 T_{пл}$. В результате такой обработки крупнозернистая структура сначала трансформируется в мелкозернистую структуру типа микродуплекс, затем в ультрамелкозернистую и далее в нанокристаллическую структуру дуплексного типа, т.е. соответственно в структуры типа «субмикродуплекс» и «нанодуплекс». Разработанный методологический подход реализован в ряде способов, научная новизна которых защищена патентами РФ № 2041284, 2119842, 2269585, а также европейским патентом EP № 0 909 339 B1.

Выявлены общие закономерности и особенности механизмов трансформации при низкотемпературной ДТО микродуплексной структуры в субмикродуплексную в никелевых сплавах с различным типом морфологией упрочняющей фазы. Детальный сравнительный анализ микроструктурных изменений, происходящих в деформируемых никелевых сплавах

ЭП975, ЭК79 и гранульном сплаве ЭП741НП, которые упрочняются γ' -фазой на основе интерметаллида $Ni_3(Al,Ti)$, показал, что на второй низкотемпературной стадии ДТО микродуплексная структура, во всех случаях преобразуется в УМЗ структуру смешанного типа, которая включает УМЗ составляющую типа субмикродуплекс с размером зерен γ -фазы и некогерентных частиц-зерен γ' -фазы менее 1мкм и крупных частиц-зерен γ' -фазы размером от 1,5 до 5мкм, которые были унаследованы от микродуплексной структуры, образованной ранее на первой высокотемпературной стадии ДТО. Количество и размер крупных частиц-зерен γ' -фазы коррелирует с объемной долей γ' -фазы, которая может выделиться в конкретном сплаве. Наиболее детальные исследования параметров смешанной УМЗ структуры были проведены на сплаве ЭП741НП. В этом сплаве, также, как и в сплаве ЭП975 объемная доля упрочняющей фазы составляет ~55%. Сформированная в этих сплавах УМЗ структура смешанного типа включает УМЗ составляющую типа субмикродуплекс с размером зерен γ -фазы и некогерентных частиц-зерен γ' -фазы размером 0,7-0,95мкм и крупные зерна γ' -фазы размером от 2,9 до 5мкм. Объемная доля таких крупных частиц зерен γ' -фазы не превышает 20-25%. Объемная доля рекристаллизованной УМЗ составляющей субмикродуплексного типа превышает 50%. Очевидно присутствие в структуре исследованных никелевых сплавов никелевого сплава УМЗ составляющей субмикродуплексного типа обеспечивает реализацию эффекта низкотемпературной сверхпластичности, которая проявляется при низких температурах, близких к температурам старения и даже эксплуатации указанных материалов.

Следует отметить, что даже в сплаве ЭК61 с другой морфологией и типом упрочняющей метастабильной γ'' -фазы на основе интерметаллида Ni_3Nb , которая в процессе ДТО преобразуется в термически стабильную δ -фазу(Ni_3Nb) при низкотемпературной ДТО структура микродуплексного типа трансформируется в УМЗ структуру смешанного типа: УМЗ составляющая представляет собой структуру типа субмикродуплекс со средним размером зерен γ -фазы $0,8\pm 0,2$ мкм и некогерентных частиц δ -фазы эллипсоидной формы размером $0,75\pm 0,15$ мкм (Рисунок 1а). При этом в структуре сплава наблюдали также крупные частицы δ -фазы размеров до 1,5 мкм, которые сохранились и являются «наследственными», образованные на высокотемпературной стадии ДТО, в процессе которой была сформирована микродуплексная структура. Оказалось, что даже интенсивная низкотемпературная (750°C) ДТО с использованием схемы всесторонней изотермическойковки, которая может быть отнесена к методам интенсивной пластической деформации, привела только к частичному измельчению отдельных крупных частиц δ -фазы до размера менее 1мкм за счет их фрагментации при низкотемпературной ДТО, как это имело место на высокотемпературной стадии ДТО.

Вышеприведенные результаты явились основой для разработки методики прогнозирования конкретных термомеханических режимов получения мелкозернистой структуры типа микродуплекс, а также ультрамелкозернистой и даже нанокристаллической структур дуплексного типа. Это позволило охватить практически весь спектр микроструктурных состояний, которые могут быть получены посредством разработанного способа ДТО в дисперсионно-твердеющих сплавах на никелевой и никельжелезной основе с различным типом упрочняющей фазы.

Исследования режимов ДТО на формирование УМЗ структур в никелевых сплавах ЭИ437, ЭИ698, ЭП742, ЭП962, ЭК61 и ЭП741НП выполнены в рамках Госзадания ИПСМ РАН 122011900470-7. Исследование механизма формирования УМЗ структур в сплавах ЭК79 и ЭП975 выполнены в рамках проекта РФФ № 22-79-00271.

ДИСЛОКАЦИОННЫЕ ПОЛОСЫ СДВИГА В МАГНИЕВОМ СПЛАВЕ Mg-1.5Nd: КИНЕТИКА ОБРАЗОВАНИЯ И ВЛИЯНИЕ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

E.V. Vasilev¹, **Jie Wang**², **Gaoming Zhu**²

¹*University of New Hampshire, Durham, USA*

²*Shanghai Jiao Tong University, Shanghai, China*

evgenii.vasilev@unh.edu

В некоторых сплавах, например, в мягких сталях и алюминии, известен эффект прерывистой текучести, вызванный образованием полос Людерса. В магниевых сплавах эффект данный эффект зачастую связывали с образованием каскадов двойников растяжения, которые образуют характерную полосу сдвига. Недавно в некоторых сплавах магния были также обнаружены полосы сдвига, вызванные дислокациями, а двойниками [1], и данное явление представляет особый интерес для изучения и оценки его эффекта на механические характеристики материала.

В данной работе мы приводим экспериментальные наблюдения пластической нестабильности в сплаве Mg-1.5Nd и оцениваем ее влияние на механическое поведение данного материала. Используя метод DIC (digital image correlation), было зафиксировано образование и распространение полос локализованной деформации при растяжении и циклическом нагружении образцов. В частности, было установлено, что зарождению полосы сдвига предшествует образование языкообразных упругопластических неоднородностей деформации (Рис. 1). При зарождении, полоса деформации распространяется по всей ширине образца со скоростью не менее 0.02 м/с, после чего она расширяется параллельными фронтами со скоростью на несколько порядков ниже.

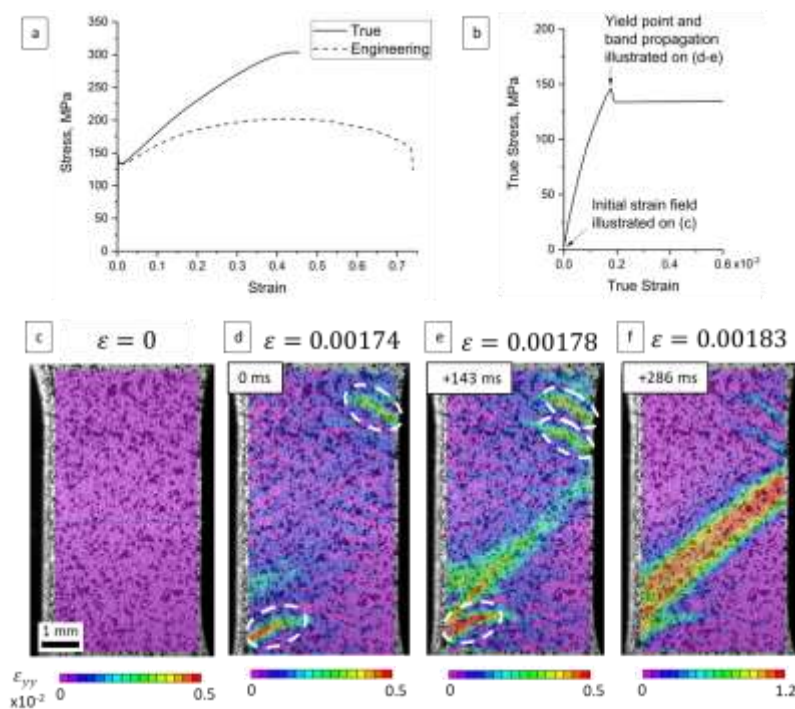


Рис. 1. (а) Кривая нагружения сплава Mg-1,5Nd, (b) увеличенный участок кривой, предшествующий пределу текучести, (с-ф) поля деформации ϵ_{yy} , белыми овалами выделены языкообразные локализации упругопластических деформаций, предшествующие образованию полосы сдвига.

Образование полосы сдвига оказывает небольшое положительное влияние на максимальное удлинение образцов с надрезом при растяжении - по всей видимости, локальное упрочнение материала в полосе способствует замедлению продвижения трещины. Очевидно, что в более прочном и менее пластичном материале данный эффект будет выражен в большей степени.

При циклическом нагружении (Рис. 2) дислокационная полоса сдвига формируется на первом этапе деформации, затем полностью исчезает при разгрузке, и снова образуется при приложении противоположной деформации. Такая неоднородная деформация повторяется при циклическом нагружении и отрицательно влияет на усталостную прочность, и эффект тем выше, чем больше амплитуда деформации.

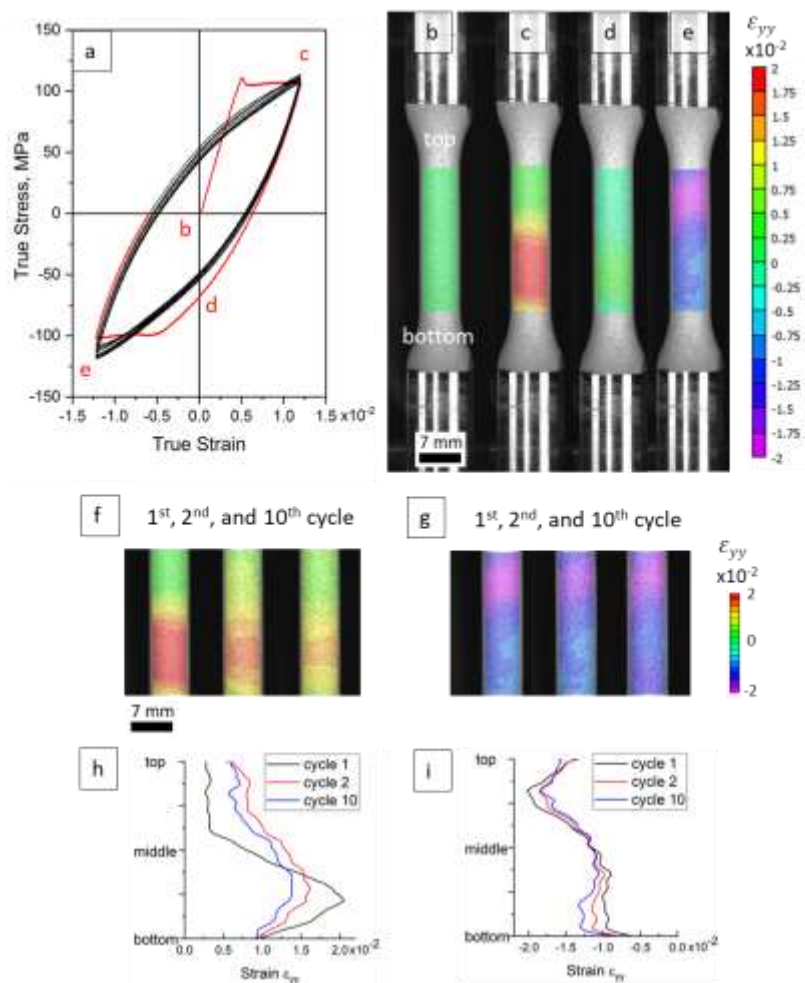


Рис. 2. (а) Кривая нагружения при циклическом растяжении-сжатии сплава Mg-1.5Nd. (b-e) Поля деформаций ϵ_{yy} на 1-м цикле нагружения: исходное (b), при максимальном растяжении (c), разгрузка до нулевой деформации (d), максимальное сжатие (e). (f,g) Поля деформаций ϵ_{yy} при максимальном растяжении и сжатии на 1, 2 и 10 циклах. (h,i) Распределения деформации ϵ_{yy} по поперечному сечению образца на 1, 2 и 10 циклах при максимальном растяжении и сжатии.

Литература

1. J. Wang, G. Zhu, L. Wang, Q. Zhu, E. Vasilev, X. Zeng, M. Knezevic // Materialia. 2017. № 15. С. 101038.

ЗАВИСИМОСТЬ УДАРНОЙ ВЯЗКОСТИ МЕТАЛЛОВ ОТ ДАВЛЕНИЯ

Л.С. Васильев¹, И.Л. Ломаев²

¹Удмуртский федеральный исследовательский центр УрО РАН, Ижевск, Россия

²Институт физики металлов УрО РАН, Екатеринбург, Россия

VasilyevLS@yandex.ru

Внешнее давление может существенно изменять механические свойства различных материалов. Эксперименты по обработке металлов давлением показывают, что при сжимающем давлении $p \geq 1$ ГПа значительно увеличивается пластичность многих металлов и сплавов и одновременно возрастает их устойчивость к разрушению [1, 2]. Это означает, что гидростатические нагрузки оказывают заметное влияние на динамическое поведение дислокаций. Но поскольку давление может взаимодействовать только с объемными деформациями, для того, чтобы его влияние на дислокации было заметным, необходимо, чтобы дислокации обладали определенным объемом, а упругие свойства среды зависели от давления.

Подобного рода эффекты можно обнаружить и в ряде других процессов физико-механической обработки металлов и сплавов. В частности, в последнее время широко применяются процессы получения неравновесных нанокристаллических сплавов методом механосплавления порошковых металлических систем различного химического состава в шаровых планетарных мельницах [3] и равноканальное угловое прессование сплавов [4]. Основная особенность этих технологий состоит в получении новых по химическому составу сплавов с помощью создания в них высоко дисперсной наноструктуры, которая способствует аномально высокой растворимости различных веществ в металлах. Важно, что наноструктура возникает только при пластическом деформировании металлов в условиях высоких гидростатических нагрузках. При этом, в процессе создания наноструктуры экспериментально наблюдается увеличение объема материала.

Теория образования наноструктур подробно рассматривалась в работах различных авторов (см., например, [5, 6]). В итоге было показано, что основная роль в образовании наноструктуры отводится процессам динамической рекристаллизации и двойникования с обязательной поддержкой этих процессов дислокационными потоками. Следовательно, динамическое поведение дислокаций в условиях гидростатического сжатия является определяющим не только для повышения пластичных свойств материалов, но и для процессов создания наноструктурированных сплавов с особыми свойствами.

Цель работы состоит в получении количественных оценок влияния давления на упругие свойства, подвижность дислокаций и ударную вязкость пластически деформируемых металлов и сплавов при конечных температурах.

Нелинейный характер зависимости модулей упругости среды от давления

В рамках модели Дебая и однопараметрического приближения Грюнайзена [7] в работе получены следующие зависимости упругих модулей металлов от давления.

$$K(\varepsilon) = K_0(1 - \varepsilon)^{2\gamma+1}, \quad (1)$$

$$\nu(\varepsilon) = \nu(0). \quad (2)$$

Здесь $K(\varepsilon)$ – модуль сжатия среды, зависящий от объемной деформации ε , K_0 – модуль сжатия среды в нормальных условиях, $\nu(\varepsilon)$ – коэффициент Пуассона в среде под давлением, $\nu(0)$ – коэффициент Пуассона в нормальных условиях, γ – постоянная Грюнайзена. Зависимость объемной деформации от давления p в системе координат наблюдателя определяется соотношением:

$$\varepsilon = 1 - \left\{ \frac{p(2\gamma+1)}{K_0} + 1 \right\}^{\frac{1}{(2\gamma+1)}}. \quad (3)$$

$$\varepsilon = \frac{V(\varepsilon) - V_0}{V(\varepsilon)} < 1. \quad (4)$$

Здесь $V(\varepsilon)$ – локальный объем среды под давлением, V_0 – объем среды в нормальных условиях.

Избыточный объем дислокаций

В работе представлена модель, позволяющая рассчитать избыточный объем на единицу длины краевой дислокации:

$$\Delta V = \frac{2\pi^2 \xi_1 \xi_2}{\gamma} \left\{ 1 - \sqrt{1 - \frac{\gamma^2 \beta^2 b^2}{\xi_1 \xi_2}} \right\}. \quad (5)$$

Основными параметрами в этой формуле являются b – вектор Бюргерса дислокации, ξ_1 – полуширина ядра дислокации в плоскости скольжения и ξ_2 – полуширина ядра в направлении, ортогональном плоскости скольжения,

$$\beta = \frac{\mu(1+\nu)}{3\pi K(1-\nu)}. \quad (6)$$

Влияние давления на динамические свойства дислокации

С учетом выражений (1) - (6) в работе получена зависимость подвижности дислокаций от давления:

$$\chi(p) = \chi_0 (1 - \varepsilon/3)^{-2} \exp \left\{ - \frac{F_0 [(1 - \varepsilon)^{2\gamma} (1 - \varepsilon/3)^3 - 1] + p\Delta V h}{k_B T} \right\}, \quad (7)$$

где: $\chi_0 = \frac{2h_0^2}{L_0 k_B T} D \exp \left\{ - \frac{F_0}{k_B T} \right\}$ – подвижность дислокаций в нормальных условиях. Здесь h – высота перегиба на линии дислокации, T – абсолютная температура, k_B – постоянная Больцмана, D – коэффициент диффузии перегиба вдоль барьера Пайерлса, L – равновесное расстояние между перегибами одного знака вдоль дислокационной линии, $2F$ – свободная энергия парного перегиба. Точное значение величины F в рамках теории упругости рассчитать не удастся, однако в хорошем приближении можно полагать, что при $p=0$ $F = F_0 \approx \mu_0 b^2 h \alpha$, численный коэффициент α : (0.05–0.2) не зависит от силовых постоянных [8].

Оценим изменение скорости движения дислокации в α - железе при $p = 1.6$ ГПа, $\alpha = 0.05$ и температуре 300К. В этом случае $\varepsilon = -0.01$, $k_B T > 4.2 \cdot 10^{-21}$ Дж, $h = b$, $p\Delta V h > 1.8 \cdot 10^{-21}$ Дж, $F^{(0)} [(1 - \varepsilon)^{2\gamma} (1 - \varepsilon/3)^3 - 1] > 1.9 \cdot 10^{-21}$ Дж. Подставив эти значения в выражение (7), находим: $\chi(p) \approx \chi_0/3$.

Таким образом, сжимающее давление $p \geq 1$ ГПа существенно ограничивает подвижность дислокаций при пластическом деформировании металлов.

Влияние давления на ударную вязкость металлов

Используя выражение (7), в работе получена зависимость вязкости пластически деформируемого металла от давления:

$$\eta(p) = \frac{1}{2b^2 \rho_d \chi(p)}. \quad (8)$$

Здесь ρ_d - плотность подвижных дислокаций. Из выражения (8) следует, что сжимающее давление $p \geq 1 \text{ ГПа}$ существенно увеличивает вязкость металлов при пластическом деформировании.

Согласно формулам (7) – (8) вязкость среды следует рассматривать как макроскопическое свойство, характеризующее сопротивление материала среды к образованию деформационных неоднородностей при перемещениях элементов объема под действием внешнего напряжения σ . На это указывает то обстоятельство, что в определение величины $\eta(p)$ входит плотность подвижных дислокаций ρ_d - макроскопическая характеристика среды в целом. Это свойство среды проявляется при любых неоднородных движениях материала. Физическая причина возникновения вязкости у пластически деформируемых материалов состоит в том, что любое движение дислокаций всегда создает неоднородности скоростного потока, поскольку при их движении материал ниже плоскости скольжения дислокации покоится, а материал выше этой плоскости движется. Следовательно, дислокации при свободном движении между препятствиями всегда испытывают вязкое трение, независимо от направления движения дислокации: это движение может происходить в любой плоскости скольжения.

Рассмотрим связи предлагаемой теории с известными микроскопическими моделями разрушения материалов и с экспериментом.

Наиболее известные математические теории зарождения и распространения микротрещин в металлах основаны на микроскопических моделях, использующих дислокационные представления о структуре дислокационных скоплений, подготавливающих условия для зарождения трещины, а также скоплений дислокаций, имитирующих поля напряжений и формирующих профиль поперечного сечения трещины [1, 8]. В последнем случае такие дислокации принято называть мнимыми или раскалывающими дислокациями [8]. Независимо от типа разрушения (хрупкого, квазихрупкого или вязкого) процесс разрушения условно принято делить на пять основных стадий: I – накопление латентной энергии за счет предварительной пластической деформации, II – зарождение микротрещины по одной из дислокационных схем, III – рост микротрещины за счет процессов пластической деформации и возможных процессов диффузионного массопереноса до макроскопических размеров, IV – развитие макроскопической трещины за счет механизмов релаксации внутренних напряжений при пластическом деформировании материала вблизи острия макротрещины, V – магистральное распространение (дорыв) [8]. В зависимости от типа разрушения вклад той или иной стадии в общий процесс разрушения может оказаться различным, но в любом процессе разрушения все пять его стадий в определенной мере всегда присутствуют [1, 8].

Очевидно, что энергетические затраты на реализацию любой из этих стадий процесса разрушения материалов в гидростатически сжатой среде будут увеличиваться, поскольку на каждой стадии процессы деформирования и разрушения осуществляются за счет передвижения дислокаций в вязкой среде. Таким образом, при приложении к металлу сжимающей гидростатической нагрузки, на всех стадиях процесса разрушения требуется увеличить энергетические затраты на работу по образованию и распространению трещины.

В связи с этим, обратим внимание на то, что суммарная работа по разрушению металла, учитывающая общие затраты энергии на создание и распространение трещины, а также на сопутствующее этому процессу пластическое деформирование материала, измеряется экспериментально, и при динамических испытаниях на разрушение образцов обозначается термином – ударная вязкость [1]. При этом считается, что чем выше ударная вязкость, тем менее склонен материал к хрупкому разрушению в условиях испытания [1]. Следовательно, увеличение энергетических затрат на разрушение металлов в условиях

гидростатического сжатия должно автоматически повышать и ударную вязкость материала, и как следствие - повышать устойчивость материалов к хрупкому разрушению.

Литература

1. П.И. Полухин, С. С. Горелик, В. К. Воронцов. Физические основы пластической деформации. М.: Металлургия, 1982. 584 с.
2. Г.Я. Гун. Теоретические основы обработки металлов давлением. М.: Металлургия, 1980. 456 с.
3. А.И. Гусев. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии / М.: ФИЗМАТЛИТ, 2005. 416 с.
4. Р.З. Валиев, И.В. Александров. Объемные наноструктурные металлические материалы: получение, структура и свойства. М.: ИКЦ Академкнига, 2007. 389 с.
5. L.S. Vasil'ev, S.F. Lomayeva. // J. Mater. Scie.-2004. V. 3. P. 5411–5415.
6. Л. С. Васильев, А. В. Корзников. // Деформация и разрушение материалов. 2014.-№ 3. С. 2—11.
7. Дж. Займан. Принципы твердого тела. М.: Мир. 1974. 472 с.
8. Владимиров В.И. Физическая природа разрушения металлов. М.: Металлургия. 1984. 280 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ ПОРОШКОВ, СОДЕРЖАЩИХ НАНОЧАСТИЦЫ ГРАФЕНА, ДЛЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В 3D-ПЕЧАТИ МЕТОДОМ SLS

Е.Д. Верховая, В. Д. Юловская

*РТУ МИРЭА, Лаборатория керамических материалов и технологий, Москва
verhova@mirea.ru*

Все большее применение среди перспективных методов изготовления изделий в наше время находит 3D-печать. Создание новых материалов, а также разработка способов их обработки в изделия являются актуальными задачами, поэтому целью работы является изучение свойств полимерной композиции на основе порошка полиамида-12 (ПА-12) и графена для оценки возможности ее использования в 3D-печати методом селективного лазерного спекания [1].

В ходе работы были получены следующие материалы: ПА-12 и композиции из ПА-12 и графена с разным процентом наполнения от 0,5% до 2%.

Таблица 1. Состав композиционных материалов

Наименование смеси	Состав
Полиамид-12	100% полиамида-12
Полиамид-12 + 0,5 графен	99,5% полиамида-12; 0,5% графена
Полиамид-12 + 1% графен	99% полиамида-12; 1% графена
Полиамид-12 + 1,5% графен	98,5% полиамида-12; 1,5 % графена

Для оценки распределения частиц в объеме композиционного материала использовали метод оптической микроскопии, а при помощи электронного микроскопа произвели измерение размера частиц и зафиксировали четкие границы раздела между наполнителем и полимерным материалом (рис. 1).

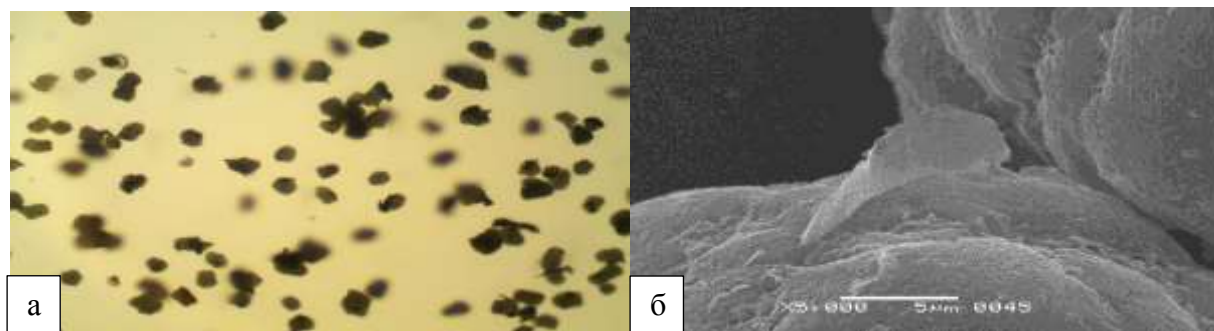


Рис. 1. (а) – снимок с оптического микроскопа; (б) – СЭМ

Также были проведены исследования реологических свойств материала: получены показатели сыпучести и усадки порошков (табл. 2).

Таблица 2. Полученные данные реологических характеристик

	ПА-12	ПА-12+0,5% графена	ПА-12 +1% графена	ПА-12+1,5% графена	ПА-12+2% графена
Сыпучесть, угол покоя, °	16,2	19,1	27,8	28,4	29,0
Усадка, отношение Хауснера	1,12	1,13	1,14	1,24	1,25

Для оценки возможности применения порошков в SLS-печати необходимо было определить проценты поглощения и пропускания (табл. 3). Чем больше процент поглощения, тем легче будет происходить спекание под действием лазерного луча, а процент пропускания не должен превышать 10%, так как при послойном спекании материала методом SLS должен спекаться только один верхний слой и лазерное излучение не должно проникать ниже этого слоя.

Таблица 3. Оптические характеристики композиций

Название материала	Коэффициент поглощения, %	Коэффициент пропускания, %
ПА-12	94,6	5,4
ПА-12+0,5% графена	94,4	5,6
ПА-12+1% графена	93,5	6,5
ПА-12+1,5% графена	94,0	6,0
ПА-12+2% графена	93,0	7,0

Методом широкодиапазонной диэлектрической спектроскопии были определены показатели электропроводности, диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь (рис. 2). При увеличении процента наполнения графеном происходил рост данных показателей.

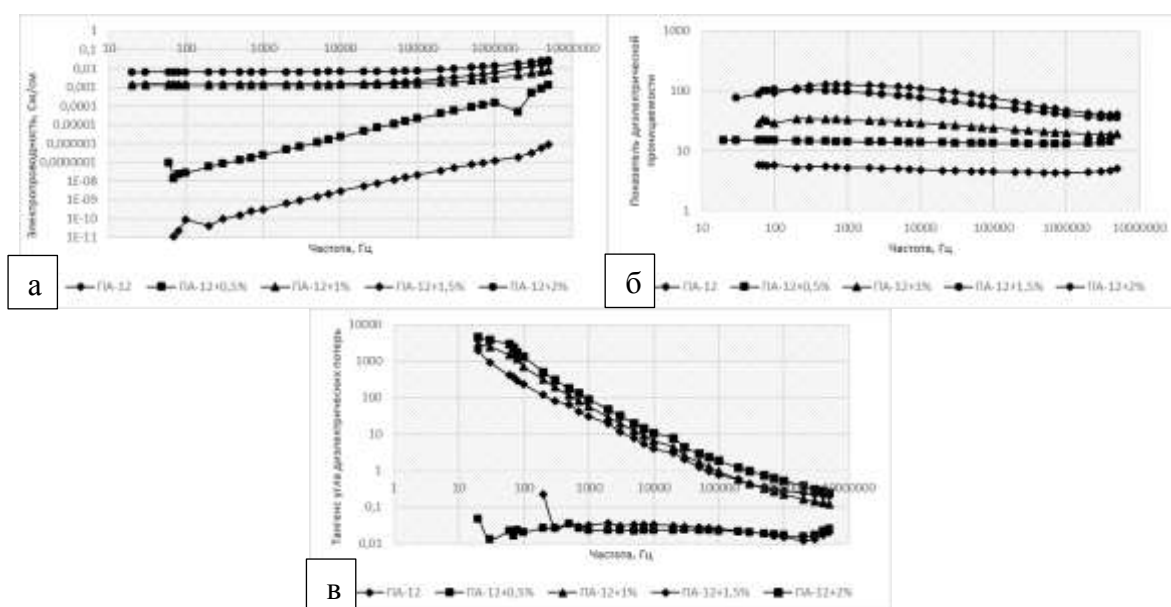


Рис. 2. Графики значений (а) – электропроводности, (б) – показателя диэлектрической проницаемости и (в) – тангенса угла диэлектрических потерь при различной концентрации графена в диапазоне частот переменного тока 20 Гц - 5 МГц

Проведенные исследования показали, что разрабатываемый материал соответствует требованиям, предъявляемым к материалам для SLS печати как по технологическим, так и по оптическим и электропроводящим характеристикам и может быть рекомендован для послойного нанесения проводящих слоев (табл.4).

Таблица 4. Таблица полученных результатов.

Свойства	0%	0,5%	1%	1,5%	2%
Форма	сферич.	сферич.	сферич.	близка к сферич.	близка к сферич.
Размер частиц, мкм	20-65	20-65	20-70	25-70	25-70
Угол покоя, °	16,22	19,08	27,79	28,43	29,04
Критерий Хауснера	1,12	1,13	1,14	1,24	1,25
Процент поглощения, %	94,6	96,2	96,1	92,5	91,4
Электропроводность	$6,7 \cdot 10^{-12}$ - $9,1 \cdot 10^{-7}$	$1,4 \cdot 10^{-8}$ - $1,3 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$1,3 \cdot 10^{-3}$	$6,1 \cdot 10^{-3}$

На основе всех проведенных экспериментов можно сказать, что материалами пригодными для использования в 3D-печати методом SLS являются композиционные материалы с 0,5% и 1% наполнения графеном, что позволяет получать материалы со значениями электропроводности от $6,7 \cdot 10^{-12}$ до $1,2 \cdot 10^{-3}$ См/см на низких частотах и от $9,1 \cdot 10^{-7}$ до $1,2 \cdot 10^{-3}$ См/см на высоких частотах. Материалы с такой электропроводностью будут востребованы в качестве антистатических материалов.

Работа выполнена в рамках инициативной НИР «Синтез керамики» РТУ МИРЭА.

Литература

- 1) А. Е. Сорокин, М. М. Платонов, С. А. Ларионов // "ТРУДЫ ВИАМ". Электронный научно-технический журнал. 2017. № 9. С. 35-42.

МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ДИФФУЗИИ ПО ВЫСОКОУГЛОВЫМ ГРАНИЦАМ ЗЕРЕН ОБЩЕГО ТИПА В МЕТАЛЛАХ НА ПРИМЕРЕ МЕДИ И ВАНАДИЯ

А.В. Вязьмин¹, А.Г. Липницкий¹, В.Н. Максименко², Д.О. Полетаев³,
А.И. Каргамышев⁴

¹*Белгородский государственный национальный исследовательский университет, Белгород*

²*Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка*

³*Сколковский институт науки и технологий, Москва*

⁴*Van Lang University, Ho Chi Minh City, Vietnam*

alexandr.vyazmin@yandex.ru

Диффузия по границам зерен (ГЗ), преимущественно общего типа, в поликристаллах металлов и сплавов, представляет важный процесс, контролирующий зернограницные (ЗГ) сегрегации, высокотемпературную ползучесть по механизму Коббла и другие процессы, контролируемые ЗГ диффузией. Основная характеристика этого процесса – коэффициент ЗГ диффузии может быть установлен из результатов диффузионных экспериментов в поликристаллах. Вместе с тем, экспериментальные исследования в этом направлении являются довольно сложной задачей и представлены относительно небольшим числом работ. В связи с этим возрастает роль молекулярно-динамического (МД) моделирования для получения недостающей информации о диффузионных характеристиках ГЗ. Вместе с тем, следует отметить ряд требований, которым должны удовлетворять теоретические методы на основе МД для получения достоверной количественной информации о ЗГ диффузии.

В рамках обсуждения отмеченных требований, в заявленном докладе представлен краткий обзор методов задания межатомных взаимодействий, метода построения модельных образцов для моделирования ЗГ диффузии в ГЗ общего типа и теоретического подхода к анализу результатов МД моделирования для расчетов коэффициентов ЗГ диффузии в соответствии с физическим смыслом такового коэффициента, определяемого из результатов реальных диффузионных экспериментов. Здесь следует отметить, что в этом случае традиционное использование метода на основе соотношения Эйнштейна-Смолуховского не корректно.

Среди известных методов задания межатомных взаимодействий отметим метод теории функционала электронной плотности, метод N-body и метод на основе теоремы Колмогорова («искусственные нейронные сети»), которые являются эквивалентными при достижении максимальной точности, однако имеют свои особенности при использовании приближений. Для достоверности прогноза диффузионных характеристик особое значение имеет точность прогноза температуры плавления, теплового расширения и характеристик вакансий. Это наиболее существенные свойства металлов, определяющие количественные значения коэффициентов диффузии при заданных температурах. Коэффициенты ЗГ диффузии, определяемые из диффузионных экспериментов, являются параметрами модели ГЗ как однородной ЗГ фазы определенной толщины. В связи с этим в докладе приводятся аналитические выражения, которые математически точно связывают среднеквадратичные смещения атомов при МД моделировании ЗГ образца с характеристиками отмеченной модели. Что позволяет напрямую сопоставлять рассчитанные коэффициенты ЗГ диффузии при заданных температурах с соответствующими экспериментальными значениями.

В качестве иллюстрации излагаемого в докладе подхода рассмотрены примеры расчетов коэффициентов ЗГ диффузии в меди и ванадии. Для меди получено хорошее согласие с результатами известных диффузионных экспериментов. В случае ванадия аналогичные эксперименты отсутствуют, а результаты расчетов представляют впервые установленные характеристики диффузии по высокоугловым границам зерен общего типа в ванадии.

ВЛИЯНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА СТРУКТУРУ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СВАРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ИЗ НИКЕЛЕВЫХ СПЛАВОВ ЭК79 И ЭП975

Р.Р. Габбасов^{1,2}, Э.В. Галиева¹, Е.Ю. Классман¹, В.А. Валитов¹

¹*Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, Уфа*

²*Уфимский государственный нефтяной технический университет, Уфа*

awesome.radim@yandex.ru

В настоящее время жаропрочные никелевые сплавы находят широкое применение в различных отраслях, включая авиацию, энергетику, нефтегазовую промышленность и другие. Их преимущества включают высокую прочность, устойчивость к коррозии и термическому воздействию, а также хорошие механические свойства [1].

Сварка давлением в условиях сверхпластичности является одной из наиболее эффективных методик соединения металлических деталей, поскольку при данном методе возможно снижение температуры сварки, что предотвращает оплавление соединяемых поверхностей и способствует сохранению однородной структуры.

Важным этапом в процессе изготовления сварных соединений из никелевых сплавов является термическая обработка, которая может существенно влиять на структуру и механические свойства соединений. Работа посвящена исследованию влияния послесварочной термической обработки на состояние структуры и механические свойства сварного соединения, полученного из жаропрочных никелевых сплавов ЭК79 и ЭП975 сваркой давлением в условиях сверхпластичности.

Исследуемые материалы в исходном состоянии имели мелкозернистую структуру дуплексного типа. Процесс сварки давлением проводился при температуре 1100°C. Термическая обработка включала в себя закалку при температуре 1130°C и двухступенчатое старение при температурах 850°C и 780°C.

После получения сварных соединений оба материала сохранили мелкозернистую структуру (Табл.1), в зоне соединения видно формирование общих зерен (Рис.1).

Таблица 1. Параметры микроструктуры сплавов.

Состояние	ЭП975		ЭК79	
	d(γ)	d(γ')	d(γ)	d(γ')
Исходное	8,0±0,9	3,3±0,3	9,4±0,8	2,7±0,3
СД	9,5±0,3	4,3±0,3	12,4±0,7	2,6±0,2
СД+ТО	8,3±0,4	4,1±0,3	153±25	0,21±0,03

По результатам энергодисперсионного анализа зоны соединения замечена диффузия W и Al из сплава ЭП975 в сплав ЭК79, а также встречная диффузия Cr. Ширина диффузионной зоны составила 20 мкм. Прочность зоны соединения составила 0.5 относительно предела прочности сплава ЭК79.

После проведения термической обработки структура сплава ЭП975 сохраняется мелкозернистой, а в сплаве ЭК79 произошло увеличение зерен γ -фазы более чем в 10 раз (Рис.2), при этом происходит растворение крупных частиц γ' -фазы и их выделением в теле зерен γ -фазы в виде мелких дисперсных частиц. Энергодисперсионный анализ показал, что ширина диффузионной зоны увеличивается до 35 мкм. Прочность зоны соединения возросла до 0.68 относительно предела прочности сплава ЭК79.

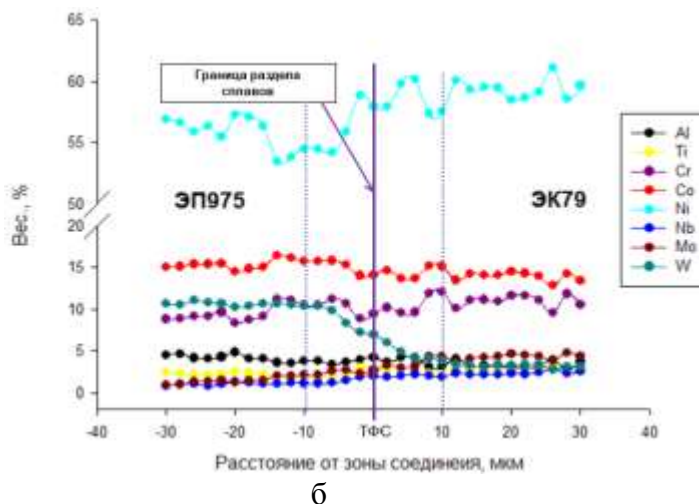
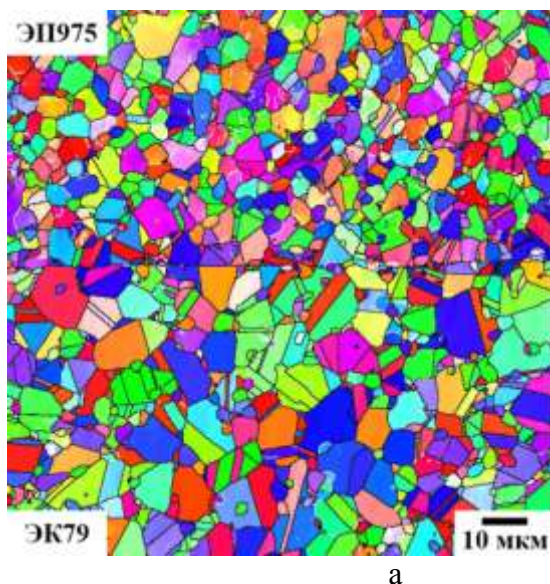


Рис. 1. EBSD-карта (а) и энергодисперсионный анализ (б) сварных образцов в сочетании ЭК79//ЭП975 после сварки давлением

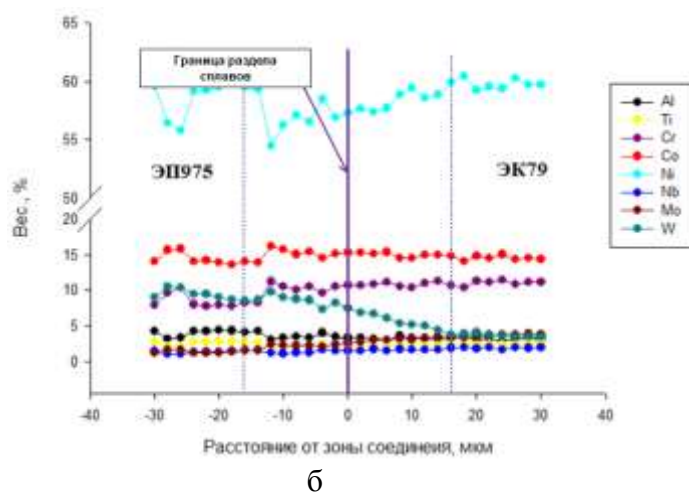
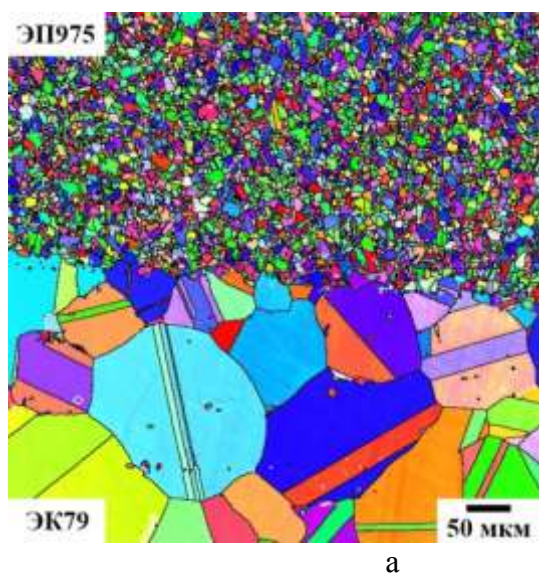


Рис. 2. EBSD-карта (а) и энергодисперсионный анализ (б) сварных образцов в сочетании ЭК79//ЭП975 после сварки давлением и последующей термической обработки

По результатам исследования выявлено, что термическая обработка приводит к росту зерен γ -фазы в сплаве ЭК79, увеличению ширины диффузионной зоны до 35 мкм, упрочнению зоны соединения до 0.68 относительно предела прочности сплава ЭК79.

Работа выполнена в рамках РНФ № 22-79-00271. Микроструктурные исследования осуществляли на оборудовании Центра Коллективного Пользования ИПСМ РАН.

Литература

1. Кишкин С.Т. Создание, исследование и применение жаропрочных сплавов: избранные труды (К 100-летию со дня рождения). Москва: Наука, 2006. 407с.

ВЛИЯНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА ЛИТУЮ СТРУКТУРУ СПЛАВА $Ni_{44,8}Mn_{36,4}In_{13,7}Co_{5,1}$

Гайфуллин Р.Ю., Мусабилов И.И.

Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, г. Уфа, Россия
gaifullin_1998@bk.ru

Сплавы Гейслера на основе системы Ni-Mn привлекают широкое внимание исследователей благодаря наличию ферромагнитного эффекта памяти формы (ФЭПФ) [1], магнитокалорического эффекта (МКЭ) [2], эластокалорического эффекта (ЭКЭ) [3] и др. Наиболее актуальным является магнитокалорический эффект как наиболее перспективный с точки зрения практического применения сплавов в качестве твердотельного хладагента в магнитных рефрижераторах. Однако основным препятствием для практической реализации таких установок является очень низкая механическая прочность сплавов Гейслера. При термоциклировании в интервале температур мартенситного превращения под действием напряжений образец сплава разрушается.

Известно, что повышение механических свойств материала наиболее эффективно достигается за счет деформационно-термической обработки (ДТО). Однако в случае со сплавами Гейслера необходимо учитывать, что обработка может значительно уменьшить величину функциональных эффектов. Поэтому структура сплава после ДТО должна отличаться не только повышенной прочностью, но и достаточной величиной функционального эффекта. Ранее авторами уже было показано значительное увеличение циклической прочности сплава системы Ni-Mn-Ga-Si [4]. Следует отметить, что для наиболее эффективной ДТО важно, чтобы структура сплава была однофазной и равноосной.

В данной работе представлены результаты влияния термической обработки на микроструктуру поликристаллического сплава системы Ni-Mn-In-Co с составом: $Ni_{44,8}Mn_{36,4}In_{13,7}Co_{5,1}$. Выполнено сравнение микроструктуры сплава в двух структурных состояниях:

состояние 1 – после аргонно-дуговой выплавки (АДП),

состояние 2 – после гомогенизационного отжига при 900°C в течение 24 часов с последующей закалкой в воду (ГО900+ЗАК).

Показано, что после выплавки методом аргонно-дуговой плавки структура сплава $Ni_{44,8}Mn_{36,4}In_{13,7}Co_{5,1}$ при комнатной температуре характеризуется неравновесным состоянием. Кроме основной матричной фазы присутствует значительное количество вторичной фазы обогащенной Co, в виде цепочки, лежащей по границе и в теле зерен (Рис.1а).

Гомогенизационный отжиг приводит к частичному растворению Co. Вторичная фаза приобретает форму частиц толщиной 2 мкм и длиной до 10 мкм (Рис. 1б). При этом закаленное состояние демонстрирует меньшее содержание вторичной фазы. В целом такую структуру можно рассмотреть как однофазное состояние, и дальнейшая деформационно-термической обработка является потенциально возможной.

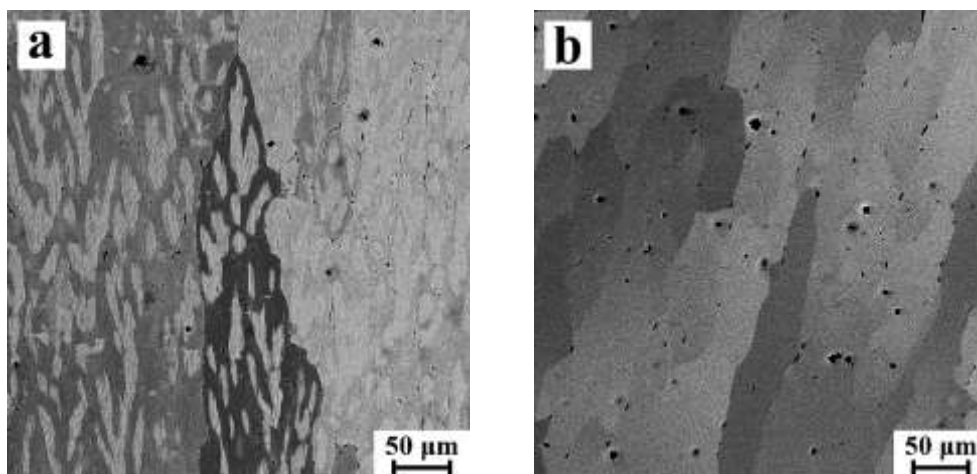


Рис. 1 - Микроструктура сплава $\text{Ni}_{44.8}\text{Mn}_{36.4}\text{In}_{13.7}\text{Co}_{5.1}$ в различном структурном состоянии:
 а - АДП; б – ГО900+ЗАК

Литература

1. R. Chulist, E. Pagounis, P. Czaja, N. Schell, H.-G. Brokmeier. *Adv. Eng. Mater.*, 23, 2100131 (2021).
2. Yu.S. Koshkidko, E.T. Dilmieva, A.P. Kamantsev, J. Cwik, K. Rogacki, A.V. Mashirov, V.V. Khovaylo, C. Salazar Mejia, M.A. Zagrebin, V.V. Sokolovskiy, V.D. Buchelnikov, P. Ari-Gur, P. Bhale, V.G. Shavrov, V.V. Koledov. *J. Alloys and Comp.*, 904, 164051 (2022)
3. T. Cao, H. Xuan, S. Liu, L. Wang, Z. Xie, X. Liang, F. Chen, P. Han, D. Wang, Y. Du. *Intermetallics*. 112, 106529 (2019)
4. Musabirov I.I., Safarov I.M., Galejev R.M., Afonichev D.D., Gaifullin R.Y., Kalashnikov V.S., Dilmieva E.T., Koledov V.V., Taskaev S.V., Mulyukov R.R. *Trans. Indian. Inst. Met.* 74, 2481 (2021).

**ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЭВОЛЮЦИИ ЧАСТИЦ ВТОРИЧНЫХ ФАЗ
В СПЛАВАХ СИСТЕМЫ Cu-Cr-Zr
С ПРЕДЕЛЬНО НИЗКОЙ КОНЦЕНТРАЦИЕЙ ТВЕРДОГО РАСТВОРА В
ПРОЦЕССЕ ДЕФОРМАЦИОННО-ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ**

А.В. Галактионова, Р.Г. Чембарисова

Уфимский университет науки и технологий, Уфа
g-arina@yandex.ru

Сплавы системы Cu-Cr-Zr широко применяются в электрической промышленности для изготовления проводников электрического тока благодаря своим высоким электропроводящим свойствам. Удельное электрическое сопротивление является структурно чувствительной величиной, определяемой рассеянием свободных электронов на дефектах кристаллической решетки, в том числе на частицах вторичных фаз. Вклад частиц вторичных фаз в удельное электрическое сопротивление зависит от их состава, размера, морфологии, объемных долей [1]. Наличие в сплаве дисперсных наночастиц разных размеров и фаз требует учета их распределения по размерам и учета объемных долей частиц разных фаз разного размера. Целью данной работы является теоретическое исследование эволюции частиц вторичных фаз в сплаве Cu-0,6Cr-0,1Zr с предельно низкой концентрацией твердого раствора, полученного в результате первичного отжига и подвергнутого 8 проходам РКУП и постдеформационному отжигу, с учетом влияния дефектов решетки на характер эволюции удельной электропроводимости сплава в процессе его деформационно-термической обработки.

Экспериментальные исследования сплава Cu-0,6Cr-0,1Zr, полученные авторами работы [2], показали, что в его микроструктуре наблюдаются различные по размеру, форме и химическому составу частицы вторичных фаз. Модельное представление частиц представлено в работе [3]. Считалось, что в структуре сплава имеются мелкие стержневидные и крупные сферические частицы Cr (фаза $i = 1$), эллипсоидальные частицы CuCr_4 (фаза $i = 2$), пластинчатые частицы CuCr круглого сечения (фаза $i = 3$), частицы $\text{Cu}_{51}\text{Zr}_{14}$ квадратного сечения (фаза $i = 4$) и дискообразные частицы Cu_5Zr круглого сечения (фаза $i = 5$) [2, 3]. В работе [2] представлено распределение мелких частиц разных фаз i по размерам j в различных состояниях.

Если известна доля мелких частиц q_j определенного размера j в их общем числе, объемную долю мелких частиц размера j фаз $i = 1, 2, 3$, содержащих Cr, можно представить в виде:

$$f_{\text{secCr}i}(j) = \frac{V_{p\text{Cr}si}(j)q_j\gamma^3W_{\text{secCr}}\alpha\mu_{\text{Cu}}}{\mu_{\text{Cr}}\left(\sum_{i=1}^3\sum_{j=1}^s N_{p\text{Cr}si}(j)q_j\gamma^3\frac{1}{g} + \sum_{i=1}^3 N_{p\text{Cr}thi}\right)(n_{\text{Cr}}\Omega_{\text{Cr}} + n_{\text{Zr}}\Omega_{\text{Zr}} + \Omega_{\text{Cu}})} \quad (1)$$

Объемная доля мелких частиц размера j фаз $i = 4, 5$, содержащих Zr, равна:

$$f_{\text{secZr}si}(j) = \frac{V_{p\text{Zr}si}(j)q_j\gamma^3W_{\text{secZr}}\alpha\mu_{\text{Cu}}}{\mu_{\text{Zr}}\left(\sum_{i=4}^5\sum_{j=1}^s N_{p\text{Zr}si}(j)q_j\gamma^3\frac{1}{x} + \sum_{i=4}^5 N_{p\text{Zr}thi}\right)(n_{\text{Cr}}\Omega_{\text{Cr}} + n_{\text{Zr}}\Omega_{\text{Zr}} + \Omega_{\text{Cu}})} \quad (2)$$

где $V_{p\text{Cr}si}(j)$, $V_{p\text{Zr}si}(j)$ – объемы мелких частиц фазы i размера j , содержащих Cr и Zr соответственно; $\gamma = L_h/L_s$, L_h – расстояние между крупными частицами, L_s – расстояние между мелкими частицами [2]; W_{secCr} , W_{secZr} – массовая доля атомов Cr и Zr в частицах вторичных фаз; $\alpha = (n_{\text{Cr}}\mu_{\text{Cr}}/\mu_{\text{Cu}}) + (n_{\text{Zr}}\mu_{\text{Zr}}/\mu_{\text{Cu}}) + 1$, $n_{\text{Cr}} = (W_{\text{Cr}}\mu_{\text{Cu}})/\mu_{\text{Cr}}(1 - W_{\text{Cr}} - W_{\text{Zr}})$, $n_{\text{Zr}} = (W_{\text{Zr}}\mu_{\text{Cu}})/\mu_{\text{Zr}}(1 - W_{\text{Cr}} - W_{\text{Zr}})$, где μ_{Cr} , μ_{Zr} , μ_{Cu} – относительные атомные массы Cr, Zr и Cu соответственно; W_{Cr} , W_{Zr} , W_{Cu} – массовая доля Cr, Zr и Cu в сплаве соответственно; Ω_{Cr} , Ω_{Zr} , Ω_{Cu} – объёмы атомов Cr, Zr и Cu соответственно; $N_{p\text{Cr}si}(j)$, $N_{p\text{Zr}si}(j)$ – число атомов Cr и Zr в одной мелкой частице фазы i размера j соответственно; $N_{p\text{Cr}thi}$, $N_{p\text{Zr}thi}$ – число атомов Cr и Zr в одной крупной частице фазы i

соответственно; s – число размерных рядов j в рассматриваемом состоянии; g – число фаз, содержащих Cr, $g = 3$; x – число фаз, содержащих Zr, $x = 2$.

Объемные доли крупных частиц можно найти, зная объемы крупных частиц вторичных фаз i , содержащих Cr V_{pCrhi} и Zr V_{pZrhi} соответственно:

$$f_{secCrhi} = \frac{V_{pCrhi}}{V_{pCrhi}\gamma^3} f_{secCrSi}, \quad f_{secZrhi} = \frac{V_{pZrhi}}{V_{pZrhi}\gamma^3} f_{secZrSi}, \quad (3)$$

где $f_{secCrSi} = (1/g) \sum_{j=1}^s f_{secCrSi}(j)$, $f_{secZrSi} = (1/x) \sum_{j=1}^s f_{secZrSi}(j)$.

Мелкие частицы вторичных фаз i размера j , содержащих Cr и Zr, повышают удельное сопротивление в результате рассеяния электронов на поверхностях сечений мелких $S_{si}(j)$ частиц соответственно на [3]:

$$\rho_{secCrSi}(j) = \frac{m_e u_F}{n_a e^2} \frac{f_{secCrSi}(j)}{V_{pCrSi}(j)} S_{si}(j), \quad \rho_{secZrSi}(j) = \frac{m_e u_F}{n_a e^2} \frac{f_{secZrSi}(j)}{V_{pZrSi}(j)} S_{si}(j). \quad (4)$$

При этом вклад всех мелких частиц вторичных фаз, содержащих Cr ρ_{secCrS} и Zr ρ_{secZrS} соответственно, равен:

$$\rho_{secCrS} = \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^s \rho_{secCrSi}(j), \quad \rho_{secZrS} = \sum_{i=4}^5 \sum_{j=1}^s \rho_{secZrSi}(j). \quad (5)$$

Вклад крупных ρ_{sechi} частиц вторичных фаз i , содержащих Cr ρ_{secCrh} и Zr ρ_{secZrh} соответственно, в удельное сопротивление с учетом вероятности рассеяния электронов на поверхностях сечений крупных S_{hi} частиц определен согласно формуле [3]:

$$\rho_{secCrh} = \sum_{i=1}^3 \frac{m_e u_F}{n_a e^2} \frac{f_{secCrhi}}{V_{pCrhi}} S_{hi}, \quad \rho_{secZrh} = \sum_{i=4}^5 \frac{m_e u_F}{n_a e^2} \frac{f_{secZrhi}}{V_{pZrhi}} S_{hi}. \quad (6)$$

Дислокации повышают удельное электрическое сопротивление сплава на величину, равную [4]:

$$\rho_{disl} = \frac{\hbar k^2 l^2 q_c}{9 n_e e^2} \left(1 - \frac{\sin 2kl}{2kl} \right), \quad (7)$$

где $k = 2\pi/\lambda$ – волновое число, $\lambda = \hbar/(m^* u_F)$ – длина волны электрона, $m^* \approx m_e$ – эффективная масса электрона, u_F – скорость Ферми, q_c – плотность решеточных дислокаций. Концентрация электронов n_e в меди $n_e \approx n_a = 8,45 \cdot 10^{28} \text{ м}^{-3}$. Размеры области рассеяния электронов на дислокациях были приняты равными $l \approx 1,55 b_B$, b_B – вектор Бюргера [4].

Рассеяние электронов может происходить на зависящих от температуры колебаниях атомов в узлах кристаллической решетки матрицы. Удельное электрическое сопротивление в области промежуточных температур рассчитывается согласно формуле [1]:

$$\rho_T = \frac{2\pi \hbar^2 m_e u_F n_a}{e^2 n_e m_a T_E^2 k_B \Theta_D} T^5, \quad (8)$$

где T_E – температура Эйнштейна, k_B – постоянная Больцмана, Θ_D – температура Дебая.

Вклад растворенных в матрице атомов Cr ρ_{Cr} в удельное сопротивление был оценен в соответствии с выражением [4]:

$$\rho_{Cr} = \frac{k^3 \hbar l^4 n_a C_{Cr}}{9 e^2 \pi n_e} \left(1 - \frac{\sin 2kl}{2kl} \right), \quad (9)$$

где C_{Cr} – доля атомов Cr в растворе. Размеры области рассеяния электронов на атомах Cr были приняты равными $l \approx 1,35 b_B$ [4].

Вклад малоугловых ρ_{lgb} и высокоугловых ρ_{hgb} границ зерен зависит от размера зерна d и определяется соответственно выражениями [3, 5]:

$$\rho_{lgb} \approx \frac{1,055 \cdot 10^{-16}}{d}, \quad \rho_{hgb} \approx \frac{5,600 \cdot 10^{-16}}{d}. \quad (10)$$

Массовые доли атомов Cr и Zr в частицах вторичных фаз в исходном состоянии равны соответственно $W_{secCr} = 5,8 \cdot 10^{-3}$, $W_{secZr} = 1,0 \cdot 10^{-3}$. Доля атомов Cr в растворе равна $C_{Cr} = 2,442 \cdot 10^{-4}$, доля атомов Zr в растворе принята равной $C_{Zr} = 0$. Предполагалось, что после РКУП (состояние 8РКУП) произошла фрагментация частиц вторичных фаз,

сформировавшихся в результате первичного отжига. Предполагалось, что после постдеформационного отжига (состояние 8РКУП+А) из раствора выделились оставшиеся атомы Cr в мелкие частицы сферической формы. Объемная доля выделившихся мелких частиц Cr была рассчитана согласно выражению [3]:

$$f'_{secCr} = \frac{\mu_{Cu} \alpha m_0 \Delta W_{secCr}}{\rho_{densCr} (n_{Cr} \Omega_{Cr} + n_{Zr} \Omega_{Zr} + \Omega_{Cu})}, \quad (11)$$

где ΔW_{secCr} – массовая доля выделившихся из раствора атомов Cr, m_0 – атомная единица массы, ρ_{densCr} – плотность Cr. Оценки вкладов дефектов кристаллической структуры в удельное электрическое сопротивление исследуемого сплава представлены в таблице 1.

Таблица 1. Вклады в удельное электрическое сопротивление ρ , теоретические δ и экспериментальные δ_{exp} значения удельной электропроводности сплава Cu-0,6Cr-0,1Zr в исходном, 8РКУП и 8РКУП + А состояниях

Вклады	Состояние		
	Исходное	8РКУП	8РКУП + А
ρ_{secCrh} , Ом·м	$6,605 \cdot 10^{-12}$	$3,751 \cdot 10^{-12}$	$6,477 \cdot 10^{-12}$
ρ_{secCr} , Ом·м	$4,027 \cdot 10^{-10}$	$8,506 \cdot 10^{-10}$	$9,307 \cdot 10^{-10}$
ρ_{secZrh} , Ом·м	$2,322 \cdot 10^{-11}$	$1,271 \cdot 10^{-11}$	$2,192 \cdot 10^{-11}$
ρ_{secZr} , Ом·м	$1,029 \cdot 10^{-9}$	$0,855 \cdot 10^{-9}$	$2,224 \cdot 10^{-9}$
ρ_T , Ом·м	$1,732 \cdot 10^{-8}$	$1,732 \cdot 10^{-8}$	$1,732 \cdot 10^{-8}$
ρ_{Cr} , Ом·м	$1,224 \cdot 10^{-9}$	$1,224 \cdot 10^{-9}$	–
ρ_{Zr} , Ом·м	–	–	–
ρ_{disl} , Ом·м	$1,090 \cdot 10^{-12}$	$2,896 \cdot 10^{-11}$	$9,661 \cdot 10^{-12}$
ρ_{gb} , Ом·м	$2,235 \cdot 10^{-12}$	$3,851 \cdot 10^{-9}$	$3,025 \cdot 10^{-9}$
ρ , Ом·м	$2,001 \cdot 10^{-8}$	$2,414 \cdot 10^{-8}$	$2,354 \cdot 10^{-8}$
δ , % IACS	86,16	71,40	73,24
δ_{exp} , % IACS	$84,0 \pm 0,6$	$78,0 \pm 0,6$	$86,0 \pm 0,6$

Проведенный методами аналитического моделирования анализ эволюции частиц вторичных фаз сплава Cu-0,6Cr-0,1Zr с предельно низкой концентрацией твердого раствора показал, что теоретическое значение удельной электропроводности данного сплава согласуется с ее экспериментальным значением [2] при сделанных предположениях. Причем учет распределения мелких частиц по размерам позволяет получить более точные результаты. Снижение удельной электропроводности сплава после РКУП возможно при условии фрагментации сформировавшихся в результате первичной термообработки сплава частиц вторичных фаз без их частичного растворения, в результате чего уменьшился их размер. Восстановление удельной электропроводности сплава в результате последующего после РКУП отжига объясняется выделением атомов Cr из матрицы, которая практически полностью освобождается от атомов легирующих элементов.

Литература

1. Р.Г. Чембарисова, И.В. Александров, А.М. Ямилева // Журнал технической физики. 2019. Т. 89. № 2. С. 192-201.
2. И.А. Фаизов. Фазовые превращения «растворение-выделение» в низколегированных сплавах системы Cu-Cr-Zr при интенсивной пластической деформации: Дисс. на соискание ученой степени канд. физ.-мат. наук. Уфа. 2018. 158 с.
3. Р.Г. Чембарисова, А.В. Галактионова, А.М. Ямилева // Физика металлов и металловедение. 2021. Т. 122. № 1. С.45-52.
4. R.G. Chembarisova // IOP Conference Series: Materials science and engineering. 2018. V. 447. P. 012085.
5. Р.Г. Чембарисова // Журнал технической физики. 2020. Вып. 4. С. 618-626.

АТОМИСТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ВНЕШНИХ НАГРУЗОК НА ОБРАЗОВАНИЕ И ДВИЖЕНИЕ ДИСЛОКАЦИЙ В ГРАФЕНЕ

Л.Х. Галиахметова, Л.Р. Сафина, А.Х. Ахунова, Ю.А. Баимова

Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, Уфа
rysaeva.l.h@gmail.com

Дефекты кристаллической решетки одного из самых прочных материалов - графена, активно исследуются последние годы. Наличие дефектов оказывает большое влияние на механические и электрические свойства графена. Наиболее распространенным дефектом является дефект Стоуна-Уэльса (СУ), который представляет собой пару дефектов 5-7, и может рассматриваться как дислокационный диполь [1]. Дефекты изменяют механические свойства графена [2]. Например, прочность дефектного графена на излом зависит от температуры и скорости деформации [3]. Обнаружено обратное влияние повышения температуры на механические свойства дефектного и идеального графена. В [4] исследовано влияние дефектов и легирования на механические свойства графена. Установлено, что расположение дефектов и их концентрация являются важными факторами для понимания механических свойств графена.

В данной работе рассматривается влияние внешних нагрузок, таких как растягивающая и сдвиговая деформация, на поведение дефектного графена. Исследование проводится методом молекулярной динамики с использованием программного пакета LAMMPS с соответствующим потенциалом межатомного взаимодействия AIREBO. Моделирование процесса деформации проводилось при температурах 0, 300 и 1000 К. Выбор температур заключается в сравнении влияния тепловых флуктуаций на механизмы деформации и разрушения структуры. Температура больше 1000 К не рассматривалась поскольку тогда на динамику дефектов вносились бы тепловые флуктуаций, исследованные ранее.

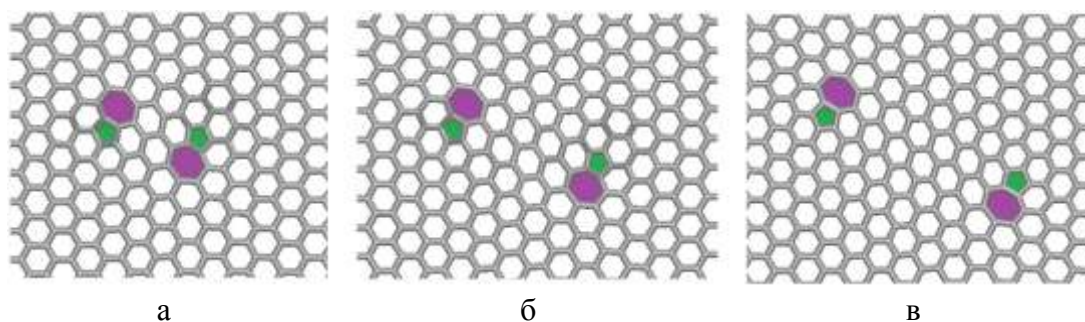


Рис. 1. Исходная структура дислокационного диполя с разной длиной плеча в начальном состоянии: (а) 7 Å, (б) 9,3 Å и (в) 16 Å. Под длиной плеча подразумевается расстояние между центрами дислокаций. Дислокации выделены цветом.

При растяжении расчетной ячейки вдоль направления растяжения появляется небольшая линия сгиба. При увеличении степени деформации, связанной с перестройкой связей в решетке графена, эти линии складки снова возвращаются в плоское состояние. В зависимости от направления растяжения (зиг-заг или кресло) высота складки меняется. Это объясняется тем, что данная область является наиболее слабой (напряжения в ней выше, чем в других частях решетки). Наличие дислокационных диполей с длиной плеча более 16 Å может влиять на характер распределения складок, например, препятствуя их образованию. Однако прочность графена на разрыв не уменьшается существенно с увеличением длины плеча дислокационных диполей. В тоже время при таких температурах положение дефектов не изменяется при деформации растяжения. Результаты моделирования показывают, что деформация растяжением не приводит к скольжению дефектов в решетке, а также не

происходит образования новых дефектов, что говорит о невозможности управления дефектами путем растягивающей деформации при температуре ниже 1000 К. Для сравнения были проведены численные эксперименты с разной скоростью деформации. Было выявлено, что чем выше скорость деформации, тем быстрее произойдет разрушение листа графена, при этом температура мало влияет на итоговый результат [5].

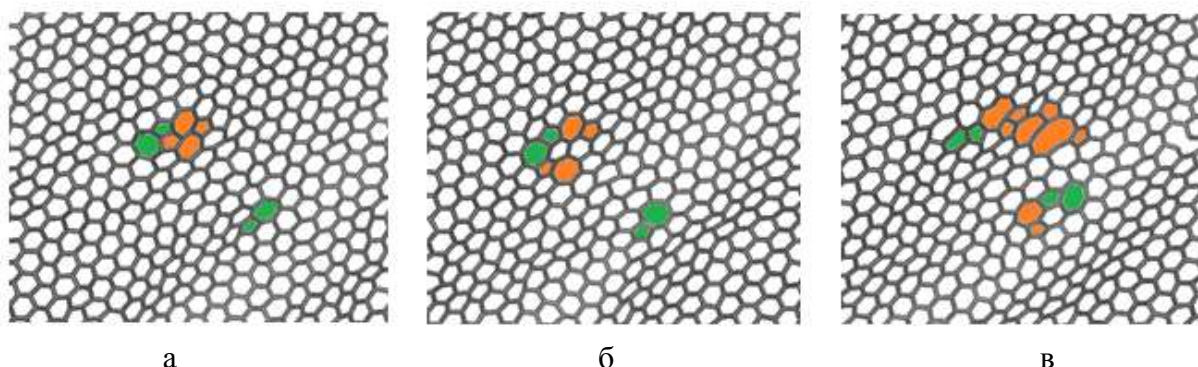


Рис. 1. Виды новых дефектов, образованных в результате сдвиговой деформации (а) дефект Стоуна-Уэльса, (б) пара дефектов 57 вблизи основной дислокации, (в) множественный дефект.

При сдвиговой деформации листа графена с дефектами и без дефектов, наблюдается появление новых дефектов как вблизи дислокации, так и в других местах. С увеличением степени деформации изменяется разнообразие дефектов, появляются не только дефекты СУ, но и возможно появление новых типов дефектов, как дефект 5-8-5, или нескольких дефектов 57 расположенных рядом и пр. В результате, за счет сдвиговой деформации сильно увеличивается количество дефектов. При этом движения исходных дефектов не происходит, а наблюдается лишь их преобразование в другие дефекты. Эти два сопутствующих явления - увеличение дефектов и увеличение степени деформации - приводят к более быстрому разрушению решетки графена. Область разрыва локализуется вблизи дефектов.

Работа выполнена в рамках проекта РНФ № 22-72-00057 и поддержке гос. задания ИПСМ РАН.

Литература

1. A. Geim, K. Novoselov. // Nature Materials. 2007. V.6. P. 183–191.
2. M. Braun, F. Arca, M. Ariza. // Int. J. Mech. Sci. 2021. V. 209. P.106702.
3. M. A.N. Dewapriya, R.K.N.D Rajapakse. // J. Appl. Mech. 2014. P. 81.
4. K.K. Gupta, T. Mukhopadhyay, A. Roy, S. Dey. // J. Mater. Sci. Technol. 2020. V. 50. P. 44-58.
5. A.K. Akhunova, L.K. Galiakhmetova, J.A. Baimova. // Appl. Sci. 2023. V. 13. P. 9.

ДЕФОРМАЦИЯ ПО СХЕМЕ ОДНООСНОГО СЖАТИЯ СПЛАВА ЭП741НП С УЛЬТРАМЕЛКОЗЕРНИСТОЙ СТРУКТУРОЙ

Э.В. Галиева, В.А. Валитов, Е.Ю. Классман, М.И. Нагимов, А.А. Ганеев

Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, г. Уфа
Galieva_elvina_v@mail.ru

Для изготовления авиационных газотурбинных двигателей широко используют гранульные жаропрочные никелевые сплавы типа ЭП741НП. Важной задачей является обеспечение в деталях ответственного назначения оптимального комплекса служебных свойств посредством рационального выбора условий деформации и термообработки. Решение указанной задачи невозможно без решения материаловедческой задачи. В настоящей работе проведены исследования влияния температуры и скорости деформации по схеме одноосного сжатия на микроструктуру и свойства на ЭП741НП с предварительно подготовленной ультрамелкозернистой структурой.

На рисунке 1 представлена зависимость напряжения течения от температуры деформации. На рисунке 2 представлена микроструктура после испытаний на сжатие при температуре 950°C.

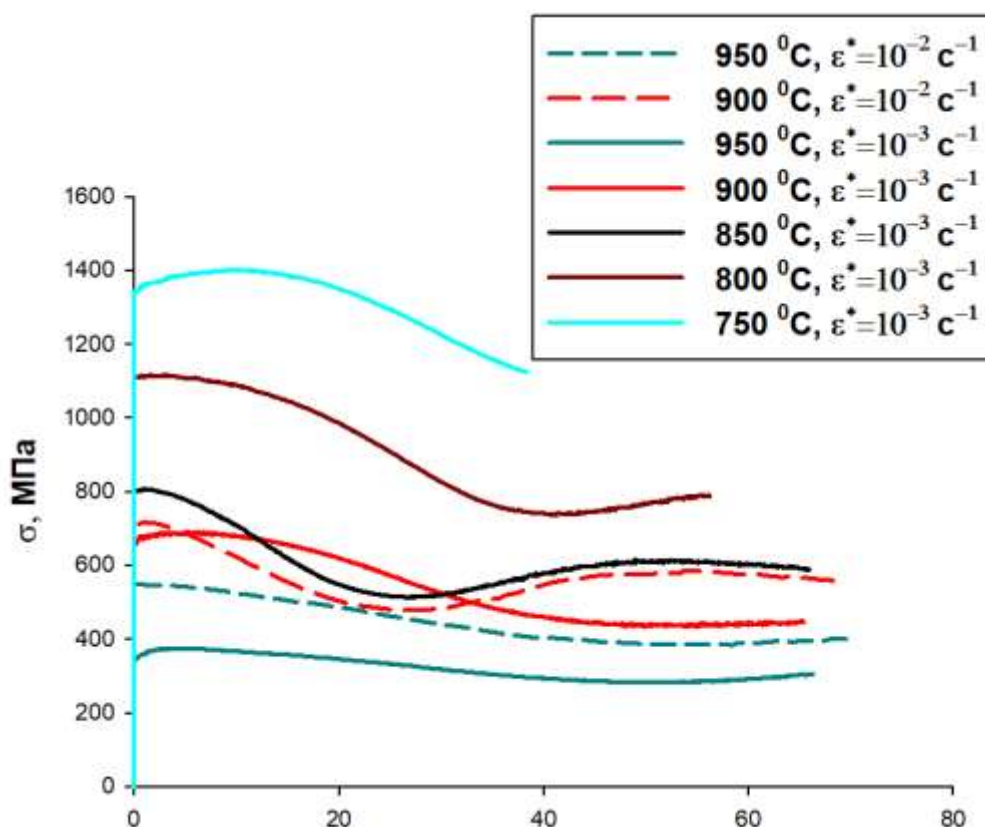


Рис. 1. Зависимость напряжения течения от степени деформации при различных температурах и скоростях деформации для сплава ЭП741НП с ультрамелкозернистой структурой

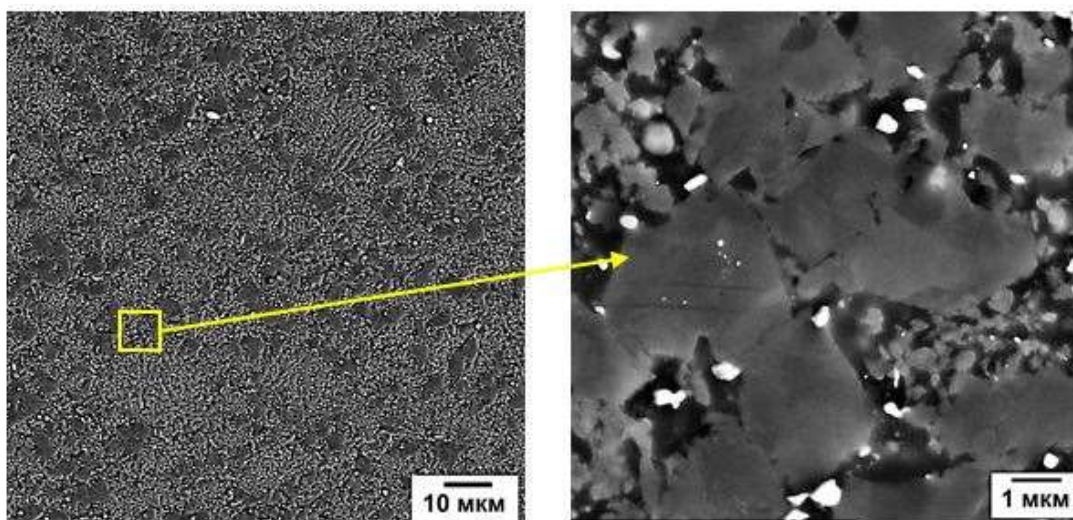


Рис. 2. Микроструктура деформированных образцов из сплава ЭП741НП в области 0.5 R после испытаний по схеме одноосного сжатия при $T = 950 \text{ }^{\circ}\text{C}$ и $\dot{\epsilon} = 10^{-3} \text{ с}^{-1}$

Была проведена оценка коэффициента m скоростной чувствительности напряжения течения от скорости деформации. Установлено, в изученном интервале температур деформации $850\text{-}1000^{\circ}\text{C}$ коэффициент m составляет $0,31\div 0,65$, что свидетельствует о проявлении эффекта низкотемпературной сверхпластичности в сплаве ЭП741НП с ультрамелкозернистой структурой.

$T, \text{ }^{\circ}\text{C}$	$\dot{\epsilon}, \text{ с}^{-1}$	m
1000	$10^{-3} \dots 10^{-4}$	0,65
950	$10^{-3} \dots 10^{-4}$	0,56
900	$10^{-3} \dots 10^{-4}$	0,52
850	$10^{-3} \dots 10^{-4}$	0,5
1000	$5 \cdot 10^{-3} \dots 5 \cdot 10^{-2}$	0,47
950	$5 \cdot 10^{-3} \dots 5 \cdot 10^{-2}$	0,31

При деформации в условиях низкотемпературной сверхпластичности исследуемых сплавов сохраняется равноосная форма зерен, которая имеет место и при другой схеме деформации – растяжении. При этом структура стабильна за счет присутствия в структуре некогерентных частиц-зерен второй фазы.

Исследование выполнено в рамках гранта Республики Башкортостан для государственной поддержки молодых ученых. Микроструктурные исследования осуществляли на оборудовании Центра Коллективного Пользования ИПСМ РАН.

ВЛИЯНИЕ СДВИГОВОЙ ПРОЧНОСТИ ГРАНИЦЫ МЕЖДУ МАТРИЦЕЙ И ВОЛОКНОМ НА ПРОЧНОСТЬ УГЛЕАЛЮМИНИЕВОГО КОМПОЗИТА

С.Н. Галышев

Институт физики твердого тела имени Ю.А. Осипьяна РАН, Черноголовка
galyshew@ya.ru

Прочность волокнистых композитов во многом зависит от механических характеристик волокна и матрицы, однако не менее важным параметром является сдвиговая прочность границы между ними. Особое значение этот параметр имеет в композитах с металлической матрицей, что убедительно продемонстрировано в обзорах [1-3].

Так в обзоре [1] автор выводит уточненное правило смеси для расчёта прочности волокнистых композитов со «слабыми» границами в направлении армирования. В работе уточняется величина прочности волокна внутри композита в соответствии с предпосылкой о том, что в процессе разрушения происходит глобальное распределение нагрузки между всеми необорванными волокнами. На основании этого и экспериментальных данных о по меньшей мере восемнадцати различных композитах автор показывает, что с уменьшением сдвиговой прочности границы происходит уменьшение прочности композита. Это происходит по двум причинам, первая – уменьшение сдвиговой прочности границы увеличивает критическую длину волокна; вторая – в соответствии с распределением Вейбулла, с ростом длины волокна уменьшается его прочность.

В обзорах [2] на примере восьми типов композитов с металлической и керамической матрицами, а также в обзоре [3] на примере композита с алюминиевой матрицей, армированной оксидным волокном показано, что «слабая» граница между матрицей и волокном приводит к торможению распространения магистральной трещины в плоскости перпендикулярной армированию, в результате чего прочность композита оказывается существенно выше, чем при «сильной» границе.

Таким образом, с одной стороны, согласно [1], уменьшение сдвиговой сокращает прочность композита, а с другой, согласно [2, 3], наоборот. Качественная модель, которая учитывает оба эти фактора, описана в работе [4]. Согласно этой модели, наибольшая прочность композита достигается при критической величине сдвиговой прочности между матрицей и волокном. При этом, в случае если сдвиговая прочность границы меньше критического значения, прочность композита определяется в соответствии с уточненным правилом смеси [1]. В противном случае прочность определяется критическим напряжением распространения трещины.

В докладе представлена оценка зависимости прочности композита от сдвиговой прочностью границы на основе экспериментальных данных, уточненного правила смеси, в соответствии с распределением Вейбулла, и оценки критического напряжения распространения трещины, в соответствии с концепцией Гриффитса-Орована-Ирвина.

Литература

1. W.A. Curtin, Ultimate strengths of fibre reinforced ceramics and metals // Composites. 1993. № 24(2). С. 98-102
2. A. G. Evans. The mechanical properties of reinforced ceramic, metal and intermetallic matrix composites // Materials Science and Engineering: A. 1991. №143(1-2). С. 63–76
3. H. E. Deve, C. Mccullough. Continuous-fiber reinforced composites: A new generation. // The Journal of The Minerals, Metals & Materials Society. 1995. №47(7). С. 33–37
4. S. Galyshev, V. Orlov, B. Atanov, E. Kolyvanov, O. Averichev, T. Akopdzhanyan. The Effect of Tin Content on the Strength of a Carbon Fiber/Al-Sn-Matrix Composite Wire // Metals. 2021. №11(12). С. 2057(1-11)

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА НОВЫХ СПЛАВОВ Al-4Zn-4Mg-4Cu-Zr-Y(Er)

Поздняков А.В., Барков Р.Ю., Горлов Л.Е., Главатских М.В.

НИТУ МИСИС, Москва
glavatskikh@edu.misis.ru

Настоящее исследование направлено на оптимизацию состава новых композиций системы Al-Zn-Mg-Cu-Zr-Y(Er) с целью создания новых высокотехнологичных и жаропрочных литейных алюминиевых сплавов. В данном направлении проведен детальный анализ структуры и свойств сплавов Al-4Zn-4Mg-4Cu-0,2Zr при дополнительном легировании иттрием или эрбием.

Расчетный показатель горячеломкости (ПГ) находится на уровне медистого силумина и нового литейного сплава АЦ7Мг3Н4. Дополнительное легирование базовых сплавов иттрием или эрбием приводит к увеличению доли эвтектики и, соответственно, к снижению ПГ, т.е. улучшению технологичности при литье. Экспериментально определённый ПГ для сплава Al4Zn4Mg4Cu составил 12-14 мм, а для сплавов с иттрием или эрбием – 12 мм. В сплавах Al4Zn4Mg4CuY и Al4Zn4Mg4CuEr растворение неравновесного избытка фаз кристаллизационного происхождения T, S и Mg₂Si приводит к насыщению твердого раствора также после 6 часов гомогенизации. При этом содержание цинка и меди в растворе ниже, а магния выше, что связано с образованием нерастворимых при гомогенизации Y- и Er-содержащих фаз с медью, в которых также растворяется цинк. Y- или Er-содержащие фазы Al₈Cu₄Y, (Al,Cu)₁₁Y, Al₈Cu₄Er и Al₃Er после гомогенизации не претерпевают изменений в морфологии, сохраняя форму разветвленных кристаллов. В матрице (Al) также отмечено наличие дисперсных светлых включений, которые должны соответствовать дисперсоидам Al₃(Zr,Ti,Y) и Al₃(Zr,Ti,Er). Наличие в сплавах дополнительных дисперсоидообразующих элементов иттрия или эрбия должно повышать объемную долю выделений и уровень механических свойств. На зависимостях твердости от времени старения при 120°C (кроме сплава Al4Zn4Mg4Cu) можно выделить 3 локальных максимума твердости (рис.1). Процесс распада пересыщенного твердого раствора с упрочнением фазой T обычно протекает по следующим этапам: (Al)→ЗГП→T'→T'→T. Старение при 120°C в течение 100 ч приводит к достижению максимальной твердости 185-186HV для сплавов Al4Zn4Mg4CuY и Al4Zn4Mg4CuEr, обеспечивая упрочнение в 85HV большее чем в сплаве Al4Zn4Mg4Cu. При увеличении температуры старения до 150°C пик твердости сдвигается к 10-16 часам. При этом упрочнение в сплаве без добавок в 83HV перекрывает упрочнение в сплавах с иттрием или эрбием, которое составляет 63-66HV. Уровень твердости во всех сплавах примерно одинаков и составляет 163-172HV. Дальнейшее увеличение температуры старения приводит к уменьшению объемной доли продуктов старения и ускорению процесса роста фаз упрочнителей. В результате оба пика твердости находятся примерно на одном уровне, а абсолютные значения твердости стабилизируются на 155-165HV.

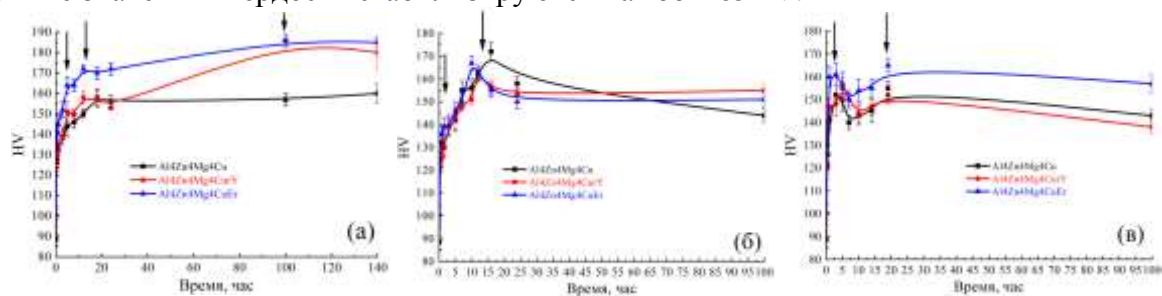


Рис. 1. Зависимости твердости от времени старения при температурах 120 (а), 150 (б) и 180°C (в)

Работы выполнены при поддержке проекта РНФ № 22-79-10142.

УГЛЕРОДНЫЕ АЛМАЗОПОДОБНЫЕ ФАЗЫ: НОВЫЕ СТРУКТУРНЫЕ ТИПЫ КЛАТРАТОВ

Грешняков В.А., Бучельников В.Д.

Челябинский государственный университет, Челябинск
greshnyakov@csu.ru

Углеродные алмазоподобные соединения, состоящие из четырехкоординированных атомов, могут иметь различную кристаллографическую размерность [1]. Наибольшее практическое применение находят трехмерные алмазоподобные фазы, применяемые в качестве антикоррозионных покрытий, абразивных и конструкционных материалов. Структуры этих фаз можно сформировать при ковалентном связывании наноструктурных предшественников [2]. Большой научный интерес привлекают фазы с клатратоподобной структурой, состоящие из связанных фуллереноподобных кластеров, поскольку они могут быть аусетиками или полупроводниками с высокими механическими характеристиками [3-5]. Поэтому в данной работе проведено теоретическое исследование структуры и свойств новых углеродных алмазоподобных фаз, имеющих кристаллические решетки клатратного типа.

Для первопринципного исследования структуры и свойств алмазоподобных соединений был использован программный пакет Quantum ESPRESSO. Расчеты выполнялись методом теории функционала плотности при использовании обобщенного градиентного приближения.

На первом этапе работы был выполнен анализ структур клатратов первых двух типов на наличие политипных разновидностей. Установлено, что клатрат I типа, состоящий из звеньев C_{20} и C_{24} , не имеет политипов, тогда как для клатрата II типа, состоящего из звеньев C_{20} и C_{28} , возможны политипные разновидности. Структура любого политипа может быть сформирована в результате укладки гексагональных слоев, изображенных на рис. 1.

Второй этап работы заключался в построении кристаллических решеток новых клатратов, близких по строению к I и II типам клатратов. Анализ показал, что возможно формирование клатрата C_{108} , состоящего только из блоков C_{20} , C_{26} и C_{28} .

Расчеты показали, что минимальную примитивную ячейку имеет 3С политип клатрата II типа, в которой содержится 34 атома. 2Н политип имеет гексагональную примитивную ячейку с 64 атомами. Кристаллическая структура этого политипа приведена на рис. 2а. Другие политипы имеют большие примитивные ячейки, число атомов в которых кратно 34. Новый клатрат C_{108} имеет гексагональную примитивную ячейку, в которой 108 атомов углерода. Структура гексагонального клатрата C_{108} изображена на рис. 2б.

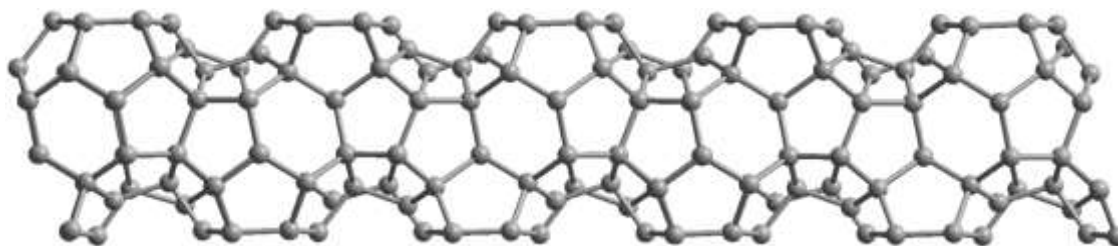


Рис. 1. Гексагональный слой клатрата, состоящий из блоков C_{20} и C_{28}

Плотность 2Н политипа углеродного клатрата составляет 2.993 г/см^3 и практически не отличается от плотности 3С политипа. Гексагональный клатрат C_{108} характеризуется плотностью 2.989 г/см^3 . Значения плотностей новых фаз на 12.8 % меньше соответствующего значения для кубического алмаза. Полные энергии новых клатратов больше энергии алмаза только на 0.08-0.10 эВ/атом, поэтому 2Н политип клатрата II типа и гексагональный клатрат C_{108} должны быть устойчивы при нормальных условиях.

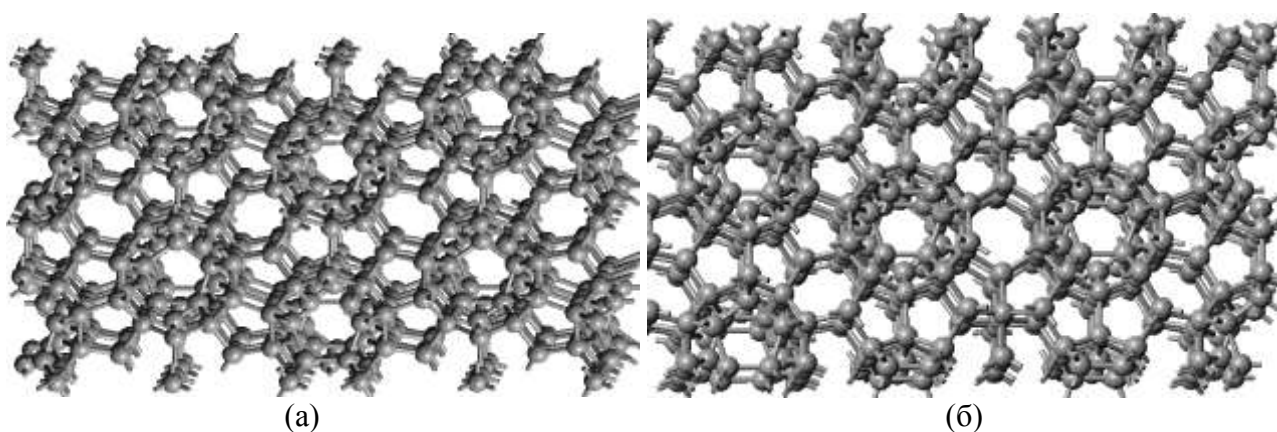


Рис. 2. Структуры углеродных клатратов: (а) 2H клатрат II типа; (б) клатрат C_{108}

Также были рассчитаны зонные структуры и плотности электронных состояний новых углеродных клатратов (рис. 3). Установлено, что 2H политип клатрата II типа и гексагональный клатрат C_{108} должны проявлять себя как диэлектрики, так как величина минимальная запрещенной зоны в них меньше соответствующей величины для кубического алмаза на 15 %.

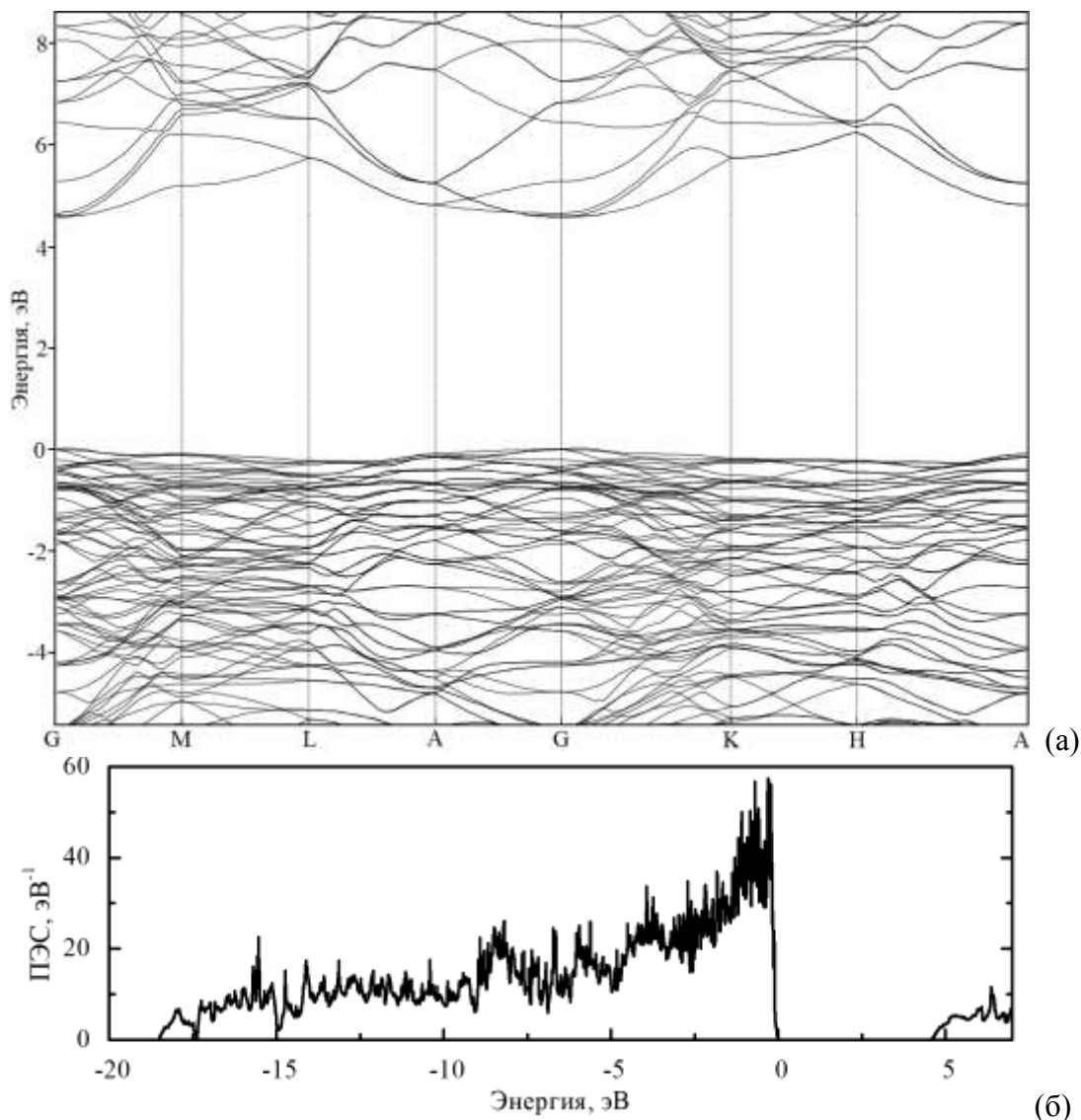


Рис. 3. Зонная структура (а) и плотность электронных состояний (б) гексагонального политипа клатрата II типа

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Челябинской области (грант ГЗ № 075-01493-23-00).

Литература

1. Е.А. Беленков, В.А. Грешняков. Классификация структурных разновидностей углерода // ФТТ. 2013. Т. 55, № 8. С. 1640-1650.
2. Е.А. Беленков, В.А. Грешняков. Новые структурные модификации алмаза: LA9, LA10, CA12 // ЖЭТФ. 2014. Т. 146, № 1. С. 116-122.
3. Д.С. Лисовенко, Ю.А. Баимова, Л.Х. Рысаева, В.А. Городцов, С.В. Дмитриев. Равновесные структуры из углеродных алмазоподобных кластеров и их упругие свойства // ФТТ. 2017. Т. 59, № 4. С. 801-809.
4. Беленков Е.А., Грешняков В.А. Структура, свойства и возможные механизмы формирования алмазоподобных фаз // ФТТ. 2016. Т. 58, № 10. С. 2069-2078.
5. J.-T. Wang, C. Chen, D.-S. Wang, H. Mizuseki, Y. Kawazoe. Phase stability of carbon clathrates at high pressure // Journal of Applied Physics. 2010. V. 107. P. 063507.

ВЛИЯНИЕ СПЕЙСЕРНЫХ СЛОЕВ НА ЭЛЕКТРОННЫЙ ТРАНСПОРТ В РЕЗОНАНСНО-ТУННЕЛЬНЫХ НАНОСТРУКТУРАХ

К.С. Гришаков^{1,2}, В.Б. Меринов^{1,2}, А.А. Грекова^{1,2}, К.П. Катин^{1,2}, М.М. Маслов^{1,2}

¹Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», Москва

²Научно-исследовательский институт Проблем развития научно-образовательного потенциала молодежи, Москва

ksgrishakov@mephi.ru

Объектом исследования в данной работе являются двухбарьерные резонансно-туннельные наноструктуры. Данные структуры состоят из квантовой ямы, расположенной между двумя барьерами (см. рис. 1), и формируются за счет того, что материал с меньшей шириной запрещенной зоны помещается между материалами с большей шириной запрещенной зоны. Электронный транспорт в таких структурах происходит через формируемые в квантовой яме за счет интерференции резонансные уровни энергии. Резонансные уровни энергии характеризуются конечным временем жизни электронов на них, поэтому имеют определенную ширину, зависящую от параметров барьеров и квантовой ямы. Когда энергия электронов, налетающих на резонансно-туннельную наноструктуру, совпадает с энергией резонансного уровня, коэффициент прохождения достигает максимального значения. При отклонении энергии налетающих электронов от энергии резонансного уровня величина коэффициента прохождения быстро уменьшается. Это приводит к тому, что для вольтамперной характеристики резонансно-туннельных наноструктур характерно наличие области отрицательной дифференциальной проводимости (см. рис. 1).

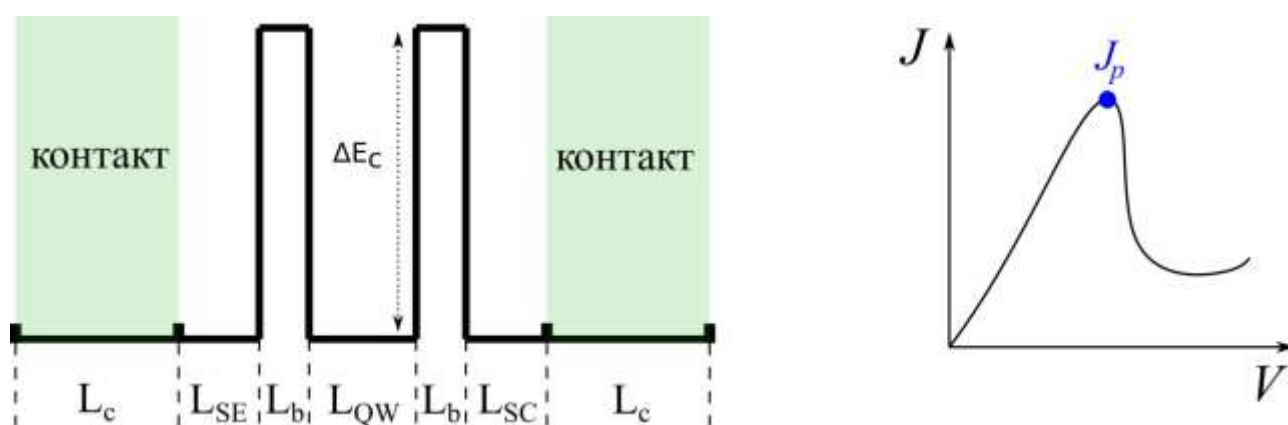


Рис. 1 Схематическое изображение профиля дна зоны проводимости, типичного для двухбарьерных резонансно-туннельных наноструктур (слева) и характерная зависимость тока через резонансно-туннельную наноструктуру от напряжения (справа)

Описанные выше уникальные особенности чисто квантового характера электронного транспорта через резонансно-туннельные наноструктуры приводят к множеству различных физических эффектов, наблюдаемых в таких структурах и возможностью широкого использования, например, в качестве компактных источников и приемников терагерцевого излучения, работающих при комнатной температуре; сверхбыстродействующих переключателей; элементов памяти и др. [1-3]. Это делает перспективным применение резонансно-туннельных наноструктур таких областях как медицина, метеорология, системы безопасности, беспроводные высокоскоростные средства связи, спектроскопия и т.д. [4, 5].

Обычно для создания резонансно-туннельных наноструктур используются полупроводниковые соединения типа InAlGaAs. Для таких структур к настоящему моменту

достигнута частота генерации на основной гармонике порядка 2ТГц [6]. В настоящее время также активно развивается возможность реализации резонансно-туннельных наноструктур на базе двумерных материалов на основе графен/бор-нитридных гетероструктур [7,8].

Наибольшее значение для управления характеристиками резонансно-туннельных наноструктур играют параметры активной области (квантовой ямы и барьеров), поскольку они определяют ширину и энергию резонансных уровней. Также большое влияние на процессы резонансного туннелирования оказывают спейсерные слои, которые расположены между активной областью и контактами (см. рис. 1). Изначально спейсерные слои использовались для уменьшения диффузии донорных примесей в нелегированную активную область. Однако, оказалось, что роль спейсерных слоев этим не ограничивается, и они способны оказывать существенное влияние как на статические, так и на динамические характеристики резонансно-туннельных диодов. В работах [9,10] при помощи численного решения уравнения Шредингера с открытыми граничными условиями было показано, что зависимость пикового тока от толщины спейсера эмиттера носит осциллирующий характер. Причем наименьшее значение пиковый ток принимает при малых толщинах спейсера. Максимумы на зависимости пикового тока от толщины спейсера эмиттера наблюдались, когда происходило перекрытие резонансного уровня в квантовой яме с энергетическим уровнем, возникающем в треугольной яме спейсера эмиттера, формирующейся при приложении постоянного напряжения. За счет правильного подбора толщины спейсера эмиттера для рассматриваемой в работах [9,10] структуры РТД, удалось добиться усиления пикового тока примерно в шесть раз по сравнению со случаем отсутствия спейсера. Однако, результаты работ [9,10] были получены в упрощенной постановке задачи, которая не учитывала эффекты накопления заряда (т.е. использовалось приближение невзаимодействующих электронов), а также наличие сильнолегированных контактных областей.

В данной работе исследуется влияние толщины спейсера эмиттера на величину пикового тока различных резонансно-туннельных наноструктур с учетом эффектов накопления заряда и наличия контактных областей [11], что позволяет уточнить результаты работ [9,10] в постановке, более приближенной к условиям реального эксперимента. Наряду с «классическими» структурами на основе InAlGaAs, рассматриваются и новые двумерные графен/бор-нитридные гетероструктуры, для которых впервые исследуется влияние спейсерных слоев на электронный транспорт.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-22-00179. Авторы благодарят АНО НИИ НПМ за предоставленные вычислительные ресурсы и всестороннюю поддержку исследования.

Литература

1. M. Asada, S. Suzuki // *Sensors*. 2021. V. 21(4). P. 1384
2. P. Mazumder, S. Kulkarni, M. Bhattacharya, J. P. Sun, G. I. Haddad // *Proc. IEEE*. 1998. V. 86. P. 664.
3. H. J. Song, T. Nagatsuma // *IEEE Transactions on Terahertz Science and Technology*. 2011. V. 1. P. 256.
4. M. Hangyo // *Japanese Journal of Applied Physics*. 2015. V. 54. P. 120101.
5. D. Saeedkia // *Handbook of terahertz technology for imaging, sensing and communications*. Woodhead Publishing Limited. 2013.
6. T. Maekawa, H. Kanaya, S. Suzuki, M. Asada // *Applied Physics Express*. 2016. V. 9. P. 024101.
7. J. M. Pereira, P. Vasilopoulos, F. M. Peeters // *Appl. Phys. Lett.* 2007. V. 90. P. 132122.
8. M. Sanaeepur // *Beilstein J. Nanotechnol.* 2020. V. 11. P. 688.
9. M. A. Remnev, I. Y. Kateev, V. F. Elesin // *Semiconductors*. 2010. V. 44. P. 1034.
10. V. F. Elesin, M. A. Remnev // *Nanotechnologies in Russia*. 2013. V. 8. P. 250.
11. K.S. Grishakov, K.P. Katin, M.M. Maslov // *Appl. Sci.* 2023. V. 13(5). P. 3007

ЭФФЕКТ ПРОСКАЛЬЗЫВАНИЯ ПРИ ИНТЕНСИВНОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ КРУЧЕНИЕМ Cu

Гундеров Д.В.^{1,2}, Асфандияров Р.Н.^{1,2}, Шарафутдинов А.В.², Астанин В.В.²

¹ Институт физики молекул и кристаллов УФИЦ РАН, г. Уфа

² Уфимский Университет Науки и Технологий, г. Уфа

dimagun@mail.ru

Интенсивная пластическая деформация кручением (ИПДК, другое название - КВД) - известный метод наиболее сильного измельчения структуры металлических материалов с целью формирования в них наноструктурного состояния. За последние 30 лет опубликовано более 3000 работ по тематике ИПДК различных металлов и сплавов, включая обзоры [1,2]. Накопленную степень деформации сдвигом γ при ИПДК можно оценить по уравнению (1) [2]:

$$\gamma = \frac{2\pi Rn}{h}, \quad (1)$$

где n — число оборотов, R — радиус точки измерения, h — толщина образца.

Однако известно, что при ИПДК возможен так называемый эффект «проскальзывания» бойка по поверхности образца [2,3], в случае если сила трения между поверхностью образца и поверхностью бойка становится меньше напряжения сдвига (τ_s) материала образца. В результате фактическая накопленная степень деформации сдвигом γ_{real} может быть намного ниже ожидаемой. Ранее в исследовании [4] была предложена простая методика совместного ИПДК двух половинок диска, позволяющая установить эффект проскальзывания и фактическую степень деформации сдвигом, достигаемую при ИПДК. В [4-6] было показано, что при ИПДК относительно твердых аморфных сплавов – объемных металлических стекол (ОМС), реально достигаемая накопленная степень деформации значительно меньше теоретически рассчитанной из-за эффекта проскальзывания. Однако, несмотря на проскальзывание, структура ОМС в результате ИПДК заметно трансформировалась.

Авторы представленного доклада развили и применили методику «совместного ИПДК двух половинок диска» (рис. 1) к ряду кристаллических металлических материалов. Показано, что при ИПДК выбранных металлов и сплавов (Ti, Ni, сплавы ZrNb, TiNi, Ti18Zr15Nb, сталь -0,1 % С и др.) проскальзывание фиксируется уже на начальных стадиях ИПДК [7,8]. В то же время после ИПДК в выбранных металлах и сплавах формируется наноструктура, подобная наблюдаемой другими авторами. Отсюда при ИПДК, несмотря на эффект проскальзывания, накопленная степень деформации все же является весьма существенной и, вероятно, обеспечивается не только сдвигом при кручении. В недавней работе [9] предложены объяснения наблюдаемого проскальзывания при ИПДК с точки зрения механики деформируемого тела.

При ИПДК относительно мягких металлов, например Cu, на начальных стадиях ИПДК деформация реализуется в полной мере, проскальзывания нет. Так, форма половинок Cu после «совместного ИПДК» при $n=1/4$ оборота соответствует повороту наковален $n=1/4$ (рис. 1б), т. е. реальная накопленная степень деформации образец γ_{real} соответствует формуле (1). Однако если образец Cu подвергнуть ИПДК с $n=10$ оборотов, то при дальнейшем увеличении числа оборотов накопление степени деформации за счет кручения не происходит из-за тотального проскальзывания (рис 1. б).

Авторы доклада также предложили новый метод аккумулирующей интенсивной пластической деформации кручением (АК ИПДК) [10]. При АК ИПДК образец подвергается нескольким циклам деформации по схеме: «ИПДК $n=1$ (или 2) оборот наковален → резка образца на части → осадка сложенных в стопку частей образца на бойках и последующее ИПДК с $n=1$ » (либо другим количеством оборотов n). Такие циклы могут повторяться

несколько раз, и на последнем цикле образец консолидируется ИПДК при $n \geq 3$. Исследования показали, что при АК ИПДК в материалах формируется более измельченная структура, чем после обычного ИПДК [10-12].



Рисунок 1. (а) Схема «совместного ИПДК двух половинок» для определения проскальзывания при ИПДК; (б) вид половинок Cu после совместного ИПДК $n=1/4$ (показывает отсутствие проскальзывания); (с) образец Cu после ИПДК $n=10$, разрезан на половинки, и те же половинки после последующего совместного ИПДК $n=1$ (вид половинок показывает эффект тотального проскальзывания)

Работа выполнена при поддержке РФФ 22-19-00347

Литература

- 1 A. P. Zhilyaev, T. G. Langdon: Prog. Mater. Sci. 53 (2008) 893.
- 2 K. Edalati, Z. Horita, Mater. A.652 (2016) 325.
- 3 K. Edalati, Z. Horita, and T. Langdon: Scr. Mater. 60(1) (2009) 9-12.
- 4 N. Adachi, Y. Todaka, Y. Yokoyama and M. Umemoto: Mater. Sci. Eng. A.627 (2015) 171-181.
- 5 W. Dmowski, Y. Yokoyama, A. Chuang et al: Acta. Mater. 58 (2010) 429.
- 6 Vas V Astanin, A V Sharafutdinov and Jatin Bhatt Slippage during high-pressure torsion processing of Vitreloy 105 bulk metallic glass IOP Publishing Journal of Physics: Conference Series 1967 (2021) 012062 doi:10.1088/1742-6596/1967/1/012062
- 7 Gunderov, D.; Asfandiyarov, R.; Titov, V.; Gunderova, S.; Astanin, V. Some Slippage Issues in High-Pressure Torsion Using Cu and Ti Samples as an Example. Materials 2023, 16, 162. <https://doi.org/10.3390/ma16010162>
- 8 Method for slippage evaluation at various stages of high-pressure torsion and its application to Fe-0.1%C D.V. Gunderov, R.N. Asfandiyarov, G.I. Raab, A.A. Churakova, V.V. Astanin Letters on Materials 11 (4), 2021 pp. 416-421 //doi.org/10.22226/2410-3535-2021-4-416-421
- 9 Y. Beygelzimer, Y. Estrin, O. Davydenko, R Kulagin: Materials. 16 (2023) 823.
- 10 D.V. Gunderov, A.A. Churakova, V.V. Astanin, R.N. Asfandiyarov, H. Hahn, R.Z. Valiev, Accumulative HPT of Zr-based bulk metallic glasses, Mater. Lett. 261 (2020) 127000.
- 11 Effect of HPT and accumulative HPT on structure formation and microhardness of the novel Ti18Zr15Nb alloy. Gunderov, D., Prokoshkin, S., Churakova, A., Sheremetyev, V., Ramazanov, I. Materials Letters, 2021, 283, 128819 DOI 10.1016/j.matlet.2020.128819
- 12 V.N.Danilenko, L.U.Kiekkuzhina, N.Y.Parkhimovich, E.D.Khafizova, D.V.Gunderov Cu-Al metal matrix composite fabricated by accumulative HPT Materials Letters Volume 300, 1 October 2021, 130240 <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2021.130240>

ИЗМЕНЕНИЕ СТРУКТУРЫ И ФАЗОВОГО СОСТАВА СПЛАВА Ti18Zr15Nb В РЕЗУЛЬТАТЕ ИПДК И ОТЖИГА

Гундерова С.Д.¹, Гундеров Д.В.^{1,2}, Чуракова А.А.^{1,2}

¹ Уфимский университет науки и технологий, Уфа, Россия.

² Институт физики молекул и кристаллов, Уфа, Россия.

gynderova@mail.ru

Титановые сплавы являются весьма перспективными в качестве материалов для имплантов. Данные сплавы прекрасно сочетают в себе высокую коррозионную стойкость, биосовместимость и высокую удельную прочность (соотношение прочность/вес) [1,2]. Однако при использовании имплантов из сплавов на основе α -Ti возможно ранняя резорбция импланта от кости, в следствии большой разницы между модулем Юнга кости (около 20 ГПа) и модулем Юнга импланта (около 110 ГПа). Команда Проф. Прокошкина С.Д. и Шереметьева В.А. развивает перспективный биосовместимый β -Ti сплав Ti18Zr15Nb, который имеет низкий модуль Юнга (около 80 ГПа) и не содержит токсичные элементы [3]. Важной задачей является дополнительное повышение служебных и прочностных характеристик сплава. Этого можно достигнуть путем формирования наноструктурного состояния (НС) методом интенсивной пластической деформации кручением (ИПДК).

Образцы исходного сплава были подвергнуты закалке с 700°C (30 мин) в воду, в результате чего была получена стабильная β -фаза. После мы провели ИПДК $n=5$ оборотов. Отжиг образцов проводили при температуре 300, 350, 400, 450, 500 и 550°C . Время отжига составляло 30 мин, 3ч и 12ч для каждого состояния.

Размер зерна в закаленном состоянии составляет 100-200 мкм (рис. 1). ИПДК $n=5$ оборотов при комнатной температуре приводит к формированию наноструктурного состояния с размером зерна-субзерна менее 40 нм.

Согласно ПЭМ, в закаленном сплаве Ti-18Zr-15Nb после отжига при 450°C в течении 3ч формируются пластины α -фазы толщиной около 50 нм и длиной около 500 нм. После увеличения времени отжига до 12 ч так же наблюдаются пересекающиеся β -зерна пластины α -фазы, толщина которых увеличилась до 80 нм. Пластины α -фазы наблюдаются как в теле β -зерен, так и по границам β -зерен. По-видимому, границы крупных β -зерен являются областями зарождения α -фазы. После ИПДК и отжига при 450°C 3ч. размер зерен согласно темнопольным ПЭМ снимкам увеличился до 80 нм. После ИПДК при отжиге 450°C 12 ч. размер зерна увеличивается примерно до 150 нм. На снимках наблюдаются как отдельные яркие размытые рефлексы β -фазы, так и кольца мелких рефлексов α -фазы.

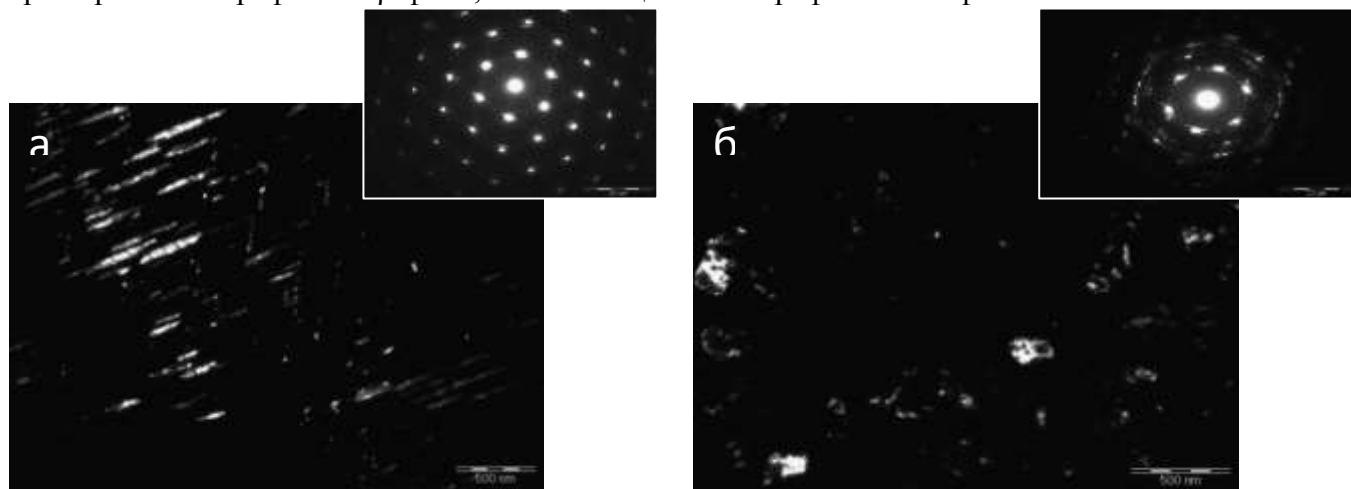


Рисунок 1 Структура после отжига 450°C 12ч сплава в закаленном состоянии (а) и в состоянии после ИПДК(б)

Результаты рентгеноструктурного анализа РСА показали, что в закаленных и ИПДК образцах после отжига при 300 и 350⁰С α -фаза не обнаружена – при этой температуре активного выделения α -фазы нет. При температурах отжига 400 и 450⁰С происходит интенсивное выделение α -фазы во всех состояниях. С увеличением времени выдержки от 30 минут до 12 часов содержание α -фазы растет и при выдержке 450⁰С 12ч ее содержание в закаленных образцах достигает 27 %, а в состоянии ИПДК 38%, что является наибольшим зафиксированным количественным содержанием α -фазы. При отжиге 500⁰С содержание α -фазы составляет около 13% в закаленном состоянии и 30% в состоянии после ИПДК. А при отжиге 550⁰С α -фаза отсутствует.

В закаленном состоянии микротвердость интенсивно возрастает в результате старения при температурах 300 - 400⁰С – результат выделения ω и α -фазы, несколько меньший рост при 450⁰С, причем, микротвердость растет с увеличением времени выдержки. Отжиг при температуре 500 и 550⁰С мало влияет на микротвердость сплава. ИПДК приводит к росту микротвердости почти вдвое, (с 200 до 334 НV) по сравнению с закаленным состоянием. В ИПДК состоянии микротвердость возрастает в результате старения при температурах 300, 350, 400⁰С, с ростом времени выдержки, что происходит из-за появления и роста содержания α -фазы. При отжиге ИПДК образцов при 450⁰С 30 мин микротвердость возрастает, но с дальнейшим ростом времени выдержки до 3 ч и 12 ч микротвердость падает относительно максимум, что является результатом перестаривания в НК структуре и роста зерна.

Литература

1. D. M. Brunette, P. Tengvall, M. Textor, P. Thomsen, Titanium in medicine, Springer: Berlin, 2001, p.1019.
2. Колачев, Б.А. Титановые сплавы разных стран, справочник / Б.А. Колачев, И.С. Полькин, В.Д. Талалаев – Москва, ВИЛС, 2000 – 316 с.
3. Sheremetyev, V., A. Kudryashova, V. Cheverikin, A. Korotitskiy, S. Galkin, S. Prokoshkin, and V. Brailovski /Hot radial shear rolling and rotary forging of metastable beta Ti-18Zr-14Nb (at. %) alloy for bone implants.//Journal of Alloys and Compounds, 2019. 800: p. 320-326.

ЗОННАЯ СТРУКТУРА СОЕДИНЕНИЙ $\text{Na}_x\text{Cu}_{2-x}\text{S}$

А.Д. Давлетшина, Р.А. Якшибаев, Г.Р. Акманова, И.И. Ганеев

Уфимский университет науки и технологий, Уфа
davletshinaalisa@rambler.ru

Халькогениды меди проявляют высокую ионную проводимость наряду с преобладающей электронной проводимостью, что обуславливает их широкое применение в качестве рабочих элементов различных полупроводниковых устройств (термогенераторы, катодные материалы и т.д.). При этом легирование сульфида меди натрием позволяет вести целенаправленный поиск новых материалов с заданными свойствами.

Расчет зонной структуры исследуемых соединений был выполнен из первых принципов с использованием программного пакета CASTEP [1]. При расчете данные для кристаллической структуры были использованы из базы данных Materials Project [2].

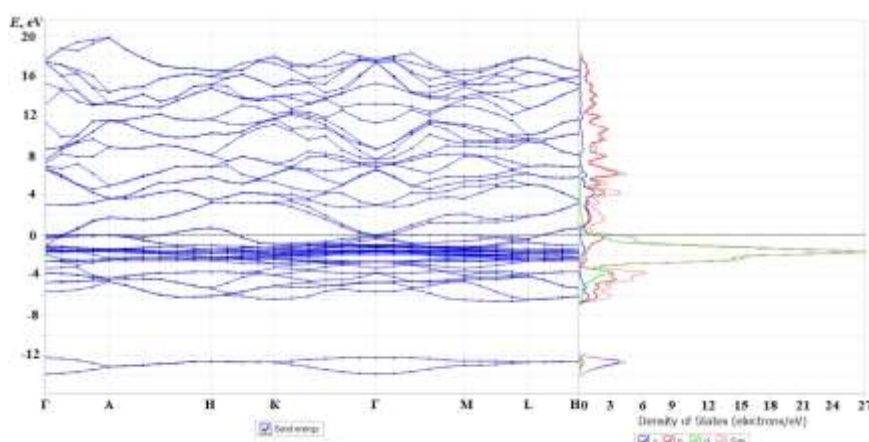


Рис. 1. Зонная структура и плотность состояний Cu_2S в гексагональной фазе

Зонная структура и плотность состояний для Cu_2S приведены на рис. 1. Уровень Ферми соответствует 0 эВ, который расположен вблизи потолка валентной зоны. Анализ плотности состояний показывает сложный гибридный характер энергетических уровней. Наибольшая плотность наблюдается для энергетического интервала от -3,9 до -1 эВ, в которую преимущественный вклад оказывают d-состояния катионов меди. Около уровня Ферми расположены p-состояния серы и d-состояния меди.

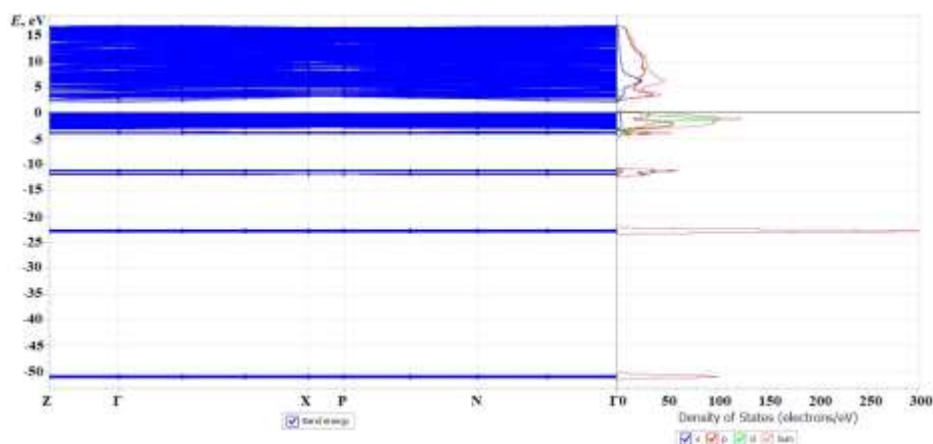


Рис. 2. Зонная структура и плотность состояний $\text{Na}_4\text{Cu}_2\text{S}_3$ в тетрагональной фазе

Зонная структура $\text{Na}_4\text{Cu}_2\text{S}_3$ (рис.2) в тетрагональной фазе характеризуется наличием запрещенной зоны с шириной 2,106 эВ, т.е. данное соединение является полупроводником.

Потолок валентной зоны образован преимущественно р- и d-электронами с незначительным вкладом s-электронов. Основной вклад в дно зоны проводимости оказывают р-электроны.

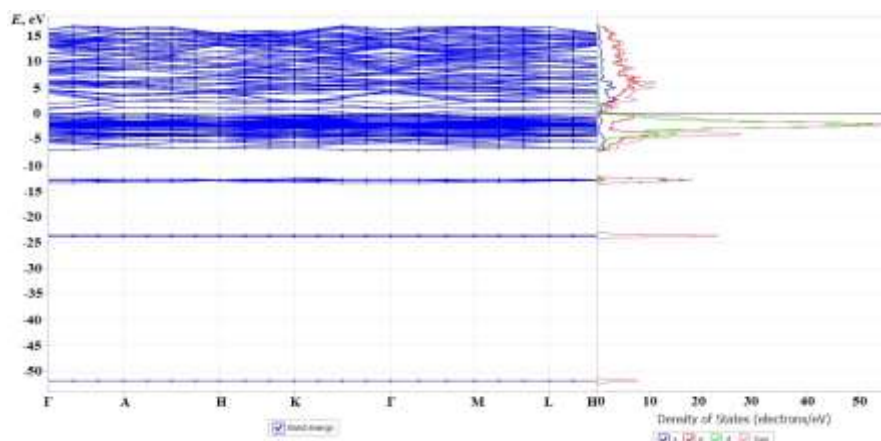


Рис. 3. Зонная структура и плотность состояний NaCu_5S_3 в гексагональной фазе

В случае зонной структуры NaCu_5S_3 в гексагональной фазе (рис. 3) наблюдается отсутствие запрещенной зоны. При этом расположение энергетических уровней имеет примерно одинаковый характер, как и в случае $\text{Na}_4\text{Cu}_2\text{S}_3$.

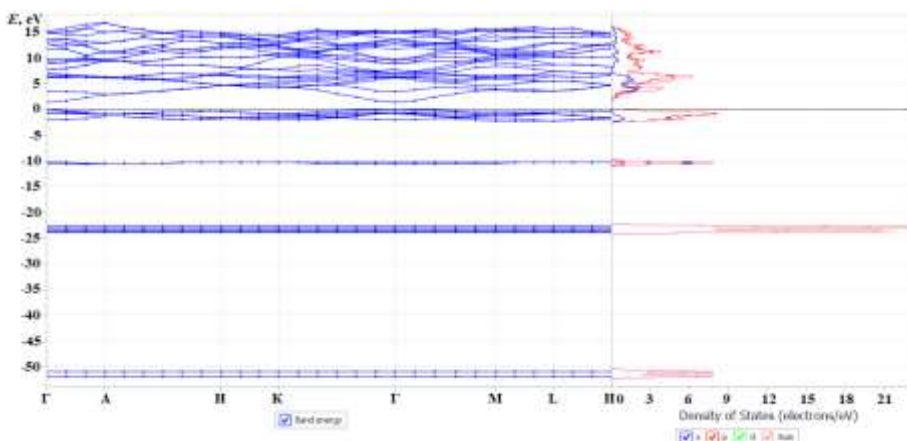


Рис. 4. Зонная структура и плотность состояний Na_2S в гексагональной фазе

Зонная структура Na_2S в гексагональной фазе приведена на рис. 4, ширина запрещенной зоны которого составляет 1,430 эВ. Потолок валентной зоны образован преимущественно р-электронами, а дно зоны проводимости образуется s- и р-электронами.

Таблица 1. Значения запрещенной зоны для исследуемых соединений

Соединение	Кристаллическая структура	E_g , эВ
Cu_2S	Гексагональная	0
$\text{Na}_4\text{Cu}_2\text{S}_3$	Тетрагональная	2,106
NaCu_5S_3	Гексагональная	0
Na_2S	Гексагональная	1,430

Анализ результатов расчета зонной структуры показывает, что сульфид меди имеет зонную структуру, характерную для проводников, сульфид натрия является полупроводником с запрещенной зоной, ширина которой равна 1,430 эВ. Для системы $\text{Na}_x\text{Cu}_{2-x}\text{S}$ при увеличении содержания Na наблюдается увеличение ширины запрещенной зоны.

Литература

1. <http://www.castep.org/>
2. <https://materialsproject.org/>

ПОЛУЧЕНИЕ МЕТАЛЛОМАТРИЧНОГО КОМПОЗИТА Cu-Al ИЗ МНОГОСЛОЙНЫХ ПЛАСТИН

В.Н. Даниленко, Н.Ю. Пархимович, Л.У. Киеккужина

Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, Уфа
vdan@anrb.ru

Интенсивная пластическая деформация, в частности кручение под высоким давлением (КВД) является перспективным методом для получения материалов с улучшенными свойствами [1]. В процессе КВД разнородных материалов при комнатной температуре путем твердофазной реакции образуются интерметаллидные соединения (ИМС), что позволяет получить металломатричные композиты [2].

Как правило, для получения подобных композитов используют трехслойную стопку пластин разнородных металлов: один металл помещают между двумя пластинами другого и деформируют кручением под высоким давлением [1-4]. В ряде работ изучали получения металломатричных композитов путем деформации кручения под высоким давлением пятислойных стопок разнородных пластин. В [3] проведено сравнение микроструктуры полученной после КВД трех и пятислойных стопках алюминия и магния. Показано, что деформированная микроструктура в пятислойных стопках более однородна, чем микроструктура в трехслойных стопках при одинаковых условиях КВД. Микроструктура после КВД в трех и пятислойных стопках алюминия и ниобия [4], полученных в одинаковых условиях также более однородна в образце, полученном в пятислойной стопке. Образец, полученный из пятислойной стопки, показал более высокую микротвердость. Следовательно, можно предположить, что при укладке разнородных металлов в пятислойные стопки в процессе КВД формируется более однородная микроструктура [3,4]. Формирование более однородной микроструктуры в многослойных образцах может быть связано с особенностями процесса деформации КВД. В [5] показано, что при деформации КВД двадцати пяти слойных образцов Al-Cu и Al-Ni под давлением 5 ГПа и скорости вращения 1 об/мин образуется вихре-подобная структура. При пластической деформации простым сдвигом вихре-подобная структура формируется локальным блокированием деформации сдвига. Это говорит о том, что для получения более однородной микроструктуры при деформации КВД разнородных материалов выгодно одновременно обрабатывать большее количество металлических дисков.

Несмотря на перспективность деформации большего количества пластин разнородных металлов для получения металломатричных композитов, на данный момент отсутствуют подробные экспериментальные данные направленные на изучение формирования металломатричного композита при КВД большого количества пластин. Целью данной работы является изучение формирования однородной микроструктуры при кручении под высоким давлением одиннадцати слойной стопки тонких пластин меди и алюминия.

Шесть пластин меди и пять пластин алюминия размером 7x7 мм и толщиной 0.2 мм были уложены с послойным чередованием слоев Cu-Al-Cu-Al-Cu-Al-Cu-Al-Cu-Al-Cu и деформированы кручением под давлением 6 ГПа, вращая на 5 оборотов со скоростью 1 об/мин. Деформацию проводили в неограниченных условиях [1] при комнатной температуре.

Структуру и химический состав исследовали в поперечном сечении на растровом электронном микроскопе Tescan Vega 3 SBH с приставкой для энергодисперсионного анализа (ЭДА). В зонах центра, середины радиуса и края определяли удельную длину межфазных границ как отношение общей длины межфазных границ к площади анализируемой области зоны. Микротвердость в поперечном сечении измеряли на микротвердомере AFFRI DM8A с нагрузкой 10 г и времени выдержки 10 с.

Структура поперечного сечения образца при малых увеличениях представлена на рис. 1. Центральная часть образца является трехслойной. В оставшейся части образца наблюдается перемешивание меди и алюминия, которое становится более однородным к краям.



Рис.1. Макроструктура деформированного многослойного образца

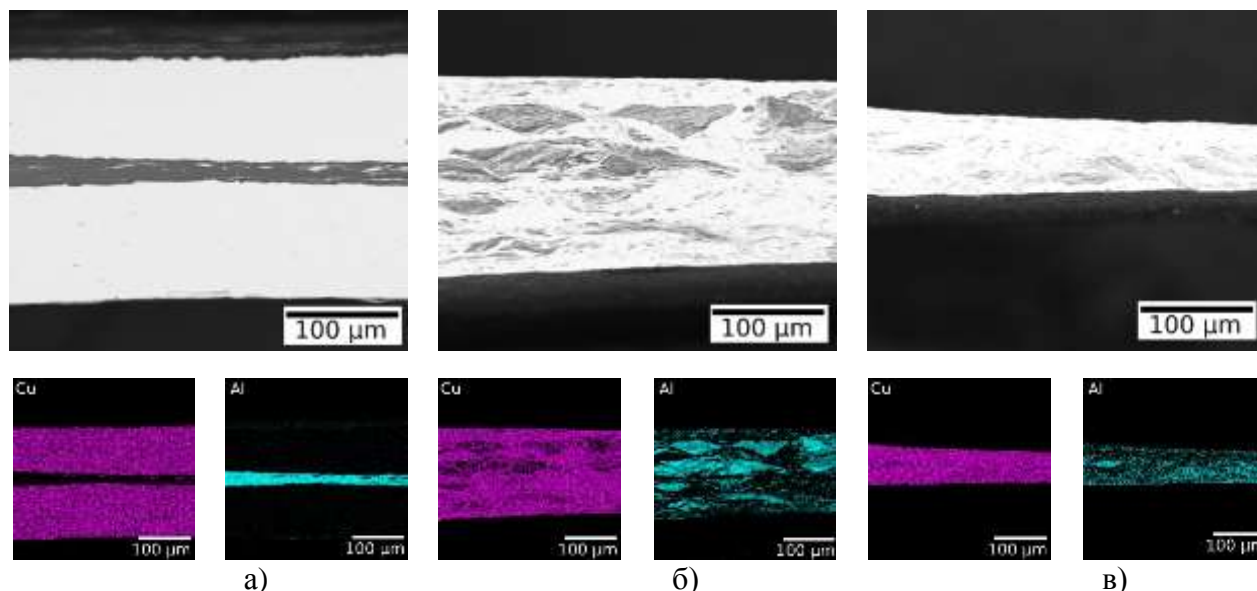


Рис. 2. Микроструктура поперечного сечения деформированного многослойного образца в области центра (а), середины радиуса (б) и края (в) и соответствующие композиционные карты состава.

Микроструктура и композиционные карты полученного образца представлены на рис.2. В центре образца (рис.2 а) наблюдается трехслойная структура, состоящая из слоев меди и алюминия. На середине радиуса образца (рис.2 б) произошло заметное перемешивание, и сформировалась микроструктура состоящая из нескольких слоев меди и алюминия. Край образца (рис.2 в) перемешался более однородно. Отметим, что микроструктура многослойного образца перемешивается более интенсивно, чем происходит перемешивание трехслойных образцов при тех же и даже более жестких условиях деформации [3,4].

Таблица 1. Удельной длины межфазных границ деформированного образца, мкм^{-1} .

Образец	центр	$\frac{1}{2}$ радиуса	край
6Cu-5Al	0.021	0.299	0.415
Cu-Al-Cu [6].	0.030	0.051	0.085

Для количественной оценки степени перемешивания исходных компонент после деформации по РЭМ изображениям находили удельную длину межфазных границ (таблица 1). Анализ удельной длины межфазных границ подтверждает наблюдения изменения микроструктуры в полученном образце.

ЭДА показал, что в каждой зоне образца присутствуют точки состав которых совпадает с ИМС: CuAl_2 , Cu_9Al_4 , CuAl и др.

На рис. 3 приведены результаты измерения микротвердости деформированного многослойного образца. Микротвердость, измеренная в поперечном срезе, выросла в полтора

-три раза по сравнению микротвердостью меди и алюминия, деформированных КВД при подобных условиях [2].

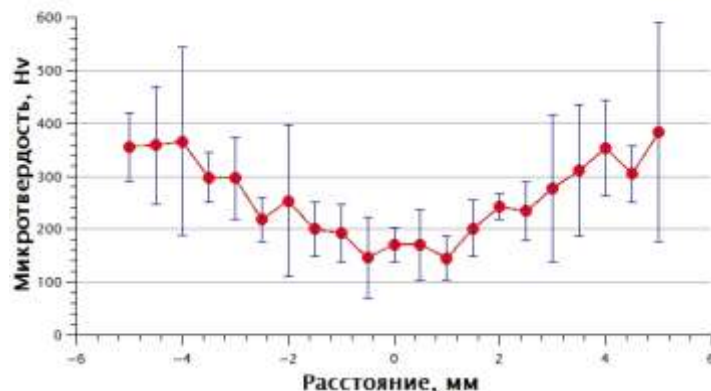


Рис. 3. Микротвердость многослойного образца алюминия и меди после деформации

Как показано выше микроструктура деформированного КВД многослойного образца формируется подобно трехслойным образцам. Центральная область образца имеет четкое разделение фаз Al и Cu. По мере продвижения к середине радиуса и краю образца возникает сложная смесь фаз Al и Cu и на краю эта смесь становится практически однородной (рис.1, рис.2). Известно, что такое поведение микроструктуры приводит к образованию ИМС [2-4]. Результаты ЭДА полученные после деформации КВД многослойного образца показали наличие точек, состав которых совпадает с составом ИМС возникающих в паре алюминий медь. Число таких точек растет к краю образца. Поведение микротвердости, а именно рост ее величины к краю образца хорошо коррелирует с результатами ЭДА и степенью перемешивания микроструктуры (рис.2). Результаты проведенного эксперимента показали заметные отличия в формировании микроструктуры в процессе деформации КВД многослойного образца от трехслойных образцов. Особенно наглядно это отличие видно при сравнении степени перемешивания исходных компонент по удельной длине межфазных границ в многослойном и трехслойном образцах (таблица 1).

Таким образом, деформация КВД многослойных пластин меди и алюминия позволяет получать более однородную микроструктуру по сравнению с трехслойными образцами.

Литература

1. A. Zhilyaev, T. Langdon // Prog. Mater. Sci. 2008. V.53 P. 893-979.
2. V.N. Danilenko, S.N. Sergeev, J.A. Baimova, G.F. Korznikov, K.S. Nazarov, R. Kh. Khisamov, A.M. Glezer, R.R. Mulyukov // Materials Letetrs. 2019. V. 236. P. 51-55.
3. M. Kawasaki, T.G.Langdon // Acta Physica Polonica A. 2018. V. 134(3). P. 615-623.
4. В.Н. Даниленко, С.Н. Гальшев, Р.Р. Мулюков // Перспективные материалы. 2009. Т. 7. С. 94–97.
5. R. Kulagin, Y. Beygelzimer, Yu. Ivanisenko, A. Mazilkin, B. Straumal, H. Hahn. // Materials Letters. 2018. V. 222. P. 172-175.
6. Г.Ф. Корзникова, А.П. Жилияев, В.Н. Даниленко, Р.Х. Хисамов, К.С. Назаров, С.Н. Сергеев, Г.Р. Халикова, Р.Р. Мулюков Р.Р. // В сборнике: Нанотехнологии в современных материалах технологического и биомедицинского назначения Материалы научно-практического семинара. г. Севастополь, Севастопольский государственный университет. 2018. С. 9-12.

ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССА ПРОИЗВОДСТВА ОБШИВОЧНЫХ ЛИСТОВ ИЗ СПЛАВА Д16 НА ОАО «КУМЗ»

А.В. Дегтярев^{1,2}, Т.В. Мальцева^{1,2}

¹ОАО «Каменск-Уральский металлургический завод», г. Каменск-Уральский

²ФГАОУ ВО «УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», Екатеринбург

degtyarevav@kumw.ru

Условия эксплуатации авиационной и космической техники обуславливают крайне жесткие требования к материалу, которые должны обеспечить жесткость конструкции при минимальной удельной массе, габаритах и расходе топлива; надежность и длительный ресурс при воздействии переменных и значительных силовых нагрузок, чередования повышенных и пониженных (до -253°C) температур, коррозионно-активных сред, электромагнитных, рентгеновских излучений и др. [1]

За счет своих механических и физических свойств алюминий и сплавы на его основе получили широкое распространение в автомобильной, строительной, авиационной и космической промышленности. При всех положительных свойствах алюминия, сплавы имеющие в своем составе медь, очень подвержены коррозии [1].

Для авиационной промышленности в качестве обшивочного материала широко используются лакированные листы из сплава Д16. А качестве лакирующего слоя применяется алюминий технической чистоты, который в готовом изделии образует окисную пленку [1].

В работе рассмотрен опыт Каменск-Уральского металлургического завода по производству лакированных листов из сплава Д16. Химический состав сплава приведен в таблице 1.

Таблица 1. Химический состав по ГОСТ 4784-2019

	Cu	Mg	Mn	Fe	Si	Zn	Ti	Прочие	Примеси
Д16 (1160)	3,8-4,9	1,2-1,8	0,3-0,9	0,5	0,5	0,25	0,15	Ti+Zr 0,2	0,10

Для защиты от коррозии алюминиевые полуфабрикаты лакируют — покрывают с одной или с обеих сторон тонким слоем алюминия или алюминиевого сплава с химическим составом по ГОСТ 11069-2019. Толщина этого слоя составляет от 1,5 до 10% от общей толщины.

В настоящее время в условиях ОАО КУМЗ существует две технологии изготовления лакированных листов.

Листы толщиной от 5 мм и выше. Заготовки из основного сплава поступают в прокатные цеха, где производится механическая обработка (фрезеровка) для удаления литейной корки по всем граням. Приварка планшет осуществляется согласно установленным технологическими инструкциями схемам. Нагрев заготовки до температуры прокатки с приваренными или наложенными планшетами осуществляется в газовых или электрических нагревательных агрегатах. После нагрева до температуры прокатки заготовка при помощи манипулятора передается на раскатное поле стана горячей прокатки. Двухклетевой стан горячей прокатки состоит из черновой и чистой клетки. На черновой клетки производится приварка планшет к заготовке, раскатка на ширину, раскатка в полосу для последующей раскатки на чистой клетки и смотки в рулон с последующим охлаждением перед холодной прокаткой. Холодная прокатка горячекатаного рулона производится на нереверсивном стане. В зависимости от готовой толщины листов и количества проходов производится промежуточный отжиг рулонов.

Готовые листы подвергают термической обработке в селитровых ваннах. В качестве нагревательной среды используется расплав технического азотистого натрия (расплав натриевой селитры NaNO_3). Загрузка садки производится посредством балок со специальными зажимами. После нагрева и выдержки в закалочной ванне, листы посредством крана переносятся в закалочную среду (проточная вода), с регламентированным временем переноса. Для осветления поверхности используют водный раствор азотной кислоты.

Снятые и протертые листы по одному передаются на прогладочный стан. Правка на прогладочном стане производится в 1-5 проходов. После прогладки листы поступают на гидравлическую растяжную машину, где производится окончательная правка растяжение на определенный процент растяжки, который обеспечивает допустимые отклонения по кривизне.

Затем производится предварительный раскрой рулона на листы с одновременно предварительной инспекцией поверхности. Далее листы поступают на горизонтально закалочный агрегат.

Эта технология производства имеет ряд недостатков:

- при использовании цепного привода при перемещении заготовки и планшет в печном пространстве при нагреве неизбежны механические повреждения поверхности - нанесение дефектов на нижнюю поверхность планшета;
- неизбежно ограничение по ширине выпускаемой продукции, соответственно, ограничение по размерам исходной заготовки;
- при закалке в селитровых ваннах навеска листов на балку производится вручную и поштучно, что значительно увеличивает продолжительность технологического процесса;
- селитра и азотная кислота в производстве являются опасными факторами.

Также применение селитры и азотной кислоты несет значительную экологическую нагрузку.

Для производства *листов толщиной менее 5 мм* применяется линия непрерывной термообработки (НТО), построенная в новом прокатном комплексе ОАО «КУМЗ» в 2017 г. Основная технологическая часть линии включает в себя воздушно-циркуляционную печь длиной 42 м, состоящую из 7 секций. В печи смонтирована система бездефектной транспортировки ленты на воздушной подушке, которая одновременно осуществляет равномерный по ширине струйный нагрев ленты. К печи примыкает камера водяного струйного охлаждения, в которой смонтированы 7 пар коллекторов с верхними и нижними соплами. На выходе из печи установлена воздушная тепловая завеса. За камерой водяного охлаждения расположены 6 секций воздушного охлаждения (для непрерывного отжига). Технологическая часть заканчивается изгибно-растяжной машиной, предназначенной для непрерывной правки ленты. Во входной части линии имеются разматыватель, лентостыковочная машина, моечная машина, центрирующие устройства и входной горизонтальный аккумулятор ленты. Выходная часть ленты также содержит горизонтальный аккумулятор, центрирующие устройства и моталку [2].

Перед горячей прокаткой, в соответствии с состоянием поставки для защиты будущих листов от воздействия агрессивной коррозионной среды на обе широкие грани плоского слитка приваривали планшеты из сплава марки А5, А6 для плакировки.

Горячую прокатку слитков проводили на четырехвалковом реверсивном стане Danieli 4600 со смоткой в рулоны [2].

Холодную прокатку рулонов осуществляли на шестивалковом нереверсивном стане Danieli 3000, при этом между проходами проводили промежуточный отжиг в соответствии с технологическими инструкциями для повышения пластичности, необходимой при дальнейшей деформации.

После холодной прокатки широких рулонов на конечную для достижения необходимого комплекса свойств толщину, проводили закалку лент из сплава Д16 на линии НТО КУМЗа.

Основные параметры закалки ленты на линии НТО – температура воздуха в секциях печи, продолжительность выдержки, скорость движения линии, давление подачи воды и усилие натяжения ленты в печи [3-4]. Выбор параметров зависит от сплава, толщины и ширины ленты. Система автоматического управления линии содержит математическую модель расчета продолжительности нагрева ленты с учетом создания давления воздуха на ленту для обеспечения ее взвешенного состояния. Следует отметить, что данная линия НТО позволяет проводить нагрев и охлаждение при закалке, а также последующую правку широких листов шириной до 2800 мм [2-4].

Далее для правки листов (в ленте) расположена изгибно-растяжная машина, осуществляющая непрерывную правку движущейся ленты комбинированным способом – правка знакопеременным изгибом и правка растяжением. Степень остаточной деформации составила 1 %. После правки проводили резку рулона на листы.

Современная технология изготовления плакированных листов в условиях нового прокатного комплекса с применением линии НТО позволяет:

- производить обработку заготовок большего размера, что повышает выход годного, а также возможность расширения сортамента выпускаемой продукции;
- исключаются из производственной линии химические опасные факторы - селитра и азотная кислота.
- исключается ручной труд за счет применения глубокой автоматизации.

Таким образом, преимущества и возможности нового прокатного комплекса ОАО «КУМЗ» с линией непрерывной термообработки в делают его конкурентоспособным по сравнению с традиционной обработкой листов, позволяют получить более высокое качество поверхности, чем при существующей серийной технологии, равномерную структуру и необходимый уровень свойств, одинаковый по ширине и длине листов, соответствующий требованиям отраслевых стандартов.

Литература

1. Е.Н. Каблов// Авиационное материаловедение в XXI веке. Перспективы и задачи. 2006. 21с.
2. Разинкин А.В., Мальцева Т.В., Соколов В.В., Жигалов А.Е. Особенности закалки плакированных лент из сплава Д16 на линии непрерывной термической обработки ОАО «КУМЗ»// Технология легких сплавов. № 4. 2022. С.36-43
3. Цукров С.Л. Развитие линий непрерывной термической обработки лент из алюминиевых сплавов // Технология легких сплавов. 2018. № 4. С. 85–91.
4. Цукров С.Л. Развитие технологии закалки полуфабрикатов из алюминиевых сплавов / В кн.:Перспективные технологии легких и специальных сплавов. М.: Физматлит, 2006. С. 323–338.

О ВЛИЯНИИ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ НА ПРОЦЕССЫ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ И ТВЕРДОСТЬ ВЫСОКОЭНТРОПИЙНОГО СПЛАВА AlNiCoFeCrCu ЭКВИАТОМНОГО СОСТАВА

В.В. Димчева¹, С.Г. Меньшикова²

¹*Удмуртский государственный университет, Ижевск*

²*Удмуртский федеральный исследовательский центр УрО РАН, Ижевск*
valeriadimcheva@gmail.com

Высокоэнтропийные сплавы (ВЭС) представляют собой особый класс многоэлементных материалов, обладают уникальными свойствами и имеют широкую перспективу применения в различных областях промышленности. ВЭС, в частности, типа AlNiCoFeCrCu , имеют большой потенциал для использования в качестве жаропрочных материалов; покрытий, требующих высокой твердости и высокой износостойкости; а также коррозионностойких прочных материалов [1].

В работе исследована структура сплава AlNiCoFeCrCu эквивалентного состава, а также рассмотрено влияние высоких давлений на структуру и твердость (H_v) сплава после закалки из жидкой фазы.

Сплав AlNiCoFeCrCu выплавляли в указанной последовательности в атмосфере высокочистого аргона методом дуговой плавки с нерасходуемым электродом в виде слитков диаметром 20 и высотой 10 мм из компонентов высокой чистоты. Рассматривали полученный образец как исходный. Образцы под высоким давлением (до 8 ГПа) получали в камере высокого давления типа «тороид». Схема эксперимента: установление давления → импульсный нагрев → выдержка при установленных давлении и температуре → охлаждение без сброса давления до комнатной температуры → уменьшение высокого давления до атмосферного. В качестве среды, передающей давление, использовали алгетский камень. Нагрев и плавление образца проводили пропусканием переменного тока через образец, помещенный в тигель из гексагонального нитрида бора. Значение температуры рассчитывали на основе показаний тиристора, с калибровкой по мощности тока. Охлаждение расплавов проводили со скоростью 1000 град/с, температура расплава перед закалкой составляла 1920 К. Изучали структуру исходного слитка, а также после его плавления и последующего затвердевания под высоким давлением. Для исследования структуры, определения химического, элементного состава, морфологии и размера структурных составляющих каждого образца использовали сканирующий электронный микроскоп (СЭМ). Рентгеноструктурный анализ проводили на установке Дрон-6 в Co-K_α излучении. Ошибка в определении процентного содержания элементов в образцах не более 5 %. Измерения H_v выполняли на твердомере ПМТ - 3М. Нагрузка на индентор составляла 100 г при выдержке 10 с. Значения H_v усредняли по 20 измерениям.

Исследования показали, что исходный слиток представляет собой твердый раствор, обогащенный хромом, с включениями, обогащенными медью (рис. 1а). Включения имеют шарообразную форму размером 1.5 мкм, в состав которых входят: медь 56, алюминий 16, никель 11, железо 6, кобальт 6, хром 5 (ат. %). Согласно данным рентгенофазового анализа, слиток имеет упаковки компонентами, соответствующие структурам A1 и B2 типов. H_v слитка высокая и составляет 6.6 ГПа. Затвердевание расплава под высоким давлением 3 ГПа при указанных выше условиях приводит к распаду исходного твердого раствора и формированию эвтектической структуры (рис. 1б). Видны отдельные фазы различной морфологии. Формируется дендритная фаза, обогащенная алюминием, с составом: алюминий 82, хром 6, железо 6, кобальт 4, никель 2, медь 2 (ат. %) (цифра 1 на рис. 1б). Все остальные фазы также многокомпонентные. Среднее значение H_v в два раза ниже, чем в исходном образце и составляет 3.3 ГПа. Увеличение давления до 5 ГПа, при тех же условиях получения, приводит к существенным изменениям в структуре сплава

(рис. 1в). Формируются дендриты в форме сферолитов, обогащенные алюминием, с составом: алюминий 81, хром 6, железо 6, кобальт 4, никель 2, медь 2 (ат.%) (цифра 1 на рис. 1в). Также видны дендриты α -Al твердого раствора и фаза, обогащенная хромом (цифры 2 и 3 на рис. 1в соответственно). Среднее значение H_v полученного слитка немного увеличивается, по сравнению с предыдущим образцом, и составляет 3.5 ГПа. Это объясняется морфологическими особенностями структуры. При увеличении давления до 8 ГПа структура образца идентична структуре слитка, полученного при 5 ГПа. Однако наблюдаются некоторые отличия, а именно: происходит измельчение структуры почти в 1.5-2 раза (рис. 1г), фазовый состав при этом не изменяется. Среднее значение H_v увеличивается до 4 ГПа. Исследования концентрационных карт распределения элементов в образцах показали, что элементы во всех образцах распределены неравномерно.

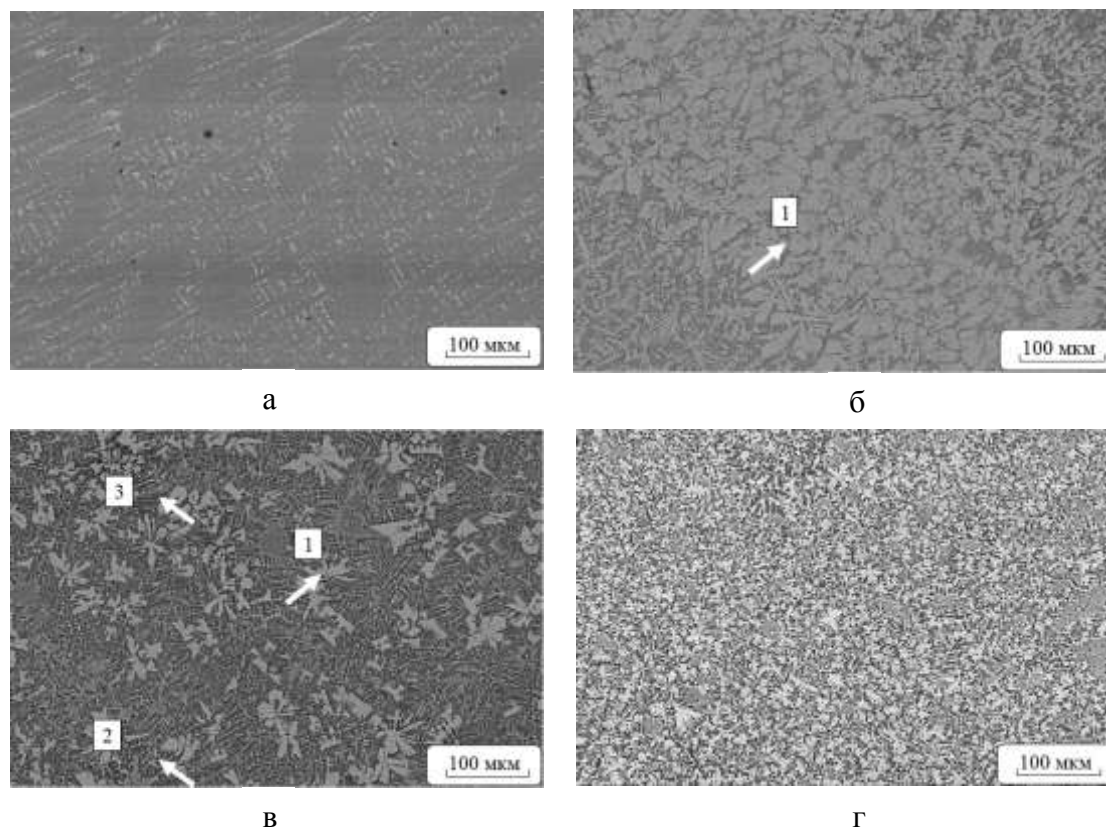


Рис. 1. Структура образцов сплава AlNiCoFeCrCu: а - исходный слиток, б - под давлением 3 ГПа, в - под давлением 5 ГПа, г - под давлением 8 ГПа

Таким образом, нами исследована структура и твердость высокоэнтропийного сплава AlNiCoFeCrCu после термобарических воздействий. В зависимости от режима получения в сплаве формируется структура на основе твердого раствора типа В2 или структура смешанных фаз с различными типами, А1 и В2. Значение твердости изменяется в интервале от 3.3 до 6.6 ГПа.

Работа выполнена в рамках Проекта РНФ (№ 22-22-00674). Образцы под высоким давлением получены в ИФВД РАН, г. Москва, г. Троицк. Авторы выражают признательность д.ф.-м.н., Академику РАН Бражкину В.В. за оказанное содействие в получении образцов в камере типа «тороид».

Литература

1. Д.Г. Шайсултанов // Структура и механические свойства высокоэнтропийных сплавов. 2015. 142 с.

ВЛИЯНИЕ РАСПАДА ПЕРЕСЫЩЕННОГО МАГНИЕВОГО ТВЕРДОГО РАСТВОРА НА СВОЙСТВА ДЕФОРМИРОВАННОГО СПЛАВА СИСТЕМЫ Mg-Y-Gd-Zr

Е.А. Лукьянова¹, Т.В. Добаткина¹, И.Е. Тарыгина¹, Н.С. Мартыненко¹,
О.В. Рыбаченко¹, П.Б. Страумал¹, А.А. Токарь^{1,2}, Д.Р. Темралиева¹, А.С. Баикин¹,
А.А. Фомина¹, Н.Ю. Табачкова^{2,3}, С.В. Добаткин¹

¹ *Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова
Российской академии наук, Москва*

² *Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС», Москва*

³ *Институт общей физики имени А.М. Прохорова Российской академии наук, Москва
helenelukyanova@gmail.com*

При легировании магния редкоземельными металлами повышаются его прочностные свойства как при комнатной, так и при повышенных температурах [1]. Наибольший эффект достигается при совместном легировании магния двумя и более редкоземельными металлами (РЗМ). Большинство разработок и исследований в настоящее время сосредоточено на магниевых сплавах, содержащих одновременно иттрий и гадолиний. С понижением температуры совместная растворимость иттрия и гадолия уменьшается, поэтому сплавы упрочняются при старении за счет распада пересыщенного твердого раствора в результате выделения упрочняющих фаз.

В данной работе представлены результаты исследования микроструктуры и механических свойств деформированного сплава Mg-4,7% Y-4,6% Gd-0,3% Zr. Механические свойства исследуемых сплавов определяли непосредственно после горячего прессования и дополнительного старения при температуре 200 °С в течение 64 ч. Испытания проводили при комнатной и повышенных (до 300 °С) температурах. Сплав был выплавлен в печи с инертной атмосферой, слиток которого затем был подвергнут горячему прессованию в плиту со степенью деформации около 90%.

Проведенные механические испытания при комнатной температуре показали, что в состаренном состоянии в сплаве достигаются высокие прочностные свойства – предел прочности до ~430 МПа, условный предел текучести до ~335 МПа, относительном удлинении ~5%. С увеличением температуры испытания до 250 °С прочностные свойства сплава сохраняются на высоком уровне с пределом прочности до ~335 МПа и условным пределом текучести до ~310 МПа при относительном удлинении ~14% (рис.1).

Структура горячепрессованной плиты сплава характеризуется в основном мелкими равноосными рекристаллизованными зёрнами магниевого твердого раствора со средним размером $5,79 \pm 0,18$ мкм, небольшим количеством деформированных зёрен, вытянутых вдоль направления прессования, и включениями черных кристаллов фазы α -Zr.

После старения при 200 °С в течение 64 ч, при котором достигается наибольшее упрочнение, в структуре, полученной методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), наблюдаются ультрадисперсные частицы высокой плотности, богатые иттрием и гадолинием. Дифракционная картина, снятая с области внутри зёрна, подтверждает, что частицы могут быть идентифицированы как метастабильная β' -фаза. Фаза β' когерентна с кристаллической решеткой магниевого твердого раствора, имеет орторомбическую структуру, а её частицы с симметрией третьего порядка относительно гексагональной оси магния располагаются перпендикулярно его базисной плоскости, тем самым обеспечивая высокие прочностные свойства сплава (рис.2).

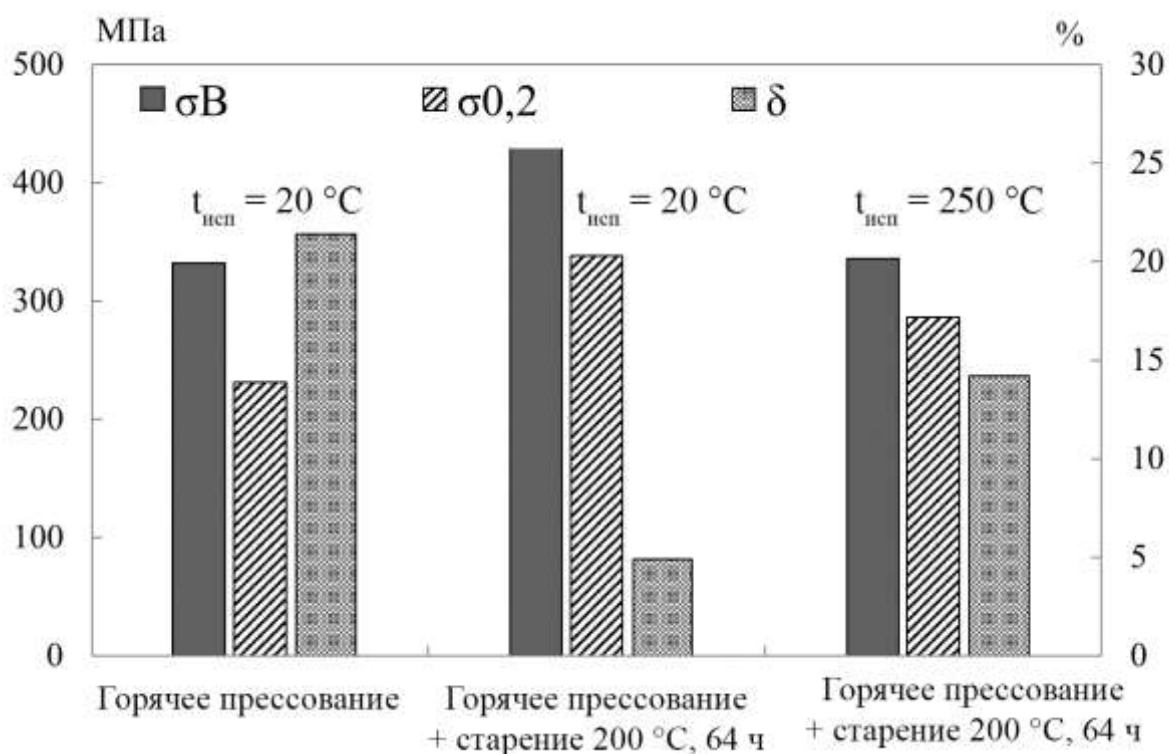


Рис. 1. Результаты механических испытаний сплава Mg–4,7% Y–4,6%Gd–0,3%Zr в различных условиях.

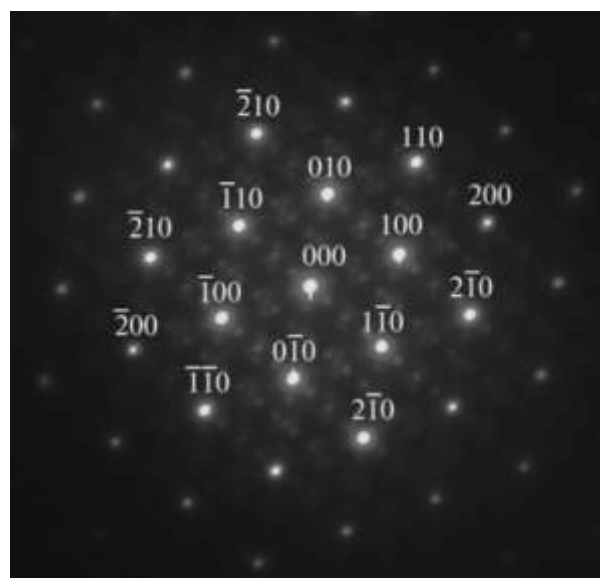
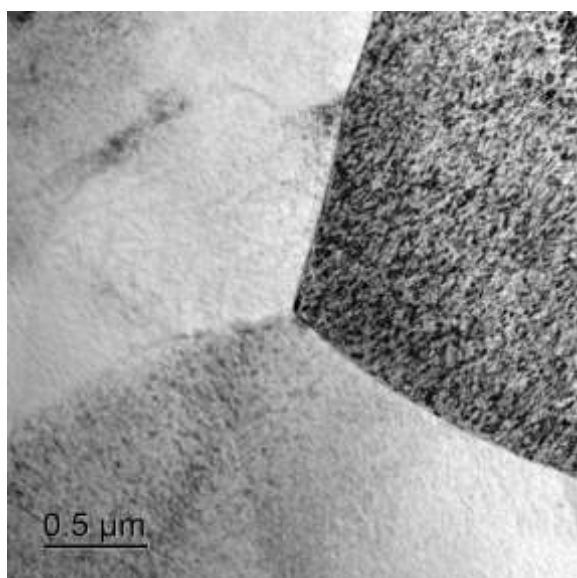


Рис. 2. Полученная методом ПЭМ микроструктура горячепрессованного сплава Mg–4,7% Y–4,6%Gd–0,3%Zr после старения при 200°C в течение 64 ч и её электронная микродифракция (ось зоны [001])

Литература

1. L.L. Rokhlin Magnesium Alloys Containing Rare-Earth Metals. London – New York: Taylor and Francis. 2003. 245 p.

Работа выполнена в соответствии с государственным заданием № 075-01176-23-00.

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ G-ФАЗЫ $Ti_6Co_{16}Si_7$

М.А. Еремина, С.Ф. Ломаева

Удмуртский федеральный исследовательский центр Уральского отделения РАН, Ижевск
mrere@mail.ru

Соединения с общей стехиометрией $A_6B_{16}C_7$ с типом структуры $Fm\bar{3}m$ часто формируются при отжиге сталей и сплавов [1-3]. Дисперсные включения G-фаз улучшают механические свойства, стойкость к окислению и коррозии. G-фазы можно синтезировать спеканием и сплавлением компонентов [4], магнетронным распылением [5] и лазерной наплавкой [6, 7], однако работы по направленному синтезу таких соединений немногочисленны несмотря на то, что G-фазы, как правило, имеют высокую твёрдость, жаропрочны и износостойки.

В системе Ti-Co-Si формирование G-фазы в виде упрочняющих включений показано в работах [1, 8]. Структурные данные фазы $Ti_6Co_{16}Si_7$ ($Ti_6Co_{17}Si_7$) приведены в [9, 10]. В объёмном виде свойства фазы не изучены, вероятно, из-за особенностей синтеза подобных соединений. Как правило, для формирования включений G-фаз в сталях и сплавах требуется длительный отжиг при достаточно высоких температурах. С точки зрения снижения температуры и длительности термообработки для получения G-фаз эффективна механическая активация или механическое сплавление смесей компонентов в шаровых мельницах. При этом G-фаза может сформироваться как в процессе механосплавления, так и при последующей низкотемпературной термообработке.

Целью работы было получение фазы $Ti_6Co_{16}Si_7$ или сплава на её основе с использованием механического сплавления и термической обработки, а также оценка влияния температуры обработки на фазовый состав и плотность, твёрдость, электросопротивление и износостойкость.

Механическим сплавлением порошков кобальта, титана и кремния в шаровой планетарной мельнице "Fritsch P 7" при скорости вращения ~ 700 об/мин, с использованием контейнеров и шаров из закалённой стали (C 1 мас.%, Cr 1.5 мас.%) и при длительности сплавления 3.5-4 ч получены рентгеноаморфные порошки. Механически сплавленные порошки скомпактированы методом динамического магнитно-импульсного прессования при 500°C в вакууме. Компактные образцы отжигали при $T=900^\circ\text{C}$ 1 ч в атмосфере аргона.

После компактирования порошков получены образцы с содержанием G-фазы $Ti_6Co_{16}Si_7$ 90 мас%, остальное - Co_2Si 10 мас% (Рис. 1).

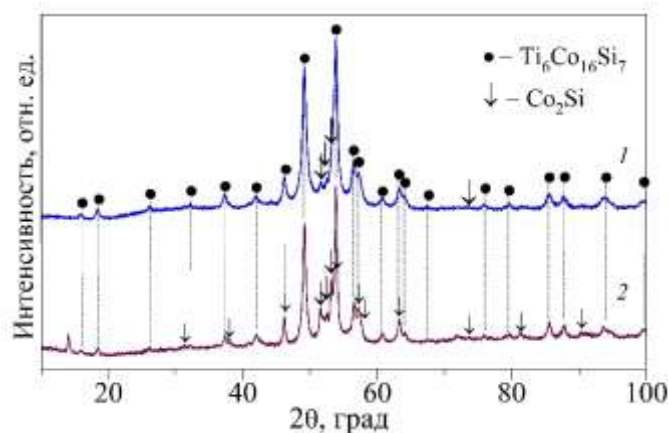


Рис. 1. Дифрактограммы компактов: 1 - до отжига, 2 - после отжига при 900°C .

Размер зёрен G-фазы составляет порядка 11-14 нм. После отжига при 900°C фазовый состав и размер зёрен не меняются. Плотность, измеренная методом гидростатического взвешивания, равна ~ 5.2 г/см³ до отжига и ~ 6.2 г/см³ после отжига. Твёрдость по Виккерсу при нагрузке 0.98 Н составила ~ 6 ГПа до отжига и ~ 9 ГПа после отжига. Величина электросопротивления, измеренная стандартным четырёхзондовым методом, равна ~ 3.5 мкОм·м и ~ 2.8 мкОм·м до и после отжига, соответственно. Исследования износостойкости в условиях сухого трения со сплавом WC-6Co (при нагрузке на контртело 10 Н и скорости поступательно-возвратного движения контртела 0.06 м/с) показали, что образцы после компактирования практически не изнашиваются.

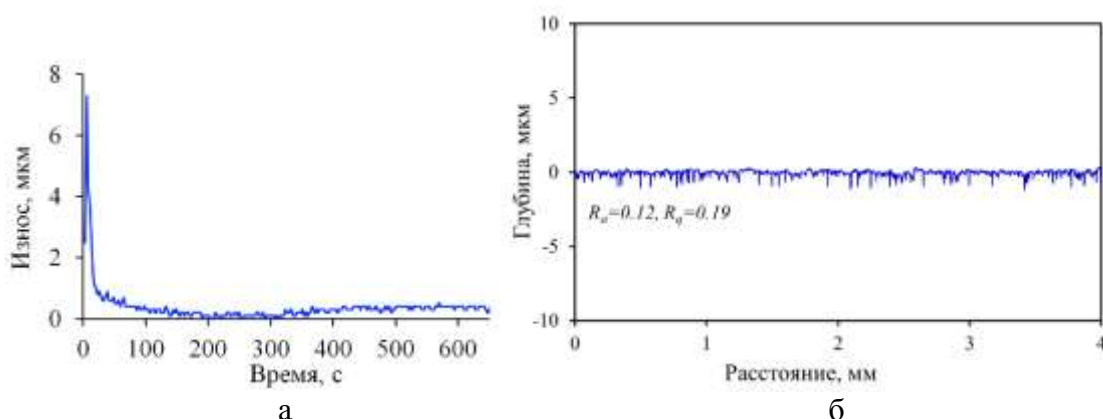


Рис. 2. (а) Величина линейного износа в трибопаре и (б) профиль дорожки изнашивания поверхности образца до отжига. R_a , R_q – параметры профиля.

Исследования выполнены в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (№ ВВ_2021_121030100003-7).

Литература

1. C. Wang, X. Huang, M. Yang, J. Han, Z. Yao, T. Yang, Y. Zhao, W. Liu, L. Huang, C. Huang, S. Pan, Z. Li, C. Wang, Y. Chen, C. Yang, X. Liu // *Materials & Design*. 2022. V. 222. P. 111021.
2. X. Liu, C. Liu, J. Wu, X. Zhang, X. Zhu, J. Wang // *Materials Science & Engineering A*. 2022. V. 832. P. 142421.
3. B.S. Kong, J.H. Shin, C. Jeong, C. Jang, S.S. Kang // *J. Mater. Research and Technol.* 2023. V. 23. P. 4990-5003.
4. K.L. Holman, E. Morosan, P.A. Casey, L. Li, N.P. Ong, T. Klimczuk, C. Felser, R.J. Cava // *Mater. Res. Bul.* 2008. V. 43. P. 9–15.
5. M. Wambach, P. Ziolkowski, E. Müller, A. Ludwig // *ACS Comb. Sci.* 2019. V. 21(5). P. 362–369.
6. W. Sheng, D. Liu, H.M. Wang // *Surface & Coatings Technology*. 2008. V. 202. P. 2871–2877.
7. P. Zhang, X. Liu, H. Yan // *Surface & Coatings Technology*. 2017. V. 332. P. 504–510.
8. M. Zhou, Y. Geng, Y. Zhang, Y. Ban, X. Li, Y. Jia, S. Liang, B. Tian, Y. Liu, A.A. Volinsky // *Materials Characterization*. 2023. V. 195. P. 112494.
9. X. Hu, G. Chen, I. Cinca // *Journal of Phase Equilibria*. 2001. V. 22(2). P. 114-121.
10. N. Krendelsberger, F. Weitzer, J.C. Schuster, F. Stein // *Intermetallics*. 2013. V. 38. P. 92-101.

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НИЗКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ АТОМОВ ВОДОРОДА С ГРАФЕНОМ

Х.И. Жабборов¹, Ф.Ф. Умаров², И.Д. Ядгаров³

¹Ташкентский университет информационных технологий имени Мухаммада ал-Хорезми

²АО «Казахстанско-Британский технический университет», Алматы, Республика Казахстан

³Институт ионно-плазменных и лазерных технологий АН РУз, Узбекистан
hayitmurodjon@mail.ru

В последние годы графену уделяется большое внимание со стороны научного сообщества [1]. Открытие графена — двумерной углеродной структуры, обладающей особыми электрофизическими свойствами, — дало очередной импульс развитию альтернативы кремниевой электронике. Как было показано в последнее десятилетие, графен обладает набором уникальных свойств, таких как рекордная прочность, сверхбольшая удельная поверхность, низкая плотность и химическая инертность [2].

В настоящей работе, используя метод молекулярной динамики, последовательно исследованы процессы адсорбции атомов водорода на поверхности графена, ее повреждения и разрушения, а также их прохождения через графен. Моделирование молекулярной динамики с использованием потенциала AIREBO [2] выполняется с помощью пакета LAMMPS. Потенциал состоит из трех условий:

$$E = \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} E_{ij}^{REBO} + E_{ij}^{LJ} + \sum_{k \neq i, j} \sum_{l \neq i, j, k} E_{ijkl}^{TORSION} \quad (1)$$

E_{ij}^{REBO} обозначает углеводородный потенциал REBO, который включает в себя дальнедействующие взаимодействия, аналогичные стандартному потенциалу Леонарда–Джонса; $\sum_{k \neq i, j} \sum_{l \neq i, j, k} E_{ijkl}^{TORSION}$ является явным четырехчастичным потенциалом, который описывает различные предпочтения двугранного угла в углеводородных конфигурациях. Все три члена включены в наши расчеты. Моделирование проводилось с помощью свободно распространяемого пакета LAMMPS с эмперическим потенциалом межатомного взаимодействия AIREBO. Потенциал AIREBO используется для описания связей C – C и C – H в графене, а также несвязанных взаимодействий C – C и C – H.

Графеновая структура размером $100 \times 100 \text{ \AA}$ состоит из 3936 атомов углерода, которые располагаются в вершинах гексагональных плоских ячеек на расстоянии 1.4 \AA друг от друга. Периодические граничные условия прикладывались вдоль трех направлений. Причем, по осям x и y , периодическое повторение ячейки моделирования осуществлялось так, чтобы воспроизводился бесконечный лист графена. В направлении z ячейка периодичности была выбрана достаточно большой, так, чтобы позволить падение атома водорода с некоторой высоты.

Результаты исследования процессов, наблюдаемых при падении атома водорода на поверхность графена по нормали и под углом 45° при различных энергиях. Процесс адсорбции атомов водорода по прицельной точке над атомом углерода в диапазоне энергий с 1.5 эВ до 4.5 эВ показан на рис.1а. Обнаружено, что при падении атома водорода под углом 45° на графенную структуру, на обеих прицельных точках процесс адсорбции не наблюдается.

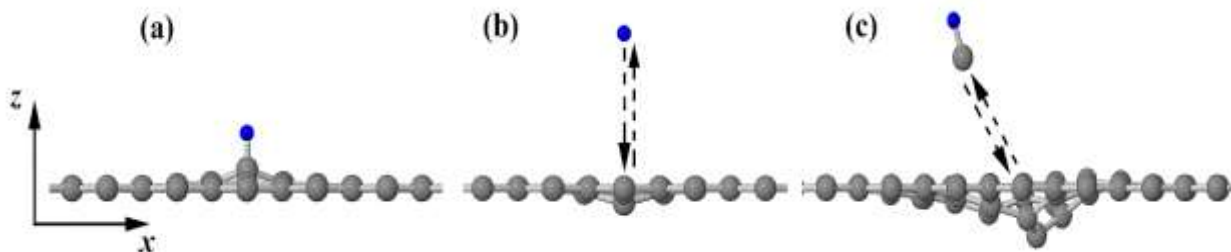


Рис.1. (a) – процесс адсорбции под прямым углом; (b) – процесс отскакивания под прямым углом; (c) – процесс отскакивания с адсорбцией под углом 45° при энергии 25 эВ.
Серые кружки - атомы углерода; синие - атомы водорода

В соответствии с результатами расчетов, процесс отскакивания атома водорода при нормальном падении на графен, наблюдался в диапазоне энергий от 4.6 эВ до 56.7 эВ (Рис 1b). В случае падения атома водорода с энергией 25 эВ под углом 45° наблюдался процесс отскакивания с адсорбцией (Рис 1c).

Проведен модельный эксперимент процесса взаимодействия атомов водорода с поверхностью графена. Обнаружено, что при падении атома водорода под углом 45° на графенную структуру, на обоих прицельных точках процесс адсорбции не наблюдается. Показано, что процесс отскакивания атома водорода при нормальном падении на графен, наблюдался в диапазоне энергий от 4.6 эВ до 56.7 эВ. В случае падения атома водорода с энергией 25 эВ под углом 45° наблюдался процесс отскакивания с адсорбцией.

Анализ результатов показал, что процесс разрушения в структуре графена наблюдался при нормальном падении атомов водорода по прицельным точкам над атомом графена в пределах энергий от 57 эВ до 500 эВ.

Литература

1. Dresselhaus M.S., Araujo P.T. // ACS Nano. 2010. V. 4. № 11. P. 6297. <https://doi.org/10.1021/mn1029789>.
2. Xueming Yang, Sihan Wu, Jiangxin Xu, Bingyang Cao, Albert C. To // Spurious heat conduction behavior of finite-size graphene nanoribbon under extreme uniaxial strain caused by the AIREBO potential. Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures. Volume 96, February 2018, Pages 46-53. <https://doi.org/10.1016/j.physe.2017.10.006>

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ БИНАРНЫХ И ТЕРНАРНЫХ СПЛАВОВ Al-Ni-РЗМ, ПОЛУЧЕННЫХ ПРИ ЗАТВЕРДЕВАНИИ ИХ РАСПЛАВОВ ПОД ВЫСОКИМ ДАВЛЕНИЕМ

А.С. Жуйкова¹, С.Г. Меньшикова²

¹Удмуртский государственный университет, Ижевск

²Удмуртский федеральный исследовательский центр, Ижевск
aanna1907@mail.ru

Сплавы Al-Ni-РЗМ (РЗМ-редкоземельный металл), содержащие 80-90 ат.% алюминия, относятся к одной из наиболее интересных групп аморфно - нанокристаллических сплавов типа «металл-металл». Высокая прочность при относительно низком удельном весе делают подобные материалы привлекательными для практического использования. Однако реальное практическое применение возможно только при условии достаточно хорошей стабильности сформированной структуры. Известно, что многие технологические процессы проходят через жидкую фазу. Состояние расплава перед закалкой влияет на структуру и свойства сплавов. Различные экстремальные воздействия, в частности, высокое давление оказывают влияние на термодинамику и кинетику затвердевания расплава, приводя к разным изменениям в структуре сплавов. Прогресс в понимании процессов структурообразования, протекающих в стеклообразующих расплавах, а так же изучении влияния давления на процессы затвердевания имеет высокую научную значимость и актуальность. Представляется важным выяснить, при каких условиях формируется та или иная структура, какова стабильность этой структуры и как она меняется в процессе обработки сплава.

В настоящей работе для исследования выбраны бинарные и тернарный стеклообразующие сплавы системы Al-Ni-РЗМ: $Al_{90}Gd_{10}$, $Al_{90}Y_{10}$ и $Al_{87}Ni_8Y_5$ соответственно. Рассматривается влияние высоких давлений и температур на формирование стабильных и метастабильных фаз в сплавах при быстром охлаждении расплавов. Цель работы - исследовать микроструктуру, фазовый состав и физико - механические свойства сплавов после термобарических воздействий.

Образцы для исследований получали в камере высокого давления типа «тороид». Камера представляет собой запрессованные в стальные кольца плоские наковальни из твердого сплава. В качестве среды, передающей давление, использовали твердое пластичное тело - алгетский камень. Температурный диапазон: от ликвидуса до 2000 К, диапазон давлений: от атмосферного до 10 ГПа. Нагрев и плавление осуществляли пропусканием переменного тока через образец. Токоподводами служили пуансоны камеры высокого давления. Значение температуры рассчитывали на основе показаний тиристора, с калибровкой по мощности тока. Фазовый состав образцов определяли методом рентгеноструктурного анализа на установках Дрон-6 в $Cu-K_{\alpha}$ и Дрон-3 в $Co-K_{\alpha}$ монохроматическом излучении. Для определения химического, элементного состава, морфологии и размера структурных составляющих сплава использовали сканирующий Электронный Микроскоп (СЭМ) со стандартным детектором DBS (детектор направленного обратного рассеяния) ABS/CBS. Измерения и расчет физико - механических характеристик исследуемых образцов проводили на комплексной системе измерений Nanotest 600.

Для сплава $Al_{90}Gd_{10}$ исследованы микроструктура и объемные физико - механические свойства (твердость, приведенный модуль упругости, индекс пластичности, упругий параметр восстановления) исходного образца, полученного в печи Таммана методом сплавления чистых компонентов при атмосферном давлении и образцов после термобарических воздействий. Первую серию образцов при высоком давлении 10 ГПа получали быстрым охлаждением расплава со скоростью 1000 град/с, температура закалки 2000 К. Вторую - прессованием исходного образца при высоком давлении 10 ГПа без плавления. Структура исходного образца представлена двумя равновесными фазами αAl и

Al_3Gd . По сравнению с исходным образцом микроструктура обеих серий образцов измельченная и уплотненная. В образцах без плавления, кроме фаз αAl и Al_3Gd , обнаружена фаза, обогащенная гадолинием, с составом $Gd_{55}Al_{45}$. В образцах с плавлением - фаза состава $Al_{92}Gd_8$. Полученные фазы стабильны длительное время в нормальных условиях. Особенности морфологии структуры и изменения в фазовом составе образцов, полученных под высоким давлением, приводят к изменению физико - механических свойств исследованного сплава.

Для сплава $Al_{90}Y_{10}$ исследованы микроструктура и физико-механические свойства образцов, полученных в зависимости от температуры закалки (до 2000 К) и высокого давления (до 10 ГПа). Скорости охлаждения расплава ~ 0.2 град/с и 1000 град/с. В интервале давлений 2-5 ГПа при охлаждении от 1800 К со скоростью 1000 град/с сплав кристаллизуется в две стадии. Первоначально выделяется нормальная низкотемпературная фаза Al_3Y в виде компактных кубов размером 3-5 мкм без дефектов, трещин, далее формируется регулярная эвтектика ($\alpha Al + Al_3Y$). Повышение давления до 7-10 ГПа, при тех же температуре и скорости охлаждения, приводит к формированию двух первичных фаз: метастабильной в форме шестиконечных звезд высокотемпературной фазы Al_3Y^* с уменьшенным параметром решетки, по сравнению с известной высокотемпературной фазой данного состава и низкотемпературной фазы Al_3Y в форме пластин. При этом в состав эвтектики входит низкотемпературная фаза Al_3Y . Увеличение давления до 10 ГПа и температуры до 2000 К при той же скорости охлаждения приводит к изменению характера кристаллизации сплава. Изначально заэвтектический сплав кристаллизуется по доэвтектическому механизму: формируется структура с аномально пересыщенным αAl твердым раствором (первичные кристаллы) и дисперсными алюминиды иттрия высокотемпературной фазы Al_3Y^* в метастабильной эвтектике ($\alpha Al + Al_3Y^*$). Наблюдаемое поведение сплава $Al_{90}Y_{10}$, исходно заэвтектического, аналогичное доэвтектическому, указывает на неравновесный характер затвердевания твердой фазы в условиях высокого переохлаждения на фронте кристаллизации. При выбранных условиях затвердевания под высоким давлением все полученные образцы имеют однородную, плотную, мелкокристаллическую структуру с высокими физико - механическими свойствами.

Для сплава $Al_{87}Ni_8Y_5$ исследована микроструктура и микротвердость образцов, полученных при затвердевании под высоким давлением 1, 3, 5, 7 и 10 ГПа со скоростью 1000 град/с. По данным локального микроанализа установлено, что в процессе затвердевания под давлением 1, 3 и 5 ГПа формируются два типа первичных алюминидов никеля и иттрия переменного состава: крупные интерметаллиды в форме пластин, обогащенные никелем и мелкие, в форме кубов, обогащенные иттрием. Количество мелких кристаллов увеличивается по мере роста давления и локализуются они вблизи крупных кристаллов. В структуре образцов, полученных под давлением 7 и 10 ГПа, обнаружена тройная фаза $AlNiY$, состав которой уточняется. Вторая фаза - аномально пересыщенный твердый раствор $Al(Ni)$, куда не входит иттрий. Весь иттрий и оставшийся никель концентрируются в межзеренном пространстве. Физико - механические свойства образцов, полученных под давлением 7 и 10 ГПа, высокие. В частности, их микротвердость почти в 4 раза выше, по сравнению со значением микротвердости для исходного образца. Также, исследования показали отсутствие дефектов в этих образцах, тогда как при давлениях 1, 3 и 5 ГПа в образцах обнаружены дефекты структуры интерметаллидов - трещины.

Таким образом, в зависимости от режима термобарического воздействия, могут меняться механизмы затвердевания расплавов, формироваться аномально пересыщенные твердые растворы в сплавах. Полученные образцы однородные, плотные, не обнаружено пор и усадочных раковин. Структура мелкодисперсная с высокими механическими свойствами. Полученные результаты показывают эффективность влияния экстремальных воздействий, а именно, сочетания высоких давлений, температур и быстрой закалки на структуру и свойства получаемых материалов на основе алюминия.

Работа выполнена в рамках Проекта РНФ (№ 22-22-00674). Образцы под высоким давлением получены в ИФВД РАН, г. Москва, г. Троицк. Авторы благодарят д.ф.-м.н., Академика РАН Бражкина В.В. за оказанное содействие в получении образцов в камере типа «тороид».

СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ ПЛИТ ИЗ АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА МАРКИ 7475

Е.А. Завалий¹, Ю.В. Замаева^{1,2}, С.И. Яковлев¹, С.Л. Цукров¹

¹ОАО «Каменск-Уральский металлургический завод», Каменск-Уральский

²Институт физики металлов имени М.Н. Михеева Уральского отделения РАН,

Екатеринбург

Zavaliyeva@kumz.ru

Высокопрочный алюминиевый сплав марки 7475 (система Al–Zn–Mg–Cu) широко используется в современной авиационной и ракетной технике, например, плиты из данного сплава применяются для изготовления верхней обшивки крыльев пассажирских и транспортных самолетов [1, 2]. Сплав 7475 в состоянии поставки Т73 характеризуется высокой прочностью и стойкостью к коррозии [3].

Исследование режимов термообработки сплавов системы Al–Zn–Mg–Cu является актуальной задачей для многих авторов [4, 5, 6], например, в работе [7] установлено, что заготовки из сплава 7475-Т7351, прокатанные и впоследствии подвергнутые термической обработке отжигом (200 и 300 °С, выдержка 15 минут), показали более высокие механические свойства при комнатной температуре и горячем испытании на растяжение (250 и 350 °С), чем подвергнутые термической обработке отжигом между проходами прокатки.

В условиях ОАО «КУМЗ» из сплава 7475 в состоянии поставки Т7351 (термообработанные на твердый раствор, правленные растяжением со степенью остаточной деформации 1,5-3,0%, искусственно состаренные по двухступенчатому режиму) изготавливают плиты толщиной от 6,35 мм до 101,6 мм. Производство данных плит освоено по технологической схеме: отливка слитков, гомогенизация, горячая прокатка, термообработка на твердый раствор (закалка), искусственное старение. Одной из проблем производства плит из сплава 7475 в состоянии поставки Т7351 является разница значений прочностных характеристик между образцами, испытанными на растяжение при комнатной температуре, отобранными от начала и конца исходной плиты после операции старения. Следует отметить, что обработка исходной плиты происходит до разрезки ее на мерные длины. Например, значения временного сопротивления и условного предела текучести плит толщиной 44,75 мм выше на образцах с конца плит, причем разница получаемых результатов испытаний образцов составляет до 3,2 ksi.

Целью работы является корректировка режимов термообработки для стабилизации свойств по концам плит из сплава 7475 в состоянии поставки Т7351.

В экспериментальном исследовании приняли участие 10 исходных плит толщиной 44,75 мм. Термообработка на твердый раствор данных плит производилась на горизонтально-закалочном агрегате (ГЗА) фирмы «EBNER» (рис. 1).



Рис. 1. Общий вид горизонтально-закалочного агрегата фирмы «EBNER»

Нагрев плит при термообработке на твердый раствор производился до температуры 471-482 °С [8]. В результате анализа процесса закалочного охлаждения в данном ГЗА выявлено, что передняя часть плиты, со сравнительно низкой температурой образования твердого раствора (470 °С), на начальном участке охлаждения попадает в диапазон температур 420-300 °С, чувствительность к скорости охлаждения в котором зависит от содержания в сплаве Fe, Si, Mn. Сплав 7475 имеет минимальное содержание Fe, Si и Mn и наиболее склонен к распаду в более высокотемпературной области (450-350 °С). Этим объясняется уменьшение прочности передней части плиты. В процессе закалки после образования водяного слоя на поверхности плиты, интенсивность теплоотдачи на ней растет и увеличивается скорость охлаждения. Это ведет к увеличению прочности плиты по мере приближения к ее заднему концу.

Таким образом, постепенное снижение скорости движения рольганга при закалке должно уменьшить длину переднего участка плит с пониженной прочностью. Принято решение внести корректировку в режим термической обработки в виде понижения скорости движения рольганга зоны закалки на 10% относительно ее значения по ТИ.

Садки исследуемых плит прошли закалку по скорректированному режиму без замечаний по значениям плоскостности. Фотография плиты толщиной 44,75 мм из сплава 7475 с удовлетворительной плоскостностью, прошедшей термообработку по скорректированному режиму, представлена на рис. 2.



Рис. 2. Фотография плиты толщиной 44,75 мм из сплава 7475 с удовлетворительной плоскостностью, прошедшей термообработку по скорректированному режиму

Макроструктура плит толщиной 44,75 мм из сплава 7475 при термообработке по ТИ и скорректированному режиму представлена на рис. 3, а, б, соответственно.

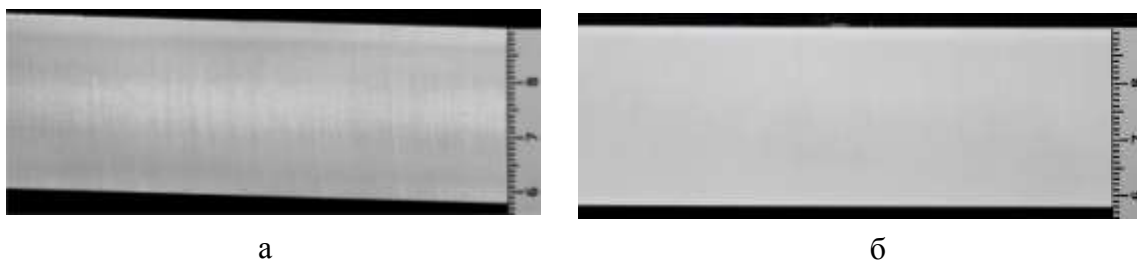


Рис. 3. Макроструктура плит толщиной 44,75 мм из сплава 7475 при термообработке по технологической инструкции (а) и скорректированному режиму (б)

Установлено, что макроструктура плит одинакова в обоих случаях термической обработки, кроме того, в обоих случаях отсутствуют дефекты, нарушающие сплошность металла.

После получения результатов испытаний на растяжение образцов, отобранных от данных плит, при комнатной температуре, получена средняя разница значений механических свойств концов плит в направлениях L и LT (табл. 1).

Таблица 1. Средняя разница значений механических свойств концов плит

Толщина плит 44,75 мм	L	LT
Средняя разница временного сопротивления между концом и началом плиты при режиме по ТИ, ksi	2,6	1,2
Средняя разница временного сопротивления между концом и началом плиты при скорректированном режиме, ksi	0,0	0,1
Средняя разница условного предела текучести между концом и началом плиты при режиме по ТИ, ksi	3,2	1,4
Средняя разница условного предела текучести между концом и началом плиты при скорректированном режиме, ksi	0,3	1,0

Из табл. 1 видно, что при скорректированном режиме термообработки разница механических свойств начала и конца плиты снижается.

Таким образом, понижение скорости движения роляганга зоны закалки на 10% относительно ее значения по ТИ для плит толщиной 44,75 мм из сплава 7475 T7351 позволило получить требуемый запас по уровню механических свойств, при этом разница значений прочностных характеристик начала и конца плит понизилась на 28-100%. Также данная корректировка режима термообработки привела к требуемой плоскостности плит.

Кроме того, выявлена возможность сокращения припусков по длине плит, закладываемых для возможности повторной термообработки. С учетом этого выход годного на исследуемых плитах в среднем увеличился на 4,3%.

Работа выполнена в рамках государственного задания по теме «Давление» № АААА-А18-118020190104-3.

Литература

1. Фридляндер И.Н. Алюминиевые сплавы в летательных аппаратах в периоды 1970-2000 и 2001-2015 гг. // Технология легких сплавов. 2017. № 4. С. 12–17.
2. Антипов В.В. Ключкова Ю.Ю., Романенко В.А. Современные алюминиевые и алюминий-литиевые сплавы // Авиационные материалы и технологии. 2017. № 5. С. 195–211.
3. Коррозия алюминия и алюминиевых сплавов. Под ред. Джозефа Р. Дейвиса [пер. с англ.]. М.: НП «АПРАЛ», 2016, 315 с.
4. Siddesh Kumar N.M., Dhruthi, Pramod G.K., Samrat P., Sadashiva M. A Critical Review on Heat Treatment of Aluminium Alloys // Materialstoday: proceedings. 2022. Vol. 58(1). P. 71-79.
5. P.A. Rometsch, Y. Zhang, and S. Knight, Heat Treatment of 7XXX Series Aluminium Alloys—Some Recent Developments, Trans. Nonferrous Metals Soci. China, 2014, 24, p 2003–2017.
6. Souza C. A. C. de, Paula A. dos S., Brandao L. P., Diniz, S. B. Microstructure and mechanical properties evaluation after annealing heat treatment of 7475-T7351 alluminum alloy // Brazilian Journal of Development. 2022. Vol. 8(8). P. 55772–55785.
7. Diniz S.B., Paula A.S.; Brandão L.P. Structural characterization of the rolled and annealed 7475 aluminium alloy // Journal of Materials Engineering and Performance. 2023. Vol. 32. P. 718–727.
8. Технические условия на авиакосмические материалы. Термообработка полуфабрикатов из алюминиевых сплавов. SAE AMS2772. Редакция G. 2016. 16 с.

ОРИЕНТАЦИОННАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ПАРАМЕТРОВ ПОВЕРХНОСТНЫХ УПРОЧНЕННЫХ СЛОЕВ, СФОРМИРОВАННЫХ ПРИ ИОННО-ПЛАЗМЕННОМ НАСЫЩЕНИИ МОНОКРИСТАЛЛОВ АУСТЕНИТНОЙ НЕРЖАВЕЮЩЕЙ СТАЛИ АЗОТОМ И УГЛЕРОДОМ

Е.А. Загibalова, Е.Г. Астафурова

Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, Томск
zagibalova.elena@ispms.ru

Введение. Востребованность аустенитных нержавеющей сталей (АНС) в промышленности обоснована их пластичностью, хорошей свариваемостью и коррозионной стойкостью. Но их применение в качестве материала для изготовления деталей ответственного назначения затруднено из-за низких поверхностной твердости и износостойкости. Данная задача решается с помощью различных термомеханических и химико-термических обработок, среди которых наиболее перспективной является ионно-плазменное насыщение поверхности деталей в среде азот- и углеродсодержащих газов. Важной деталью процесса является температура ионно-плазменной обработки (ИПО). Так, при температуре $T < 450^\circ\text{C}$ происходит формирование тонкого поверхностного слоя с резкой границей между слоем и матрицей. Фазовый состав данного слоя представлен только легированным азотом/углеродом аустенитом (S-фаза), твердость и коррозионная стойкость которого выше, чем у исходной стали [1]. Если повысить температуру ИПО более 450°C , то S-фаза претерпевает распад и происходит формирование гетерофазных поверхностных слоев в стальных изделиях. В них наблюдается повышение поверхностной твердости, обусловленное дисперсионным твердением, происходит формирование диффузионного подслоя, в котором микротвердость плавно снижается до значений микротвердости исходной стали [1].

Помимо температуры обработки на характеристики получаемых поверхностных слоев влияют и параметры микроструктуры стали, в том числе кристаллографическая ориентация зерна по отношению к поверхности насыщения образца. В исследованиях О. Öztürk [2], после ионно-плазменного насыщения азотом поликристаллов АНС при 400°C было выявлено, что толщина поверхностного слоя в зернах с ориентацией $\langle 001 \rangle$ больше, чем в зернах с ориентацией $\langle 111 \rangle$. Эта зависимость была подтверждена в работе А. Martinavičius [3], выполненной на монокристаллах АНС ($T < 450^\circ\text{C}$). Отметим, что в работах [2-3] температура ИПО подобрана таким образом, чтобы формировались слои, состоящие только из S-фазы, а об ориентационной зависимости микроструктуры гетерофазных слоев информации в литературе нет. В связи с этим, весьма перспективным будет исследовать структуру монокристаллов АНС, подвергнутых ИПО при температурах более 450°C , когда Fe- $\gamma_{\text{N,C}}$ -фаза претерпевает распад с образованием вторичных фаз.

Целью данной работы является выявить ориентационную зависимость протяженности поверхностных гетерофазных слоев, полученных в ходе ионно-плазменного насыщения в смеси газов (аргон, азот и ацетилен) при температуре 550°C .

Материалы и методы исследования. Объектом исследования в данной работе являются монокристаллы АНС (Fe-18,6Cr-16,8Ni-0,07Mn-0,07Si-0,001C, мас. %) с $\langle 001 \rangle$ и $\langle 111 \rangle$ кристаллографическими ориентациями нормалей к насыщавшейся поверхности образца. Монокристаллические заготовки отжигали при температуре 1100°C в течение часа с последующим охлаждением в воду. ИПО проводили на модифицированной установке ЭЛУ-5 при следующих параметрах: температура $T = 550^\circ\text{C}$, рабочий газ – Ar(70%)+N₂(25%)+C₂H₂(5%), давление – 300 Па, продолжительность обработки – 12 часов. Микроструктуру образцов до и после ИПО исследовали с применением оптической металлографии (ОМ, Altami MET 1C). Фазовый состав монокристаллов был определен с помощью методов дифракции обратнорассеянных электронов (ДОЭ), а также сканирующей

и просвечивающей электронной микроскопии (СЭМ, микроскоп Quanta 200 3D; ПЭМ, JEM 2100). Микротвердость образцов измеряли методом Виккерса с нагрузкой на индентор 25 г (микротвердомер AFFRI DM8).

Результаты исследования. В результате ИПО в обоих образцах сформировались поверхностные слои, фазовый состав и микроструктура которых отличается от матричных. Рассматривая поперечное сечение обработанных монокристаллов, можно выделить три характерны зоны, отличающиеся по интенсивности травления: поверхностный слой с высокой травимостью, подповерхностный слой с низкой травимостью, а также матрица, травимость которой соответствует травимости исходного образца. СЭМ-изображения протравленных поперечных сечений $\langle 001 \rangle$ - и $\langle 111 \rangle$ -монокристаллов, подвергнутых ИПО, представлены на рисунке 1. Отметим, что границы между характерными зонами имеют «прямолинейный» характер, что связано с отсутствием границ зерен и зерен с отличными кристаллографическими ориентациями, где диффузия атомов внедрения вглубь образца протекает по-разному.

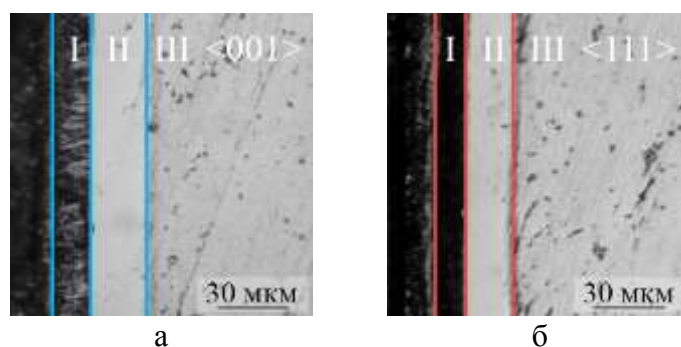


Рис. 1. СЭМ-изображения протравленного поперечного сечения $\langle 001 \rangle$ - (а) и $\langle 111 \rangle$ -монокристаллов (б) АНС после ионно-плазменного насыщения при температуре 550°C

Полученные методом Виккерса значения микротвердости были представлены в виде профилей, отражающих изменение микротвердости по мере удаления от обработанной поверхности вглубь образца (рисунок 2). Наибольшее значение микротвердости наблюдается вблизи обработанной поверхности в обоих типах монокристаллов (12,5 ГПа для обеих кристаллографических ориентаций). В диффузионном подслое эти значения плавно снижаются до матричных значений, где микротвердость соответствует значениям, характерным для исходного образца. Важно отметить, что протяженности поверхностного слоя и диффузионного подслоя в $\langle 001 \rangle$ - и $\langle 111 \rangle$ -монокристаллах отличаются.

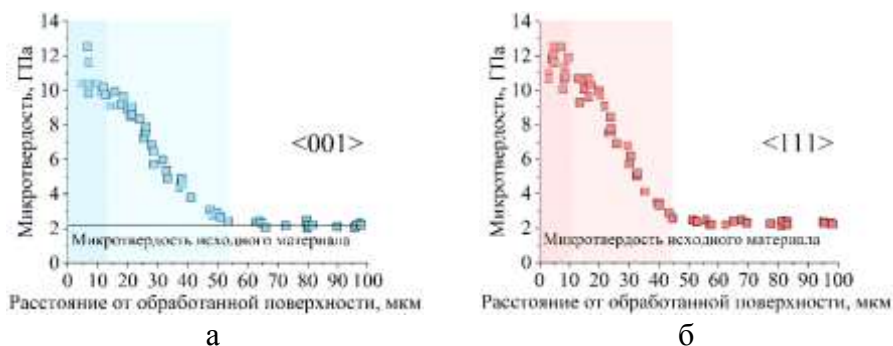


Рис. 2. Профили распределения микротвердости в поперечном сечении $\langle 001 \rangle$ - (а) и $\langle 111 \rangle$ -монокристаллов (б) АНС после ИПО при температуре 550°C

В результате ПЭМ-анализа было выявлено, что при ИПО в поверхностных слоях монокристаллов сформировались следующие фазы: $\text{Fe}-\gamma_{\text{N,C}}$, $\text{Fe}_4(\text{N,C})$, CrN и $\alpha\text{-Fe}$, но фазы CrN и $\alpha\text{-Fe}$ встречаются редко. В поверхностном слое преобладает фаза $\text{Fe}_4(\text{N,C})$, а в

диффузионной зоне – Fe- $\gamma_{N,C}$. Это соответствует фазовому составу модифицированной области в поликристаллических образцах АНС, насыщавшихся при тех же параметрах ИПО, но из-за большого числа границ раздела в поликристаллах фазы CrN и α -Fe встречаются чаще.

Для выявления протяженности поверхностных слоев и диффузионных подслоев были проанализированы полученные СЭМ-изображения поперечного сечения и профили распределения микротвердости от обработанной поверхности вглубь образца. Полученные значения приведены в таблице 1. Протяженность поверхностных слоев в $\langle 001 \rangle$ -монокристаллах больше, чем в $\langle 111 \rangle$ -монокристаллах, независимо от способа оценки (таблица 1). Так как измерение микротвердости является локальным методом, то значения протяженности поверхностного упрочненного слоя, полученные при анализе профилей микротвердости, более точные, чем значения, полученные при анализе СЭМ-изображений.

Таблица 1. Протяженность поверхностного слоя, диффузионного подслоя и модифицированной области в $\langle 001 \rangle$ - и $\langle 111 \rangle$ -монокристаллах АНС после ИПО. Данные получены при анализе металлографических изображений и профилей микротвердости

	Ориентация нормали к поверхности, подвергнутой ИПО	Толщина поверхностного слоя, мкм	Толщина диффузионного подслоя, мкм	Толщина модифицированной области, мкм
Анализ СЭМ-изображений	$\langle 001 \rangle$	16,1	25,9	42,0
	$\langle 111 \rangle$	12,6	20,9	33,3
Анализ профилей микротвердости	$\langle 001 \rangle$	12,9	40,4	53,3
	$\langle 111 \rangle$	10,7	34,4	45,1

Заключение. В процессе ИПО в $\langle 001 \rangle$ - и $\langle 111 \rangle$ -монокристаллах АНС были сформированы поверхностно-упрочненные области, ширина которых зависит от кристаллографической ориентации монокристалла. Результаты, представленные в этой работе, подтверждают существование ориентационной зависимости протяженности поверхностного-упрочненной области, ранее полученные при исследовании поликристаллов АНС.

Авторы благодарны д.ф.-м.н. Чумлякову Ю.И. и д.ф.-м.н. Киреевой И.В. за предоставленные для исследования монокристаллы, д.т.н. Рамазанову К.Н. за помощь с проведением ИПО, а также ЦКП «Нанотех» за предоставленное оборудование.

Литература

1. Borgioli F. From austenitic stainless steel to expanded austenite-s phase: formation, characteristics and properties of an elusive metastable phase // Metals. – 2020. – Vol. 10(2). – P. 187.
2. O. Öztürk, D. L. Williamson. Phase and composition depth distribution analyses of low energy, high flux N implanted stainless steel // Journal of Applied Physics. – 1995. – V. 77, №. 8. – P. 3839-3850.
3. A. Martinavičius, G. Abrasonis, W. Möller. Influence of crystal orientation and ion bombardment on the nitrogen diffusivity in single-crystalline austenitic stainless steel // Journal of Applied Physics. – 2011. – V. 110, №. 7. – P. 074907.

ЭВОЛЮЦИЯ МИКРОСТРУКТУРЫ В СПЛАВЕ Al-3%Cu ПРИ РАВНОКАНАЛЬНОМ УГЛОВОМ ПРЕССОВАНИИ ПРИ ПОВЫШЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Р.Р. Загитов, О.Ш. Ситдиков, Е.В. Автократова

Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, Уфа
zagitov-rinat@mail.ru

Исследована эволюция структуры сплава Al-3%Cu в процессе равноканального углового прессования в интервале температур $T=150...400^{\circ}\text{C}$ ($0,5-0,75 T_{\text{пл}}$) по маршруту А до суммарной степени деформации $\epsilon=8-12$. Сплав был предварительно гомогенизирован при температуре 520°C в течение 4 часов, а затем охлажден с печью. Это было сделано для того, чтобы из твердого раствора до начала обработки максимально выделилась θ -фаза и на результаты не повлиял такой процесс, как старение. После гомогенизации в структуре сплава содержались крупные почти равноосные зерна размером до 400 мкм. Внутри зерен наблюдались частицы θ -фазы размером от 0,01 до 3 мкм. Заготовки для РКУП диаметром 20 мм и длиной 100 мм были вырезаны из центральной части слитков. Были получены следующие основные результаты.

При проведении РКУП до 8 проходов при 150°C ($0,5 T_{\text{пл}}$), с помощью оптической металлографии было установлено, что исходные зерна вытягивались в направлении оси прессования в соответствии со схемой простого сдвига. При этом в материале образовывались деформационные полосы, как на микро-, так и макромасштабах. При дальнейшей деформации структура приобретала волокнистый вид. С помощью EBSD анализа и просвечивающей электронной микроскопии на микро- и мезоуровне на начальных стадиях деформации ($\epsilon \leq 4$) наблюдали формирование развитых дислокационных структур, таких как полосы ячеек и плотные скопления дислокаций. Помимо них в материале также образовывались деформационные полосы, которые приводили к разворотам и локальным сдвигам полос ячеистой структуры, что позволяло их классифицировать, как полосы микросдвига (рис. 1а). Данные полосы имели среднеугловую ($\theta=5-15^{\circ}$) разориентировку границ.

Образование полос микросдвига приводило к фрагментации исходной структуры. Было выяснено, что ранее внесенные деформационные полосы в ходе прессования вытягивались в направлении оси прессования, а затем они рассекались вновь вносимыми полосами микросдвига. Это приводило к образованию фрагментов исходных зерен, которые были окружены средне- и высокоугловыми границами (рис. 1б).

После 8 проходов РКУП структура оставалась неоднородной и бимодальной. Она состояла из областей субзеренной структуры и (ультра)мелкозернистой структуры (рис. 1в). Было установлено, что образование новых мелких зерен происходило в результате ротации решетки при формировании взаимно пересекающихся полос микросдвига. Новые мелкие

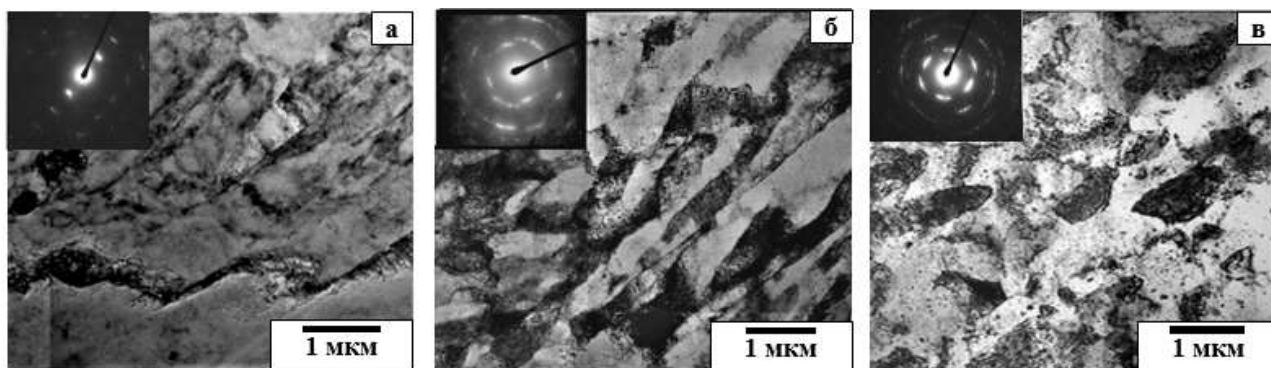


Рисунок 1. ПЭМ изображение структуры сплава, полученное при РКУП при 150°C при степени деформации: (а) $\epsilon=1$, (б) $\epsilon=4$, (в) $\epsilon=8$

зерна могли образовываться сначала на пересечении этих деформационных полос, а затем - внутри полос. При этом средний размер (ультра)мелких зерен составил около 1 мкм. Средний угол разориентировки и доля высокоугловых границ в такой структуре составили $23,2^\circ$ и 0,49 соответственно. Стоит отметить, что в материале образовывалась структура, больше характерная для горячей деформации, так как в ней содержались более равноосные и равновесные в сравнении с предыдущими состояниями зерна и (суб)зерна.

Показано, что выделения θ -фазы стабилизировали формирующуюся структуру за счет «закрепления» дислокаций и границ кристаллитов. В результате выделения обеспечивали накопление энергии деформации, препятствуя аннигиляции дислокаций. Они также сдерживали рост кристаллитов. Более того, благодаря этим частицам в материале могли образовываться деформационные градиенты и полосы деформации. Таким образом, выделения играли важную роль в формировании новой зеренной структуры при повышенных температурах РКУП. Построенные распределения размеров выделений θ -фазы после различных проходов РКУП показали, что в ходе ИПД частицы коагулировали (рис. 2). Увеличение среднего размера выделений Al_2Cu с 16 до 35 нм с повышением степени деформации способствовало ускорению динамического возврата и переходу к более равновесной структуре.

Оценка изменения микротвердости сплава показала, что исходное значение данного параметра составило около 70 HV. На начальных стадиях деформации ($e=1-2$) оно возрастало за счет формирования дислокационных структур и увеличения плотности дислокаций. При больших степенях деформации происходила стабилизация микротвердости при 100 HV, что было связано с достижением динамического равновесия за счет динамического возврата и развития субзеренной структуры.

Повышение температуры обработки приводило к уменьшению объемной доли новых мелких зерен. Так, после РКУП до суммарной степени деформации 8 при $150^\circ C$ значение этого параметра составляло 60% (рис. 3а), при $250^\circ C$ - 50% (рис. 3б), а при $300^\circ C$ - 30% (рис. 3в). Увеличение степени деформации благоприятно влияло на формирование мелкозернистой структуры. Так, РКУП до суммарной степени деформации 12 при $250^\circ C$ и $300^\circ C$ приводило к увеличению объемной доли новых мелких зерен до 60% (рис. 3г) и 50% (рис. 3д) соответственно. Однако при 12 проходах РКУП при $400^\circ C$ объемная доля новых зерен составила 20% (рис. 3е), а материал содержал относительно крупные зерна.

Оценка параметров формирующейся структуры показала, что повышение температуры РКУП вело к снижению среднего угла разориентировки межкристаллитных границ и доли высокоугловых границ, а также к увеличению среднего размера новых мелких зерен в материале. Так после РКУП до 12 проходов при $400^\circ C$ средний угол разориентировки и доля высокоугловых границ составили $16,2^\circ$ и 29% соответственно, а средний размер новых мелких зерен - 15,5 мкм. Следует отметить, что средний угол

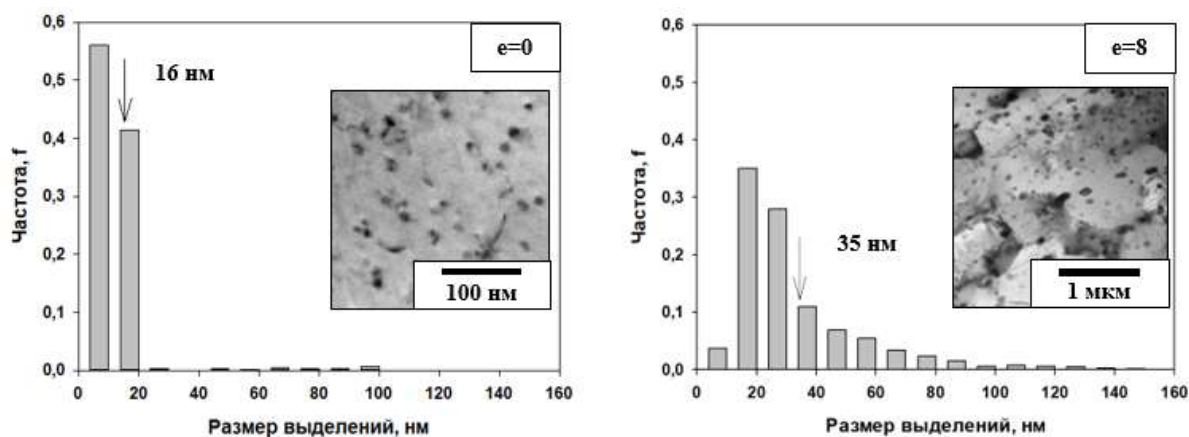


Рисунок 2. Изменение размера частиц θ -фазы при РКУП при $150^\circ C$

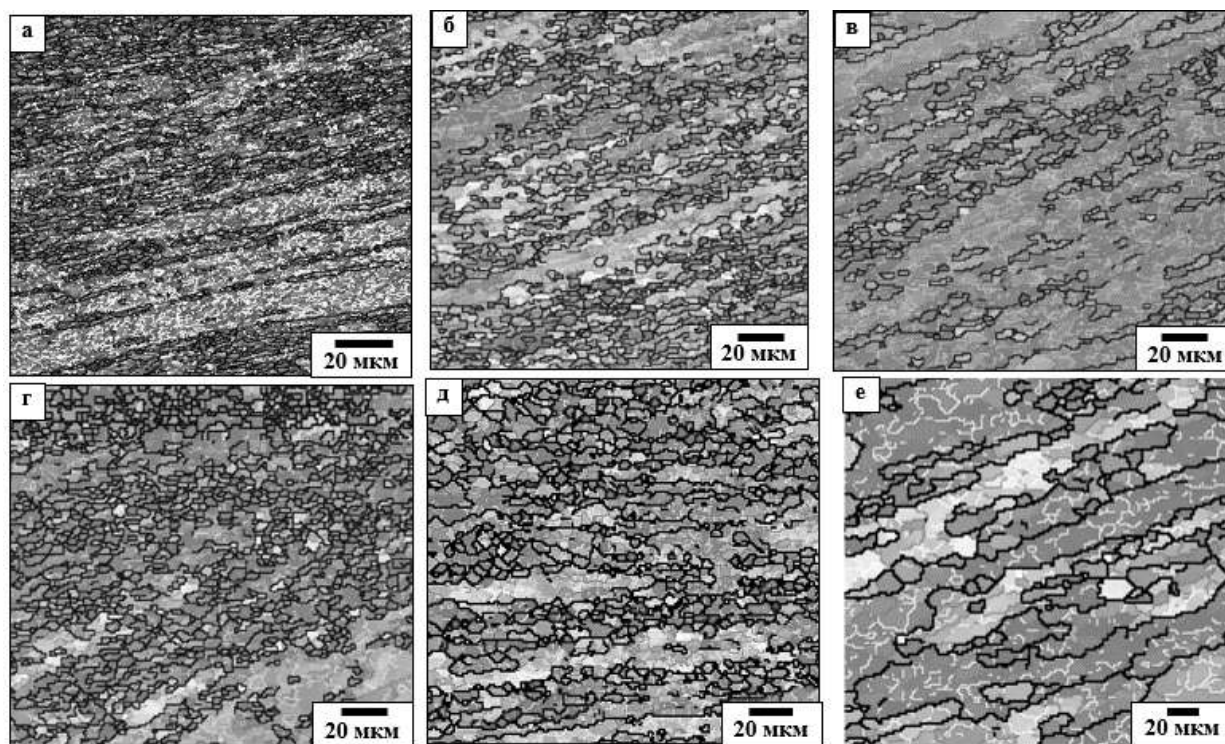


Рисунок 3. Изменение структуры сплава при РКУП при повышении температуры до суммарной степени деформации $\epsilon=8$: (а) 150°C, (б) 250°C, (в) 300°C; до суммарной степени деформации $\epsilon=12$: (г) 250°C, (д) 300°C, (е) 400°C

разориентировки, доля высокоугловых границ и средний размер новых мелких зерен исследуемого сплава после РКУП при комнатной температуре, полученные из литературных данных, составили 34°, 76%, 0,1 мкм соответственно. Такое различие в параметрах структуры объясняется активизацией динамических и статических процессов возврата при повышении температуры РКУП, которые подавляют измельчение зерен.

Также для объяснения влияния температуры РКУП на формирование структуры были проанализированы структуры после первого прохода РКУП, полученные во всем исследуемом интервале температур. Было установлено, что в материале образуются деформационные полосы, которые отчетливо наблюдаются до 300°C. При более высоких температурах деформация становится более гомогенной вследствие увеличения количества действующих систем скольжения. Это делает необходимым подвергать материал дополнительным проходам РКУП для формирования деформационных полос и измельчения зерен. Кроме того, повышение температуры РКУП приводило к уменьшению доли и коагуляции частиц второй фазы, которые стабилизировали структуру. Из-за этого скорость перестройки и вероятность аннигиляции дислокаций при развитии динамического возврата увеличивались, что, в свою очередь, также препятствовало накоплению энергии деформации и образованию (ультра)мелкозернистой структуры в материале.

Наконец, важным фактором, препятствующим формированию (ультра)мелкозернистой структуры при повышении температуры РКУП, было развитие статического возврата и статической рекристаллизации, которые могли протекать в РКУ матрице при выдержках между проходами из-за невозможности охладить материал сразу после прохождения зоны деформации, а также во время нагрева заготовки перед следующей деформацией. Снижение накопленной энергии при прохождении данных статических процессов тормозило развитие динамической рекристаллизации и измельчение зерен.

Работа выполнена по государственному заданию ИПСМ РАН (AAAA-A19-119021390107-8).

ВЛИЯНИЕ ГОРЯЧЕЙ ШТАМПОВКИ НА ФОРМИРОВАНИЕ МЕЛКОЗЕРНИСТОЙ СТРУКТУРЫ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЖАРОПРОЧНОГО ГРАНУЛИРУЕМОГО НИКЕЛЕВОГО СПЛАВА

Р.И. Зайнуллин, Ш.Х. Мухтаров, А.А. Ганеев, Р.В. Шахов, В.М. Имаев

*Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, Уфа
zayn.rishat@imsp.ru*

Диски компрессора и турбины авиационных газотурбинных двигателей (ГТД) относятся к деталям ответственного назначения и изготавливаются из деформируемых и порошковых или гранулируемых никелевых сплавов. Традиционно детали из гранулируемых никелевых сплавов изготавливают методом горячего изостатического прессования (ГИП) с последующей термической и механической обработки [1]. Такой технологический маршрут дает возможность изготавливать детали даже без механической обработки или с минимальными припусками под механическую обработку [2], что снижает стоимость изготовления. Однако в процессе ГИП на поверхности исходных гранул часто выделяются частицы оксидов, карбидов, оксидокарбидов, γ' фазы и др. [3-5], что снижает пластичность и длительную прочность сплава [6-8]. ГИП при высокой температуре и/или последующая термическая обработка выше температуры полного растворения γ' фазы (T_s) может уменьшить вредное влияние таких выделений за счет их растворения и перемещения границ γ зерен за пределы зоны выделения частиц [7, 9]. Однако при этом происходит укрупнение γ зерен, что снижает прочность сплава и конечного изделия [9, 10]. Одним из способов получения однородной мелкозернистой структуры и уменьшения вредного влияния выделений по границам исходных гранул является горячая деформация ГИП-сплава в условиях, обеспечивающих развитие динамической рекристаллизации [11]. При образовании и росте новых рекристаллизованных γ зерен вероятность попадания на их границы вредных выделений снижается, особенно если размер рекристаллизованных γ зерен меньше размера исходных гранул. Кроме того, горячая деформация ускоряет прохождение диффузионных процессов, что должно способствовать растворению вредных выделений.

Целью настоящей работы является исследование влияния горячей деформации на микроструктуру и механические свойства высоколегированного гранулируемого никелевого сплава ВВ751П, используемого в настоящее время только по технологии ГИП с последующей термической обработкой. Этот сплав используется в качестве материала дисков для нового отечественного ГТД ПД-14 [1], которые традиционно изготавливаются методом ГИП с последующей термической и механической обработкой. В силу вышесказанного, исследование влияния горячей деформации на формирование мелкозернистой структуры, обеспечивающее снижение вредного влияния выделений по границам исходных гранул, а также на механические свойства сплава ВВ751П представляется актуальным.

Энергодисперсионный анализ химического состава исходного материала подтвердил соответствие состава сплава ГОСТ Р 52802-2007 [12]. T_s для сплава ВВ751П была определена методом пробных закалок и составила $\approx 1165^\circ\text{C}$. На рисунке 1 показана микроструктура сплава в состоянии поставки. Она состояла из γ зерен со средним размером $d \approx 30$ мкм. Высокая температура ГИП привела к образованию двойников отжига. В структуре наблюдались карбиды (рис. 1б) в виде светлых выделений, их объемная доля не превышала 1,5%. По границам γ зерен были обнаружены дисперсные выделения неизвестных фаз. Обработку сплава проводили с использованием закономерностей, ранее установленных для сплава ЭП741НП [11]. Перед деформационной обработкой ГИП-заготовки сплава подвергали гомогенизационному отжигу при температуре $1150 \pm 5^\circ\text{C}$ (2 ч.) с последующим медленным охлаждением, обеспечивающим коалесценцию γ' фазы и повышение деформируемости сплава при температурах ниже температуры T_s . Полученная после отжига

микроструктура представлена на рисунке 2. Средний размер γ зерен после отжига не изменился. По границам γ зерен, ввиду повышенной скорости диффузии Al, Ti и Nb, образовались крупные выделения γ' фазы со средним размером около 3,5 мкм, которые обычно называют первичными в случае некогерентных межфазных границ с γ зернами. Внутризеренные выделения γ' фазы в результате медленного охлаждения от температуры отжига также укрупнились, их средний размер составил 1-2 мкм. В приграничных зонах γ зерен наблюдались дисперсные выделения γ' фазы. Карбиды, как и в исходном состоянии, были равномерно распределены по объему материала, их размер и объемная доля не изменились. Дисперсные светлые выделения фаз были обнаружены по границам γ зерен.

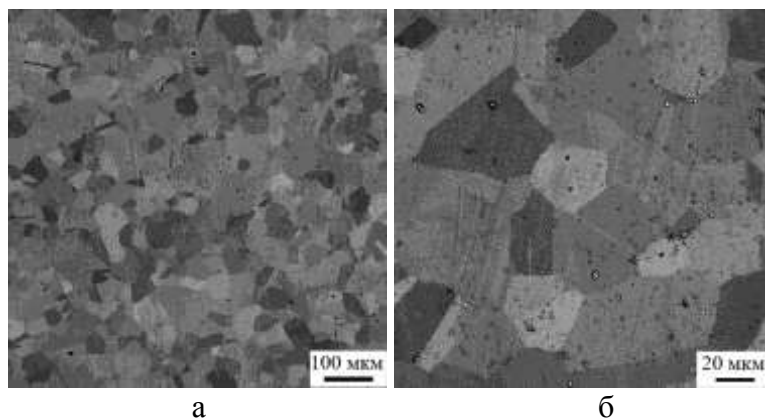


Рис. 1. Микроструктура сплава BB751П в состоянии поставки (РЭМ, BSE)

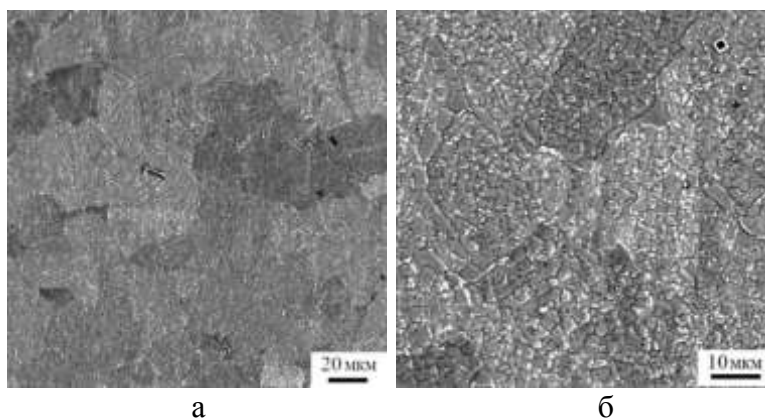


Рис. 2. Микроструктура сплава BB751П после отжига при $T=1150\pm 5^\circ\text{C}$ и последующего медленного охлаждения (РЭМ, BSE)

Горячую деформацию гомогенизированных заготовок осуществляли в квази-изотермических условиях при начальной температуре нагрева заготовки $T=1150^\circ\text{C}$ и скорости деформации $\dot{\epsilon}\approx 10^{-2}\text{ c}^{-1}$ в контейнере из нержавеющей стали, как описано в работе [13]. Деформирующий инструмент был нагрет до температуры 950°C . Деформацию заготовок проводили в 3 этапа с промежуточными рекристаллизационными отжигами, совмещенными с подогревом полуфабриката при температуре деформации, на общую величину деформации $\epsilon\approx 75\%$. В результате были получены штамповки без признаков разрушения. На рисунке 3 представлена карта обратной полюсной фигуры (IPF), полученная методом дифракции обратно-рассеянных электронов (EBSD), и изображение микроструктуры, полученные от центральной части штамповки. EBSD-анализ проводили с шагом сканирования 0,1 мкм. В штамповке была получена преимущественно рекристаллизованная и мелкозернистая структура со средним размером γ зерен в центральной части образца $d\approx 6\text{ мкм}$. Первичная γ' фаза со средним размером 3 мкм видна по границам γ зерен. Дисперсные выделения неизвестных фаз не были обнаружены. Заготовки исходного ГИП-состояния и штамповки были подвергнуты одинаковой обработке на

твердый раствор с последующим охлаждением на воздухе и старением. Механические свойства определяли на плоских образцах с размерами рабочей части 2 мм × 3 мм × 10 мм. Испытания на растяжение были проведены при 20 и 650°C. Установлено, что мелкозернистая микроструктура ($d \approx 6$ мкм против $d \approx 30$ мкм) привела к повышению прочностных свойств на 4-10%. В частности, предел прочности при растяжении при комнатной температуре и 650°C увеличился с 1620 до 1770 МПа и с 1560 до 1615 МПа, соответственно, при сохранении или некотором повышении относительного удлинения.

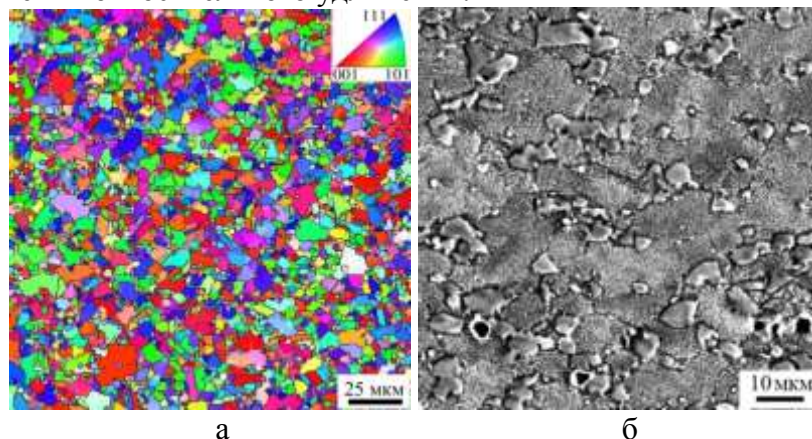


Рис. 3. EBSD-карта (IPF) и микроструктура (РЭМ, BSE), полученные от центральной части штамповки сплава BB751П ($T=1150^\circ\text{C}$, $\dot{\epsilon} \approx 10^{-2} \text{c}^{-1}$, $\epsilon \approx 75\%$)

Работа поддержана Министерством науки и высшего образования РФ в соответствии с Государственным заданием ИПСМ РАН (№122011900470-7). Работа выполнена на базе Центра коллективного пользования «Структурные и физико-механические исследования материалов» ИПСМ РАН.

Литература

1. L.B. Ber, S.V. Rogozhkin, A.A. Khomich, A.G. Zaluzhnyi // *Physics of Metals and Metallography*. 2022. V. 123. No. 2. P. 163-177.
2. R. Vaccino, F. Moret, F. Pellerin, D. Guichard, G. Raison // *Materials & Design*. 2000. V. 21. P. 345-350.
3. G.A. Rao, K.S. Prasad, M. Kumar, M. Srinivas, D.S. Sarma // *Mater. Sci. Technol*. 2003. V. 19. P. 313-321.
4. G.A. Rao, M. Srinivas, D.S. Sarma // *Materials Science and Engineering A*. 2006. V. 435-436. P. 84-99.
5. N.G. Ingesten, R. Warren, L. Winberg // *High Temperature Alloys for Gas Turbines*. Springer: Dordrecht, The Netherlands, 1982. P. 1013-1027.
6. Q. Bai, J. Lin, G. Tian, J. Zou, T.A. Dean // *Journal of Powder Metallurgy & Mining*. 2015. V. 4. 1000127.
7. C. Qiu, X. Wu, J. Mei, P. Andrews, W. Voice // *Journal of Alloys and Compounds*. 2013. V. 578. P. 454-464.
8. H.V. Atkinson, S. Davies // *Metallurgical and Materials Transactions A*. 2000. V. 31. P. 2981-3000.
9. C.L. Qiu, M.M. Attallah, X.H. Wu, P. Andrews // *Materials Science and Engineering A*. 2013. V. 564. P. 176-185.
10. L. Chang, W. Sun, Y. Cui, R. Yang // *Materials Science and Engineering A*. 2017. V. 682. P. 341-344.
11. A.A. Ganeev, V.A. Valitov, M.I. Nagimov, V.M. Imayev // *Letters on Materials*. 2020. V. 10. P. 100-105.
12. ГОСТ Р 52802-2007. Сплавы никелевые жаропрочные гранулируемые. Марки. 3.2 с.
13. Sh.Kh. Mukhtarov, D.A. Karyagin, A.V. Logunov, A.A. Ganeev, R.I. Zainullin, R.V. Shakhov, V.M. Imayev // *Letters on Materials*. 2022. V. 12. P. 457-462.

ПРЯМОЕ ПРЕССОВАНИЕ БИМЕТАЛЛИЧЕСКОЙ ТРУБЫ ИЗ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ СЕРИИ 5000 И 7000

Ю.В. Замараева^{1,2}, А.В. Разинкин¹, Ю.Н. Логинов^{2,3}

¹ОАО «Каменск-Уральский металлургический завод», Каменск-Уральский,

²Институт физики металлов имени М.Н. Михеева Уральского отделения РАН,
Екатеринбург

³Уральский федеральный университет, Екатеринбург
zamaraevajulia@yandex.ru

В настоящее время металлические композиты, сочетающие в себе преимущества различных используемых металлов, актуальны для улучшения эксплуатационных характеристик изделий, например, в нефтяной промышленности есть потребность в биметаллических шарах, оболочка которых выполнена из магния, а внутри ее размещен стальной шар [1]. Такое сочетание металлов обеспечит утяжеление шара, что необходимо для плотного его прилегания к седлу клапана скважины.

Известно сочетание магния с алюминием в качестве композиционной пары металлов [2, 3] с использованием приема совместного прессования, при этом ставится цель защитить изделие из магния слоем алюминиевого сплава.

Сочетание двух алюминиевых сплавов как элементов композиционной сборки описано в публикации [4]. Биметаллическая заготовка в данном случае получена путем заливки жидкого алюминиевого литейного сплава А356 (AlSi7Mg) на прессованные прутки из сплава 6101 (AlSiMg) и затвердевания под приложенным давлением.

Соединение двух листов из алюминиевых сплавов серии 3000 и 6000 предлагалось осуществить в виде биметаллических пластин в статье [5]. В статье [6] для создания композита предлагалась другая пара алюминиевых сплавов: серии 3000 и 4000.

Целью настоящей работы является математическое моделирование процесса прессования биметаллической заготовки (далее по тексту – заготовка), где внутренний слой представлен в виде полого сердечника из сплава В96 (серия 7000), а наружный – в виде стакана из сплава АМг2 (серия 5000). Такое сочетание сплавов позволит создать достаточно прочную и коррозионноустойчивую биметаллическую трубу (далее по тексту – труба). Следует отметить возможность применения таких труб в топливных системах самолетов, танкеров и другой спецтехники [7].

Постановку осесимметричной задачи моделирования процесса прямого прессования заготовки с получением трубы осуществляли в программном модуле DEFORM. Физические и пластические свойства материалов заготовки описаны на основе справочных данных.

Заготовка представлена в виде стакана наружным диаметром $d_{нар.ст} = 105$ мм, внутренним диаметром $d_{вн.ст} = 37$ мм, толщиной дна $s_d = 10$ мм, высотой $h_{ст} = 200$ мм, и полого сердечника наружным диаметром $d_{нар.серд} = d_{вн.ст}$, внутренним диаметром $d_{вн.серд} = 10$ мм и высотой $h_{серд} = 190$ мм. Диаметр иглы $d_и = d_{вн.серд}$. Диаметр контейнера 115 мм. Температура нагрева заготовки 420°C, инструмента 400°C. Скорость прессования 0,09 м/мин. Коэффициент вытяжки $\lambda = 6,5$. Значения показателя трения по Зибелю, заданные на контактных поверхностях в данном процессе, показаны в табл. 1.

Таблица 1. Значения показателя трения по Зибелю на контактных поверхностях

Контактные поверхности	Значение показателя трения по Зибелю
стакан - сердечник	0,95
стакан – пресс-шайба, сердечник – пресс-шайба, стакан - контейнер	0,6
стакан – матрица, сердечник – матрица, сердечник - игла	0,3

На рис. 1, а, б представлена исходная сборка инструмента и заготовки для прямого прессования трубы, распределение степени деформации, в частности, в очаге деформации (ОД), в стационарной стадии прессования трубы, соответственно.

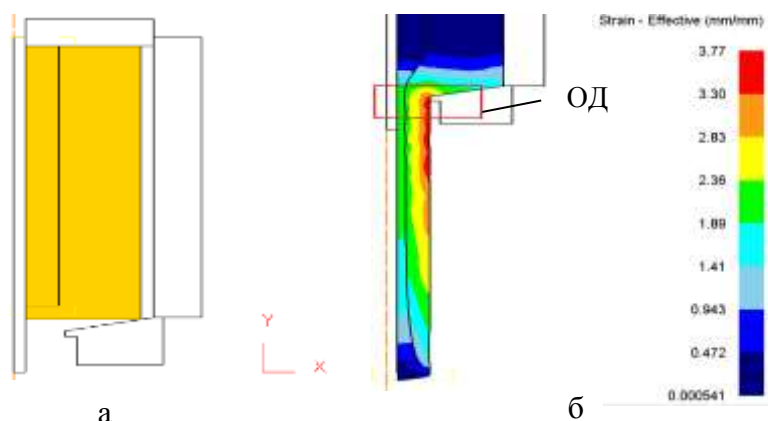


Рис. 1. Исходная сборка инструмента и заготовки для прямого прессования трубы (а), распределение степени деформации, в частности в очаге деформации (ОД), в стационарной стадии прессования трубы (б)

В стационарной стадии прессования в ОД (рис. 1, б) степень деформации 2,3 достигается ближе к центру заготовки, а на периферии имеет значение равное 3,77, т.е. разница достигает 38%. Увеличение степени деформации от центра к периферии заготовки можно объяснить дополнительными сдвигами вблизи поверхности матрицы. Кроме того, учитывая разницу максимальных и минимальных значений степени деформации, как по сечению трубы, так и по ее длине, можно спрогнозировать возможное отличие свойств.

Распределение скорости деформации и среднего напряжения в стационарной стадии данного процесса показано на рис. 2, а, б, соответственно.

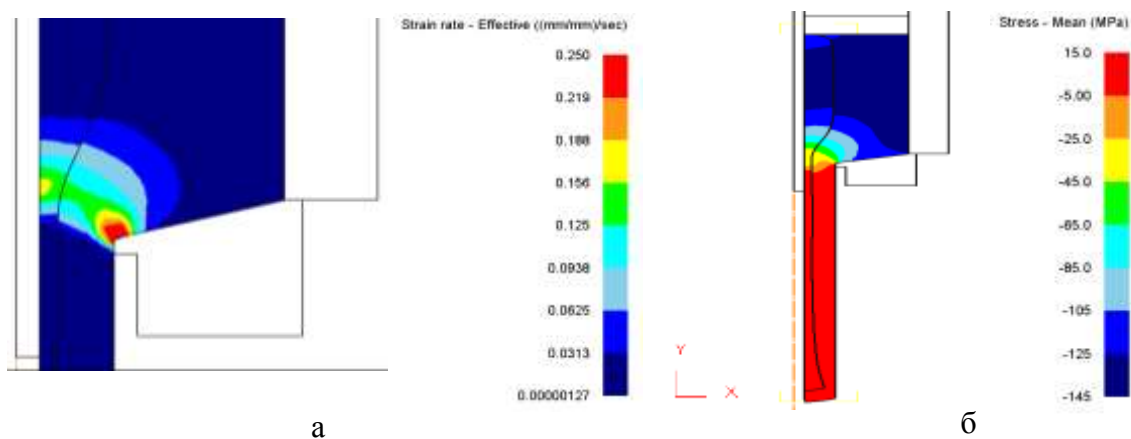


Рис. 2. Распределение скорости деформации (а) и среднего напряжения (б) в стационарной стадии прессования трубы

На рис. 2, а видно, что существует область повышенных скоростей деформации, и она примыкает к поверхности матрицы, что предполагает большее упрочнение металла именно с наружной стороны получаемой трубы.

Ближе к выходу из ОД значения (по модулю) среднего напряжения снижаются (рис. 2, б) достигая положительных значений, поэтому области металла на выходе из ОД могут подвергаться разрушению с появлением микро и макротрещин.

На рис. 3 представлен график изменения усилия деформации в функции времени в процессе прямого прессования трубы. Следует отметить, что график имеет классический для прессования вид.

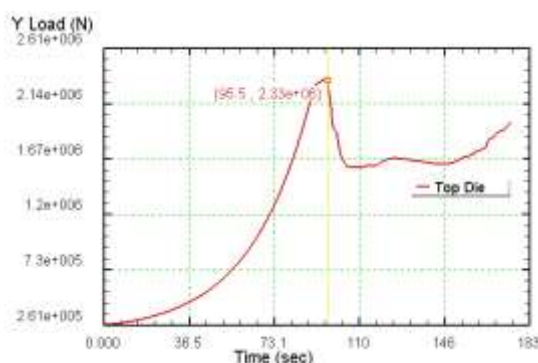


Рис. 3. График изменения усилия деформации в функции времени в процессе прямого прессования трубы

Здесь установлено, что максимальное значение усилия равно 2,33 МН. Это значение позволяет выбрать горизонтальный гидравлический пресс для осуществления данного процесса в условиях реального производства ОАО «КУМЗ».

По результатам математического моделирования прямого прессования заготовки показаны распределения степени и скорости деформации, а также средних нормальных напряжений. Анализ этих параметров позволил выявить возможные причины дефектообразования и неоднородности свойств биметаллических труб, кроме того, разработанная конечно-элементная модель позволит определить пути их устранения.

Математическое моделирование процесса прямого прессования заготовки позволило подготовить данные для проведения эксперимента в реальных условиях, о чем будет написано в следующих работах.

Работа выполнена в рамках государственного задания по теме «Давление» № АААА-А18-118020190104-3.

Литература

1. Ю.Н. Логинов, Ю.В. Замаараева. Композиционное строение магниевого шарового элемента клапана для буровой скважины // Вестник Тюменского государственного университета. Физико-математическое моделирование. Нефть, газ, энергетика. 2023. № 9(1), С. 139–152.
2. L. Guo, J. Wang, X. Yun, Z. Chen. Fabrication of aluminum–magnesium clad composites by continuous extrusion // Materials Science and Engineering: A. 2021. Vol. 802. P. 140670.
3. B. Feng, Y. Xin, H. Yu, R. Hong, Q. Liu. Mechanical behavior of a Mg/Al composite rod containing a soft Mg sleeve and an ultra hard Al core // Materials Science and Engineering: A. 2016. Vol. 675. P. 204–211.
4. T. Liu, Q. Wang, Y. Sui, Q. Wang, W. Ding. An investigation into aluminum–aluminum bimetal fabrication by squeeze casting // Materials and Design. 2015. Vol. 68. P. 8–17.
5. K. Gao, S. Basak, M. Mondal et al. Friction stir welding of AA3003-clad AA6013 thinsheets: microstructural changes related to tensile properties and fatigue failure mechanism // Journal of Materials Research and Technology. 2022. Vol. 17. P. 3221–3233.
6. T.A.N. Nguyen, S. Basak, S. Zhang et al. Electrically assisted pressure joining of thin bi-layer aluminum-clad aluminum sheets // The International Journal of Advanced Manufacturing Technology. 2022. Vol. 121. P. 4713–4723.
7. В.К. Король, М.С. Гильденгорн. Основы технологии производства многослойных металлов. М.: Металлургия. 1970. 236 с.

ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМА АДСОРБЦИИ И СТРУКТУРЫ МИКРОЭМУЛЬСИЙ МЕТОДАМИ АТОМНО-СИЛОВОЙ МИКРОСКОПИИ

Ю.С. Замула^{1,2}, М.О. Афанасьев¹, Э.С. Батыршин^{1,2}

¹Уфимский университет науки и технологий, Уфа

²ООО "РН-БашНИПИнефть", Уфа

yuriyzamula@gmail.com

Микроэмульсии (МЭ) – это сложные многокомпонентные устойчивые системы, образованные несмешивающимися жидкостями в присутствии ПАВ [1]. В некоторых случаях для образования МЭ необходимо присутствие дополнительного ПАВ (соПАВ) для образования микроэмульсии. Характерный размер капель в таких системах составляет 10-200 нм. Микроэмульсии образуются спонтанно при смешивании компонентов, в отличие от эмульсий, для создания которых смесь компонентов нужно подвергать внешнему воздействию. Микроэмульсии нашли широкое распространение в пищевой и нефтегазовой промышленности, фармацевтике, синтезе наночастиц и др. Сверхнизкие значения межфазного натяжения и солубилизирующая способность микроэмульсий делает их очень привлекательными для использования в нефтегазовой промышленности в качестве агентов для повышения нефтеотдачи продуктивных пластов.

Для характеристики структуры микроэмульсии применяются различные экспериментальные методы [2]. Наиболее простыми и распространёнными являются методы, основанные на реологических измерениях, поскольку эффективная вязкость растворов сильно зависит от структуры упорядочения фаз [3]. Как правило, атомно-силовой микроскоп (АСМ) используется в качестве дополнительного инструмента для определения характеристик капель нано- и микроэмульсий [4]. Методы АСМ имеют самое высокое пространственное разрешение (0,1 нм) среди других методов, применяемых для исследования структуры микроэмульсий. В качестве подложек может использоваться как чистая поверхность стекла, так и стекло с напыленным слоем золота, но чаще всего применяется слюда. Обычно АСМ используется для сканирования подложек после высушивания на их поверхности пробы микроэмульсии.

Для приготовления микроэмульсий были использованы анионный ПАВ – додецилсульфат натрия (98,5%) и соПАВ – н-бутанол. Соотношение содержания компонентов в смеси ПАВ / соПАВ составляло 1 / 2 по массе. В качестве масляной фазы использовался н-гептан. Водная фаза представляла собой 4% (по массе) водный раствор NaCl. Получена трехкомпонентная фазовая диаграмма равновесия данной системы и определены области соответствующие микроэмульсиям различных типов.

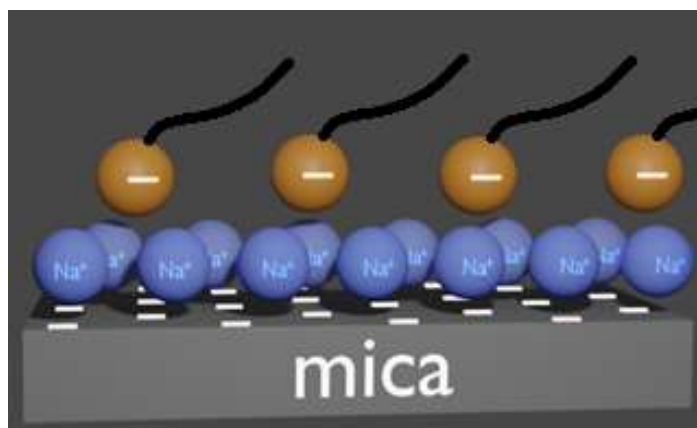


Рис. 1. Схематическое изображение адсорбции молекул ПАВ на поверхности слюды

В качестве подложек для сканирования выступала слюда, которая представляет собой эталонную гладкую поверхность, которая идеально подходит для визуализации наноразмерных частиц. Поверхность слюды после расщепления имеет высокую плотность отрицательного заряда [5]. Отрицательно заряженные молекулы анионного ПАВ не могут напрямую адсорбироваться на поверхности слюды из-за электростатического отталкивания. Однако, при наличии в растворе катионов, адсорбция ПАВ становится возможной (рис.1).

Сканирование поверхности образцов проводилось на атомно-силовом микроскопе Agilent 5500AFM. Использовался полуконтактный режим сканирования с использованием кантилевера NSG30 (TipsNano).

В работе были изучены морфологические особенности структур адсорбированного вещества на поверхности свежерасщепленной слюды при ее контакте с трехкомпонентной системой вода-ПАВ-масло при различном соотношении компонентов. На полученных топографиях поверхностей наблюдались качественные и количественные различия в структуре. В зависимости от состава микроэмульсии могут наблюдаться различные характерные картины (отдельные частицы (рис.2а), сложные структуры с развитой морфологией (рис.2б), соответствующие биконтинуальным микроэмульсиям).

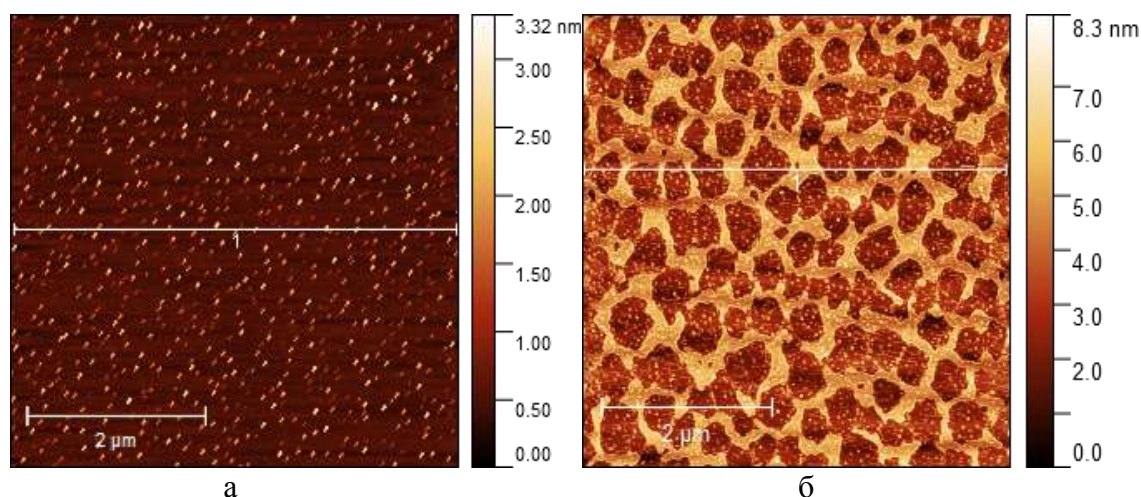


Рис. 2. АСМ топография поверхности слюды после взаимодействия с МЭ с различным соотношением содержания компонентов ПАВ+соПАВ / гептан / рассол:
а) 35,91/40,47/23,62 и б) 35,91/26,19/37,90

В дальнейшем планируется изучение структуры адсорбционного слоя при добавлении наночастиц в микроэмульсии.

Экспериментальная часть работы выполнена при финансовой поддержке РФФ в рамках научного проекта № 21-79-10212.

Литература

1. Мицеллообразование, солюбилизация и микроэмульсии / [Миттел К. Л., Мукерджи П., Принс Л. М. и др.]; Ред. К. Миттел. - М.: Мир, 1980. - 597 с.
2. Mahboob A. et al. EOR Perspective of microemulsions: A review //Journal of Petroleum Science and Engineering. – 2022. – Т. 208. – С. 109312.
3. Tenjarla S. Microemulsions: an overview and pharmaceutical applications //Critical Reviews™ in Therapeutic Drug Carrier Systems. – 1999. – Т. 16. – №. 5.
4. Drmota A. et al. Microemulsion method for synthesis of magnetic oxide nanoparticles //Microemulsions—An Introduction to Properties and Applications. – 2012. – Т. 10. – С. 191-215.
5. Allen F. J. et al. An anionic surfactant on an anionic substrate: monovalent cation binding //Langmuir. – 2017. – Т. 33. – №. 32. – С. 7881-7888.

МАГНИТОТВЕРДЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ Fe-Co-Cr-V-Si С АМОРФНОЙ СТРУКТУРОЙ

Э.Н. Занаева¹, А.И. Базлов^{1,2}, Е.В. Убийвовк², Д.А. Милькова^{1,2}

¹Университет МИСИС, Москва

²Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург
zanaeva@misis.ru

На сегодняшний день, основная разработка магнитотвердых безредкоземельных сплавов ведется на основе систем Fe-Co-Cr [1] и Al-Ni-Co [2], в которых высокий уровень магнитотвердых свойств достигается за счет протекания при термической обработке спинодального распада [3]. В результате распада формируется наноразмерная двухфазная структура, где чередуются фазы с разными магнитными свойствами, и, в результате, повышается коэрцитивная сила сплавов. При этом высокая индукция насыщения одной из фаз является ключевым фактором, влияющим на магнитную энергию данных сплавов.

Ранее, предпринимались попытки получения постоянных нанокompозитных магнитов посредством частичной кристаллизации ОМС на основе железа [4,5]. Одним из примеров является кристаллизованный аморфный сплав $Fe_{67}Co_{9,4}Nd_{3,1}Dy_{0,5}B_{20}$ в виде стержня диаметром 0,5 мм, который обладает нанокompозитной структурой [6]. Это концептуально новое исследование показывает, что кристаллизация аморфного сплава на основе железа является перспективным и простым способом изготовления объемных постоянных магнитов [7]. Так, подход, основанный на использовании аморфного состояния сплавов для формирования наноструктурированных безредкоземельных постоянных магнитов, является многообещающим. Предполагается, что такой подход может значительно упростить термическую обработку для формирования магнитотвердого состояния в материалах, за счет сокращения времени изотермической выдержки при температурах распада, а также за счет устранения закалки из аустенитной области. Так как разработка отечественных конкурентоспособных наноструктурированных магнитотвердых материалов с повышенными функциональными и эксплуатационными характеристиками позволит существенно повлиять на развитие приборостроения.

Целью работы является установление возможности формирования наноструктурного состояния для получения магнитотвердых материалов на основе сплавов системы Fe-Co-Cr-V-Si при кристаллизации из аморфного состояния. Для реализации поставленной цели в работе были исследованы сплавы, в составе которых соотношение металлов Fe, Co и Cr, было выбрано аналогично магнитотвердому сплаву X22K15TФ, применяемому для изготовления постоянных магнитов. При этом, рекомендованная схема получения заготовок из данного сплава включает высокотемпературную закалку с 1300 °С – 1100 °С и отпуска при 700 °С - 800 °С. В свою очередь, добавки элементов аморфизаторов В и Si были выбраны на основе результатов исследования их влияния на стеклообразующую способность (СОС) аморфных сплавов на основе Fe [8,9]. Введение В и Si напрямую влияет на СОС, при этом эффективность влияния В на стеклообразующую способность в 5 раз больше, чем Si [9]. Также следует отметить, что хотя В может повышать стеклообразующую способность сплава, он также может уменьшать безопасный зазор между первичным и вторичным пиками кристаллизации, что увеличивает вероятность образования соединений Fe-V, что наблюдалось в магнитомягких аморфных сплавах типа SENNTIX [10]. Выделение частиц фаз Fe-V в аморфной/нанокристаллической системе на основе Fe может вызвать магнитное упрочнение, ограничивая вращение доменов, что эффективно закрепляет движение доменных стенок. Такое поведение объясняется большим размером (от 50 до 100 нм) и особенно большой магнитокристаллической анизотропией частиц Fe-V [11]. Помимо роли Si в улучшении СОС, добавление Si также может повысить термическую стабильность остаточной аморфной матрицы, расширяя температурный интервал между пиками

кристаллизации [12], а также термическую стабильность нанокристаллического материала за счет смещения пика первичной кристаллизации в сторону более высоких температур [13].

Таким образом, в качестве объектов исследования выбраны сплавы системы Fe-Co-Cr-B-Si, в которых соотношение элементов металлов постоянно и соответствует кристаллическому сплаву X22K15ТФ, в котором содержание Fe-Cr-Co составляет 62,5-15,0-22,5 мас. % или 62-24-14 ат. %, дальнейшее увеличение суммарного содержания металлов изменяли за счет снижения содержания бора в составе сплава. В данной работе в качестве исходного взяли сплав, содержащий 23 ат. % В и 1 ат. % Si и 76 ат. % (Fe, Co, Cr), с дальнейшим увеличением суммарного содержания металлов до 86 ат. %.

Структура образцов была исследована методом рентгеновской дифрактометрии и просвечивающей электронной микроскопии. Характеристические температуры сплавов определяли по термограммам сплавов, полученным методом дифференциальной сканирующей калориметрии. Магнитные характеристики при комнатной температуре измеряли на навесках лент методом вибрационной магнитометрии.

По данным рентгеновского фазового анализа образцы металлических лент из сплавов, содержащих от 76 до 84 ат.% металлов, характеризуются аморфной структурой. В лентах сплава с 86 ат.% металлов не удалось получить полностью аморфную структуру при закалке, в структуре наблюдается формирование кристаллов твердого раствора на основе железа с ГЦК-решеткой. Соответственно, сплав с 86 ат.% металлов обладает наименьшей критической толщиной – 18 мкм, значение которой увеличивается по мере увеличения в составе сплавов содержания бора, основного элемента, стабилизирующего аморфную фазу при закалке [14,15], до 40 мкм в сплаве с 76 ат.% металлов.

По результатам анализа термограмм сплавов получено, что с увеличением содержания металлов в сплавах в сплавах меняется механизм кристаллизации. При этом температура начала кристаллизации сплавов, снижается с уменьшением содержания бора. Кристаллизация всех сплавов начинается из аморфной фазы, на термограммах отсутствует переход в область переохлажденной жидкости. из комплексного анализа термограмм и дифрактограмм исследуемых сплавов в различных состояниях, можно сделать вывод, что с увеличением содержания металлов происходит изменение механизма кристаллизации из аморфной матрицы с эвтектического в сплаве с 76 ат.% металлов на первичную кристаллизацию в сплавах с 83 ат.% металлов.

Были проведены измерения магнитных свойств сплавов в различных фазовых состояниях с целью установления влияния фазового состава на индукцию и коэрцитивную силу сплавов. И для определения параметров структуры были проведены исследования ПЭМ сплава, обладающего наилучшим комплексом свойств. На рис. 1 приведены изображения СПЭМ в режиме темного поля, ПЭМ высокого разрешения и дифракционная картина выбранной области. Структура сплава представляет собой мелкодисперсную смесь кристаллов α -твердого раствора и боридов $(Fe, Cr)_3B$. Кристаллы имеют форму, близкую к равноосной, средний размер кристаллов составляет 25 нм. В структуре отсутствует аморфная фаза, что указывает на полное прохождение процессов кристаллизации за одну эвтектическую реакцию. Формирование в структуре при отжиге наноразмерной смеси $[\alpha + (Fe, Cr)_3B]$ является причиной формирования у исследуемых сплавов состояния с высокой коэрцитивной силой. При этом высокая индукция насыщения в сплавах достигается за счет увеличения содержания в структуре α -фазы.

Таким образом, методом быстрой закалки получены ленты сплавов $(Fe_{62}Cr_{24}Co_{14})_{76-x}B_{23-x}Si_1$ (ат.%), где $x=0-10$. Установлено, что критическая толщина ленты увеличивается с увеличением содержания бора и составляет 40 мкм для сплавов с $x=0$ и 18 мкм для сплава с $x=10$. Показано, что с увеличением содержания бора в составе механизм кристаллизации сплавов изменяется с первичной кристаллизации α -твердого раствора на эвтектический, в результате которого образуется наноразмерная смесь α -твердого раствора и высокотемпературная метастабильная фаза $(Fe, Cr)_3B$, стабильная до температуры 750°C. Установлено, что формирование наноразмерной эвтектической смеси $[\alpha + (Fe, Cr)_3B]$ в

процессе кристаллизации аморфной фазы является причиной получения высококоэрцитивного состояния в быстрозакаленных сплавах на основе системы Fe–Co–Cr, легированных Si и B.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 22-79-00293, <https://rscf.ru/project/22-79-00293/>, Национальный исследовательский технологический университет МИСИС, г Москва).

Авторы выражают благодарность Междисциплинарному ресурсному центру «Нанотехнологии» СПбГУ за помощь в проведении исследований ПЭМ.

Литература

1. Ushakova O.A. et al. Structure and magnetic properties of Fe–Cr–Co nanocrystalline alloys for permanent magnets // *J. Alloys Compd.* 2014. Vol. 586. P. S291–S293.
2. Mohapatra J. et al. Hard and semi-hard magnetic materials based on cobalt and cobalt alloys // *J. Alloys Compd.* 2020. Vol. 824. P. 153874.
3. Mukhamedov B.O., Ponomareva A.V., Abrikosov I.A. Spinodal decomposition in ternary Fe–Cr–Co system // *J. Alloys Compd.* 2017. Vol. 695. P. 250–256.
4. Pawlik P. Glass formability of Fe–Co–Pr–Dy–Zr–B alloys and magnetic properties following devitrification // *Scr. Mater.* 2003. Vol. 49, № 8. P. 755–760.
5. Li J.W., He a. N., Shen B.L. Effect of Tb addition on the thermal stability, glass-forming ability and magnetic properties of Fe–B–Si–Nb bulk metallic glass // *J. Alloys Compd.* 2014. Vol. 586. P. S46–S49.
6. Zhang W., Inoue A. Bulk nanocomposite permanent magnets produced by crystallization of (Fe,Co)–(Nd,Dy)–B bulk glassy alloy // *Appl. Phys. Lett.* 2002. Vol. 80, № 9. P. 1610–1612.
7. Zhang W.Y. et al. Preparation of bulk Nd₂Fe₁₄B/Fe₃B nanocomposite magnets with high rare earth content // *Intermetallics.* 2008. Vol. 16, № 3. P. 341–344.
8. Inoue A. Stabilization Of Metallic Supercooled Liquid And Bulk Amorphous Alloys // *Acta Mater.* 2000. Vol. 48. P. 279–306.
9. Suryanarayana, C, Inoue A. *Bulk Metallic Glasses, Second Edition.* CRC Press, 2017.
10. Matsumoto H. et al. Novel FePBNbCr glassy alloys “SENNTIX” with good soft-magnetic properties for high efficiency commercial inductor cores // *J. Alloys Compd.* Elsevier B.V., 2011. Vol. 509, № SUPPL. 1. P. S193–S196.
11. Herzer G. Modern soft magnets: Amorphous and nanocrystalline materials // *Acta Mater. Acta Materialia Inc.*, 2013. Vol. 61, № 3. P. 718–734.
12. Zhang Z., Sharma P., Makino A. Role of Si in high Bs and low core-loss Fe_{85.2}B₁₀–XP₄Cu_{0.8}Si_X nano-crystalline alloys // *J. Appl. Phys.* 2012. Vol. 112, № 10. P. 0–8.
13. Shi R.M. et al. Superior magnetic softness at elevated temperature of Si-rich Fe-based nanocrystalline alloy // *J. Appl. Phys.* 2012. Vol. 112, № 8.
14. Sun H., Wang Y. Glass Forming Ability, Thermal Stability, and Magnetic Properties of FeCoNiBSi Alloys with Different B Contents // *Adv. Mater. Sci. Eng.* 2018. Vol. 2018. P. 1–6.
15. Wang F. et al. Formation, thermal stability and mechanical properties of high entropy (Fe,Co,Ni,Cr,Mo)–B amorphous alloys // *J. Alloys Compd.* Elsevier B.V, 2018. Vol. 732. P. 637–645.

УГЛЕРОДМАТРИЧНЫЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ КОМПОЗИТЫ – ПЕРСПЕКТИВНЫЙ ВИД ЭЛЕКТРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ СУПЕРКОНДЕНСАТОРОВ

**Yu. A. Zakharov, G.Yu. Simenyuk, T.O. Sergina, N.V. Ivanova, T.A. Larichev,
N.M. Fedorova**

*Федеральный исследовательский центр угля и углехимии СО РАН, г. Кемерово
ZakharovYA@iccms.sbras.ru*

Одним из наиболее перспективных направлений создания новых типов электродов суперконденсаторов (СК) для решения известной проблемы повышения функциональных характеристик СК без увеличения «стоимости одной фарады» является разработка С-матричных наноструктурированных композитных электродных материалов. В докладе рассмотрены основные направления решения проблемы, вставшие задачи, варианты их решения, а также результаты, достигнутые в ФИЦ угля и углехимии СО РАН.

Рассмотренные и исследуемые матрицы: одностенные и многостенные углеродные нанотрубки, высокопористые углеродные материалы (ВПУМ), полученные из угольного сырья с различной степенью метаморфизма (Кузбасс, Пермь, Саха).

Наполнители: а) повышающие плотность двойного электрического слоя (ДЭС); б) генерирующие псевдоемкость.

Варианты наполнения – автовосстановление матрицей, восстановление прекурсоров, гидролиз, термораспад соединений.

Основная задача синтеза – формирование наполнителей с декорированием поверхности мезопор и внешней поверхности матриц, при минимальных блокировке пор и потере удельной поверхности ($S_{уд}$).

Материаловедческая задача - определение «ресурса композита» при возможно низкой «стоимости фарады».

Методами РФА, МУРР, ПЭМ, сорбционной порометрии, в рамках изложенной матрицы задач и вариантов их решения изучена морфология большой группы композитов, а методами ЦВА и электрохимической импедансной спектроскопии (ЭИС) рассмотрены электрохимические свойства матриц и углеродматричных наноструктурированных композитов (НСК) на их основе.

Достигнуты значительные эффекты возрастания удельной электрической емкости матриц при введении наполнителей, более выраженные в области высоких областей сканирования потенциала для наполнителей (Au, Ag), функционирующих по механизму формирования ДЭС на границе с электролитом (до 300 % для НСК на базе нанотрубок с 2% Au) и при низких скоростях - для наполнителей, формирующих псевдоемкостную составляющую (до 250-300% для НСК на базе ВПУМ с 2-4% Mn_xO_y).

Обсуждено влияние морфологии НСК на их электроемкостные свойства и в целом – вопросы создания высокоэффективных НСК–электродов суперконденсаторов.

ПОЛУЧЕНИЕ И ПРИМЕНЕНИЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ТОНКИХ ПЛЕНОК ОКСИДА ЦИНКА

А.С. Зурбян, А.К. Михайлов, А.К. Семенчин, Д.М. Шафоростов, М.Е. Соколов

Кубанский государственный университет, Краснодар
alex29072000@mail.ru, sokolovme@mail.ru

В работе [1] было показано, что на время отклика и время релаксации УФ сенсоров с чувствительным покрытием на основе ZnO влияет адсорбированный и абсорбированный кислород. Преобладание адсорбированного кислорода к абсорбированному ведет к уменьшению времени отклика и релаксации сенсорного устройства, а также к увеличению чувствительности к внешнему УФ-излучению. В связи с этим, представляет интерес получение наноструктурированных систем ZnO, позволяющие увеличить долю адсорбированных атомов кислорода к абсорбированным, методами, подходящими под задачи микроэлектроники, такими как напыление.

В настоящей работе получение наноструктур осуществлялось методом магнетронного распыления и методом реактивного магнетронного распыления цинковой мишени в плазме $Ar + O_2$ с вариацией концентрации кислорода от 0 до 20 %. После магнетронного распыления образцы, полученные в бескислородной плазме, подвергались термоокислительному отжигу при температуре $500C^\circ$ в течении 6 ч. Для образцов, полученных в кислородосодержащей плазме кислорода исследовано влияние отжига. Для изучения возможности применения полученных образцов в УФ-сенсорике были исследованы их чувствительные свойства.

Представленные на рисунке 1 микрофотографии и дифрактограмма полученных структур показывают, что полученный оксид цинка реализуется в структуре типа вюрцит [2]. в случае распыления в среде кислорода получают ориентированные в направлении (0 0 2) наноструктуры, в то время как структуры полученные путем термоокислительного отжига имеют, как видно из микрофотографий, произвольную ориентацию относительно плоскости подложки. После отжига полученных распылением цинка в среде кислорода, на дифрактограмме заметен сдвиг рефлекса в правую сторону, что свидетельствует об уменьшении межплоскостного расстояния. Средний диаметр частиц, полученных методом реактивного магнетронного распыления, составил 20 нм, в случае магнетронного распыления цинка и дальнейшего термоокислительного отжига, средний размер частиц составил 75 нм.

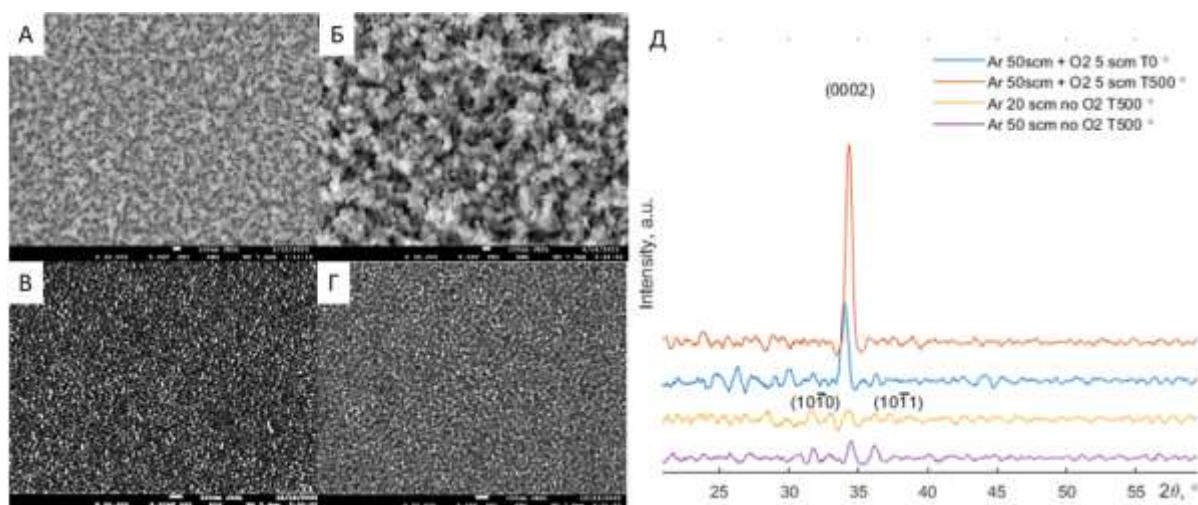


Рис. 1. Микрофотографии (РЭМ) полученных структур распыленных без кислорода (А,Б) с кислородом (В,Г) до отжига и после отжига соответственно. Дифрактограмма полученных структур (Д)

На рисунке 2 приведены спектры отражения полученных образцов. На спектрах отражения наблюдается естественный для оксида цинка максимум поглощения, находящийся в УФ области электромагнитного излучения, обусловленный шириной запрещенной зоны равной 3.31 эВ. После отжига образцов ZnO зафиксирован сдвиг края полосы поглощения в сторону длинноволновой области электромагнитного спектра, что может быть связано с уменьшением межплоскостного расстояния после отжига.

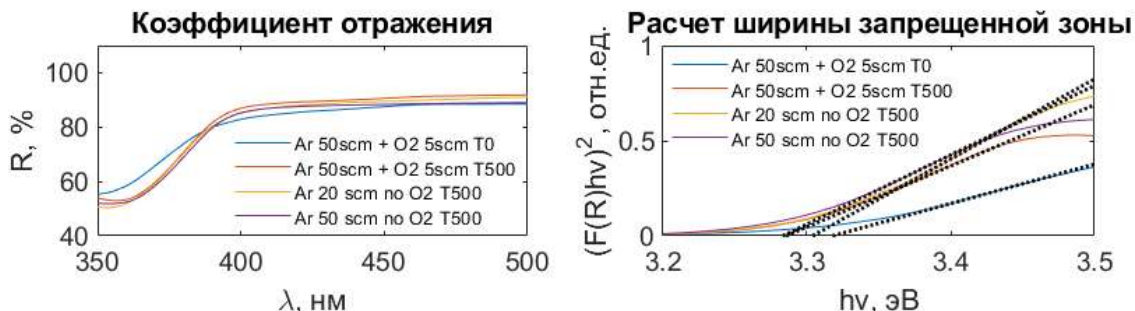


Рис. 2. Спектры отражения полученных наноструктур ZnO

На спектрах фотолюминесценции (рисунок 3) для образцов полученных методом реактивного магнетронного распыления (2 образец) наблюдается максимум интенсивности при 3.28 эВ, имеющий экситонную природу. Максимумы в видимой области спектра обусловлены дефектами кристаллической структуры материала – вакансиями цинка (V_{Zn}), нейтральными (V_O), однозарядными (V_O^+) и двухзарядными (V_O^{2+}) вакансиями кислорода. Для образца, полученного методом магнетронного распыления и дальнейшим термоокислительным отжигом (1 образец), наблюдается максимум при 2.76 эВ, обусловленный рекомбинацией электрона на нейтрально заряженной вакансии кислорода [3]. Данный максимум отсутствует у образца 1, что может быть связано с более сильным искривлением энергетических зон у поверхности материала, обусловленное более мелкими частицами у данного образца.

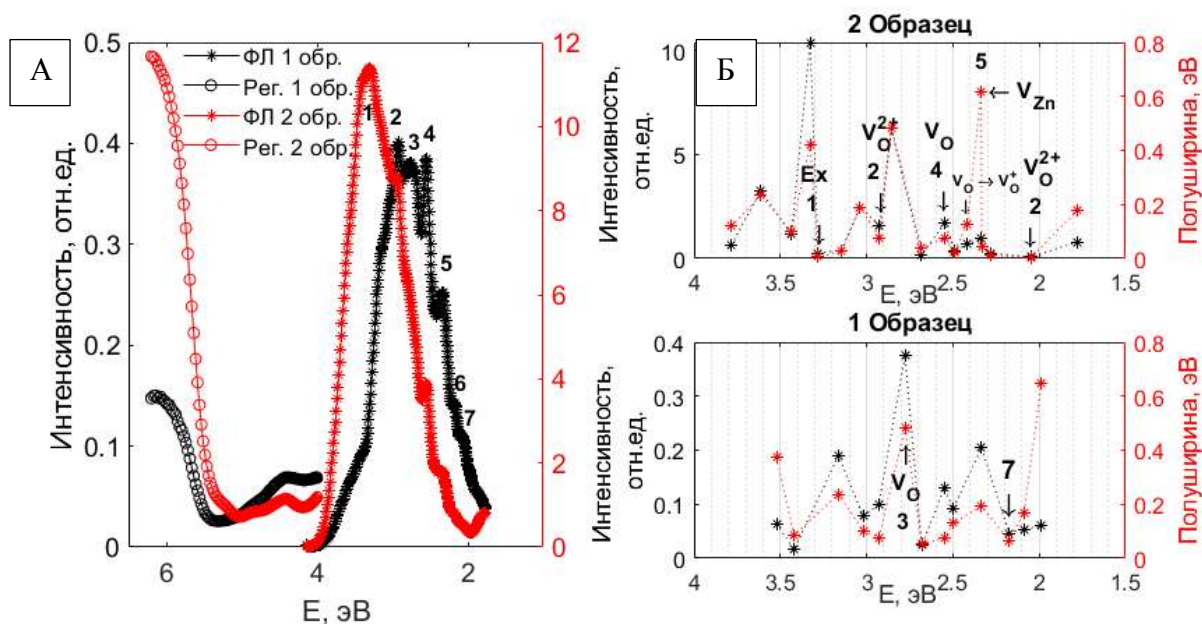


Рис. 3. Спектры фотолюминесценции оксида цинка (А) и разложение спектры на гауссовы функции (Б)

Представленные на рисунке 4 Вольт-Амперные характеристики (ВАХ) и время отклика и релаксации чувствительных покрытий на основе полученных пленок ZnO показывают, что ориентированные пленки (2 структура) ZnO имеют более низкий темновой ток, а также более быстрое время отклика и время релаксации по сравнению с пористыми структурами, что связано с более мелкими частицами и как следствие преобладание двукратно заряженных вакансий кислорода, расположенных у поверхности полупроводника, над нейтральными вакансиями кислорода, расположенных в объеме. Однако, пористые структуры (1 структура) имеют больший световой ток. Это делает 2 структуру более перспективной при использовании в качестве чувствительного покрытия.

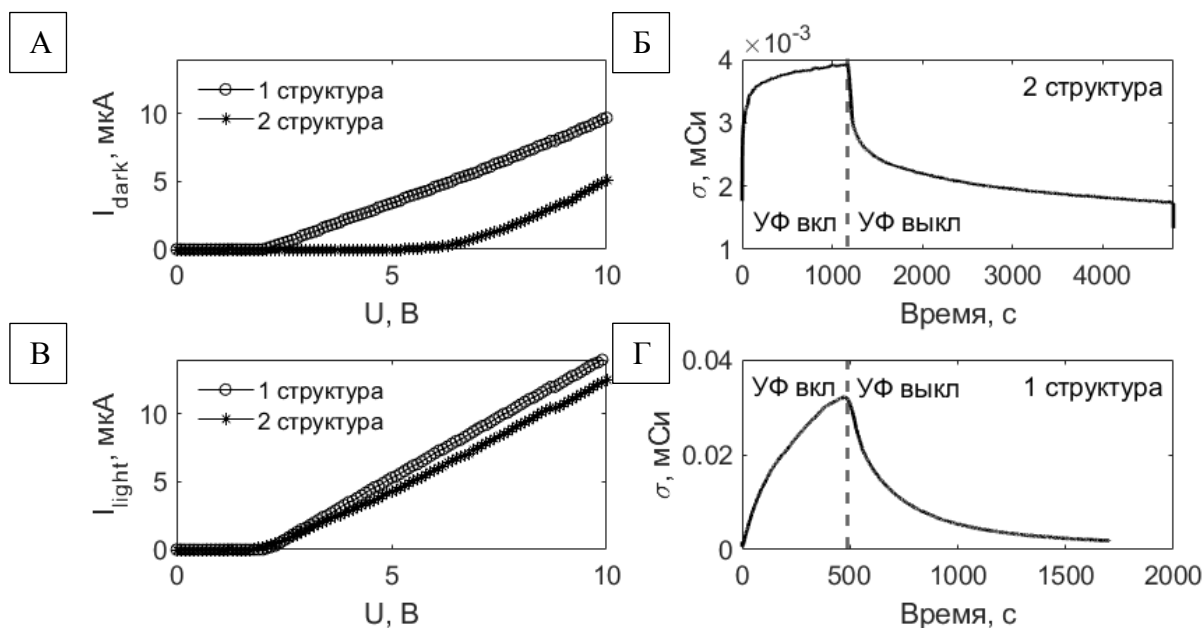


Рис. 4. ВАХ (А, В) и время отклика и релаксации (Б, Г) полученных структур

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках проекта государственного задания № FZEN-2023-0006 от 13.01.2023 г. тема: «Перспективные вещества, материалы и современные методы исследования объектов и систем для решения задач обеспечения энергоэффективности и безопасности среды обитания»

Литература

- 1 A. Kushwaha. Defect induced high photocurrent in solution grown vertically aligned ZnO nanowire array films / A. Kushwaha, M. Aslam // Journal of Applied Physics. – 2012. – Vol.112(5). – P. 054316.
- 2 S. Varnagiris. Formation of Zn-rich ZnO films with improved bulk and surface characteristics by approach of magnetron sputtering technique / S Varnagiris, M. Urbonavicius, S. Tuckute // Thin Solid Films. – 2021. – Vol. 738. – P. 138976.
- 3 П.А. Родный. Механизмы люминесценции ZnO в видимой области спектра/ Родный П.А., Черненко К.А., Веневцев И.Д. // Оптика и спектроскопия. – 2018. – Т.125(3) – DOI: 10.21883/OS.2018.09.46551.141-18

МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭВОЛЮЦИИ СТРУКТУРЫ МЕДИ В ПРОЦЕССЕ УЛЬТРАЗВУКОВОЙ СВАРКИ

Бачурин Д.В.¹, Идрисова М.^{1,2}, Назаров А.А.¹, Мурзаев Р.Т.¹

¹ *Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, Уфа, Россия*

² *Уфимский государственный нефтяной технический университет, Уфа, Россия*
maryam.iid@yandex.ru

Ультразвуковая сварка (УЗС) – это технология соединения металлов в твёрдом состоянии, которая получила широкое применение в различных отраслях промышленности для соединения тонких фольг, листов и проволок из относительно мягких металлов, таких как алюминий, медь и их сплавов. В процессе УЗС заготовки соединяемых металлов подвергаются высокочастотным (~20 КГц) знакопеременному относительному сдвигу под действием статического сжимающего напряжения. Соединение металлов происходит за счет трения соприкасающихся поверхностей, что приводит к разрушению оксидных слоев, деформации неровностей, активации и сглаживанию поверхности. Во-вторых, происходит «залечивание» пустот между двумя трущимися поверхностями, появление и расширение областей соединения. Кроме того, при УЗС интенсивное трение и высокоскоростная сдвиговая деформация неровностей приводят к генерации тепла и высокой дислокационной активности. Это, в свою очередь, приводит к значительной эволюции структуры материалов в близлежащих к месту соединения областях.

Согласно ряду экспериментальных исследований, проведенных на различных металлах и сплавах, можно утверждать, что при средних энергиях сварки происходит процесс рекристаллизации, сопровождающийся измельчением зерна вблизи шва. В то время как при высоких энергиях сварки рекристаллизация приводит к увеличению размеров зерен. Было установлено, что эти изменения зависят от амплитуды ультразвуковых колебаний и времени сварки, величины сжимающего напряжения, а также исходной структуры материалов. Экспериментальные методы позволяют изучать только конечные структуры, формирующиеся при ультразвуковой сварке. Из-за крайне быстрого характера ультразвукового процесса, эксперименты не дают возможности наблюдать происходящую при этом эволюцию микроструктуры. В последние годы метод молекулярной-динамики стал наиболее подходящим способом для исследования механизмов УЗС, поскольку включает в себя широкий спектр возможностей для изучения эволюции структуры на атомном уровне за очень короткий промежуток времени. Он также позволяет подробно анализировать дислокационную активность, изменения температуры, диффузию и множество других аспектов, связанных с процессом УЗС.

В настоящей работе моделируется эволюция атомной структуры металла при УЗС на примере соединения двух содержащих неровности монокристаллов меди. Все вычисления осуществляются при помощи программных пакетов LAMMPS и XMD, основанных на методе молекулярной динамики. Для описания межатомного взаимодействия применяется многочастичный потенциал меди, основанный на методе погруженного атома. На рис. 1а представлена начальная структура, содержащая два монокристалла меди размером $212.8 \times 20.5 \times 214.6 \text{ \AA}^3$. Вдоль координатных осей x и y использовались периодические граничные условия. Соприкасающиеся поверхности двух кристаллов содержали неровности глубиной 4 нм, которые были заданы периодической функцией. Для предотвращения полного схлопывания двух кристаллов в месте соединения, что происходит практически сразу после приложения сжимающего напряжения, нижний кристалл содержит два горба и две впадины, а нижний кристалл четыре горба и четыре впадины. Расчетная ячейка делится на три разные области: зафиксированную, термостат и «ньютоновскую» (Рис. 1а). Толщины зафиксированного и термостатного слоев одинаковы в обоих блоках и составляют 10 \AA . В ньютоновской области содержатся свободно движущиеся атомы, и на них не накладываются никаких ограничений. Расчетная ячейка содержит 141648 атомов.

Моделирование УЗС проходило в два этапа. Вначале два кристалла сжимались под постоянным внешним давлением (0.5, 1.0 и 2.0 МПа) при температуре 300 К. Затем верхнему кристаллу через верхний зафиксированный слой задавалось периодическое сдвиговое движение вдоль оси x по отношению к нижнему блоку, имитирующее действие знакопеременных перемещений, связанных с действием ультразвука (амплитуды этих сдвигов составляли 40, 80 и 120 Å). Был проведен анализ эволюции атомной структуры в области контакта кристаллитов при различных значениях приложенного внешнего давления, а также изучены дислокационные процессы, происходящие во время сварки.

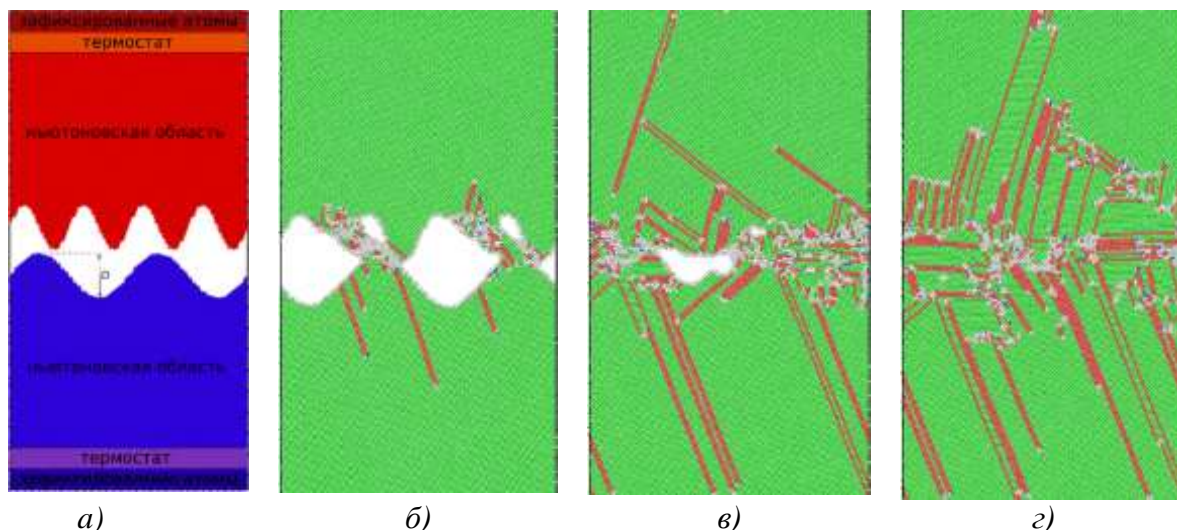


Рис. 1. *a)* – Расчетная ячейка для моделирования УЗС, состоящая из трех областей. Для удобства верхний и нижний кристаллы показаны разными цветами. Эволюция структуры после приложения сдвиговых напряжений в различные моменты времени: *б)* 20 пс, *в)* 200 пс, *г)* 400 пс. На рисунках *б)-г)* атомы окрашены в соответствии с их локальным окружением: ГЦК – зеленые, ГПУ – красные, все другие атомы – серые.

На рисунках *1б – 1г* изображены структуры системы в различные моменты времени при давлении XX МПа и амплитуде колебаний X Å. Через 20 пс после приложения знакопеременных сдвиговых перемещений (рис. *1б*) начинается зарождение частичных дислокаций на контактной поверхности кристаллитов. Следы их скольжения на рисунке обозначены красными прямыми линиями. Затем, после первого периода сдвига, пустоты между двумя кристаллитами почти полностью исчезают, и наблюдается высокая дислокационная активность вблизи границы раздела (рис. *1в*). После двух полных периодов сдвига, в моделируемой структуре уже не остается пустот, и на месте бывшей границы раздела формируется дислокационная субструктура (рис. *1г*).

В заключение можно отметить, что в процессе моделируемой УЗС происходит полное исчезновение пористости между двумя блоками. На месте соединения блоков наблюдается повышенная концентрация дислокаций и формирование дислокационной субструктуры. Анализ, проведенный с использованием функции радиального распределения, показывает, что изначально хорошо упорядоченная кристаллическая структура нарушается, и на ее месте образуется аморфоподобная неупорядоченная структура. Эти процессы происходят в течение пяти циклов синусоидальных сдвиговых перемещений.

Исследование выполнено в рамках гранта РФФ № 22-19-00617.

РЕНТГЕНОДИФРАКЦИОННЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУРЫ ГАММА-ОБЛУЧЕННОГО ПОРОШКА ЭТИЛЕНА-ТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА

М.Ю. Ташметов¹, Н.Б. Исмаев¹, С.Р. Аллаяров², А.Б. Абдамин¹

¹Институт ядерной физики АН РУз, 100214, г. Ташкент, Узбекистан

²Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН, 142432, г. Черногоровка, Россия
normamat@inp.uz

Полимеры и их композиты заменили традиционные материалы во многих областях благодаря своим уникальным свойствам, таким как хорошие механические свойства, легкий вес, отличные тепловые характеристики, способность к самосмазыванию и износостойкость в сочетании с технологичностью и экономической эффективностью [1]. Одним из наиболее перспективных полимеров является чередующиеся сополимеры $(CF_2-CF_2-CH_2-CH_2)_n$ этилен-тетрафторэтилена (ЭТФЭ), которые известны как фторированные материалы. ЭТФЭ широко применяется в разных областях, особенно в суровых условиях, включая высокотемпературные и усовершенствованные огнестойкие кабели, и провода, используемые в аэрокосмической и авиационной технике, трубы, применяемые в агрессивных средах и т.д. [2, 3]. Кроме того, ЭТФЭ обладает высокой механической прочностью, твердостью, эластичностью, износостойкостью и радиационной стойкостью и сочетание этих свойств делает его очень привлекательным материалом для использования в атомной промышленности и других областях [4].

Анализ литературных данных [5-10] показал, что радиационное излучения и температура по-разному влияют на параметры решетки элементарной ячейки ЭТФЭ, кристалличность и область когерентного рассеяния. Поэтому ЭТФЭ может иметь потенциальное применение в различных областях, однако требуются дополнительные исследования для определения ее возможностей и ограничений, в том числе в условиях действия радиации.

С этой целью в данной работе исследованы порошки сополимера этилен-тетрафторэтилена марки «Фторопласт Ф-40АМ» производства Кирово-Чепецкого химического завода. Облучение образцов ЭТФЭ γ -лучами ^{60}Co проводилось на воздухе, на установке «Гамма-100» при температуре 300 К с мощностью дозы 140 Гр/с до поглощенной дозы ~2000 кГр.

На рис. 1 приведены рентгенограммы исходного образца ЭТФЭ. Рентгенограмма ЭТФЭ обрабатывалась с помощью программы Fullprof методом Ритвельда в предположении присутствия триклинной фазы. Выполненные расчеты рентгенограммы показали, что триклинная фаза с пространственной группой $P-1$ хорошо описывает элементарной ячейки кристаллической структуры ЭТФЭ и согласуется с литературными данными [11].

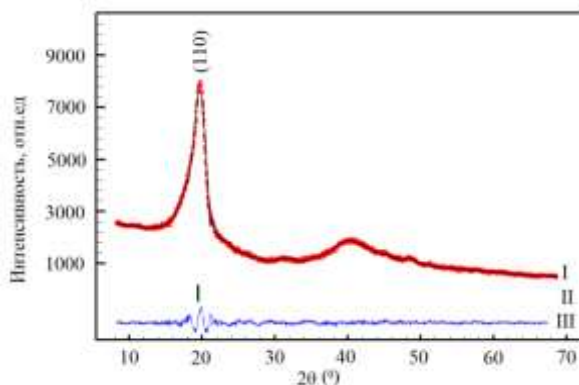


Рисунок 1. Рентгенограмма ЭТФЭ с триклинной фазой (пр.гр. $P-1$): I – экспериментальные и расчетные данные; II – Брэгговское отражение; III – разностная кривая между экспериментальными и расчетными данными

Экспериментальные результаты параметра решетки и координаты атомов ЭТФЭ в элементарной ячейке (пр.гр. *P-1*) приведены в таблицах 1 и 2, соответственно.

Таблица 1. Параметры решетки образца этилена-тетрафторэтилена в триклинной фазе.

Параметры решетки (пр.гр. <i>P-1</i>)	<i>a</i> , Å	<i>b</i> , Å	<i>c</i> , Å	α	β	γ
	8.84	5.34	4.90	99.11 ⁰	85.84 ⁰	90.89 ⁰

$$\chi^2=2.85, \text{ Брэгг } R\text{-фактор}=1.82, R_F=1.1$$

Таблица 2. Координаты атомов исходного образца этилена-тетрафторэтилена в триклинной фазе.

№	Атомы	Координаты атомов		
		<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>
1.	H1	0.389	0.718	0.675
2.	H2	0.307	0.951	0.619
3.	H3	0.239	0.502	0.891
4.	H4	0.117	0.707	0.853
5.	C1	0.284	0.780	0.119
6.	C2	0.216	0.675	0.382
7.	C3	0.294	0.769	0.648
8.	C4	0.212	0.652	0.887
9.	F1	0.436	0.742	0.152
10.	F2	0.222	0.993	0.100
11.	F3	0.261	0.451	0.440
12.	F4	0.053	0.662	0.320

Существенных изменений параметров кристаллической структуры ЭТФЭ после облучения с поглощенной дозой ~2000 кГр не наблюдалось, что свидетельствует о стойкости кристаллической структуры к радиационным излучениям.

Известно, что по рентгенограмме можно определить размер кристаллитов [12]. На основе рефлекса (110) были проведены расчеты по определению размеров кристаллитов ЭТФЭ с использованием формулы Шеррера (1):

$$D = \frac{K\lambda}{\beta_s \cos \theta} \quad (1)$$

где, *K* – поправочный коэффициент для учета формы зерна (*K*~ 0.9), λ – длина волны излучения (например, 0.15406 нм), θ – угол Брэгга для дифракционного пика, β_s – наблюдаемая ширина на половине высоты пика (в радианах).

Размер области когерентного рассеяния (кристаллитов) ЭТФЭ варьируется в области 4÷5 нм [13, 14] и характеризуется идеальной для данного полимера кристаллической структурой.

В таблице 3 приведены результаты расчета по определению размера кристаллитов ЭТФЭ.

Таблица 3. Зависимость размер кристаллитов ЭТФЭ от поглощенной дозы гамма лучей.

№	Поглощенная доза, кГр	β (FWHM)	D, нм
1.	Исходный	1.87	4.3
2.	50	1.83	4.4
3.	100	1.75	4.6
4.	300	1.72	4.7
5.	750	1.51	5.3
6.	1000	1.44	5.6
7.	2000	1.18	6.8

Известно, что полимеры полностью не кристаллизованы, в них также присутствуют и аморфные фазы [15]. Авторами [15, 16] показано, что в полимерах на границе фазы существуют переходные области с промежуточной структурой, то есть в них присутствуют и кристаллические и аморфные области. Гамма-облучение дозой ~2000 кГр приводит к линейному увеличению размера кристаллитов ЭТФЭ (Табл.3), что может быть связано с разрывом полимерных цепей молекул и их сшиванием в переходной области образца.

Из вышеизложенного можно сказать, что кристаллическая структура порошка ЭТФЭ имеет пространственную группу *P-1* с параметрами элементарной ячейки $a = 8.84 \text{ \AA}$, $b = 5.34 \text{ \AA}$, $c = 4.90 \text{ \AA}$, $\alpha = 99.11^\circ$, $\beta = 85.84^\circ$, $\gamma = 90.89^\circ$. С увеличением поглощенной дозы до 2000 кГр гамма-излучения не наблюдалось существенных изменений параметров кристаллической структуры ЭТФЭ. Определено, что при воздействии гамма излучения область когерентного рассеяния ЭТФЭ линейно увеличивается от 4.3 до 6.8 нм с увеличением поглощенных доз до ~2000 кГр. Предполагается, что увеличение кристаллитов связано с разрывом полимерных цепей молекул и их сшиванием в переходных областях сополимера ЭТФЭ.

Литература

1. F. Song, Q. Wang, T. Wang. Tribology International. 2016. №93. pp. 1–10.
2. X.Y. Chen, W. Z. Yuan, J. Zhao, L. Yang, H. Li, L. Li, Y. Zhang. Journal of Polymer Research. 2012. 19:9820
3. J.G. Drobny. Technology of fluoropolymers. CRC Press. 2000. P.248.
4. Yu. A. Olkhov, S. R. Allayarov, and I. A. Frolov. High Energy Chemistry. 2018. Vol. 52. No. 3, pp. 257–262.
5. V. G. Nikolskii, S. R. Allayarov, D. A. Dixon. High Energy Chemistry. 2013. Vol. 47. No. 5, pp. 212–215.
6. E. Peik. Journal of physics D: applied physics, 2007, No.40, pp.3330–3334.
7. M.A. Parada, A. de Almeida, C. Muntele, I. Muntele, N. Delalez, D. Ila. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B. 2005. No.241. pp.521–525.
8. S. Phongtamrug, K. Tashiro, A. Funaki, K. Arai, Sh. Aida. Polymer. 2008. No.49, pp.561-569.
9. L. Sun, Ch. Xiao, J. Zhao, Sh. An, Sh. Zhang. Textile Research Journal. 2017. pp.1–13.
10. X. Zhang, F. Chen, Zh. Su, T. Xie. Materials. 2021. Vol.14. No.257, pp.1-10.
11. A. Funaki, S. Phongtamrug, K. Tashiro. Macromolecules. 2011. No.44, pp.1540–1548.
12. A.S. Vorokh. Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics. 2018. Vol.9. No.3. pp. 364–369.
13. T.D. Tap, D.D. Khiem, L.L. Nguyen, N.Q. Hien, L.Q. Luan, P.B. Thang, Sh. Sawada, Sh. Hasegawa, Y. Maekawa. Radiation Physics and Chemistry. 2018.
14. H.A. Zen, G. Ribeiro, A.N. Geraldes, C.P. Souza, D.F. Parra, A.B. Lugao. Radiation Physics and Chemistry. 2012.
15. K.J. Fritzsche, K. Mao, K. Schmidt-Rohr. Macromolecules. 2017.
16. V. Rantzsch, M. Haas, M. B. Ozen, K. F. Ratzsch, K. Riazzi, S. Kauffmann-Weiss, J. K. Palacios, A. J. Müller, I. Vittorias, G. Guthausen, M. Wilhelm. Polymer. 2018. No.145. pp.162-173.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТИ СПЛАВОВ TiNi РАЗЛИЧНОГО СОСТАВА ПУТЕМ АНАЛИЗА ИЗМЕНЕНИЯ ПАРАМЕТРОВ ПРОЧНОСТИ

А.А. Чуракова^{1,2}, Э.И. Исхакова²

¹Институт физики молекул и кристаллов УФИЦ РАН, Уфа, Россия

²Уфимский университет науки и технологий, Уфа, Россия

elmira.iskhakova.74@mail.ru

Сплавы с памятью формы (СПФ) нашли широкое применение в медицине в качестве имплантируемых в организм длительно функционирующих материалов. Особый класс сплавов с памятью формы составляют сплавы никеля и титана - сплавы NiTi. Диапазон их применения зависит от температуры мартенситного превращения и механических свойств [1-2]. Для использования сплавов TiNi в качестве устройств, работающих в коррозионных средах, или в качестве материалов имплантатов, предъявляет к ним повышенные требования по коррозионной стойкости в различных средах. Результаты исследований коррозионных характеристик никелида титана противоречивы. Согласно некоторым исследованиям никелид титана относится к легко корродируемым сплавам, в то время как другие данные показывают, что он устойчив к ней, сравнивая его антикоррозионные свойства с чистым титаном [3-7]. В работе [3] описаны электрохимическое поведение и коррозионная стойкость сплава TiNi. В данной работе исследованы состав, толщина, структура и электрические свойства анодных пленок в зависимости от времени их формирования в активной среде. Полученные зависимости позволили описать процесс анодного растворения никелида титана в рамках модели селективного растворения одного из компонентов сплава с одновременным окислением второго компонента. Изучение профилей распределения элементов по глубине анодной пленки показало, что градиент концентрации ионов титана и никеля направлен к поверхности, а градиент концентрации кислорода – в противоположном направлении. Потенциодинамические измерения, проведенные в работах [5-6], показали, что оба компонента сплавов никелида титана пассивируются в серной кислоте. Поляризационные кривые, снятые в речной воде состава (мг/л: NaHCO₃ - 300, CaCl₂ - 50, MgSO₄ - 50), свидетельствуют о том, что на чистом титане возможно лишь слабое и кратковременное выделение кислорода при потенциале 1,6 В [6], то оно подавляется параллельно протекающему анодному окислению титана, что приводит к утолщению оксидной пленки. Напротив, никель из-за наличия в речной воде хлоридов плохо поддается пассивации и при потенциале 0,4–0,5 В подвергается точечной коррозии. Никель вносит значительный вклад в увеличение электронной проводимости пленок, образующихся на его сплавах с титаном. Защита никелида титана от коррозии, особенно локальной коррозии, обусловлена наличием на его поверхности наружного слоя пленки оксидов титана, причем чем плотнее и однороднее по структуре и фазовому составу оксидный слой, тем выше коррозионная стойкость никелида титана и тем ближе он по коррозионным свойствам к титану и сплавам на его основе [3]. Но особенности сплавов TiNi и широкий диапазон характеристик данных сплавов предполагает то, что возможно расширение сферы применения в том числе и в нефтяной и нефтехимической промышленности. В качестве материала исследования были выбраны двухкомпонентные сплавы TiNi с большим содержанием Ni относительно стехиометрии: Ti_{49,4}Ni_{50,6}, Ti_{49,2}Ni_{50,8}, Ti_{49,1}Ni_{50,9}, имеющие при комнатной температуре структуру аустенита B2. Для формирования твердого раствора на основе фазы TiNi и исключения предыстории получения материала проводилась закалка сплава из области гомогенности (от 800 °С 1 час) в воду. После закалки образцы деформировали методом равноканального углового прессования по режиму В_с с числом проходов n=6 при T = 450 °С. Для выявления микроструктуры исходного никелида титана использовали травитель следующего состава: 60 % H₂O + 35 % HNO₃ + 5 % HF. В качестве коррозионных сред использовались следующие растворы: 1М HCl, 1М H₂SO₄, 0,9 % NaCl, растворы Рингера и

Хэнкса, а также морская вода. Оценка коррозионного поведения проводилась по изменению механического показателя скорости коррозии согласно формуле 1.

$$v_{\sigma} = \frac{\sigma_0 - \sigma}{\tau}, \quad (1)$$

где σ_0 – предел прочности до коррозионного воздействия, σ – предел прочности после коррозионного воздействия, τ – время коррозионного воздействия

Проведенные исследования показали, что в сплаве $Ti_{49,4}Ni_{50,6}$ наблюдается незначительное понижение предела прочности во всех исследуемых растворах, за исключением 0,9% NaCl. В данном растворе после коррозионных испытаний повышается предел прочности на 30 МПа. Показатель скорости коррозии в растворах кислот и морской воде выше, чем в биологических растворах. Аналогичное поведение наблюдается в сплаве $Ti_{49,2}Ni_{50,8}$, но стоит отметить, что показатели скорости коррозии в ультрамелкозернистом состоянии в среднем на 30% ниже, чем в крупнозернистом (в данном сплаве исследования проводились в растворах Рингера, Хэнкса и 0,9% NaCl). В сплаве $Ti_{49,1}Ni_{50,9}$ были получены неожиданные результаты по изменению предела прочности в процессе коррозионного воздействия: во всех исследуемых состояниях в данном сплаве наблюдается прирост прочности, в крупнозернистом состоянии выше по сравнению с ультрамелкозернистым. Для объяснения данных результатов планируется проведение исследования структуры.

Проведенные исследования коррозионного поведения сплавов TiNi различного химического состава в крупнозернистом и ультрамелкозернистом состояниях показали, что по мере увеличения содержания Ni механический показатель скорости коррозии увеличивается. В сплаве $Ti_{49,2}Ni_{50,8}$ ультрамелкозернистое состояние является более коррозионностойким, чем крупнозернистое. Необычное изменение показателей предела прочности в сплаве $Ti_{49,1}Ni_{50,9}$ требует проведения структурных исследований, для объяснения повышения прочностных характеристик при коррозионных испытаниях.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-73-00289, <https://rscf.ru/project/22-73-00289/>.

Литература

1. K. Otsuka. // Prog. Mater. Sci., 50, 5, 2005, С. 511-678.
2. Т.Н. Устинская, Н.Д. Томашов, Е.Н. Лубник // Электрохимия, 23, 1987, с. 254-259.
3. Г. Косый, Г.Н. Трусов, Б.А. Гончаренко, В.С. Михеев // Защита металлов, 14, 6, 1978, с. 662– 666.
4. Т.Р. Stepanova, V.V. Krasnoyarsky, N.D. Tomashov, I.P. Druzhinina // Protection of metals, 14, 2, 1978, с. 169-171.
5. O.G. Deryagina, E.N. Paleolog, A.T. Akimov, V.G. Dagurov // Electrochemistry, 16, 12, 1980, с. 1828-1833.
6. R. A. Dodd, W.C. Crone// Biomaterials, 24, 2003, с. 3931-3939.
7. Y. Okazaki, S. Rao, Y. Yto // Biomaterials, 19, 1998, с. 1197-1215.

ВЛИЯНИЯ МАЛЫХ ОБЖАТИЙ В ПЕРВОМ ПРОХОДЕ ГОРЯЧЕЙ ПРОКАТКИ ЗАГОТОВКИ ПОЛУНЕПРЕРЫВНОГО ЛИТЬЯ ИЗ АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА АМГ6

К.Т. Исякаев^{1,2}, Т.В. Мальцева^{1,2}, Ю.Н. Логинов^{1,3}

¹ *Уральский Федеральный университет, г. Екатеринбург*

² *ОАО «Каменск-Уральский металлургический завод», г. Каменск-Уральский*

³ *Институт физики металлов имени М.Н. Михеева УрО РАН, г. Екатеринбург*

IsyakaevKT@kumw.ru

Заготовительное производство плоского проката из алюминиевых сплавов большей частью основано на разливке крупногабаритных слитков методом полунепрерывного литья и последующей многопроходной прокатки [1]. Такой способ позволяет добиться получения однородной структуры металла и повышения физико-механических свойств за счет высокого уровня пластической деформации. Горячая прокатка заготовок из алюминиевых сплавов производится, обычно, на станах кварто с большим диаметром рабочих валков 1000 – 1500 мм. Однако, отношение длины очага деформации к толщине проката остается небольшим, что приводит к неоднородности деформации, в частности, к локализации ее вблизи поверхности валков [2]. Возникает преимущественное течение металла на верхней и нижней кромках полосы, что может приводить даже к расслоению переднего конца заготовки по толщине. Для предотвращения этого явления разработаны специальные методы [3,4].

Целью работы являлось уточнение влияния малых обжатий в первом проходе горячей прокатки заготовки полунепрерывного литья из алюминиевого сплава АМг6.

Для первого прохода горячей прокатки металла в литом гомогенизированном состоянии имеет место вопрос о назначении величины обжатия. Назначение максимально возможных обжатий приводит к повышению производительности труда. Однако металл может оказаться мало пластичным. Поэтому часто поступают наоборот – назначают малое обжатие с целью осуществить пластическую деформацию малой величины, после которой металл подвергнется рекристаллизации с повышением пластичности. При этом приходится мириться с тем, что деформация не проникнет на всю толщину слитка.

При решении задачи исследования использовали один из вариантов режима обжатий, используемых в реальном производстве. Заготовка из сплава АМг6 в литом состоянии имеет форму плиты толщиной 363 мм, абсолютное обжатие за проход 6 мм, конечная толщина 357 мм, диаметр валков 1100 мм, скорость их вращения 18 об/мин, угол захвата 0,1 радиан, температура прокатки 403°C. Длину заготовки назначили такой, чтобы была возможность выйти на стационарную стадию прокатки, эта величина оказалась на уровне 1 м.

Для анализа применили программный модуль DEFORM 2D/3D в 2D постановке (плоское деформированное состояние). Принят коэффициент трения по Кулону 0,216 [6]. Рассчитанная степень деформации 0,017. Длина очага деформации - $l = 58$ мм, средняя высота очага деформации - $h = 360$ мм, фактор формы очага деформации - $l/h = 0,16$. Это позволило отнести очаг деформации к четвертой категории по классификации А.И. Целикова [3], то есть очень высоким очагам деформации, для которых характерна локализация зон пластической деформации вблизи поверхности валков.

Деформированное состояние описано с помощью показателей степени деформации (strain effective) и скорости деформации (strain rate effective). Распределение strain effective показано на рис. 1, где 1 и 2 – это рабочие валки стана, 3 – прокатываемая полоса.

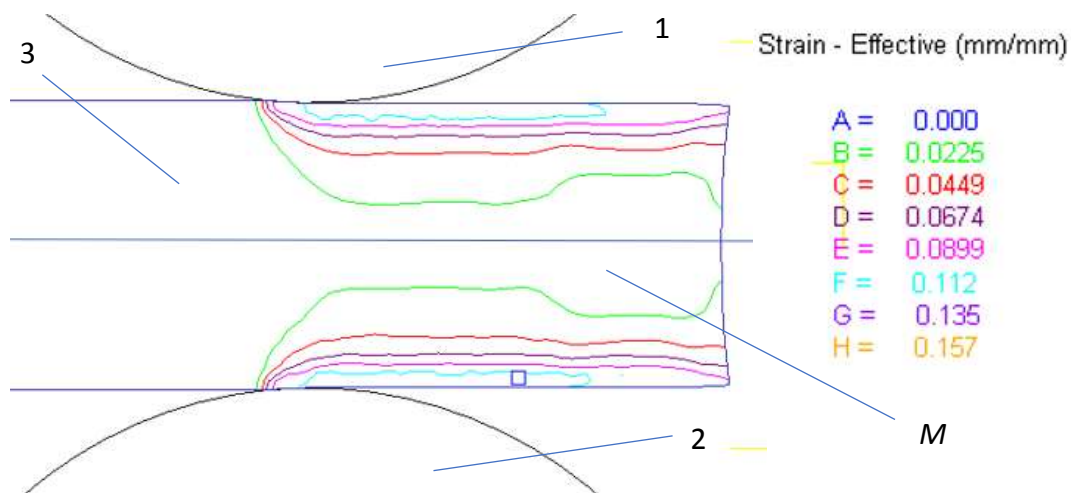


Рис.1. Схема прокатки полосы 3 в валках 1 и 2 с распределением степени деформации

Выявлено, что максимальное значение степени деформации 0,154, если ее сравнить с рассчитанной степенью деформации (0,017) , то первое значение почти на порядок выше второго. Это говорит о большой ошибке, которую можно допустить при использовании простых методов расчета.

Минимум степени деформации равен нулю, и эта зона расположена по оси полосы. Передний торец заготовки имеет форму вогнутой поверхности, что характерно для случая деформации высоких полос с малым отношением длины очага деформации к толщине заготовки. Часть изолиний, примыкающих к периферии, оказались примерно параллельны друг другу, что говорит о стационарности процесса. Но ближе к переднему концу заготовки образовалась зона *M* с уменьшенной проработкой металла. Дальнейший расчет показал, что зона *M* практически такой же формы образовалась на выходе из валков (рис. 2), при этом длина этой зоны оказалась равной около половины толщины заготовки.

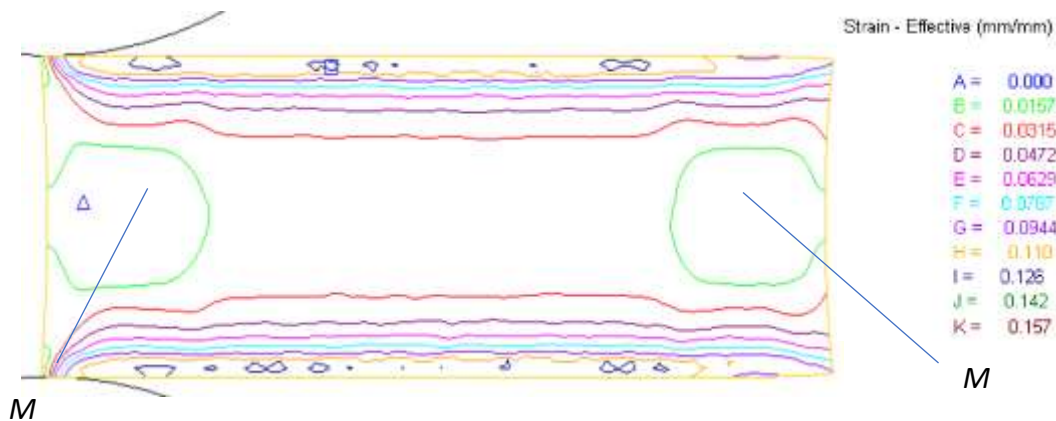


Рис. 2. Распределение степени деформации по всей длине полосы

Таким образом, здесь выявлено, что деформация локализована на периферии полосы, она не проникает до центра заготовки. Особенно неблагоприятная ситуация возникает вблизи торцов на расстоянии, примерно равном половине толщине полосы. В этих зонах могут отличаться глубина проникновения металла оказывается еще ниже.

Судя по полученным в работе результатам расчета, металл после первого прохода горячей прокатки имеет различный уровень нагартовки по объему. Поэтому остается неясным, какая часть заготовки будет подвержена динамической рекристаллизации в проходе и статической рекристаллизации в паузе между проходами. От этого, в частности, зависит каким уравнением следует воспользоваться при назначении механических свойств

во втором и следующих проходах: для рекристаллизованного состояния или нагартованного или будет присутствовать сочетание состояний [5].

На основе полученного решения возможна выработка практических рекомендаций по рационализации процесса прокатки. Например, перераспределить деформации по толщине слитка так, чтобы они распространились ближе к центру заготовки. Это возможно было бы сделать, если применить прием неравномерного нагрева заготовки, такой вариант обработки металла применяется при прессовании.

Литература

1. Скорняков В.И., Антипов В.В., Семовских С.В. Развитие металлургического производства Каменск-Уральского металлургического завода для полуфабрикатов из новых алюминиевых сплавов. Цветные металлы. 2013. № 9 (849). С. 30-33.
2. Целиков А.И., Никитин Г.С., Рокотян С.Е. Теория продольной прокатки. М.: Металлургия. 1980. 320 с.
3. Pujun Hao, Anrui He, Wenquan Sun. Formation mechanism and control methods of inhomogeneous deformation during hot rough rolling of aluminum alloy plate. Archives of Civil and Mechanical Engineering. 2018. V. 18, Iss. 1. P. 245-255.
4. Логинов Ю.Н., Середкина М.Ю. Исследование скоростного режима прокатки сляба из алюминиевого сплава с использованием МКЭ. Технология легких сплавов. 2015. № 3. С. 121-126.
5. Меерович И. М. Прокатка плит и листов из легких сплавов. М.: Металлургия. 1969. 252 с.

ЛИСТЫ ИЗ ЖАРОПРОЧНОГО ТИТАНОВОГО СПЛАВА ВТ8

М.С. Калиенко^{1,2}, **А.В. Волков**¹, **М.О. Ледер**¹, **Е.А. Плаксина**¹

¹ПАО «Корпорация ВСМПО-АВИСМА», Верхняя Салда

²Уральский федеральный университет, Верхняя Салда

kalienko@vsmpo.ru

Разработка самолетов и авиационных двигателей с более высокой топливной эффективностью приводит к разработке авиационных двигателей и планеров с уменьшенным весом и более высоким термическим КПД. В связи с этим возрастает потребность в относительно легких сплавах для использования при повышенных температурах. В результате титановые сплавы рассматриваются для использования в более горячих частях гондол двигателей или в деталях планера, которые подвергаются более высоким рабочим температурам, таких как компоненты пилона. Работы в данном направлении привели к необходимости замены тяжелых сплавов на основе никеля (и других) титановыми сплавами, обладающими превосходной стойкостью к окислению и высокой прочностью при повышенных температурах, таких как, например, 600°C и выше.

Жаропрочные титановые сплавы нашли широкое применение в конструкции турбореактивных двигателей [1]. Из сплавов ВТ8, ВТ9, ВТ18У, ВТ25У изготавливают широкую номенклатура лопаток и дисков. Из данных сплавов так же возможно изготовление листовых полуфабрикатов, которые могут быть использованы в узлах конструкций работающих при высоких температурах [2-4]. Сплав ВТ8 относится к сплавам мартенситного класса и может упрочняться за счет термической обработки [4]. На рисунке 1 представлена структура листов сплава ВТ8 в трех структурных состояниях и соответствующие свойства.

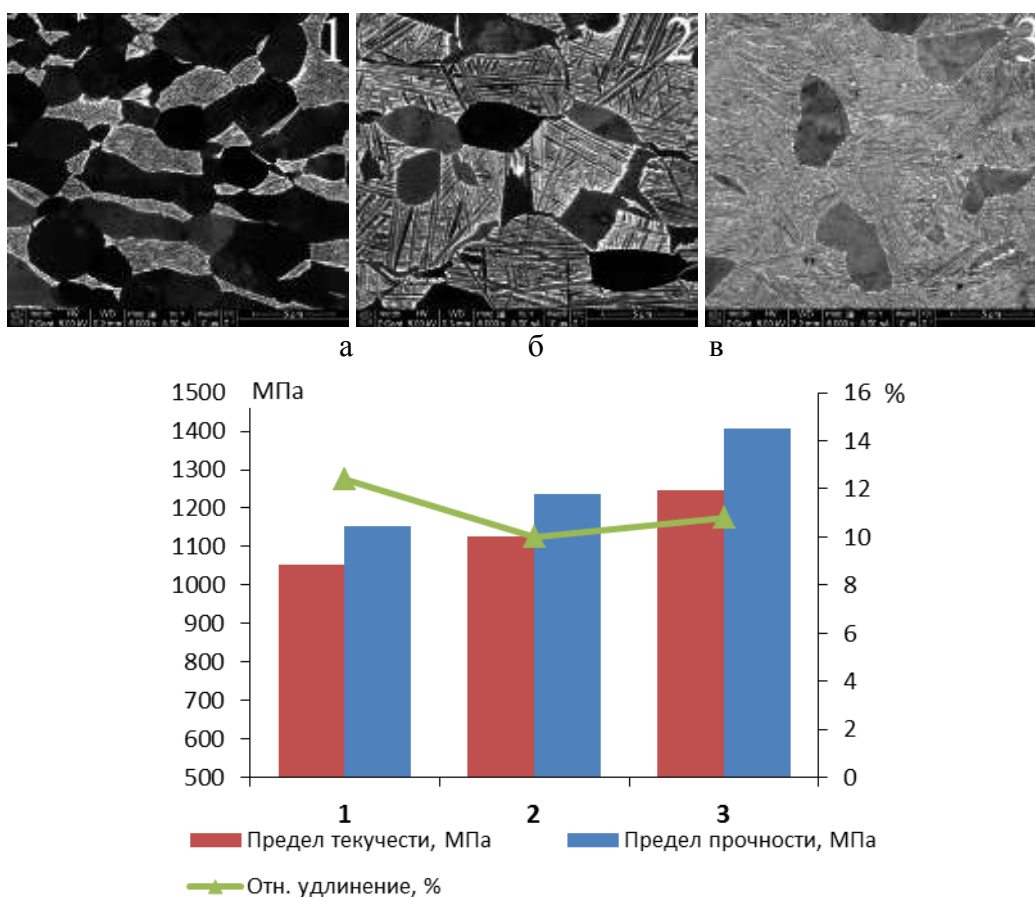


Рис. 1. Микроструктура и механические свойства сплава ВТ8

В базовом состоянии (структура №1) листы из сплава ВТ8 обладают прочностью на 100 МПа выше, чем у листов ВТ6 и высокой жаропрочностью, не уступающей до 600 °С жаропрочности никелевого сплава IN625, рис. 2. Листы из сплава ВТ8 могут быть подвергнуты формовке в режиме сверхпластичности, рис. 3.

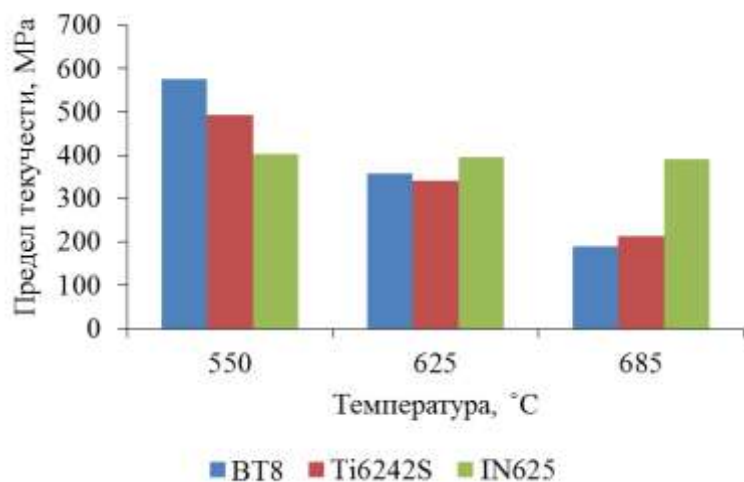


Рис. 2. Механические свойства сплава ВТ8 при повышенных температурах

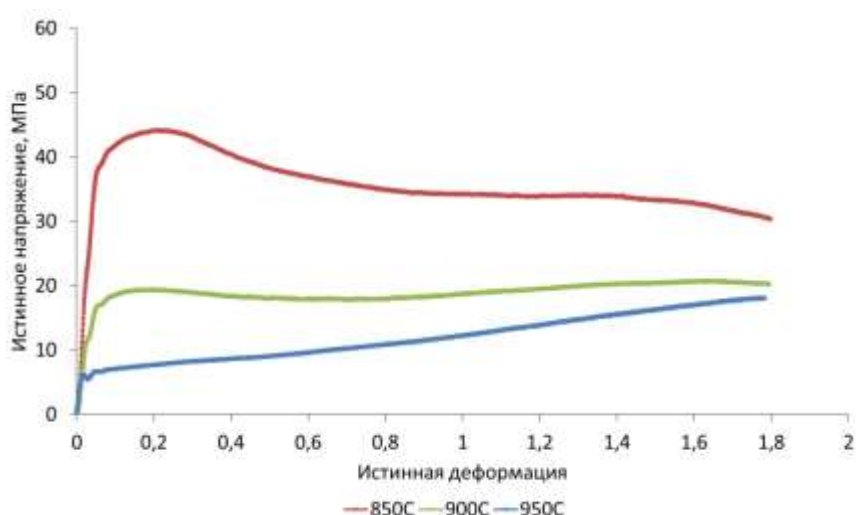


Рис. 3. Кривые деформации сплава ВТ8 при скорости деформации $3 \cdot 10^{-4} \text{ c}^{-1}$

Таким образом, в ходе работы были получены новые экспериментальные данные о механическом поведении и физических свойствах листов из сплава ВТ8. Определены оптимальные температуры изотермической деформации листов. Полученные результаты позволяют рекомендовать листы из сплава ВТ8 для замены никелевых и стальных элементов, что существенно повышает весовую эффективность конструкций (в 1,5÷2 раза), повышая экономические показатели её использования.

Литература

1. Т.В. Павлова, О.С. Кашапов, Н.А. Ночовная // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2012. №. 5. С. 8-14.
2. А.И. Хорев // Технология машиностроения. 2017. №. 5. С. 5-12.
3. М.С. Калиенко и др. Способ изготовления листового проката из титанового сплава марки ВТ8. 2019.
4. М.С. Калиенко и др. // Технология легких сплавов. 2017. №. 4. С. 37-41.

INVESTIGATION OF SCATTERING Ne^+ IONS FROM STEPPED $\text{InGaP}(001)$ SURFACE

М.К. Каримов, М.У. Отабаев, У.О. Кутлиев

Ургенчский государственный университет, Ургенч, Республика Узбекистан
karimov_m_k@mail.ru

The study of the surface properties of solids is one of the main directions in the creation of microelectronics elements. This interaction can result in a change in the physical properties of solids and the creation of materials with desired properties. At the beginning of research on the scattering of ions by the surfaces of solids, it was rather difficult to conclude that the interaction of a scattering ion with the atoms of a solid was a pairwise interaction. Experiments proceeding from a gas discharge, where the energies of the bombarding particles are low and the conditions on the surfaces of massive targets are usually rather uncertain, contributed to the development of the concept of reflection as from a solid wall [1–6]. The method we used in this study are based on the sequential collision of two particles. so. the falling particles are the incident ion and the atom of the surface. Thus, we have considered the scattering of an ion beam from the surface of a crystal sample based on a model of paired one-, two-, etc. multiple collisions.

At the moment, the MARLOWE and TRIM programs are the main modeling programs based on the method the approximation of paired collisions for the study of processes occurring during the bombardment of solids by charged particles. The basis of these two programs are almost the same. And the main difference is that MARLOWE is designed for the study of crystalline materials, and TRIM is for amorphous materials. In the MARLOWE program [7], the scattering angle is determined by numerical calculation of the classical scattering integral or using previously calculated and tabulated values of these integrals for the Moliere potential [8].

We have simulated a semi-infinite monatomic step on the $\text{InGaP}(001)\langle 110 \rangle$ surface. We examined the steps "up" on the surface. Surface atoms and steps consist of different kinds of atoms. that is. in our case, from Ga and P atoms, and on the adjacent atomic chain from In and P atoms. In this surface, the P atomic chains, which form surface steps, are located directly above the surface Ga and In atomic chains. The trajectories of dechanneled ions from defect surface, as well as their energies at the scattering and scattering angle, are studied. It is shown that before dechanneling, the frequency and amplitude of the trajectory of ions, which move the surface channel formed by the stepped atom, increase. The energy distributions of these ions are obtained and the part of the spectrum corresponding to these ions is determined. It has been established that the energetic dechanneled ions formed low intensity peaks on the low-energy part of the spectrum.

Literature

1. J.M. Haile, Molecular Dynamics Simulation -Elementary Methods.- New York, Wiley-Interscience, 1992. 386 p.
2. M. Kaminsky, Atomic and ion collisions on the surface of a metal. Mir.-Moscow, 1967.506p.
3. A. Zanderny, Surface analysis methods. Mir.-Moscow.1979.582p.
4. V. Eckstein, Computer modeling of the interaction of particles with the surface of a solid body: Per. from English. -M.: Mir, 1995. 320 p.
5. E.S. Mashkova, Fundamental and applied aspects of spraying solids. Mir.-Moscow, 1986.349p.
6. I.N.Evdokimov. Ion-stimulated secondary effects in the near-surface region of a solid // Abstracts of reports of the All-Union Sem. Secondary ion and ion-photon emission.-Kharkov, 1985.-p.141.
7. Robinson M. T. "MARLOWE Binary Collision Cascade Simulation Program, Version 15b, A Guide for Users" –London, 2002. 231p.
8. M. T. Robinson, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 67, 396 (1992).
[https://doi.org/10.1016/0168-583X\(92\)95839-J](https://doi.org/10.1016/0168-583X(92)95839-J)

СИНТЕЗ ЭЛЕМЕНТОВ ПРИ СВЕРХГЛУБОКОМ ПРОНИКНОВЕНИИ ЧАСТИЦ НА ПРИМЕРЕ ПРОНИКАНИЯ КАРБИДА КРЕМНИЯ В АЛЮМИНИЙ

М.П. Кашенко^{1,2}, Н.М. Кашенко²

¹Уральский федеральный университет, Екатеринбург

²Уральский государственный лесотехнический университет, Екатеринбург

mpk46@mail.ru

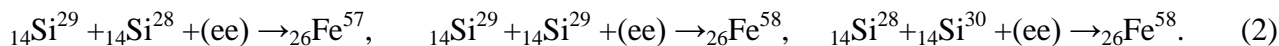
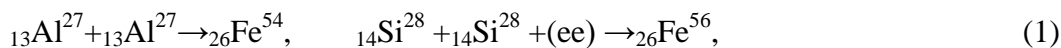
Явление сверхглубокого проникновения (СГП) частиц в металлические преграды при наличии достаточно плотных сгустков частиц, имеющих размеры $d \sim (1-100)$ мкм и летящих со скоростями порядка 1 км/с, получило название эффекта Ушеренко [1]. При этом глубина проникновения h небольшой доли частиц ($\sim 1\%$) достигает $\sim (10^2-10^4)$ d и по порядку величины превышает глубину проникновения частиц h_0 в отсутствие потока ($h_0 \sim 10 d$). Достаточно обширный перечень особенностей проявления эффекта имеется в [2]. Здесь мы акцентируем внимание на то, что в каналах, образующихся вслед за проникающими частицами (и практически схлопнувшихся), наблюдается образование химических элементов, отсутствовавших в составе материалов частицы и преграды. Так, например, согласно [3], при прошивке технически чистого алюминия частицами карбида кремния в каналах идентифицированы железо, медь и галлий в значительном (до 25 %) количестве. Кроме того, установлено выделение энергии, в тысячи раз превышающее начальную кинетическую энергию частиц. В [2] эти яркие результаты предположительно трактуются как следствие термоядерных реакций, условия для которых возникают при схлопывании кавитационных полостей в плазме, окружающей движущуюся частицу.

Цель данной работы – предложить трактовку указанных особенностей на основе концепции низкотемпературных ядерных реакций [4], базирующейся на выводах адронной механики [5]. Напомним, согласно [5], для пары электронов (с противоположными спинами), при сближении электронов до адронных масштабов (10^{-14} – 10^{-15}) м над кулоновским отталкиванием доминирует притяжение, обусловленное контактным непотенциальным взаимодействием. В дальнейшем для таких пар используется обозначение (ee). Существенно, что для сближения до адронных масштабов, как показано в [4, 6], достаточно сравнительно небольшой кинетической энергии относительного движения электронов (порядка 10 эВ).

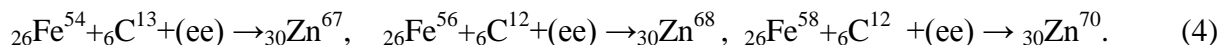
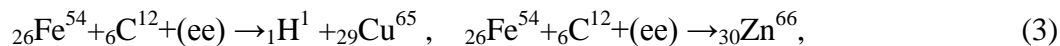
Подчеркнем, что в пользу существования (ee) – пар как реальных физических объектов свидетельствуют эксперименты [7]. Выполненные в [4] оценки показывают, что в зависимости от степени перекрытия волновых пакетов электронов можно ожидать значительных величин для массы m^* (энергии E^*) (ee)-пар в интервале $m^* \sim (0.05-0.5)$ а.е.м., $E^* \sim (50-500)$ МэВ. Наличие подобных массивных компактных пар в межъядерном пространстве снимает проблему преодоления кулоновского барьера не только при синтезе легких, но и массивных ядер (с массовыми и зарядовыми числами больше, чем у железа). Несколько (ee)-пар на круговой орбите образуют КК-активатор (кольцо, катализирующее холодный синтез ядер) [4]). Ясно, что поглощение в ходе синтеза даже одной (ee)-пары способно изменить характер реакции с эндотермического на экзотермический. Массивные (ee)-пары способны инициировать не только синтез, но и распад ядер, располагаясь не только в межъядерных областях, но и на глубоких орбитах вблизи ядер, понижая и сужая кулоновский барьер ядер.

Естественно предположить, что воздействие плотных сгустков частиц на металл сопровождается не только модификацией поверхностного слоя металла преграды (за счет роста температуры и давления в ударно-волновом режиме), но и возрастанием количества (ee) - пар, а при достаточном количестве (ee) - пар формированием КК- активаторов. Тогда сверхглубокое проникновение должно быть естественным для частицы, к поверхности хвостовой части которой примыкает активный слой с КК-активаторами. Именно в этом слое (включая поверхность частицы) и происходят ядерные реакции. Ясно, что на первом этапе

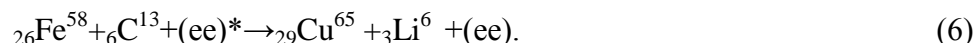
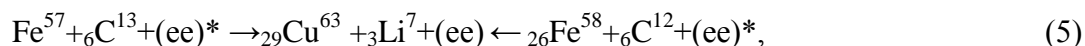
основную роль в синтезе играют ядра алюминия, кремния и углерода. Синтезу изотопов железа сопоставляются реакции:



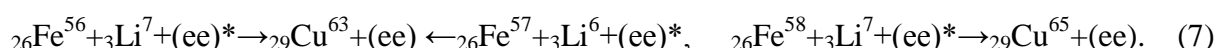
Синтез железа позволяет синтезировать медь и цинк при участии углерода:



Реакции с заимствованием части энергии (ee)-пар приводят к рождению лития и меди:



В свою очередь, литий может принять участие в синтезе меди:



Наличие цинка и протонов (например, вследствие первой реакции в (3)) позволяет синтезировать устойчивые изотопы Ga69 и Ga71 при «эскорте» протонов электронами [4]. Кроме того, протоны могут зарядить частицу. Наличие заряда ведет к локальному разупрочнению алюминия, как перед движущейся частицей, так и на ее боковой поверхности. В результате, частица движется, окруженная специфической (квазижидкой) оболочкой. Таким образом, важные особенности эффекта Ушеренко получают естественную интерпретацию в рамках концепции низкотемпературных ядерных реакций, дополняя принятые представления и свидетельствуя о целесообразности включения (ee) - пар в число значимых объектов фундаментального материаловедения.

Авторы благодарят Министерство науки и высшего образования Российской Федерации за поддержку работы при исполнении программы развития Уральского федерального университета в рамках программы «Приоритет-2030» (проект 4.38).

Литература

1. С.М. Ушеренко. Сверхглубокое проникание частиц в преграды и создание композиционных материалов. Минск: НИИ импульсных процессов. 1998. 210 с.
2. Е. И. Марукович, Ю. С. Ушеренко, С. М. Ушеренко Динамическая модификация металлов. Минск: Беларуская навука. 2021. 153 с.
3. Е. И. Марукович, Ю. С. Ушеренко, С. М. Ушеренко, В. Г. Шарифзянов // Перспективные материалы и технологии. – Витебск: Витебский государственный технологический университет, 2015. – С. 285-287.
4. М.П. Кащенко, Н.М. Кащенко. Низкотемпературный ядерный синтез: введение в проблему и ее концептуальное решение. Екатеринбург: УГЛТУ. 2022. 180 с.
5. R.M. Santilli, Foundations of Hadronic Chemistry. With Applications to New Clean Energies and Fuels. Boston-Dordrecht-London: Kluwer Academic Publishers. 2001. 554 p.
6. М.П. Кащенко, Н.М. Кащенко // Письма о материалах 2020. № 10(3). С. 266–271.
7. М.П. Кащенко, М.А. Коваленко, В.И. Печорский, А.И. Купряжкин, Н.М. Кащенко. Регистрация атомов титана с повышенной массой как следствие захвата массивных электронных пар. В кн.: Пархомов А.Г., редактор. Материалы 27 Российской конференции «Проблемы холодной трансмутации ядер химических элементов и шаровой молнии». (3-7 октября 2022 года), г. Москва. Москва: ИНЛИС; 2023. С. 159-165.

СТРУКТУРА И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА Cu-Al КОМПОЗИТА, ПОЛУЧЕННОГО АККУМУЛИРУЮЩИМ КВД

Л.У. Киеккужина¹, Н.Ю. Пархимович¹, Д.В. Гундеров², В.Н. Даниленко¹

¹*Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, Уфа*

²*Институт физики молекул и кристаллов УФИЦ РАН, Уфа*

leilamtm@mail.ru

Деформация кручением под высоким давлением (КВД) разнородных металлов позволяет получить металломатричный композит [1,2,3]. Недостатком КВД является неоднородность деформации по радиусу образца, что определяет неоднородность структуры и свойств получаемых образцов [1]. Неоднородность структуры в частности отражается на неоднородном распределении микротвердости по радиусу образца [1]. Для достижения более однородной микроструктуры и однородного распределения микротвердости применяют очень большое число оборотов КВД до 100 [3] и даже 200 [2] оборотов при приложенном давлении 8 - 6 ГПа. В полученных при максимальном числе оборотов образцах композита Al-Cu-Al, наблюдали более однородную микроструктуру, однако некоторая неоднородность микротвердости остается. и она увеличивается от центра к краю даже в образцах после КВД $n=100$ [3] и 200 [2] оборотов.

В работе [4] было показано, что достаточно однородную структуру можно получить, используя аккумулярующее КВД деформируя стопку Cu-Al-Cu при общем числе оборотов 10 и давлении 6 ГПа. В аккумулярующем КВД вводятся дополнительные операции: образец после деформации КВД на 1-2 оборота разрезают на 4 части складывают и деформируют КВД еще на 1-2 оборота. Таких операций может быть несколько. В результате аккумулярующего КВД стопки Cu-Al-Cu наблюдается образование интерметаллидных соединений после деформации, что не было обнаружено в образце продеформированном на 10 оборот традиционным КВД [4]. Однако механические свойства, в частности микротвердость, в образцах Cu-Al, полученных аккумулярующим КВД не измерялась [4].

Целью данной работы является получение однородной микроструктуры методом аккумулярующего КВД, и исследование ее влияния на фазовый состав и механические свойства Cu-Al металломатричного композита.

Стопку дисков Cu-Al-Cu из технической чистой меди и алюминия деформировали аккумулярующим КВД под давлением 6 ГПа на 10 оборотов со скоростью 0,5 об/мин. После КВД на 1 оборот образец разрезали на 4 равных сегмента, которые затем укладывали в стопку для последующей деформации КВД $n=1$. Эту операцию повторяли еще 2 раза (итого 3 цикла КВД $n=1$). Затем полученную стопку деформировали на 7 оборотов, в результате чего был получен цельный дисковый образец. Деформированный образец отжигали при 450°C в течение 15 минут.

Анализ структуры и химического состава поперечного сечения образцов проводили на растровом электронном микроскопе Tescan Vega 3 SBH с приставкой энергодисперсионного анализа (ЭДА). Фазовый анализ выполняли методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре Bruker D8 ADVANCE. Микротвердость измерялась на микротвердометре AFFRI DM8A.

На изображениях, полученных с поперечного сечения на растровом электронном микроскопе, наблюдаются ламели богатые алюминием, которые расположены в матрице богатой медью (рис. 1). По направлению от центра (рис. 1 а) к краю (рис. 1 б, в) алюминиевые ламели становятся тоньше. После отжига слои алюминия наблюдаются только в области центра (рис. 2 а). В остальной части образца наблюдаются серые участки богатые медью и интерметаллидные соединения (рис. 2 б, в). Структура характеризуется отсутствием видимых дефектов в виде несплошностей.

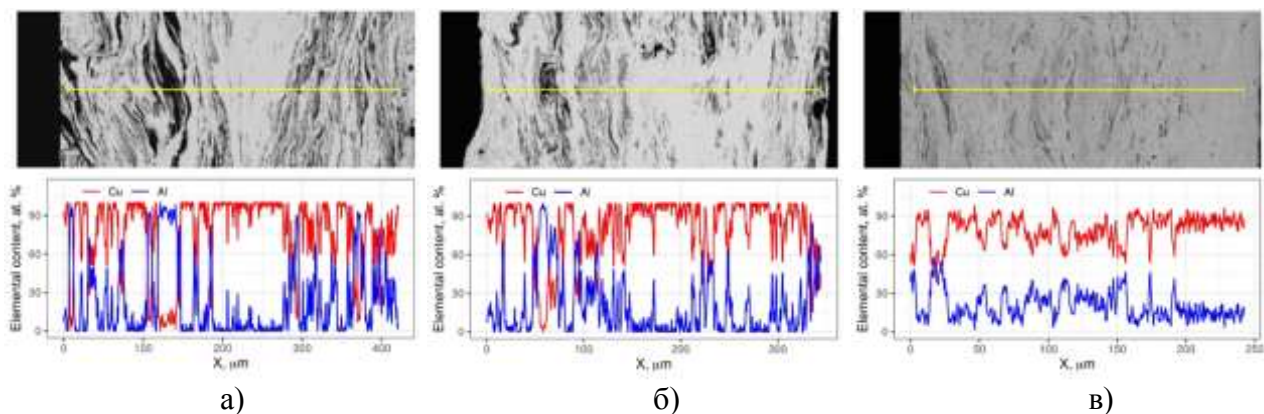


Рис. 1. Структура и профили ЭДА по линии образца Cu-Al-Cu (поперечное сечение) после аккумулирующей КВД в зонах центра (а), половины радиуса (б) и края (в)

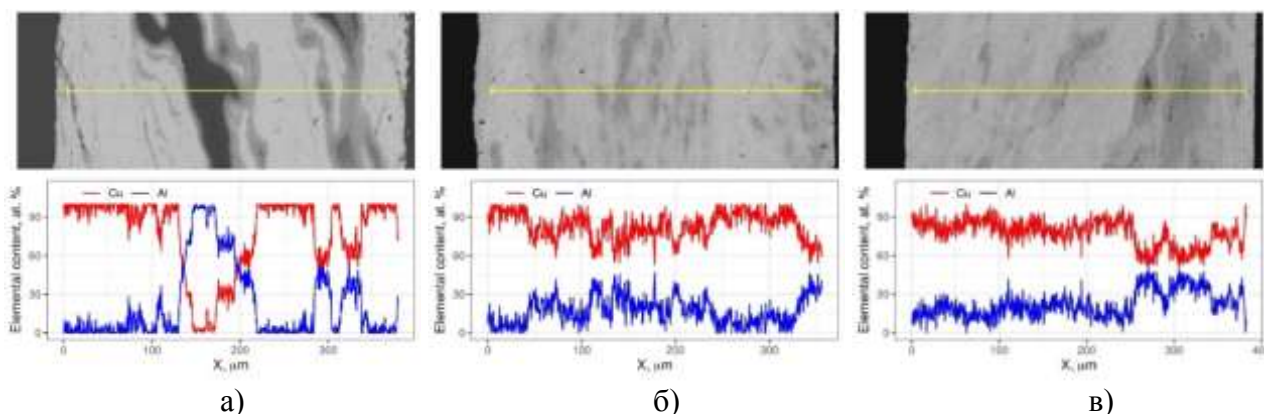


Рис. 2. Структура и профили ЭДА по линии образца Cu-Al-Cu (поперечное сечение) после аккумулирующей КВД и отжига в зонах центра (а), половины радиуса (б) и края (в)

Методами РФА и ЭДА обнаружили алюминий, медь, интерметаллидные соединения $AlCu$, Al_2Cu , Al_4Cu_9 и твердый раствор алюминия в меди после деформации. После отжига наблюдается увеличение доли интерметаллидных соединений, которые образуются в виде серых прослоек в изображении структуры (рис. 2). Ранее в работе [4,5] образование твердого раствора не обнаружили в образце, полученном традиционным КВД ни после деформации, ни после отжига. В данной работе образование твердого раствора наблюдается сразу после аккумулирующей КВД, и его доля растет в результате отжига.

В образце после аккумулирующей КВД микротвердость в центре составляет примерно 169 Нv. К краям микротвердость повышается и достигает максимального значения 387 Нv. Следовательно, наблюдается неоднородность микротвердости и после аккумулирующего КВД. Отжиг деформированного образца меняет распределение микротвердости убирая минимум в центре образца. Значения микротвердости находятся в диапазоне от 265 Нv до 704 Нv.

Рост микротвердости от центра к краю характерен для образцов, полученных традиционным КВД [2,3,6]. В работах [3] и [6] неоднородность микротвердости в направлении от центра к краю наблюдается и после отжига образцов Al-Cu-Al полученных традиционным КВД. Рост микротвердости авторы объяснили образованием интерметаллидных соединений с большей микротвердостью, чем медь и алюминий.

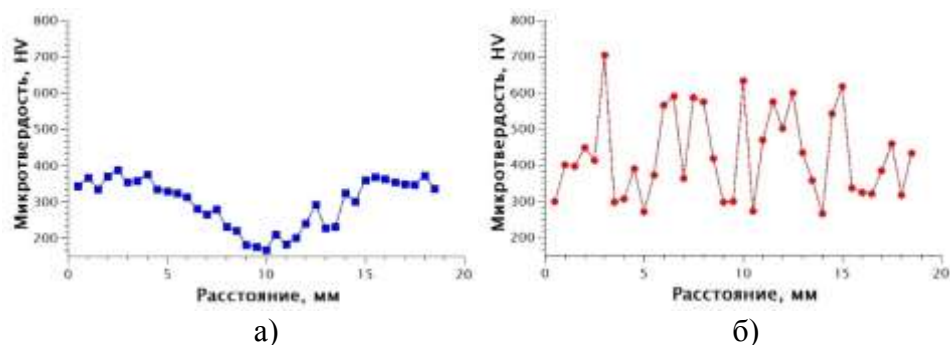


Рис. 3. Микротвердость на поперечном сечении образца после деформации (а) и после отжига (б)

В отожженном образце, полученном аккумулярующим КВД, повышение микротвердости также связаны с образованием интерметаллидных соединений по всему объему образца, что хорошо видно на изображениях структуры после отжига (рис. 2). Сравнительная равномерность микротвердости в направлении от центра к краю отожженного образца связана с большей однородностью микроструктуры, полученной аккумулярующим КВД.

Таким образом, аккумулярующим кручением под высоким давлением получили Cu-Al металлматричный композит с достаточно однородной микроструктурой. Энергодисперсионным и рентгенофазовым анализами обнаружили образование интерметаллидных соединений и твердого раствора алюминия в меди. Отжиг приводит к росту доли этих фаз. В образце после аккумулярующей КВД также наблюдается рост микротвердости по направлению от центра к краю. После отжига распределение микротвердости становится сравнительно равномерным по диаметру образца, микротвердость растет, вероятно, в результате образования интерметаллидных соединений по всему объему образца.

Литература

1. A. Zhilyaev, T. Langdon // *Prog. Mater. Sci.* 2008. V.53 P. 893-979.
2. P. Bazarnik, A. Bartkowska, B. Romelczyk-Baishya, B. Adamczyk-Cieslak, J. Dai, Yi Huang, M. Lewandowska, T. G. Langdon // *Journal of Alloys and Compounds.* 2022. V. 846. P .156380
3. R. Kh. Khisamov, G. R. Khalikova, A. A. Kistanov, G. F. Korznikova, E. A. Korznikova, K. S. Nazarov, S. N. Sergeev, R. U. Shayakhmetov, R. R. Timiryayev, Yu. M. Yumaguzin, R. R. Mulyukov // *Continuum Mechanics and Thermodynamics.* 2023. V. 35 P. 1433
4. V.N. Danilenko, L.U. Kiekkuzhina, N. Y. Parkhimovich, E.D. Khafisova, D.V. Gunderov. // *Materials Letters.* 2021. V. 300. P. 130240.
5. V.N. Danilenko, L.U. Kiekkuzhina, N. Y. Parkhimovich, D.V. Gunderov. // *Letters on Materials.* 2022 V. 12 (4). P. 276-281
6. R. R. Mulyukov, G. F. Korznikova, K. S. Nazarov, R. Kh. Khisamov, S. N. Sergeev, R. U. Shayakhmetov, G. R. Khalikova, E. A. Korznikova // *Acta Mechanica.* 2021. V. 232. P. 1815

ПОЛУЧЕНИЕ ЗАЩИТНОГО СЛОЯ СИЛИЦИДОВ НА ПОВЕРХНОСТИ НИОБИЯ МЕТОДОМ ДИФфуЗИОННОЙ СВАРКИ

В.М. Кийко

*Институт физики твердого тела РАН, г. Черноголовка Московской области, Россия
kiiko@issp.ac.ru*

К материалам, предназначенным для использования в изделиях, работающих при высоких температурах, предъявляются особые требования по сопротивлению газовой коррозии. Перспективными высокотемпературными конструкционными материалами на базе тугоплавких металлов являются материалы, в частности, на основе ниобия. Прочность, трещиностойкость и сопротивление ползучести этих материалов находятся на уровне требований к конструкционным материалам, работающим в широком диапазоне температур [1–3]. Однако в большом числе случаев они нуждаются в повышении жаростойкости. Задача работы состояла в получении покрытия из силицидов ниобия на образцы из ниобия, предназначенных для исследования их жаростойкости, поскольку этот вопрос в настоящее время изучен недостаточно, – см., например, работы [4–8]. Использование твердофазного метода диффузионной сварки с относительно невысокими технологическими температурами позволяет в значительной мере сохранить свойства материала подложки.

Для получения образца с покрытием в качестве подложки была использована пластина технического чистого ниобия толщиной 1.6 мм, – см. рис. 1а. На эту пластину с обеих сторон прикладывались пластины кремния толщиной 0.4 мм, а затем прокладки из терморасщепленного графита толщиной 0.4 мм. Затем к заготовке прикладывалась нагрузка через графитовые давяльники, и производилась диффузионная сварка пакета в вакууме в режиме 1400 °С – 10 МПа – 2.5 ч (температура – нагрузка – время). Процесс выполнялся в промышленной высокотемпературной вакуумной установке с графитовыми нагревателями УДС-10 с получением образца, показанного на рис. 1б.

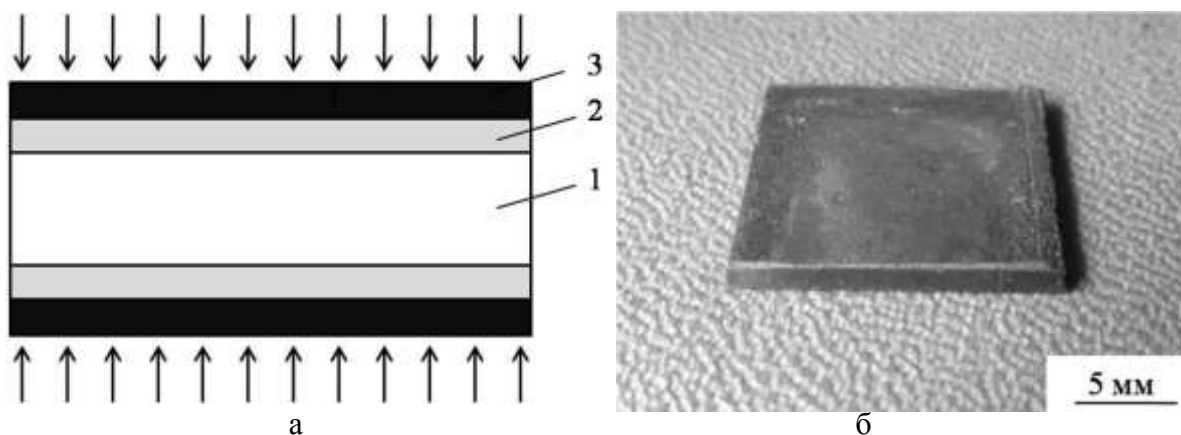


Рис. 1. Схема получения защитного покрытия (а): 1 – ниобий, 2 – кремний, 3 – терморасщепленный графит, стрелками показано направление приложения нагрузки; б – вид полученного образца ниобия с силицидным покрытием

Затем был изготовлен шлиф в плоскости, перпендикулярной слоям образца (участок шлифа показан на рис. 2а). Структура образца исследовалась на электронном сканирующем микроскопе Tescan VEGA-II XMU, оснащенный детекторами вторичных и отраженных электронов и энергодисперсионным рентгеновским микроанализатором, совместно с использованием фазовой диаграммы состояния системы Nb– Si. Вдоль оси X в «точках» 1...9 были получены относительные значения содержания ниобия и кремния в различных по

контрасту слоях I..III, – от наружного к внутреннему. Размер зонда электронного микроскопа в «точках» составлял около 5 мкм, что определило полученные результаты как полуколичественные.

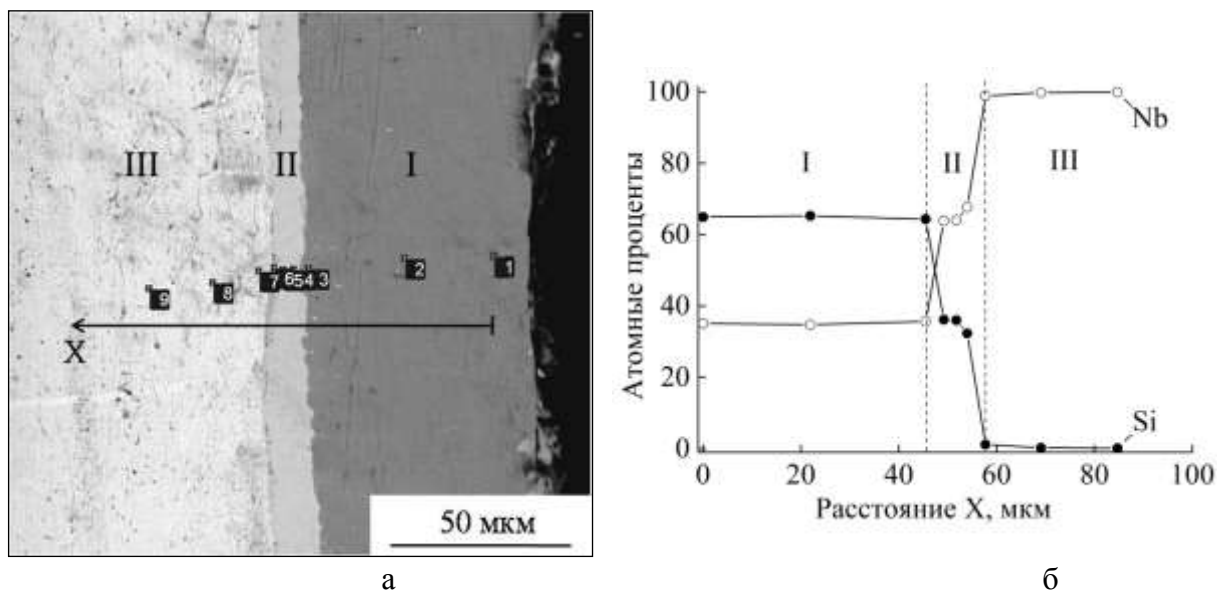


Рис. 2. Участок структуры образца ниобия, покрытого слоем силицидов: а – поперечное сечение (шлиф) образца с осью X, вдоль которой проведен микроанализ (в «точках» 1...9); б – концентрационные зависимости Nb и Si вдоль оси X

На рис. 2б показаны концентрационные зависимости ниобия и кремния в атомных процентах вдоль оси X. На рис. 2 – по контрасту и составу – определено три слоя: I – ближайший к поверхности, – близок по составу к соединению $NbSi_2$, II – Nb_5Si_3 , III – Nb.

Литература

1. И.Л. Светлов // Материаловедение. 2010. № 9. С. 29-38.
2. И.Л. Светлов // Материаловедение. 2010. № 10. С. 18-27.
3. Д.В. Прохоров, В.П. Коржов, В.М. Кийко, И.С. Желтякова // Деформация и разрушение материалов. 2021. № 6. С. 15-20.
4. M. Vilasi, M. Francois., R. Podor, J. Steinmetz // Journal of Alloys and Compounds. 1998. V.264. P. 244-251.
5. S. Knittel, S. Mathieu, L. Portebois, S. Drawin, M. Vilasi // Surface & Coatings Technology. 2013. V.235. P. 401-406.
6. L. Porteboisa, S. Mathieub, Y. Bouizia, M. Vilasia and S. Mathieua // Surface & Coatings Technology. 2014. P.1-29.
7. Jia Sun, Qian-Gang Fu, Li-Ping Guo, Wang Lu // ACS Applied Materials & Interfaces. 2016. P. A-J.
8. V.P. Korzhov, V.M. Kiiko, S.A. Abashkin, I.S. Zheltyakova, D.V. Prokhorov, T.S. Stroganova, V. Petkov, L. Lakov, M. Aleksandrova, V. Blaskov, R. Valov, M. Gacheva // Russian Metallurgy (Metally). 2022. V. 2022. P 1260-1263.

СТРУКТУРА И ПРОЧНОСТЬ ЭВТЕКТИЧЕСКИХ ВОЛОКОН $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Er}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, ПОЛУЧЕННЫХ РАЗЛИЧНЫМИ МЕТОДАМИ

В.М. Кийко

*Институт физики твердого тела РАН, г. Черноголовка Московской обл., Россия
kiiko@issp.ac.ru*

Представляемые волокна нацелены на применение в качестве армирующих для высокотемпературных композитов. Эвтектические оксидные волокна в значительной мере отвечают этой цели: они обладают высокой прочностью, жесткостью, повышенной в сравнении с однородными волокнами трещиностойкостью, а также значительным сопротивлением ползучести [1]. Волокна эвтектического состава $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Er}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ в данной работе изготавливались двумя методами: методом Степанова или Edge defined Film fed Growth (EFG) [2] и методом внутренней кристаллизации (МВК) [3], способными реально обеспечить изготовление конструкционных композитных материалов с тугоплавкими матрицами на их основе приемлемой стоимости.

Волокна выращивались из расплава смеси исходных оксидов Al_2O_3 и Er_2O_3 в соответствии с диаграммой состояния [4], которая обеспечивает формирование структуры волокон эвтектического состава $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Er}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$.

Процесс выращивания методом EFG проводился в высокотемпературной камере с инертной атмосферой аргона при давлении в камере 1.2 атм. Схема получения волокна вкратце состояла в следующем. Смесь указанных оксидов плавилась в молибденовом тигле, расплав поднимался вверх также по молибденовому капилляру, а далее вытягивался в виде волокна в холодную зону камеры. По мере вытягивания верхнего конца волокна в холодную зону происходила его кристаллизация. На рис. 1а показана структура волокна в поперечном сечении, выращенного при скорости подъема 20 мм/мин. Возможно применение группового метода выращивания волокон, обеспечивающего повышение производительности более чем на порядок.

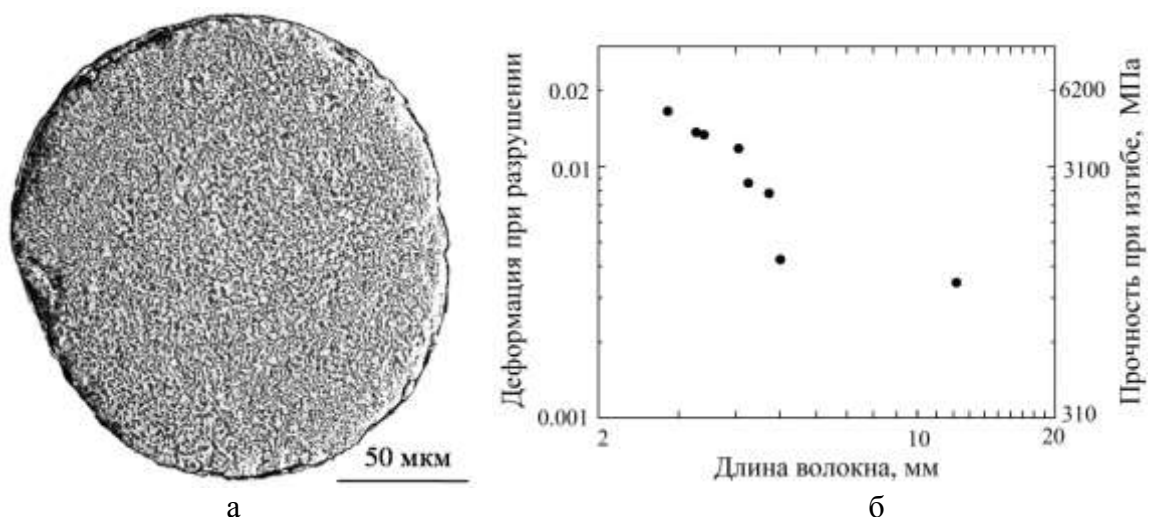


Рис. 1. Структура волокна, полученного методом Степанова, в поперечном сечении: Al_2O_3 – черного цвета, $\text{Er}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ – серого (а). Зависимость деформации при разрушении и прочности волокна от длины (б)

Получение волокна методом МВК выполнялось в высокотемпературной вакуумной камере. Предварительно изготавливался молибденовый каркас с полыми коаксиальными каналами, которые за счет капиллярных сил заполнялись расплавом указанной смеси оксидов при опускании каркаса в молибденовый тигель с расплавом.

После чего каркас с расплавом, заполнившим каналы, поднимался в холодную зону, и при подъеме происходила кристаллизация волокон. Затем каркас мог быть удален вытравливанием его в смеси азотной и соляной кислот. Структура одного из волокон, полученного при скорости подъема 2 мм/мин, показана на рис. 2а.

Структура волокон изучалась на электронном сканирующем микроскопе Tescan VEGA-II XMU, оснащенный детекторами вторичных и отраженных электронов и энергодисперсионным рентгеновским микроанализатором, при использовании фазовой диаграммы состояния системы $Al_2O_3-Er_2O_3$ [4]. Это позволяло устанавливать фазовый состав волокон. Следует отметить, что характерные размеры компонентов структуры волокон зависят от скорости кристаллизации и определяют их прочность [5, 6].

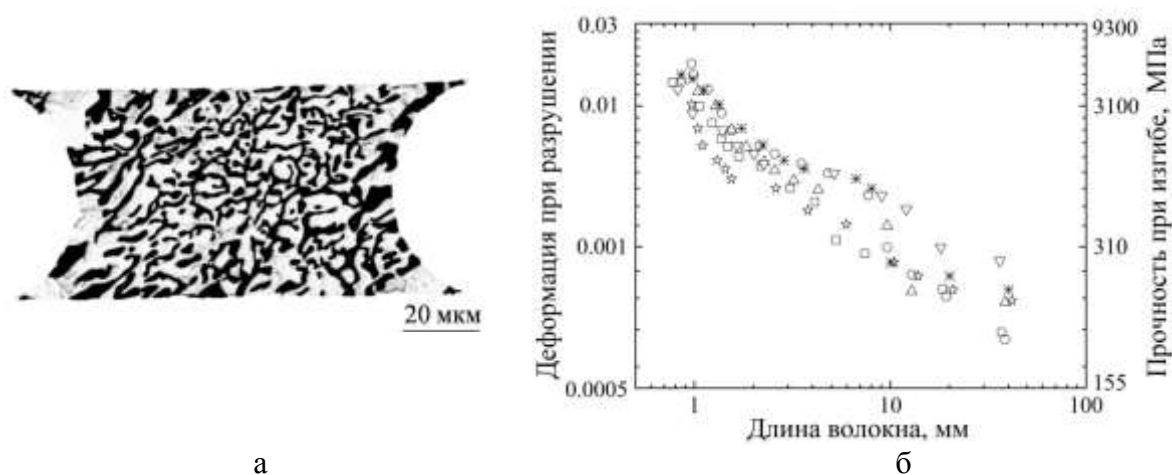


Рис. 2. Структура волокна, полученного методом внутренней кристаллизации, в поперечном сечении: Al_2O_3 – черного цвета, $Er_3Al_5O_{12}$ – серого (а). Зависимость деформации при разрушении и прочности партии волокон от длины (б), разные волокна обозначены различными значками

Волокна были испытаны на прочность при изгибе при комнатной температуре по методике, представленной в работе [7]. На рис. 1б в качестве примера представлены зависимости прочности одного из волокон, полученных методом EFG. Прочность волокон убывает с длиной в степенной зависимости. Качественно такая же зависимость установлена и для волокон, полученных МВК (рис. 2б).

Автор выражает благодарность за помощь в экспериментальной работе В.Н. Курлову и О.Д. Стрюкову.

Литература

1. А.Н. Толстун, В.М. Кийко, В.Н. Курлов, А.А. Колчин, Н.И. Новохатская, С.Т. Милейко // Деформация и разрушение материалов. 2007. № 3. С. 12-20.
2. V.N. Kurlov, D.O. Stryukov, I.A. Shikunova // Journal of Physics: Conference Series 673. 2016. P. 012017.
3. S.T. Mileiko, V.I. Kazmin // Journal of Materials Science. 1992. V. 27. P. 2165-2172.
4. Phase Equilibria Diagrams ACerS–NIST. Version 3. Database. CD-ROM. 2003.
5. В.М. Кийко, В.Н. Курлов, Д.О. Стрюков / Актуальные проблемы прочности. Монография. Гл. 7. Минск: УП «ИВЦ Минфина». 2022. 540 с.
6. В.М. Кийко, А.А. Колчин, С.Т. Милейко, Н.И. Новохатская, А.Н. Толстун / Материалы 51-й Международной конференции «Актуальные проблемы прочности». 2011. Харьков. С. 162.
7. V.M. Kiiko, S.T. Mileiko // Composites Science and Technology. 1999. V. 59. Iss. 13. P. 1977-1981.

ВЛИЯНИЕ ВСЕСТОРОННЕЙ КОВКИ НА ЗЕРЕННУЮ СТРУКТУРУ, СУБСТРУКТУРУ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВЫСОКОАЗОТИСТОЙ АУСТЕНИТНОЙ СТАЛИ

Ким А.В.¹, Аккузин С.А.², Литовченко И.Ю.^{1,2}

¹*Томский государственный университет, Томск*

²*Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, Томск*

kim.a.v@stud.tsu.ru

Всесторонняя изотермическая ковка является одним из методов интенсивной пластической деформации (ИПД), позволяющим достичь высоких степеней деформации ($e = 2 - 6$, e - истинная деформация), что способствует эффективному измельчению структуры металлов и сплавов [1]. Изотермическая ковка обычно проводится при повышенных температурах (от 0,3 до 0,6 $T_{пл}$) и может также сопровождаться динамической рекристаллизацией. На начальных этапах деформации микроструктура материалов, полученных этим методом, может быть неоднородной.

Высокоазотистые аустенитные стали за счет наличия азота в твердом растворе имеют повышенные прочностные свойства по сравнению с хромоникелевыми аустенитными сталями [2]. Применение термомеханических обработок (ТМО) на высокоазотистых аустенитных сталях позволяет сочетать преимущества твердорастворного и зернограничного (за счет измельчения зеренной структуры) упрочнения [3-4]. В настоящей работе исследовано влияние изотермическойковки на микроструктуру и механические свойства высокоазотистой аустенитной стали.

В качестве материала для исследования была выбрана сталь ВНС-53-Ш (08X21Г11АН6). Исходное состояние (~ 100% аустенит) было получено закалкой в воде от $T = 1100$ °С с выдержкой 1 час. Размер образцов до пластической деформации составлял $\approx 26,5 \times 15 \times 15$ мм³. Пластическая деформация осуществлялась методом изотермическойковки за 3 цикла, включающих в себя нагрев до температуры $T = 600$ °С (с выдержкой 10 мин), пластическую деформацию осадкой на ≈ 50 % на прессе (оснастка подогревалась до 600 °С), закалку в воду. Последующие циклы проводили с изменением оси деформации на 90°.

Исследования зеренной структуры проводили методами растровой электронной микроскопии (РЭМ) с использованием дифракции обратно-рассеянных электронов (ДОРЭ) на сканирующем электронном микроскопе Thermo Fisher Scientific Apreo S LoVac с аналитическим EDS+EBSD комплексом. Образцы были подготовлены механической полировкой на суспензиях с последующей ионной полировкой с использованием системы Technoorg Linda SEMPRep 2.

Механические испытания на растяжение проводились при 20 и 275 °С на испытательных машинах МИМ 2-50 и INSTRON VHS5969 соответственно со скоростью деформации $\approx 2 \times 10^{-3}$ с⁻¹ на образцах в форме двойных лопаток с размерами рабочей части $13 \times 2 \times 1$ мм³.

Показано, что исходная структура стали представлена преимущественно равноосными аустенитными зёрнами с отдельными субмикронными частицами нитридных фаз. Внутри зёрен обнаруживаются крупные двойники отжига, шириной в несколько микрон. В исходном состоянии размер зёрен изменяется от нескольких десятков до 250 мкм в диаметре, при этом средний размер зёрна составляет 42.4 мкм.

В результате всестороннейковки зеренная структура измельчается, формируются дислокационные субструктуры (рис. 1). Исходные границы зёрен значительно искривляются, наблюдаются зёрна диаметром от нескольких десятых до сотни микрон, при среднем размере около 5 мкм. Неоднородность зеренной структуры может быть связана с использованным методом и общей степенью пластической деформации. Обнаружено значительное количество зёрен субмикронных и микронных размеров. Новые ультрамелкие зёрна

формируются преимущественно вдоль исходных границ зерен. На картах геометрически необходимых дислокаций наблюдается повышенная плотность дислокационных субструктур, в особенности вдоль границ зерен (рис. 1б). Внутри зерен формируется большое количество малоугловых границ разориентации. Также обнаруживаются отдельные двойники. Часть из них является деформированными двойниками отжига, другая часть – деформационными микродвойниками. Выделения дисперсных частиц в процессе ТМО высокоазотистой аустенитной стали не обнаружено.

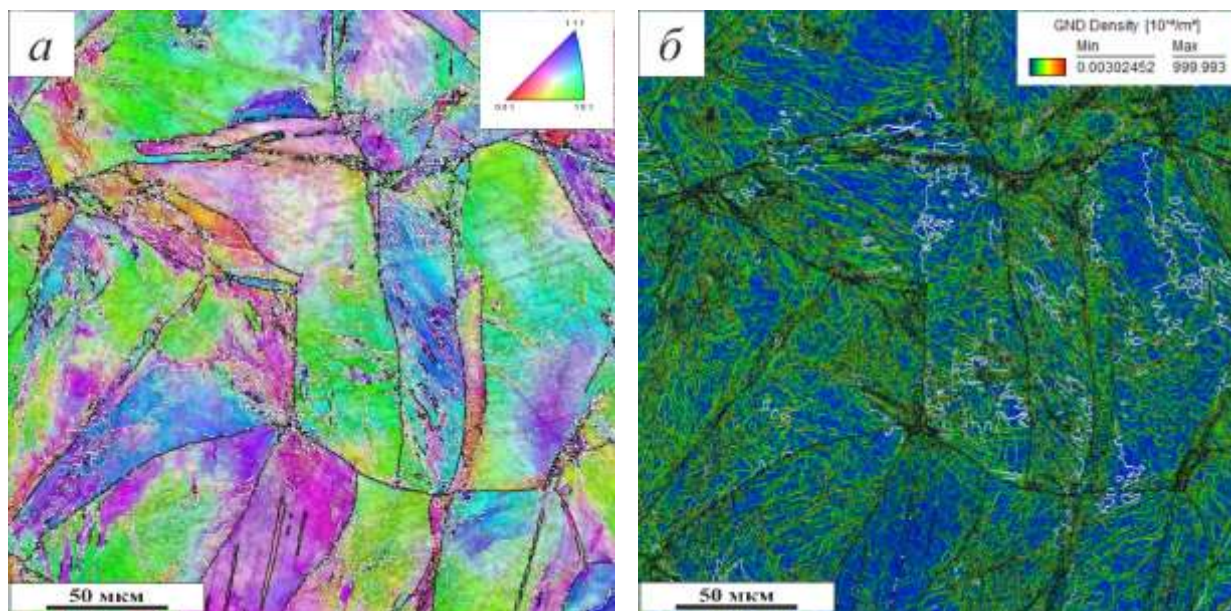


Рисунок 1. Изображения зеренной структуры, полученные методом РЭМ ДОРЭ:
а) – ориентационная карта с высоко- и малоугловыми границами, отмеченными черными и белыми линиями, соответственно;
б) – карта геометрически необходимых дислокаций.

Показано, что исследованная изотермическая всесторонняя ковка обеспечивает повышение при 20 °С предела текучести стали с 523 МПа в исходном состоянии до 1311 МПа после ТМО. При этом относительное удлинение уменьшается с 38.9% до 9.7%. При повышенной температуре испытаний (275 °С) предел текучести увеличивается до 1214 МПа по сравнению с 269 МПа в исходном состоянии, относительное удлинение после ТМО уменьшается до 6.4%. Повышение предела текучести обусловлено эффективным измельчением зеренной структуры и формированием дислокационной субструктуры.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИФПМ СО РАН, тема номер FWRW-2021-0008.

Литература

1. Р. З. Валиев, И. В. Александров. Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией. Логос. 2000. 272 с.
2. V. G. Gavriljuk, H. Berns. High nitrogen steels: structure, properties, manufacture, applications. Springer Science & Business Media. 1999. – 378 p.
3. S. Y. Mushnikova. // Physics of Metals and Metallography. 2017. № 118. P. 1155-1166.
4. D. M. Xu et al. // Materials Science and Engineering: A. 2017. № 688. P. 407-415.

РАЗРАБОТКА ПОРИСТЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В УСЛОВИЯХ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУР И АГРЕССИВНЫХ СРЕД

А.О. Кириллов, В.И. Уваров, Р.Д. Капустин

*Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения
им. А.Г. Мерджанова РАН (ИСМАН), Черноголовка
kira@ism.ac.ru*

Работа посвящена синтезу и исследованию физико-механических характеристик высокопористых керамических материалов с высокой производительностью фильтрования, способных эффективно эксплуатироваться в условиях интенсивных химических, термических и радиационных нагрузок. В качестве основного компонента-заполнителя применялись ультрадисперсный тугоплавкий порошок Y_2O_3 и Sc_2O_3 , обладающие высшей категорией системы кристаллической решётки (кубической) и малым сечением захвата нейтронов [1,2]. Целью работы является синтез керамических мембран (в том числе нанопористых) и углубленный анализ структуры и морфологии их порового пространства. Обладая целым комплексом уникальных свойств, включающих высокие физико-механические характеристики и стойкость при воздействии агрессивных сред и высоких температур, данные оксиды имеют один важный технологический недостаток – инертность к спеканию. Для решения этой проблемы, при синтезе материалов применялось сочетание спекающих добавок с высокоразвитой поверхностью: MgO (< 5 мкм); SiC (~ 3 мкм); SiO_2 (~ 5 мкм), а также комбинирование методов компактирования, технологического горения и СВС. Это позволило обеспечить энергоэффективности синтез высокопористых керамических материалов при низких температурах.

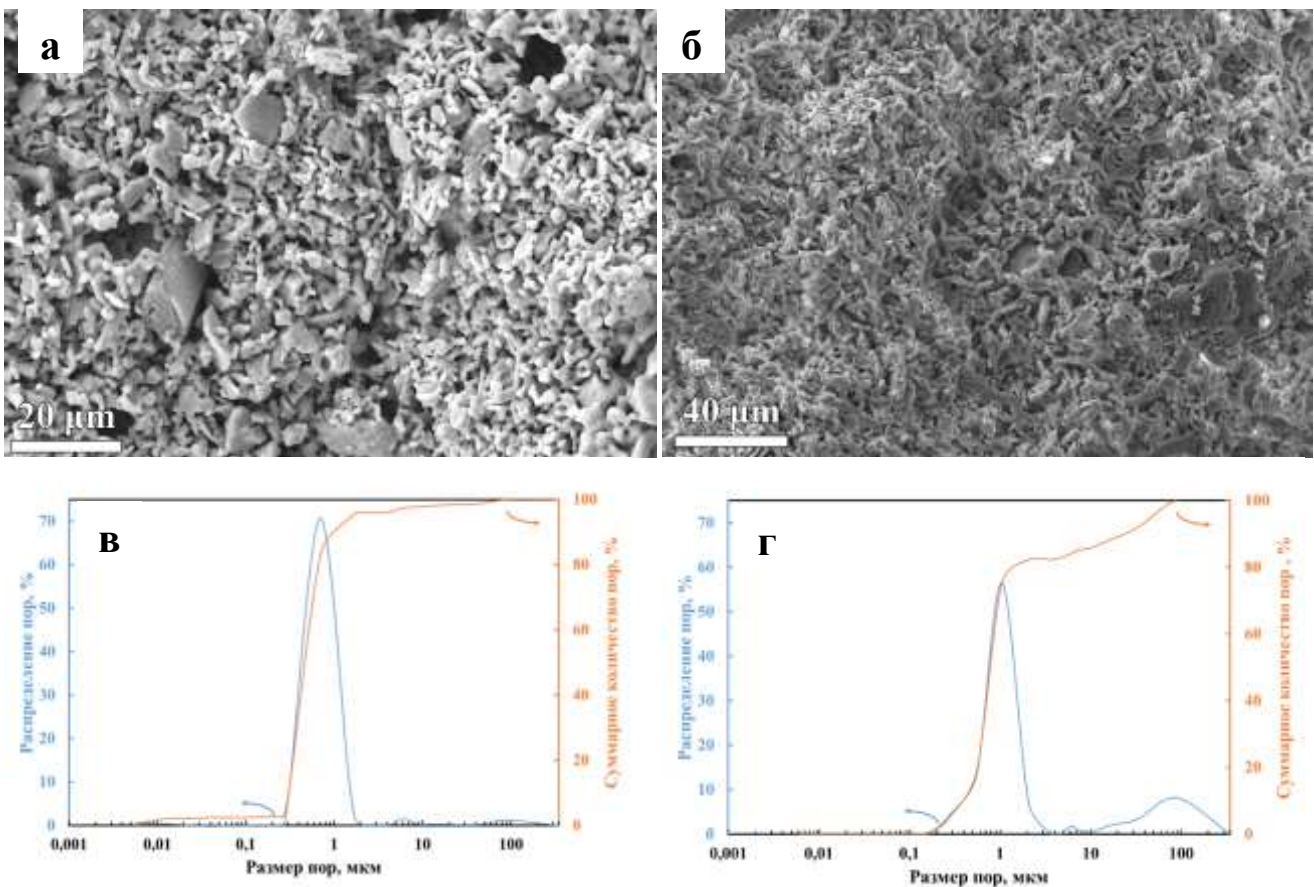


Рис. 1. Микроструктура и распределение размера пор образцов на основе Y_2O_3 (а,в) и Sc_2O_3 (б,г)

Исследование структуры и параметров порового пространства методом ртутной порометрии и альтернативными методами показало высокую корреляцию результатов для исследуемых материалов, большинство пор которых, являясь субмикронными, превышают размеры 100-200 нм. Синтезированные материалы обладают пористостью более 50% и удельной поверхностью порядка 1,8– 2,2 м²/г. Средний размер пор в материалах составляет 1,1-1,4 мкм, при этом эквивалентный гидравлический диаметр пор порядка 90-100 нм, разница определяется вариативностью сечений и высокой извилистостью поровых каналов. Материалы обладают плотностью порядка 2,3 г/см³ и прочностью на сжатие около 2-5 МПа, таким образом они легко подвергаются механической обработке твердосплавными инструментами и перспективны для создания изделий сложной формы.

В результате исследований разработаны научные основы создания энергоэффективной технологии одностадийного производства фильтров на основе оксида иттрия и скандия, обладающих сочетанием высокой пористости с наноразмерностью пор для применения в условиях воздействия радиационного излучения, а также агрессивных сред и высоких температур.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда No 22-23-00739, <https://rscf.ru/project/22-23-00739>

Литература

1. И. Ю. Забавичев, А. А. Потехин, А. С. Пузанов // Моделирование образования каскада смещений и переходных ионизационных процессов в кремниевых полупроводниковых структурах при нейтронном воздействии // Физика и техника полупроводников. 2019. Т. 53. № 9. С. 1279 – 1284.
2. В.Л. Балкевич. Техническая керамика. М: Стройиздат. 1984. 256 с.

МИКРОСТРУКТУРА И ЦИКЛИЧЕСКАЯ ПРОЧНОСТЬ СПЛАВА ГЕЙСЛЕРА СИСТЕМЫ Ni-Mn-Ga-Si

К.К. Кирилюк¹, Д.Д. Афоничев², В.С. Калашников³, И.И. Мусабилов²

¹ *Башкирский государственный университет, Уфа*

² *Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, Уфа*

³ *Институт радиотехники и электроники РАН, Москва*

kirkonst2002@mail.ru

В сплавах Гейслера наблюдается множество функциональных эффектов, таких как ферромагнитный эффект памяти формы, магнитокалорический эффект, гигантское магнитосопротивление и др. Так же эти соединения обладают и недостатками. К ним относится понижение эксплуатационных свойств вследствие накопления дефектов и разрушения после многоциклических фазовых превращений. Одним из способов, повышающих циклическую прочность, является деформационно-термическая обработка. Ранее было показано, что ковка сплава системы Ni-Mn-Ga-Si приводит к кратному повышению механических свойств [1].

В данной работе представлены результаты исследования влияния микроструктуры на циклическую прочность сплава $Ni_{53,8}Mn_{20,0}Ga_{24,4}Si_{1,8}$ в исходном литом состоянии.

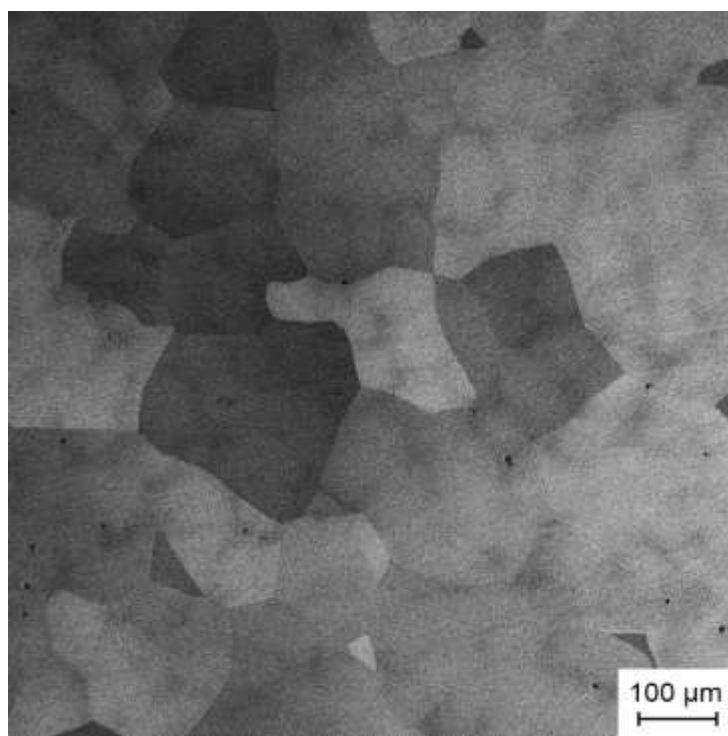


Рис. 1. Микроструктура сплава Гейслера системы Ni-Mn-Ga после вакуумной индукционной переплавки.

Исходному состоянию соответствует дополнительная вакуумная переплавка сплава после его аргоно-дуговой выплавки. Структура сплава сформирована равноосными зёрнами размером 200-300 μm . Дополнительный энерго-дисперсионный анализ показывает, что в структуре наблюдается «кремниевая сетка», которая не совпадает с сеткой границ зерен. В режиме фазового/ориентационного контраста она видна как темные области на фоне зеренной структуры. Отличие по содержанию кремния в этих областях почти в два раза превышает его содержание в теле зерен.

Анализ стабильности мартенситного превращения выполнен на установке трехточечного изгиба с помощью измерения формовозврата образца при циклировании через температуру мартенситного превращения. Показано, что увеличение нагрузки с 22 МПа до 155 МПа при шаговом нагружении образца в аустенитном состоянии приводит к разрушению образца. Это происходит на 6 цикле измерения и нагрузкой 155 МПа.

В рамках данной работы запланировано получение деформированной структуры методомковки. Будет выполнен анализ микроструктуры на получение микроструктуры типа «ожерелье». Затем будет выполнен анализ механических свойств методом трехточечного изгиба.

Таким образом, в работе показано, что дополнительная вакуумная переплавка позволяет получить равноосную зеренную структуру, регламентированную для дальнейшей деформационно-термической обработки методом всесторонней изотермическойковки.

Литература

[1] Musabirov I.I., Safarov I.M., Galejev R.M., Afonichev D.D., Gaifullin R.Y., Kalashnikov V.S., Dilmieva E.T., Koledov V.V., Taskaev S.V., Mulyukov R.R. Influence of the multi-axial isothermal forging on the stability of martensitic transformation in the Heusler Ni-Mn-Ga alloy // Transactions of the Indian Institute of Metals, 2021. V. 74. I. 10. P. 2481-2489.

ОСОБЕННОСТИ УМЗ СТРУКТУРЫ КОМПЛЕКСНО-ЛЕГИРОВАННОГО ТИТАНОВОГО СПЛАВА VT22

Е.Ю. Класман, Р.Я. Лутфуллин

Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, Уфа
klassman@mail.ru

Титановый сплав VT22 является одним из самых высокопрочных комплексно-легированных титановых сплавов, из которого изготавливают ответственные изделия авиакосмического назначения. Как правило, этот сплав используют в крупнозернистом состоянии и проблемными вопросами являются низкая технологическая пластичность и высокая нестабильность механических свойств материала в изделиях, преимущественно тонкостенных, снижающие его надежность в эксплуатации. Таким образом, есть необходимость существенного повышения технологических свойств при формообразовании и обеспечения стабильно-высокой конструкционной прочности, а как следствие – надежности ответственных высоконагруженных конструкций авиакосмической и автомобильной техники, изготовленных из комплексно-легированного титанового сплава VT22.

Обычно, значительному повышению прочностных характеристик в металлах и сплавах приводит формирование в них ультрамелкозернистой (УМЗ) структуры методами интенсивной пластической деформации (ИПД) [1]. При этом, известны работы, в которых показано, что формирование УМЗ состояний в металлах и сплавах сопровождается структурно-фазовыми преобразованиями и/или изменением кристаллографической текстуры, от которых, в свою очередь, зависит комплекс механических свойств. Например, в работе [2] показано, что в технически чистом титане Grade 4, при переходе в УМЗ состояние происходит выделение нанодисперсных частиц модифицированной β -фазы из твердого раствора, что авторы связывают активной с диффузией железа. Имеются данные [3], что в сплаве VT3-1 после ИПД методом винтовой экструзии наблюдается концентрационная неоднородность легирующих элементов, в частности, локальные концентрационные всплески хрома. Образование интерметаллидного соединения $TiCr_2$ было выявлено в сплаве VT15 после сварки под флюсом [4]. Начало образования $TiCr_2$ по границам зерен, как предполагают авторы [4], является результатом обогащения их хромом вследствие диффузионных процессов из-за химической неоднородности сварного соединения.

Исследование особенностей УМЗ состояния в сложнелегированных титановых сплавах остается малоизученной областью и поэтому является актуальной задачей.

Объектом исследования был титановый сплав VT22 стандартного химического состава. Процесс получения тонких листов с УМЗ структурой по сути содержит два этапа: это подготовка подката на стане ДУО 300, где из прутка получали полосы с крупнозернистой структурой и сильно вытянутыми зёрнами, далее шел этап изотермической прокатки, при этом величина обжатия за проход выбиралась такой, чтобы обеспечить скорость деформации в очаге в интервале скоростей сверхпластичности. РЭМ и ПЭМ анализы микроструктуры были выполнены с использованием MIRA TESCAN и JEOL 2000EX микроскопов соответственно.

Исходная микроструктура сплава представлена типичными пластинчатыми выделениями α - и β - фаз с размером пластин до 10 мкм (Рис. 1 а, б). Имеются локальные микронеоднородности по концентрации легирующих элементов. Так, имеются области как обедненные (черный цвет) такими элементами как железо (аналогичная картина для молибдена и хрома), так и обогащенные ими (зеленый цвет) (Рис. 1 в). Для атомов алюминия характерно равномерное распределения по всему объёму материала. Полученная при энерго-дисперсионном (ЭДС) анализе картина хорошо согласуется с изображением микроструктуры, полученным в режиме сканирования (Рис. 1 б).

Изотермическая прокатка формирует однородную микроструктуру с равноосными зернами размером ~ 300 нм (Рис. 1 г). Металлографической текстуры не наблюдается. Вероятно, в связи с тем, что температура и скорость деформации при изотермической прокатке соответствует режиму сверхпластической деформации, структура остается стабильно-однородной и по размерам, и по форме зерен. В УМЗ состоянии достигается концентрационная однородность распределения легирующих элементов (Рис. 1 е). Таким образом, показана технологическая возможность получения листовых заготовок с однородной УМЗ микроструктурой из комплексно-легированного титанового сплава ВТ22. Использование таких полуфабрикатов может быть востребованным при изготовлении качественных полых конструкций методом сверхпластической формовки.

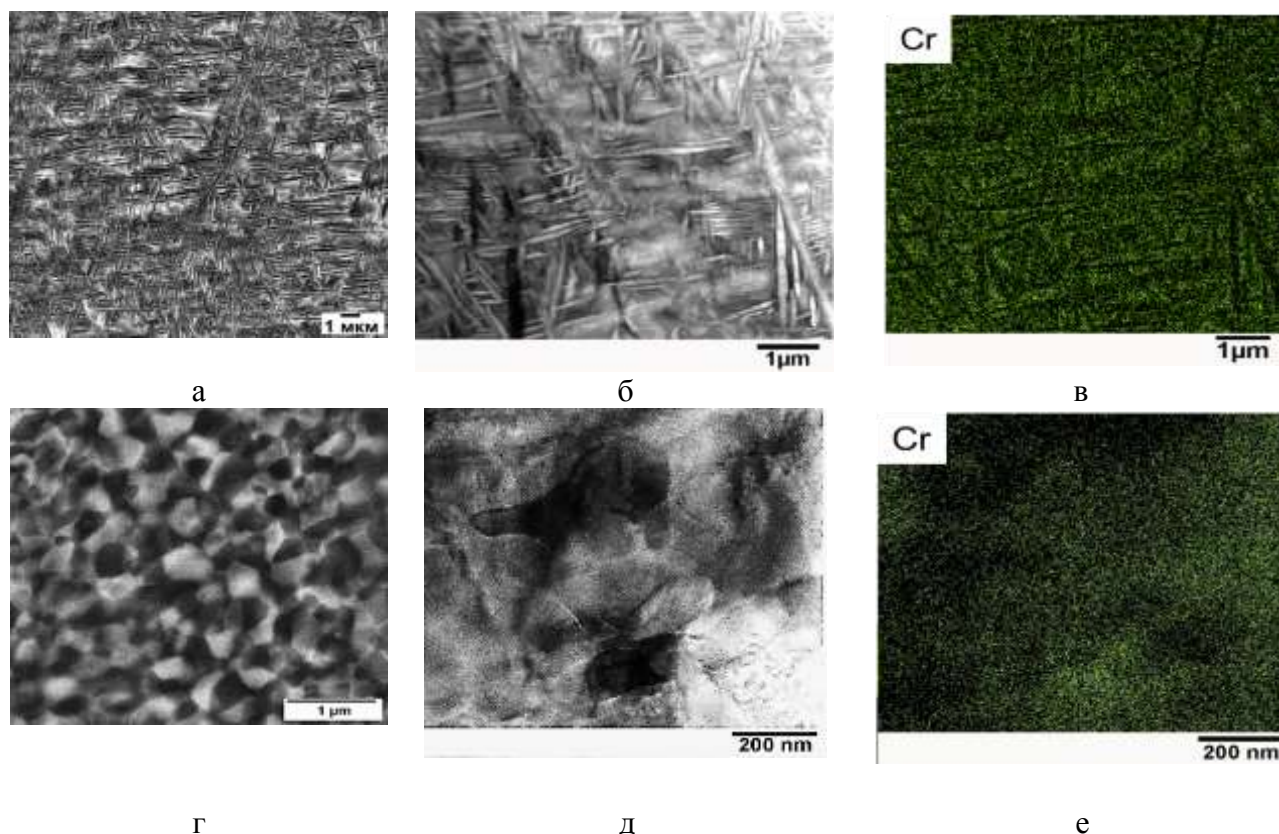


Рис. 1. Микроструктура титанового сплава ВТ22: исходное состояние (а) – РЭМ, (б) – ПЭМ в режиме сканирования, (в) – ЭДС анализ. Распределение легирующих элементов, после изотермической прокатки: (г) – РЭМ, (д) – ПЭМ в режиме сканирования, (е) – ЭДС анализ.

Литература

1. Р.Р. Мулюков, Р.М. Имаев, А.А. Назаров и др. Сверхпластичность ультрамелкозернистых сплавов: эксперимент, теория, технологии. М.: Наука. 2014. 284 с.
2. L.R. Rezyarova, R.R. Valiev, V.D. Sitdikov, R.Z. Valiev. Исследование выделений вторых фаз в наноструктурном технически чистом титане // Letters on Materials. 2021. V. 11 (3). P. 345-350. Doi:10.22226/2410-3535-2021-3-345-350
3. А. В. Овчинников, Д. В. Павленко, А. Я. Качан, В. Г. Шевченко. Оценка эффективности применения интенсивной пластической деформации для получения нанокристаллической структуры в титановом сплаве ВТ3-1 // Новые материалы и технологии в металлургии и машиностроении. 2007. №1. С. 27-31.
4. В.Н. Моисеев, Ф.Р. Куликов и др. Сварные соединения титановых сплавов. М.: Металлургия. 1979. 248 с.
5. U.F. Kocks, C.N. Tome, H.R. Wenk. Texture and anisotropy: preferred orientations in polycrystals and their effect on materials properties. Cambridge. Cambridge University Press. 1998. 676 p.

ВЛИЯНИЕ ИНТЕНСИВНОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ НА МАРТЕНСИТНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В МЕТАСТАБИЛЬНОЙ АУСТЕНИТНОЙ СТАЛИ

**Г.В. Клевцов¹, Р.З. Валиев², Н.А. Клевцова¹, Н.А. Еникеев², И.Н. Пигалева¹,
М.М. Абрамова²**

¹Тольяттинский государственный университет, Тольятти

²Уфимский университет науки и технологий, Уфа

Klevtsov11948@mail.ru

Аустенитные стали являются одним из основных конструкционных материалов, который находит широкое применение в машиностроении, приборостроении, медицине и других отраслях техники благодаря высоким механическим и технологическим свойствам. Однако в метастабильных аустенитных сталях, в том числе, и в сталях с ультрамелкозернистой (УМЗ) структурой при определенных условиях в пластических зонах у вершины распространяющейся трещины возможно протекание мартенситных превращений [1, 2], способных оказывать существенное влияние на сопротивление материала распространению трещины и механизм разрушения.

Целью настоящей работы является оценка влияния интенсивной пластической деформации кручением (ИПДК) и равноканального углового прессования (РКУП) на α - и ϵ -мартенситные превращения в метастабильной аустенитной стали и закономерности мартенситных превращений в пластических зонах под поверхностью изломов стали в исходном крупнозернистом (КЗ) состоянии и в УМЗ состоянии после РКУП.

Материал и методики исследования. В качестве исследуемого материала была выбрана метастабильная аустенитная сталь 023X18H9 (табл. 1).

Таблица 1. Химический состав аустенитной стали 023X18H9

C	Cr	Ni	Mn	Mo	Si	Cu	Co
0,023	17.95	7.95	1.85	0.35	0.38	0.6	0.15

Сталь исследовали в исходном (горячекатаном) КЗ состоянии и в УМЗ состоянии после ИПДК и РКУП. ИПДК стали проводили при температуре 20 °С и давлении 6 ГПа, количество оборотов – 2 [3]. В качестве образцов использовали диски диаметром 20 мм и толщиной 0.9 мм. РКУП стали проводили по следующему режиму: закалка от температуры 1050 °С в воде с предварительной выдержкой 1 час + РКУП при температуре 350 °С (маршрут Вс, n=4, $\varphi=120^\circ$) [3].

Тонкую структуру УМЗ стали исследовали в просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) JEM-2100. Испытания стали на статическую трещиностойкость проводили на призматических образцах толщиной 10 мм по схеме трехточечного изгиба на установке Instron 8802, согласно ГОСТ 25.506-85, при температурах 20 и -196 °С. Оценку локального напряженного состояния материала у вершины трещины при испытании образцов на статическую трещиностойкость проводили согласно критериям, указанным в ГОСТ 25.506-85, а также по критерию h_{\max}/t , где h_{\max} – максимальная глубина пластической зоны под поверхностью изломов; t – толщина образца [1, 4]. Для определения глубины пластических зон под поверхностью изломов использовали метод послойного стравливания излома с последующим рентгенографированием его поверхности [5]. Объемное содержание мартенситных фаз в эффективно рассеивающем слое материала на поверхности изломов рассчитывали по интегральной интенсивности дифракционных линий (111) K_α γ -фазы, (110) K_α α -фазы и (101) K_α ϵ -фазы [6]. Микрорельеф поверхности изломов исследовали в растровом электронном микроскопе (РЭМ) SIGMA фирмы «ZEISS».

Результаты исследования. Сталь 023X18N9 в исходном состоянии имела однофазную структуру γ -железа. Средний размер зерна и механические свойства стали при растяжении в исходном КЗ состоянии и после РКУП представлены в таблице 1. Размер зерен после ИПДК в средней части образцов составлял 0.2-0.25 мкм. Результаты рентгеноструктурного фазового анализа показали, что охлаждение стали как в исходном состоянии, так и после РКУП до температуры -196°C не приводит к мартенситным превращениям.

Таблица 2. Средний размер зерна и механические свойства стали при растяжении

Состояние	d_{cp} , мкм	НВ	$T^{\circ}\text{C}$	σ_b , МПа	$\sigma_{0.2}$, МПа	δ , %
КЗ (исходное)	30	159	20	624 ± 6	283 ± 2	65 ± 0.7
			-196	1600 ± 15	605 ± 23	44 ± 0.9
УМЗ (после РКУП)	0.55	363	20	1112 ± 15	1065 ± 15	20 ± 0.5
			-196	1964 ± 26	1282 ± 57	38 ± 0.7

Идентифицирование поверхности образцов после ИПДК показало сильную неоднородность микротвердости стали по диаметру образцов, которая увеличивается от 350 HV в центральной части образцов до 550-600 HV в периферийной части. С помощью рентгеноструктурного фазового анализа на поверхности образцов выявлено наличие α - и ϵ -мартенсита. Причем, максимальное количество ϵ -фазы (около 11 %) обнаружено в центральной части образцов, где микротвердость стали минимальна. В периферийной части образцов ϵ -фаза отсутствует. Минимальное количество α -фазы (около 28 %) обнаружено в центральной части образцов; максимальное количество (около 37 %) – в периферийной части. Количество остаточного аустенита незначительно увеличивается (от 61 до 63 %) по направлению от центральной части образцов к периферийной.

Таким образом, на поверхности образцов из стали 023X18N9 после ИПДК имеет место сильная неоднородность микротвердости стали по диаметру образцов, которая увеличивается от центральной части образцов к периферийной. Результаты рентгеноструктурного фазового анализа показали, что в результате ИПДК сталь 023X18N9 испытывает мартенситные превращения по механизму $\gamma \rightarrow \epsilon \rightarrow \alpha$.

Результаты механических испытаний образцов из стали 023X18N9 в исходном КЗ состоянии и после РКУП в УМЗ состоянии показали высокое значение статической трещиностойкости стали ($60.8 \pm 0.52 \text{ МПа}\sqrt{\text{м}}$ в КЗ состоянии и $92.1 \pm 1.68 \text{ МПа}\sqrt{\text{м}}$ в УМЗ состоянии). Однако ни один из критериев механики разрушения, согласно ГОСТ 25.506-85, не удовлетворяет условию плоской деформации (ПД). Следовательно, полученные значения статической трещиностойкости стали есть K_{IC} . Все образцы, испытанные на статическую трещиностойкость, разрушились вязко с образованием ямочного микрорельефа. Под поверхностью изломов образцов КЗ стали рентгеновским методом обнаружены две пластические зоны: слабodeформированная макрозона h_y и сильнодеформированная микрозона h_{yh} глубиной, соответственно 1450 и 350 мкм, а под поверхностью изломов УМЗ стали – одна «вырожденная» [1] зона h_y , глубиной 450 мкм.

Результаты рентгеноструктурного фазового анализа показали, что на поверхности изломов как КЗ, так и УМЗ стали, независимо от температуры испытания, образуется примерно 91 % α -мартенсита. Количество α -мартенсита уменьшается от поверхности изломов вглубь образцов, а глубина, на которую распространяется α -мартенсит под поверхностью изломов как в КЗ, так и УМЗ стали, практически совпадает с глубиной пластических зон под поверхностью изломов.

Таким образом, мартенситные превращения на поверхности статических изломов и в пластических зонах под поверхностью изломов стали 023X18N9 в исходном КЗ состоянии и после РКУП в УМЗ состоянии происходят по механизму $\gamma \rightarrow \alpha$. Количество α -мартенсита уменьшается от поверхности изломов вглубь образцов, а глубина, на которую

распространяется α -мартенсит под поверхностью изломов как в КЗ, так и в УМЗ стали, практически совпадает с глубиной пластических зон под поверхностью изломов.

Выводы

1. Сталь 023X18H9 в исходном состоянии имела однофазную структуру γ -железа. Охлаждение стали как в исходном КЗ состоянии, так и после РКУП в УМЗ состоянии до температуры -196°C не приводит к мартенситным превращениям.

2. В результате ИПДК сталь 023X18H9 испытывает мартенситные превращения по механизму $\gamma \rightarrow \epsilon \rightarrow \alpha$, а при статическом разрушении стали в исходном состоянии и после РКУП – по механизму $\gamma \rightarrow \alpha$. Высказано предположение, что механизмы мартенситных превращений в стали связаны с различными схемами процесса деформации при ИПДК и РКУП.

3. Количество α -мартенсита в пластических зонах под поверхностью статических изломов стали 023X18H9 уменьшается от поверхности вглубь образцов, а глубина, на которую распространяется α -мартенсит под поверхностью изломов как в КЗ, так и в УМЗ стали совпадает с глубиной пластических зон под поверхностью изломов.

4. Высокая статическая трещиностойкость (K_{IC}) стали 023X18H9, возможно, связана с образованием α -мартенсита с ОЦК решеткой в локальном объеме материала у вершины трещины, приводящий к возникновению сжимающих напряжений. Высокая статическая трещиностойкость (K_{IC}) стали 023X18H9, возможно, связана с возникновением сжимающих напряжений, вызванных образованием α -мартенсита с ОЦК решеткой в локальном объеме материала у вершины трещины. Однако разное значение статической трещиностойкости стали в КЗ и УМЗ состоянии не следует связывать только с мартенситными превращениями. Важный вклад в повышение трещиностойкости УМЗ стали вносят малый размер зерен и большое количество дефектов кристаллического строения.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ (междисциплинарный проект № 20-69-47059 и частично проект № 20-63-47027).

Литература

1. Клевцова Н.А., Фролова О.А., Клевцов Г.В. Разрушение аустенитных сталей и мартенситные превращения в пластических зонах. - М.: Академия Естествознания, 2005. 155 с.
2. Валиев Р.З., Клевцова Н.А., Клевцов Г.В., Фесенюк М.В., Кашапов М.Р., Абрамова М.М. // Деформация и разрушение материалов, 2010. № 10. С. 14-18.
3. R.Z. Valiev, A.P. Zhilyaev, T.G. Langdon. Bulk Nanostructured Materials: Fundamentals and Applications. John Wiley & Sons, Hoboken, NJ, USA (2014), 440 p.
4. G.V. Klevtsov, R.Z. Valiev, N.A. Klevtsova, I.P. Semenova, I.N. Pigaleva, M.L. Linderov. Letters on materials, 2020. 10(1). P. 16-21. <https://doi.org/10.22226/2410-3535-2020-1-16-21>
5. Клевцов Г.В., Ботвина Л.Р., Клевцова Н.А., Лимарь Л.В. Фрактодиагностика разрушения металлических материалов и конструкций. - М.: МИСиС, 2007. 264 с.
6. Р 50-54-52/2-94. Расчеты и испытания на прочность. Метод рентгеноструктурного анализа изломов. Определение характеристик разрушения металлических материалов рентгеновским методом. - М.: ВНИИНМАШ Госстандарта России, 1994. 28 с.

ВЫСОКОПРОНИЦАЕМЫЕ 3D НАПЕЧАТАННЫЕ СТРУКТУРЫ ИЗ БИОПОЛИМЕРОВ И ФОСФАТОВ КАЛЬЦИЯ ДЛЯ СОЗДАНИЯ ПЕРСОНАЛИЗИРОВАННЫХ ТКАНЕИНЖЕНЕРНЫХ КОНСТРУКЦИЙ

Е.С. Климашина

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва

Klimashina@inorg.chem.msu.ru

В настоящее время актуальной является проблема реконструкции костной ткани, как одного из вида высокотехнологической медицинской помощи, как в РФ, так и в других государствах. Для опережающего развития фундаментальных исследований в этой области необходимо создание 4-ого, последнего, поколения материалов для костной пластики, при этом нужно решать как фундаментальные химические, материаловедческие, так и инженерные задачи, использовать аддитивные технологии и применять персонализированный подход в медицине.

Научная новизна данной работы состоит в использовании наполненного резорбируемыми фосфатами биополимера с определенной морфологической архитектурой, создаваемой в процессе фотолитографической и термоэкструзионной 3D печати, в качестве тканеинженерной конструкции при реконструкции костной ткани в области дефекта произвольной формы.

Цель работы: разработка научных основ химии и технологии создания osteoconductive композиционных материалов с вязкоупругими свойствами на основе наполненных фосфатами кальция биополимеров, методами 3D печати, и разработка обоснованных приемов их использования при реконструкции костной ткани.

Для решения поставленной цели решались следующие задачи:

1) подбор резорбируемых порошков фосфатов кальция и разработка приемов их синтеза для обеспечения необходимой гранулометрии, способствующей эффективному армированию полимера;

2) разработка способов наполнения биополимера выбранными фосфатами кальция; оценка влияния степени наполнения и размера частиц фосфатов на модуль Юнга и величину обратимой деформации композита;

3) выбор типа архитектуры макропористого геля (простая решетка или трехмерная поверхность), исходя из соображений высокой физической проницаемости и условий его дальнейшего медицинского применения (закрытие входа в область дефекта, упругое заполнение дефекта целиком или для выстилки краев дефекта при заполнении его osteoconductive керамикой);

4) определить состав композита (добавки, степень наполнения порошком фосфата кальция), фотосуспензии (тип мономера, фотоинициатор, добавки, степень наполнения порошком фосфата кальция) и отработать основные параметры термоэкструзионной и стереолитографической трехмерной печати;

в биомедицинском аспекте

5) провести токсикологические исследования полученного материала для определения его безопасности (цитотоксичности)

6) провести изучение поведения материала и его биологических свойств (osteoconductive, биорезорбируемость, osteoinductive) при внедрении его в дефект костной ткани лабораторных животных и последующего всестороннего изучения для выработки рекомендаций для клинического изучения применения данного материала у человека.

Следует отметить, что каждый элемент предлагаемой конструкции имеет четко определенное предназначение. Слоистые фосфаты кальция (брушит – $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и октакальциевый фосфат ОКФ – $\text{Ca}_8(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$): во-первых, в силу пластинчатой

морфологии их кристаллов обеспечивают более эффективное армирование геля, позволяя варьировать его упругие свойства и компенсировать излишнее увеличение объема при разбухании геля, во-вторых, их слоистая структура приводит к увеличению сорбционной емкости в отношении остеогенных белков, что позволяет в процессе деградации композита иметь постоянную концентрацию этих белков в области зарастающего дефекта, способствуя тем самым протеканию остеоиндуктивного костеобразования, т.е. во всем объеме дефекта, а не только на интерфейсе материал/нативная кость. Для обеспечения последней характеристики немаловажным является факт высокой резорбируемости указанных фосфатов: их деградация высвобождает (ад)сорбированные активные белки. Гидрогели активно используются в регенеративной медицине. Помимо их известного регенеративного потенциала предполагается использовать их эластичность и способность к набуханию для обеспечения полного заполнения костного дефекта с плотным прилеганием композитного материала к стенкам дефекта; это необходимо для эффективного остеогенеза. Созданная за счет 3D-печати архитектура со связными макропорами должна также способствовать увеличению деформируемости композита. Однако, основное назначение такой архитектуры – обеспечение osteoconductive свойств материала, способствование прорастанию в материал кости *de novo* вместе с кровеносными сосудами, обеспечению адгезии и пролиферации костных клеток и их предшественников на поверхности макропор. Для усиления адгезионных свойств поверхности макропор в рамках работы предполагается опробовать их покрытие слоем фосфатов кальция (в частности, вышеупомянутых слоистых фосфатов). Наконец, связная система макропор композитной конструкции должна быть наполнена физиологически активными веществами и/или активными клеточными культурами самого пациента для запуска остеоиндуктивного костеобразования сразу после имплантации.

Изучение влияния пространственной архитектуры материалов на их osteoconductive свойства позволяет выбрать наиболее оптимальные варианты для последующего клинического применения. Для проведения таких исследований необходима доказанная модель критического костного дефекта. В эксперименте обоснована модель критического монокортикального дефекта диафизарной кости крысы и с её применением выполнено сравнение osteoconductive свойств биокompозитных материалов на основе полиэтиленгликоль-диакрилата и октакальциевого фосфата с различной трехмерной архитектурой [1]. Для обоснования модели и сравнения исследуемых материалов использован коммерчески доступный материал chronOS®. Были получены новые данные о влиянии различных вариантов трехмерной архитектуры костнозамещающего материала на его osteoconductive свойства. Полученные данные позволяют усовершенствовать методики индивидуального изготовления имплантатов для клинического применения при замещении дефектов костной ткани.

Литература

1. Щербаков И.М., Климашина Е.С., Евдокимов П.В., Тихонов А.А., Путляев В.И., Шипунов Г.А., Зацепин В.А., Дубров В.Э., Данилова Н.В., Мальков П.Г. Оценка свойств костнозамещающих материалов на основе полиэтиленгликоль диакрилата и октакальциевого фосфата на модели монокортикального диафизарного дефекта бедренной кости крысы: экспериментальное исследование. Травматология и ортопедия России. 2023; 29(1): 2535. <https://doi.org/10.17816/2311290520392>.

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ СЛИТКОВ АЛЮМИНИЕВО-ЛИТИЕВЫХ СПЛАВОВ

П.Л. Коковин^{1,2}, Т.В. Мальцева^{1,2}, Б.В. Овсянников¹

¹Уральский Федеральный университет, г. Екатеринбург

²ОАО «Каменск-Уральский металлургический завод», г. Каменск-Уральский
kokovinpl@kumz.ru

Структурой слитков управляют тепловые условия охлаждения, влияющие на кинетику кристаллизации, поэтому в настоящей работе с использованием современных методик были изучены условия кристаллизации в процессе полунепрерывного литья слитков алюминиевых сплавов, легированных литием систем Al-Mg-Li, Al-Cu-Li и Al-Cu-Mg-Li в сравнении с серийными сплавами АМг6 и 2024.

Определены теплофизические и физико-механические свойства, необходимые для проведения расчетов: теплоемкости, коэффициента линейного расширения, плотности, вязкости расплавов, модуля упругости, критических температур. Для сплавов АМг6 и 2024 использовались справочные данные.

Таблица 1. Данные термического анализа алюминиевых сплавов с литием

Характеристика	Сплав		
	1420	1450	1460
$T_S, ^\circ\text{C}$ – начало оплавления неравновесных эвтектических составляющих	515	530	512
$T, ^\circ\text{C}$ – начало плавления зерна	536	574	565
$T_L, ^\circ\text{C}$ – температура ликвидуса	631	635	640
$T_{\text{плу}}, ^\circ\text{C}$ – температура начала линейной усадки	550	590	610
$\Delta T, ^\circ\text{C}$ – интервал кристаллизации	116	105	128
$\Delta T_{\text{эф}}, ^\circ\text{C}$ – эффективный интервал кристаллизации	35	60	98
Теплота кристаллизации, кДж/кг	577	562	562

Из анализа таблиц следует, что сплав 1420 имеет коэффициент теплопроводности на 30% ниже, чем сплав АМг6, на 70% ниже, чем 2024 и на 15%, чем сплавы 1450 и 1460. Суммарная теплота кристаллизации сплава 1420 на 30% больше, чем для сплава Д16.

Проведены эксперименты по изучению условий кристаллизации алюминиево-литиевых сплавов методом вмораживания термопар с целью определения оптимальных режимов кристаллизации и разработки технологии литья крупногабаритных цилиндрических и плоских слитков. В эксперименте была применена экспериментально-теоретическая методика исследования теплового состояния слитка [1, 2] при кристаллизации и охлаждении. Все слитки отливались с охлаждением их водой со скоростями литья, указанными в таблице 2.

Таблица 2. Режимы литья экспериментальных слитков

Сплав	Диаметр слитка, мм	Высота кристаллизатора, мм	Температура металла, $^\circ\text{C}$	Скорость литья, мм/мин
АМг6	425	180	710	45
1420	305	235	710-730	30
	400	180 / 250	710-730	25 / 25
1450	305	250	710-730	40-50
1460	305	250	710-730	40-50

Данные, полученные при вмораживании термпар, были обработаны на компьютере с определением глубины лунки, ширины переходной области, распределения скоростей охлаждения и кристаллизации по сечению слитка сплавов 1420, 1450, 1460, АМг6 (рис. 1 - 2).

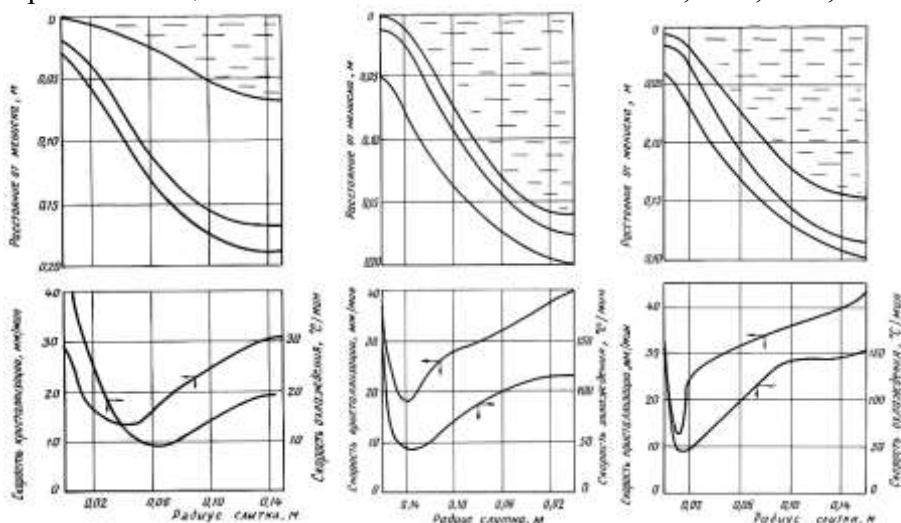


Рис. 1. Условия кристаллизации слитков диаметром 305 мм из сплавов 1420 (а), 1450 (б), 1460 (с)

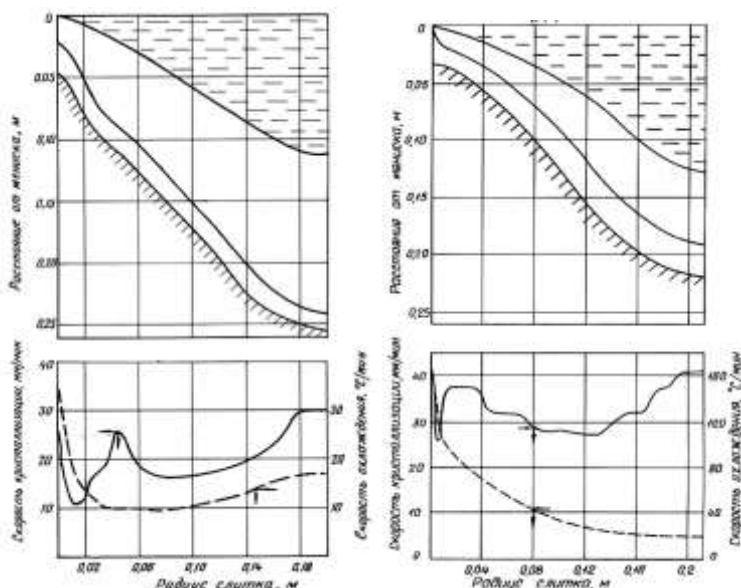


Рис. 2. Условия кристаллизации слитка диаметром 400 мм сплавов 1420 и АМг6

Сравнение характера затвердевания исследованных сплавов показало, что в слитках сплава 1420 глубина лунки и ширина переходной области значительно увеличены, что связано в первую очередь с его теплофизическими свойствами. Существуют различия в скорости кристаллизации, как по величине, так и по характеру изменения. Для слитков всех сплавов характерны три основные зоны, отличающиеся по скорости кристаллизации – периферийная, кристаллизующаяся с большими скоростями до возникновения зазора; зона пониженных скоростей в результате возникновения зазора и зона высоких скоростей, кристаллизующаяся в условиях интенсивного охлаждения слитка струями воды по выходе его из кристаллизатора. Однако для сплава 1420 область пониженных скоростей заметно шире и достигает более низких значений. Общий уровень скоростей кристаллизации для всех исследованных сплавов выше, чем у сплава 1420.

Увеличение рабочей высоты кристаллизатора и уменьшение скорости литья при литье слитков из сплава 1420 привело к росту глубины лунки, снижению скорости кристаллизации (рис. 3) и расширению переходной области (рис. 4).

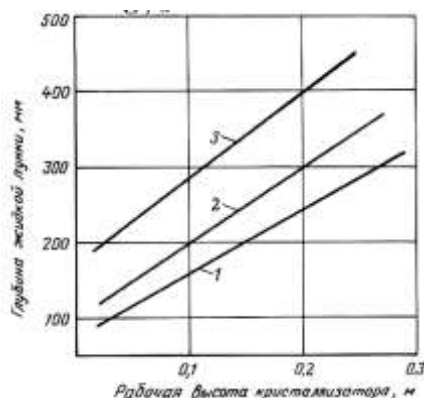


Рис. 3. Глубина лунки в слитках диаметром 400 мм сплава 1420 в зависимости от рабочей высоты кристаллизатора для разных скоростей литья:
1 – 18, 2 – 24, 3 – 32 мм/мин

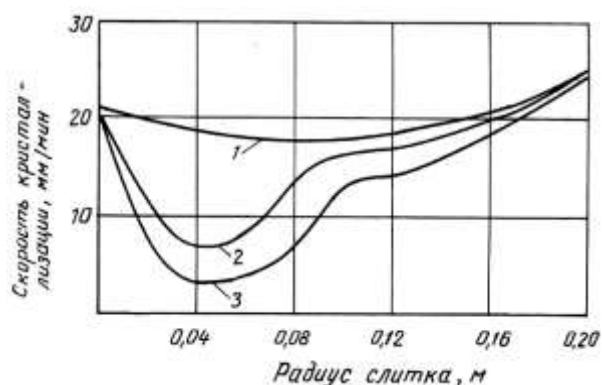


Рис. 4. Изменение скорости кристаллизации по радиусу слитка диаметром 400 мм сплава 1420 в зависимости от рабочей высоты кристаллизатора:
1 – 40, 2 – 180, 3 – 310 мм. Скорость литья – 24 мм/мин.

При снижении высоты кристаллизатора с 250 мм до 180 мм, значительно уменьшаются глубина лунки и ширина переходной области, выравнивается скорость кристаллизации по сечению слитка. Однако, чтобы создать условия кристаллизации, идентичные установленные для слитка сплава АМг6, необходимо применять кристаллизатор высотой 100 мм.

Литература

1. Семенихин А.И., Овсянников Б.В., Никитчук Е.К., Лозин Е.А. Внедрение технологии производства слитков для полуфабрикатов авиакосмического назначения. Цветные металлы. 2009. № 4. С. 72-75.
2. Овсянников Б.В. Отливка слитков на современных плавильно-литейных агрегатах – главный путь повышения свойств авиационных материалов из алюминиевых сплавов. Материалы МНТК «Новые материалы и технологии глубокой переработки сырья – основа инновационного развития экономики России». Москва, ВИАМ, 2012 г.

ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ УГЛЕРОДНЫХ НАНОПЛЕНОК ПРИ ВЫСОКОЧАСТОТНОМ МАГНЕТРОННОМ РАСПЫЛЕНИИ

А.И. Колпаков, А.П. Кузьменко

Юго-Западный государственный университет, Курск
artem.kolpakov.96@mail.ru

Аннотация

В статье представлены результаты исследований нанопленок углерода со сформированными в них одностенными углеродными нанотрубками (ОУНТ) при высокочастотном (ВЧ) магнетронном распылении (МР), что подтверждено результатами микроспектроскопии комбинационного (рамановского) рассеяния света (КРС). В соответствии с результатами гранулометрического анализа измерений атомно-силовой микроскопии (АСМ) показано, что с увеличением мощности распыления размеры наночастиц изменялись по высоте в пределах 4 нм и латерально от 15 до 62 нм. Фрактальный размер составил $D = 2.7$, то есть отвечал трехмерности нанопленки.

Ключевые слова: магнетронные нанопленки, ВЧ распыление, ОУНТ, шероховатость.

Перспективы развития альтернативных источников в значительной степени ориентируются на возобновляемую энергетику, в частности, водородную, солнечную, к ряду которых относится и термоэлектричество [1, 2]. На феноменологическом уровне термоэлектрическая добротность описывается формулой, $ZT = S^2 \sigma T / k$ где S – коэффициент Зеебека (мВ/К), σ – электропроводность (См/м), k – теплопроводность (Вт/м×К), которая наглядно иллюстрирует возможные пути достижения повышения ZT . Ранее [3] был проведен анализ влияния на ZT каждого из трех базовых параметров (S , σ и k) в наноструктурированных тонкопленочных композитах в зависимости от концентрации углерода, создаваемых ионно-лучевым испарением.

Целью настоящей работы была характеристика углеродных нанопленочных структур, получаемых ВЧ МР углеродной мишени, которые в дальнейшем рассматриваются в качестве прекурсора для формирования магнетронных слоев из материалов с существенными термоэлектрическими свойствами.

Пленки из атомов углерода наносились на подложку из кремния (100). МР осуществлялось на малогабаритной вакуумной установке МВУ ТМ-МАГНА Т со встроенным ВЧ (с частотой 13.56 МГц) магнетроном (НИИТМ). Нанопленки формировались в течение 900 с. Мощность (P) задавалась в интервале от 100 до 450 Вт через 50 Вт.

С помощью рамановского микроспектрометра (OmegaScope™, $\lambda = 532$ нм спектральное разрешение 0.8 см^{-1}) изучена химическая структура полученных нанопленок. Спектр КРС представлен двумя характерными для углеродных нанотрубок (УНТ) на линиях $D - A_{1g} = 1363 \text{ см}^{-1}$ и $G - E_{2g} = 1564 \text{ см}^{-1}$ (рис. 1). Обращает на себя внимание практическое совпадение интенсивности линий $I_D \approx I_G$, что с учетом, введенного в [4], оценочного критерия: $K_{CNT} = I_D/I_G$, составившем порядка $K_{CNT} \sim 0.8$ свидетельствовало о незначительной дефектности УНТ и хорошем уровне их гомогенности в нанопленках, формируемых на указанных мощностях $P = 100, 150, 250, 300$ и 450 Вт.

Измерения спектров КРС в низкочастотной области, показанные на вставке к рис. 1, отвечают возбуждениям радиальных дыхательных мод (РДМ) – $\omega_{РДМ}$. Следует отметить, что их возбуждение, согласно [4], как правило, характерно для ОУНТ. Установленная здесь же эмпирическая зависимость между $\omega_{РДМ}$ и диаметром ОУНТ: $\omega_{РДМ} = A/d + B$ ($A = 277 \text{ см}^{-1}$) при $B = 0$, по формуле: $d = 277 \text{ см}^{-1}/\omega_{РДМ}$ позволяет рассчитать диаметр ОУНТ, который составил ~ 0.74 нм. То есть оцененный таким образом диаметр УНТ, действительно, попадал в диапазон характерных диаметров ОУНТ [4]. С учетом энергии возбуждения (для дифракционной решетки $600 \text{ штр/мм} - 2.48 \text{ эВ}$) по таблицам Kataur [5] для наблюдаемой

линии 308 см^{-1} , лежащей в области РДМ для углеродных структур, была определена хиральность (6, 6). Это соответствует кресельному типу углеродных структур и свидетельствует о формировании в описанных условиях магнетронного распыления ОУНТ и с металлической проводимостью [5].

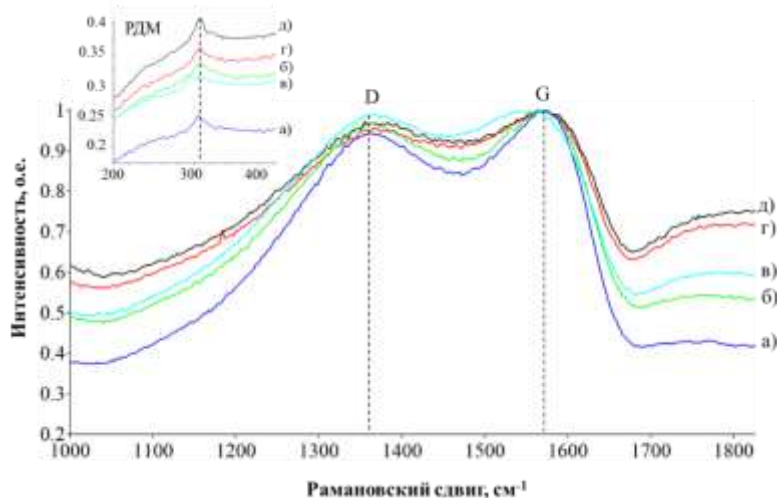
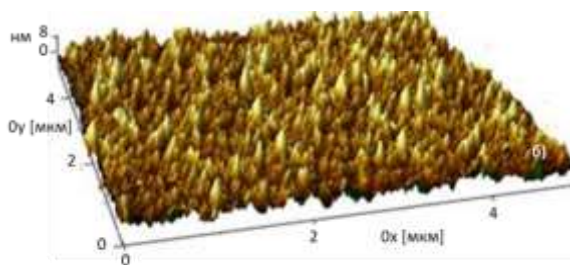
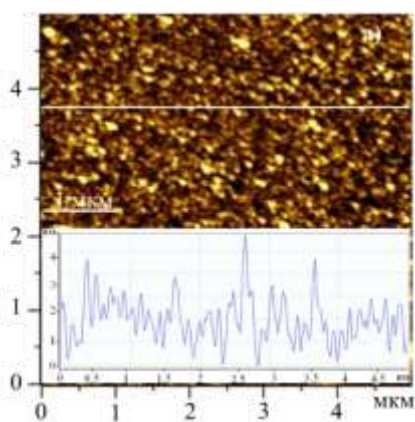


Рис. 1. КРС в области тангенциальных мод (D, G) исследуемых пленок: $P = 100$ (а); 300 (б); 450 (в); 250 (г); 150 (д) Вт. На вставке КРС в области РДМ на линии $\omega_{\text{РДМ}} = 308\text{ см}^{-1}$

Морфологии поверхностей, полученных углеродных нанопленок, изучены на АСМ (AIST-NT SmartSPM, с разрешением по Z -координате 30 пм), типичные изображения которых показаны на рис. 2, а – г и свидетельствовали о достаточно высокой гомогенности по высоте. Изменение высоты согласно профилограмме на вставке к рис. 2, а лежало в пределах 4 нм . Гранулометрический анализ по профилограммам для нанопленок осажденных на мощности 300 и 450 Вт в масштабе (1×1) а также максимальная величина латерального размера (d) приведен на рис. 2, в и г. Согласно гранулометрическому анализу (рис. 2 в, г) латеральные размеры частиц находятся в интервале от 15 нм до 62 нм , при среднем размере частиц в пределах 28 нм . На гистограммы опытных значений распределения по латеральным размерам наложено нормальное распределение близкое к гауссовому.



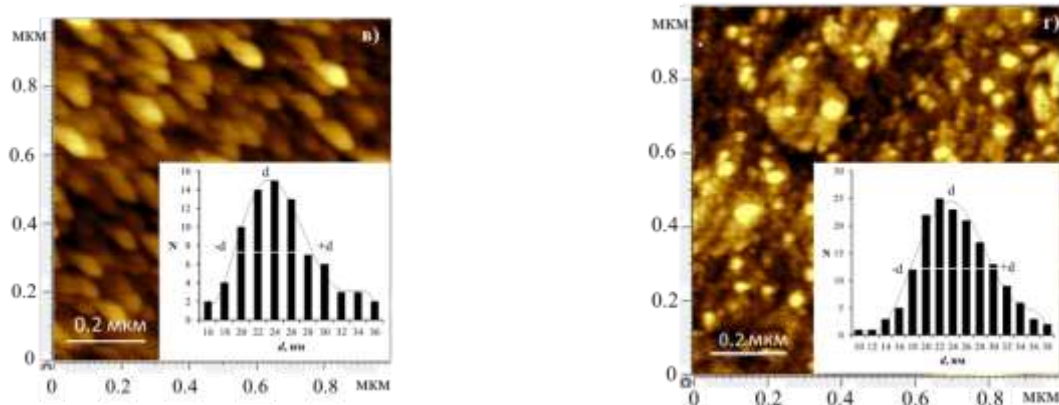


Рис. 2. АСМ изображения магнетронных нанопленок из углеродных структур: а) и б) $P = 300$ Вт 5×5 мкм, с профилограммой и 3- D -изображением; в) зависимость латерального размера от мощности распыления; г) и д) $P = 300$ Вт и 450 Вт, 1×1 мкм с данными гранулометрического анализа

По полученным АСМ изображениям поверхностей, исследуемых углеродных нанопленок используя метод подсчетов кубов (ПО Gwyddion) была определена фрактальная размерность (D). Все рассчитанные значения D удовлетворяли условию. $D > 2$, что свидетельствовало о трехмерности формируемых магнетронных нанопленок из углеродных структур.

С помощью ВЧ МР в среде аргона были получены и охарактеризованы нанопленки из углерода. Исследованы морфологии полученных пленок. С помощью метода подсчета кубов определена фрактальная размерность получаемых нанопленок, величина которой удовлетворяла условию $D > 2$, то есть образуемые нанопленочные структуры оказались трехмерными. Результаты КРС подтвердили как формирование углеродных нанотрубок, так и практически при всех исследованных мощностях магнетронного распыления возникновение пика в области радиальных дыхательных мод, что соответствовало образованию ОУНТ, определенная по ФРДМ оценка диаметра составила ~ 0.8 нм с хиральностью (6,6), что соответствует металлическому типу проводимости в них.

Литература

1. В.А. Кульбачинский // Российские нанотехнологии. 2019. Т. 14. № 7-8. С. 30 - 42.
2. Е.Д. Эйдельман // Успехи физических наук. 2021. Т. 191. № 6. С. 561 - 585.
3. Ю.Е. Калинин, В.А. Макагонов, А.В. Ситников // Физика твердого тела. 2015. Т. 57. С. 1904 - 1912.
4. M.S. Dresselhaus // Philosophical transactions of the royal society a mathematical physical and engineering sciences. 2010. Vol. 368. p. 5355 - 5377.
5. C. Bousige, A. Stolz, Silvio D. Silva-Santos et al. // Carbon. 2021. V. 183. p. 884 - 892.

ИЗМЕНЕНИЕ СПЕКТРА СПЕЦИАЛЬНЫХ ГРАНИЦ ПРИ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ В СПЛАВЕ Ni₃Fe С ДАЛЬНИМ АТОМНЫМ ПОРЯДКОМ

Е. В. Коновалова¹, О. Б. Перевалова², К. В. Иванов²

¹ *Бюджетное учреждение высшего образования Ханты-Мансийского автономного округа - Югры «Сургутский государственный университет», Сургут*

² *Федеральное государственное бюджетное учреждение науки институт физики прочности и материаловедения СО РАН, Томск*

konovalova_ev@surgu.ru

Методом сканирующей электронной микроскопии с применением дифракции обратно рассеянных электронов (ДОРЭ) проведено исследование зеренной структуры и параметров границ специального типа в сплаве Ni₃Fe со сверхструктурой L1₂. Авторы [1] отмечают преимущества и недостатки ДОРЭ-анализа в сравнении с просвечивающей электронной микроскопией (ПЭМ). В [2] методами ПЭМ установлено, что наблюдаются фасетированные границы (физически выделенные границы специального типа), которые имеют угол отклонения от точных значений специальных ориентировок модели решетки совпадающих узлов (PCY) превышающий угол Брендона. Следовательно, метод ДОРЭ может несколько занижать фактическую долю специальных границ и давать неточность в построении их спектра. Тем не менее установленная воспроизводимость результатов ДОРЭ-анализа и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) [1], и результатов ДОРЭ-анализа и оптической металлографии [3] дают повод исследователям широко применять при изучении зернограницного ансамбля ДОРЭ-анализ.

Атомная структура специальных границ в сплаве с дальним атомным порядком (ДП) имеет особенности по сравнению со сплавом с ближним атомным порядком (БП). С точки зрения модели PCY, в плоскости когерентных специальных границ возникает зернограницная антифазная граница, что приводит к увеличению их энергии [4]. Известно [5], что в сплаве с ДП носителем деформации является сверхструктурная дислокация, при движении которой происходит разворачивание антифазных границ и возникает вероятность образования «сидячих» барьеров. Это приводит к слабой локализации скольжения. В [2] методами ПЭМ был исследован сплав Ni₃Fe со сверхструктурой L1₂ на разных стадиях кривой деформации σ - ϵ с целью изучения дислокационной структуры, дефектной структуры границ зерен и их параметров. Установлено, что при атомном упорядочении в сплаве Ni₃Fe изменяется роль границ зерен как источников дислокаций.

Исследования идентификации границ зерен, проводимые методами ПЭМ для крупнокристаллических материалов, носят локализованный характер и выполнены как правило для отдельных границ зерен или небольших групп зерен. Целью настоящей работы является исследование параметров зеренной структуры и специальных границ на разных стадиях кривой деформации σ - ϵ в сплаве Ni₃Fe со сверхструктурой L1₂ с применением ДОРЭ-анализа и сопоставление этих результатов с данными работы [2].

Материалом исследования в работе является сплав Ni₃Fe в состоянии с ДП. Состав сплава, режимы термообработки для достижения упорядоченного состояния приведены в табл. 1. При этом достигалась степень дальнего атомного порядка η близкая к 1, средний размер антифазных доменов 150 Å [2]. Деформация осуществлялась сжатием на машине типа «Instron» со скоростью 10⁻² с⁻¹ при комнатной температуре. Исследования проводились на образцах со значением условной степени деформации ϵ - 0,1; 0,2; 5; 10; 28 %. При ДОРЭ-анализе принимали, что зерно представляет собой область, внутри которой угол разориентации двух кристаллических решеток соседних точек не менее 15°. Разделение большеугловых границ на по типу на общие и специальные, было проведено с учетом критерия Брендона (ϕ_B) [6]. Определялись параметры зеренной структуры расстояния между границами общего типа (OT) (D), между ближайшими границами разного типа (d), углы

разориентации границ зерен (θ), доля границ специального типа (СТ) в зернограницном ансамбле ($\delta_{СТ}$), доля двойниковых границ в спектре специальных границ ($\delta_{\Sigma 3}$); параметры границ СТ обратная плотность совпадающих узлов (Σ), углы отклонения экспериментальных границ от значений модели PCY ($\Delta\theta$).

Таблица 1. Состав и термообработка сплава Ni₃Fe

Сплав	Предварительная термомеханическая обработка	Отжиг на упорядочение атомов
Ni ₃ Fe Ni 75 вес. % Fe 25 вес. %	Поликристаллические слитки были отожжены для гомогенизации при T=1000-1100 ⁰ C в течение 3 суток, затем прокованы в прутки при T=900 ⁰ C. Прутки подвергались холодной прокатке с промежуточными отжигами при T=1000-1100 ⁰ C	Ступенчатый отжиг в интервале 535-320 ⁰ C со скоростью охлаждения 5 ⁰ C в течении 1200 часов

Исследование зеренной структуры сплава Ni₃Fe с ДП качественно показало идентичность её строения в образцах с разным значением степени деформации. Поликристаллы состоят из зерен, ограниченных криволинейными границами ОТ, которые формируются в процессе первичной рекристаллизации – материнских зерен (МЗ). Внутри этих зерен расположены границы СТ, образование которых наблюдается как при первичной, так и при вторичной рекристаллизации. Рост степени деформации сплава принципиально не изменяет схему строения поликристалла. Отметим уменьшение средних размеров МЗ и средних расстояний между ближайшими границами разного типа.

Построены распределения МЗ по размерам (δ -D) и расстояний между ближайшими границами любого типа (δ -d) при изменении ε . Увеличение ε приводит к исчезновению крупных МЗ и росту доли зерен, размеры которых менее 50 мкм. Последнее приводит к уменьшению их среднего размера. При увеличении ε среднее расстояние между ближайшими границами разного типа уменьшается. Следовательно, зернограницный ансамбль претерпевает изменения в части соотношения границ ОТ и СТ, имеет место перестройка спектра границ СТ. Анализ распределений границ зерен по углу разориентации δ - θ показал, что при ε до 10% включительно, распределения подобны. Пик распределений соответствует интервалу 55 – 60° и доля этих разориентировок $\approx 0,45$, при этом среднее значения угла разориентации почти не изменяется и близко к 48°. Однако в образце при $\varepsilon=28\%$ распределение значительно изменилось: доля границ зерен имеющих угол разориентации 55 – 60° уменьшилась в два раза, что привело к уменьшению $\langle\theta\rangle$. Оценка доли границ СТ в зернограницном ансамбле показала, что с ростом ε в исследуемых образцах $\delta_{СТ}$ уменьшается практически в восемь раз. Анализ спектров границ СТ показал, что доля низкоэнергетических двойниковых границ $\Sigma 3$ значительно преобладает в каждом образце не зависимо от ε . В образцах, деформированных при ε равных 0,1-0,2%, наибольшие значения долей приходятся на границы $\Sigma 3^n$, n=1-3. С ростом ε спектр изменяется: доля границ $\Sigma 3$ несколько увеличивается до $\varepsilon=10\%$, далее наблюдается их резкое уменьшение. Доля высокоэнергетических границ СТ со значениями $\Sigma 7$, $\Sigma 11$ и $\Sigma > 27$ с ростом степени деформации растет. В образце с $\varepsilon=28\%$ доля границ $\Sigma 3$ имеет наименьшее значение среди исследуемых образцов. На рис. 1 приведены зависимости углов отклонения границ СТ от значений специальных ориентировок модели PCY в зависимости от Σ . Видно, что при деформациях соответствующих 0,1-0,2% минимумы на кривой соответствуют границам $\Sigma 3^n$, n=1-3. Рост деформации сопровождается увеличением углов отклонений границ СТ от ориентировок модели PCY для этих границ. Уменьшение средних размеров МЗ и средних расстояний между ближайшими границами разного типа, изменение распределения δ - θ свидетельствует об увеличении доли границ ОТ. Так как пластическая деформация проводилась при комнатной температуре, то идет перестройка внутри имеющегося ансамбля:

границы $\Sigma 3$ в ходе пластической деформации частично трансформируются в специальные, но с большими значениями Σ и частично переходят в класс границ ОТ.

В [2] методами ПЭМ было установлено, что $\Delta\theta$ для индивидуальных границ СТ, которые имеют параметры близкие к $\Sigma 3$ 60° [111] совпадают с данными ДОРЭ настоящей работы. В [2] на переходной стадии была обнаружена фасетированная граница СТ $\Sigma 9$, имеющая участки с различными плоскостями залегания. Дислокационная структура вблизи участков отличалась плотностью дислокаций. Для каждого из участков был определен $\Delta\theta$: $\{111\} - 6,5^\circ$; $\{123\} - 5,4^\circ$; $\{135\} - 6,5^\circ$. Отметим, что ϕ_B для границы $\Sigma 9$ $38,94^\circ$ [110] равен 5° . Следовательно, участки границы $\Sigma 9$ с плоскостями залегания $\{123\}$ и $\{135\}$ ДОРЭ-анализом будут отнесены к классу границ ОТ.

Увеличение степени пластической деформации сопровождается и ростом кривизны-кручения кристаллической решетки α . В [2] установлена прямая связь между α и плотностью зернограницных линий ($\rho_{згл}$) для границ ОТ и СТ. Релаксационные процессы в границах ОТ и СТ протекают по-разному. При деформации $\epsilon=10\%$ методом ПЭМ [2] установлено, что часть границ СТ с $\Sigma > 9$ изменяют свою морфологию и кристаллографические параметры в сторону приближения к границам ОТ, в свою очередь часть криволинейных границ ОТ становится близкими к специальным с $\Sigma \geq 9$.

Увеличение доли границ $\Sigma 3$ при ϵ до 10% может быть рассмотрено как аккомодация роста внутренних напряжений в деформирующемся поликристалле при котором границы ОТ не меняя своей морфологии приобретают параметры близкие к специальным, а именно к некогерентным $\Sigma 3$. В [2] методом ПЭМ показано, что при $\epsilon=10\%$ в сплаве Ni_3Fe с ДП по сравнению с недеформированным состоянием меняется локальная разориентировка зерен. Особенно это проявляется для криволинейных границ ОТ - увеличивается доля границ с θ в интервале $50-60^\circ$. Также отмечено, что при $\epsilon=10\%$ наиболее вероятная плотность залегания границ близких к $\Sigma 3$ 60° [111] это $\{135\}$ со значениями $\Delta\theta$ до $4,4^\circ$, тогда как в исходном недеформированном состоянии $\{111\}$ с $\Delta\theta$ до 2° . Таким образом, в процессе деформации на переходной стадии изменяются кристаллографические параметры границ ОТ в сторону приближения к некогерентным двойниковым границам $\Sigma 3$ со значениями $\Delta\theta$ близкими к ϕ_B . Также отметим, что в работе [7] описана методика определения следов залегания плоскостей границ СТ близких к $\Sigma 3$ 60° [111] при помощи ДОРЭ-анализа. Анализ следов залегания плоскостей границ $\Sigma 3$ был выполнен для образцов с $\epsilon=0,1\%$ и $\epsilon=10\%$. Оценка $\Delta\theta_{\Sigma 3}$ для когерентных $\Sigma 3$ по методике [7] дает значения до 1° при $\epsilon=0,1\%$, а при $\epsilon=10\%$ до 2° . Полученные результаты согласуются с данными работ [2, 7].

Дальнейший рост $\epsilon > 10\%$ приводит к формированию ячеистой дислокационной структуры [2] и роль границ СТ, как фактора снижающего уровень внутренних напряжений нивелируется. При этом доля границ СТ со значениями $\Sigma 7$, $\Sigma 11$ и $\Sigma > 27$ увеличивается за счет убыли границ с меньшими Σ и $\Sigma 3$. Углы отклонения границ СТ для $\Sigma 7$, $\Sigma 11$ и $\Sigma > 27$ от ориентировок модели РСУ с ростом ϵ начинают превышать ϕ_B , что приводит к их переходу в класс границ ОТ.

Литература

1. Т. Н. Конькова, С. Ю. Миронов, А. В. Корзников, М. М. Мышляев // Физ. Мезомеханика. 2012. №3. С.101-104.
2. О. Б. Перевалова, Н. А. Конева, Э. В. Козлов Зернограницные ансамбли ГЦК твердых растворов на основе Ni, Cu и Pd. Lambert. 2011. 240 с.
3. Е. В. Коновалова, О. Б. Перевалова, Н. А. Конева, К. В. Иванов, Э. В. Козлов // Изв. РАН. Сер. Физ. 2014. №4. С.384-387.
4. T. Takasugi, O. Isumi // Acta met. 1983. № 8. P.1187-1802.
5. J. Shoock // Phil. Mag. Letters. 1997. № 1. P.7-14.
6. D. G. Brandon // Acta met. 1966. P.1479-1484.
7. V. Randle, H. Davies // Ultramicroscopy. 2002. P. 153-162.

СТРУКТУРНЫЕ ЕДИНИЦЫ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СТЕКОЛ КАК ЭЛЕМЕНТЫ SU(2) ГРУППЫ

Р.А. Кончаков¹, А.С. Макаров¹, Н.П. Кобелев², В.А. Хоник¹

¹*Воронежский государственный педагогический университет, Воронеж*

²*Институт физики твердого тела РАН, Черногловка*

konchakov.roman@gmail.com

Микроскопический механизм формирования структуры стеклообразного состояния относится к важнейшим задачам физики конденсированного состояния. По современным представлениям структуру стекол условно разделяют на аморфную матрицу и подсистему дефектов [1]. При этом конкретная общепринятая геометрическая интерпретация понятия дефектов в стеклообразном состоянии в настоящее время отсутствует. Перспективный, на наш взгляд, вариант трактовки понятия дефектов стекол недавно был предложен в работе [2]. Для стекла ZrCu там было выполнено разбиение модельной системы на многогранники Вороного и показано, что более 95% всех таких многогранников можно единообразно описать на языке теории групп.

Идея состоит в том, что каждому многограннику, построенному из ближайших соседей любого атома в стекле можно поставить в соответствие комбинацию элементов SU(2) группы

$$\tilde{U}_j^\pm = \exp\left(\frac{1}{2}i\omega^\pm \hat{n}_j \tilde{\sigma}\right), \quad (1)$$

где \hat{n}_j – единичный вектор, задающий направление одной из двенадцати осей вращения пятого порядка икосаэдра, $\tilde{\sigma}$ – вектор из матриц Паули, $\omega^\pm = \pm 72^\circ$. Каждый элемент (1) описывает формирование положительной или отрицательной дисклинации в икосаэдре, т.е. знаки «+» и «-» обозначают уменьшение или увеличение количества тетраэдров, охватывающих соответствующую ось исходного идеального икосаэдра. Многогранники Вороного характеризуются набором индексов $\langle n_3, n_4, n_5, n_6 \rangle$. Критерием того, что данный многогранник является элементом SU(2) группы, является соотношение [3]

$$n_5 = 12 - 2n_4. \quad (2)$$

Таким образом, вся структура стекла представляется как разветвленная сеть дисклинационных дефектов в икосаэдрической аморфной матрице. Как известно из модельных расчетов [1,4], аморфная матрица в основном формируется из атомов с локальной икосаэдрической симметрией, т.е. из атомов с индексами Вороного, соответствующих идеальному ($\langle 0,0,12,0 \rangle$) или деформированным ($\langle 0,3,6,3 \rangle$, $\langle 0,4,4,4 \rangle$, $\langle 0,2,8,2 \rangle$, $\langle 0,1,10,2 \rangle$, $\langle 0,0,12,0 \rangle$ и т.д.) икосаэдрическим кластерам из их ближайших соседей. Прямое экспериментальное подтверждение локальной икосаэдрической симметрии в стеклах приводится, например, в работе [5].

Ранее нами на основе результатов моделирования стеклообразного алюминия методами классической молекулярной динамики и статики был предложен качественный микроскопический механизм формирования аморфной матрицы и подсистемы дефектов стекол [4]. Суть механизма заключается в том, что вблизи плавления в кристалле происходит лавинообразная генерация межузельных дефектов в гантельной конфигурации [6]. А далее в процессе плавления происходит кластеризация этих дефектов, приводящая к формированию основных структурных единиц жидкости, а затем и стекла, получаемого при последующей закалке жидкости. Используя язык теории SU(2) групп, можно попытаться придать этому механизму кластеризации аналитическую форму.

Если рассмотреть разбиение идеальной ГЦК решетки на ячейки Вороного, то индексы всех многогранников окажутся равны $\langle 0,4,0,8 \rangle$, т.е. условие (2) не выполняется. Каким же

образом в ГЦК кристалле может возникнуть разветвленная дисклинационная сеть? Естественной причиной нарушения исходной симметрии кристалла является формирование точечных дефектов. При этом основной интерес представляют межузельные дефекты, т.к. вакансии не меняют локальную точечную симметрию. На рис.1 показан фрагмент монокристалла алюминия с отдельной межузельной гантелью ориентации [010]. Красным цветом выделены атомы, формирующие ядро межузельной гантели (их индексы $\langle 0,2,8,0 \rangle$), а также другие атомы, для которых выполняется условие (2) (они имеют индексы $\langle 0,4,4,4 \rangle$). Индексы остальных атомов идеальной решетки $\langle 0,4,0,8 \rangle$. Описание деталей модельных расчетов можно найти, например, в работе [4].

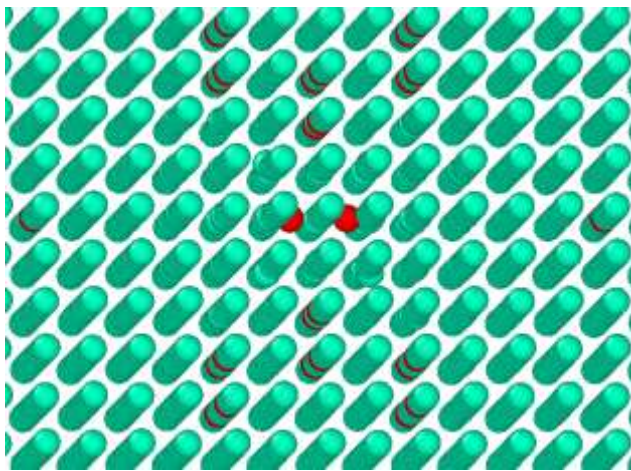


Рис.1. Межузельная гантель ориентации [010] в монокристалле алюминия.

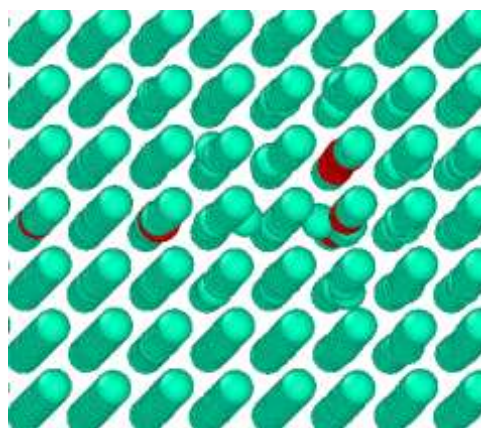


Рис.2. Фрагмент монокристалла алюминия с кластером из двух межузельных гантелей ориентации [010] и [100].

Атомы ядра межузельной гантели являются центрами многогранников Вороного, которые на языке $SU(2)$ группы можно представить, например, как комбинацию элементов $\tilde{U}_1^+ \tilde{U}_2^+$ или, в общем случае, $\tilde{U}_{2k-1}^+ \tilde{U}_k^+$, где $k=1,2,3,4,5,6$. Другими словами, кластеры соответствующие многогранникам Вороного для атомов ядра межузельного дефекта содержат две положительные дисклинации. Тогда, например, кластеризацию двух расположенных рядом межузельных гантелей $\tilde{U}_1^+ \tilde{U}_2^+$ и $\tilde{U}_5^+ \tilde{U}_6^+$ в ГЦК решетке можно записать как

$$\gamma = \tilde{U}_1^+ \tilde{U}_5^+ \tilde{U}_1^- \tilde{U}_5^- = \begin{cases} \tilde{U}_{12}^+ \\ \tilde{U}_{11}^- \end{cases}. \quad (3)$$

Как говорилось выше, каждому элементу $\tilde{U}_1^+, \tilde{U}_2^+, \tilde{U}_5^+, \tilde{U}_6^+$ соответствует положительная дисклинация. Из ур-я (3) видно, что в результате пересечения двух дисклинаций одного знака может образоваться новая дисклинационная линия γ произвольного знака.

На рис.2 показан фрагмент модельной системы с двумя расположенными рядом межузельными гантелями, ориентированными взаимно перпендикулярно. Помимо упомянутых ранее кластеров (см. рис.1), появляются атомы с индексами Вороного $\langle 0,5,2,6 \rangle$ и $\langle 0,3,6,3 \rangle$. Исходя из ф-лы (3), можно предложить следующие правила изменения индексов Вороного при кластеризации межузельных гантелей:

I. Образование положительной дисклинации \tilde{U}_j^+ . В этом случае индексы Вороного атомов, которым принадлежит данная дисклинация, меняются согласно

$$n'_4 = n_4 + 1, n'_5 = n_5 - 2, n'_6 = n_6 + 2. \quad (4)$$

II. Образование отрицательной дисклинации \tilde{U}_k^- . Тогда

$$n'_6 = n_6 + 1. \quad (5)$$

III. Аннигиляция положительной и отрицательной дисклинации. В этом случае координационное число $Z = n_3 + n_4 + n_5 + n_6$ не меняется, а индексы Вороного становятся

$$n'_4 = n_4 - 2, n'_5 = n_5 + 4, n'_6 = n_6 - 2, \quad (6)$$

т.е. аннигилирует одновременно 2 пары дисклинаций.

Применяя на каждом шаге один из вышеописанных вариантов комбинации дисклинационных линий, можно, исходя из первоначальных отдельных межзельных гантелей с индексами Вороного $\langle 0,2,8,0 \rangle$, получить путем их кластеризации любой другой многогранник, являющийся элементом SU(2) группы. Рассмотрим несколько примеров таких цепочек преобразования кластеров.

1. Образование положительных дисклинаций:

$$\langle 0,2,8,0 \rangle \xrightarrow{\tilde{U}_j^+} \langle 0,3,6,2 \rangle \xrightarrow{\tilde{U}_j^+} \langle 0,4,4,4 \rangle \xrightarrow{\tilde{U}_j^+} \langle 0,5,2,6 \rangle \xrightarrow{\tilde{U}_j^+} \langle 0,6,0,8 \rangle$$

2. Образование отрицательных дисклинаций:

$$\langle 0,2,8,0 \rangle \xrightarrow{\tilde{U}_k^-} \langle 0,2,8,1 \rangle \xrightarrow{\tilde{U}_k^-} \langle 0,2,8,2 \rangle \xrightarrow{\tilde{U}_k^-} \langle 0,2,8,3 \rangle \xrightarrow{\tilde{U}_k^-} \langle 0,2,8,4 \rangle$$

3. Образование идеального икосаэдра:

$$\langle 0,2,8,0 \rangle \xrightarrow{\tilde{U}_k^-} \langle 0,2,8,1 \rangle \xrightarrow{\tilde{U}_k^-} \langle 0,2,8,2 \rangle \xrightarrow{\pm} \langle 0,0,12,0 \rangle$$

На рис.3-4, в качестве примера, показаны кластеры из 4-х и 8-ми межзельных дефектов, в которых появляются упомянутые в цепочках многогранники.

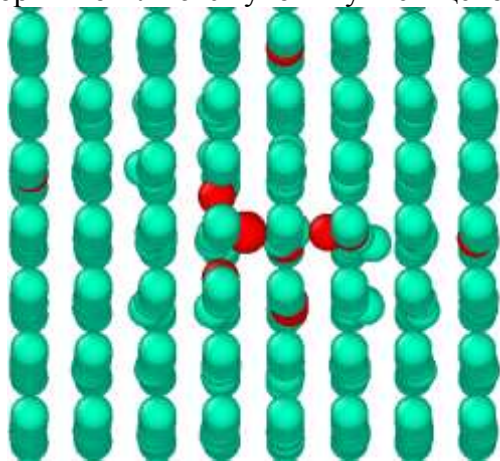


Рис.3. Кластер из 4-х дефектов $([001]+[010]+[001]+\text{октаэдрический дефект})$.

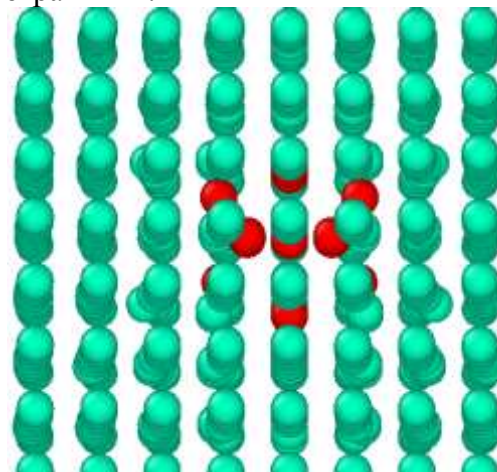


Рис. 4. Кластер из 8-ми межзельных дефектов.

Межзельные дефекты в заметной концентрации образуются при плавлении кристаллической решетки [6] и остаются идентифицируемыми объектами в жидком и стеклообразном состояниях. Поэтому рассмотренный способ математического описания кластеризации межзельных гантелей может оказаться полезным для понимания микроскопического механизма формирования структурных единиц жидкостей и стекол.

Работа поддержана грантом Российского научного фонда 23-12-00162.

Литература

1. Y.Q. Cheng, E. Ma // Progress in Materials Science. – 2011. – V. 56. – P. 379–473.
2. P.M. Derlet // Physical Review Materials. – 2020. – V. 4. – P. 125601.
3. D.R. Nelson // Physical Review B. – 1983. – V. 28. – P. 5515.
4. R.A. Konchakov, A.S. Makarov, N.P. Kobelev, A.M Glezer, G. Wilde, V.A. Khonik // Journal of Physics: Condensed Matter. – 2019. – V. 31. – P. 385703.
5. A. Hirata, P. Guan, T. Fujita, Y. Hirotsu, A. Inoue, A.R. Yavari, T. Sakurai, M. Chen // Nature Materials. – 2011. – V. 10. – P. 28–33.
6. E.V. Goncharova, R.A. Konchakov, A.S. Makarov, N.P. Kobelev, V.A. Khonik // Journal of Physics: Condensed Matter. – 2017. – V. 29. – P. 305701.

ПОВЫШЕННЫЕ МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АРМИРОВАННОГО ГРАФЕНОМ МЕДНОГО МАТРИЧНОГО КОМПОЗИТА, ПОЛУЧЕННОГО МЕТОДОМ КРУЧЕНИЯ ПОД ВЫСОКИМ ДАВЛЕНИЕМ

Г.Ф. Корзникова¹, А.Ф. Алетдинов¹, А.М. Казаков^{1,2}, Е.А. Корзникова^{1,2}

¹*Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, Уфа*

²*Уфимский университет науки и технологий, Уфа*
gfkorznikova@gmail.com

В современных технологиях довольно остро стоит проблема расширения спектра используемых материалов с высокой энергоэффективностью (например, металломатричные композиты с упрочняющими включениями), и спрос на многофункциональные композиты растет. Это связано с тем, что технический прогресс в современной электронике приводит к миниатюризации высокопроизводительных электронных устройств для улучшения доступности и удобства пользователя. Для этих интеллектуальных устройств необходимо эффективное рассеивание тепла, чтобы избежать преждевременных отказов, что сложно из-за ограничений компактной конструкции. Для решения этих проблем в последние годы активно исследуются металломатричные композиты с углеродными наполнителями – модификациями графенами и углеродными нанотрубками. Среди них наибольший интерес вызывает графен благодаря его исключительным механическим, электрическим и термическим свойствам. В ряде экспериментальных работ на тонких металлических пленках и порошках, покрытых слоем графена, были получены многообещающие результаты. При попытках масштабирования для получения объемных металломатричных композитов с графеновым наполнителем, пригодных для практического применения, были получены консолидированные образцы с сильно отличающимися механическими и теплофизическими свойствами, которые оказались, в целом, ниже ожидаемых. Причинами такого несоответствия являются прежде всего способы получения исходных компонентов, методы консолидации, связанные как правило, не только с высоким давлением, но и с нагревом до высоких температур, а также агломерация графена, анизотропия свойств самого графена в продольном и поперечном направлениях, межфазное взаимодействие графен – металл. Решение этих проблем, по крайней мере для отдельных металломатричных композитов конкретных составов, позволит существенно продвинуться в разработке материалов с высокой электро- и теплопроводностью.

Одним из способов изготовления объемных металломатричных композитов является интенсивная пластическая деформация кручением (ИПДК) под высоким давлением. Этот метод позволяет без разрушения и без изменения формы заготовок проводить деформирование при комнатной температуре до значительной суммарной степени деформации. ИПДК был успешно использован не только для деформационного наноструктурирования широкого ряда металлов и сплавов, но и для получения гетерогенных и градиентных структур, создания “in situ” металломатричных композитов из исходных пластин чистых металлов, консолидации аморфных лент и порошков с сохранением аморфной структуры и плотностью близкой к 100%. Преимуществом ИПДК является отсутствие внесенных загрязнений и возможность варьирования условий деформирования. Этот метод позволяет целенаправленно изменять на наноуровне микроструктуру материалов, тем самым, добиваться в них существенного повышения комплекса свойств. В работе продемонстрировано развитие этого перспективного направления и применение его для получения металломатричного композита армированного графеном путем компактирования тонких фольг меди, покрытых монослоем графена. Представлены данные анализа микроструктуры и механических свойств.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 23-29-00863.

РЕЛАКСАЦИЯ НАПРЯЖЕНИЙ В УЛЬТРАМЕЛКОЗЕРНИСТОМ ТИТАНЕ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ДЕФОРМАЦИИ И ТОКА

О.Е. Корольков, В.В. Столяров

Институт машиноведения РАН, Москва
korolkov_oleg@vk.com

Электропластический эффект (ЭПЭ) – явление, при котором наблюдается снижение сопротивления металла деформации, а также улучшение его пластичности под влиянием электрического тока высокой плотности [1]. ЭПЭ в зависимости от вида и режима тока может проявляться как в виде отдельных скачков напряжений вниз [2] в упругой и упругопластической области при импульсном характере тока и соответствующей критической плотности, так и в виде снижения напряжений течения (при постоянном или высокочастотном токе) [2]. Физический механизм явлений ЭПЭ в основном обсуждается в рамках теплового эффекта тока и электрон-дислокационного взаимодействия («ветер») [1]. При этом рассматриваются только изменение напряжений, а повышенная деформируемость не объясняется. Принимая во внимание, что для некоторых режимов тока и схем деформации тепловой эффект незначителен (менее 100 °С), механизмы ЭПЭ остаются дискуссионными.

Использование ЭПЭ для холодной деформации титана и его сплавов вызывает особый интерес. Благодаря своим физико-механическим свойствам и биосовместимости технически чистый титан широко применяется в аэрокосмической промышленности и медицине. Однако его невысокая прочность ограничивает широкое применение и вынуждает переходить к менее чистым сортам, например, Grade 4, а также формировать в нем ультрамелкозернистую (УМЗ) структуру [3]. Как известно, в этом случае деформационная способность при комнатной температуре снижается, а повышение температуры деформации ведет к деградации УМЗ структуры. Решением данной проблемы может стать деформация с использованием ЭПЭ при комнатной температуре.

Растяжение выполняли на вертикальной разрывной машине Instron 1115. Скорость испытания составляла 1 мм/мин. К зажимам разрывной машины от генератора подводился импульсный ток плотностью $j = 60 \text{ А/мм}^2$, и длительностью импульса $\tau = 100 \text{ мкс}$. скважность составляла $q = 1/\nu\tau = T/\tau = 10$, где ν , T и τ частота, период и длительность импульса, соответственно (см. вставка рис. 3). Испытания проходили в соответствии с блок-схемой показанной на рис. 1.

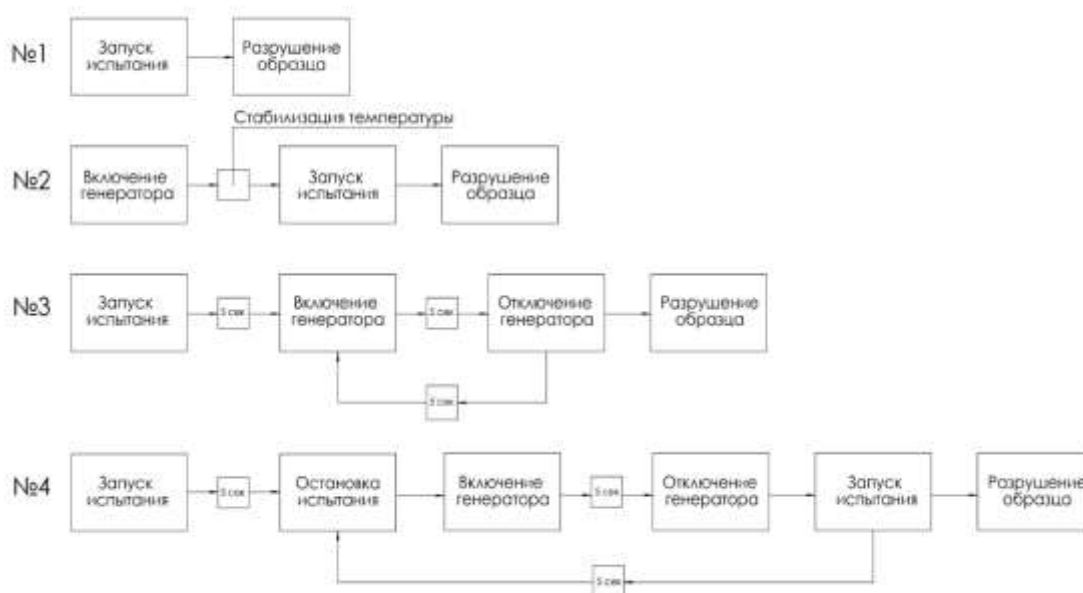


Рис. 1. Блок-схема режимов испытаний образцов 1, 2, 3, 4.

Захваты образцов изолировались от машины проставками из стеклотекстолита. Температуру образца в процессе растяжения контролировали прибором Digital Thermometers UT320 Series и хромель-алюмелевой термопарой в центре образца с точностью $\pm 2^\circ\text{C}$. Амплитудную плотность тока контролировали с помощью осциллографа UNI-T UTD2025CL.

Рис. 2. Кривые напряжение-деформация: 1 – без тока; 2 – с током; 3 – с циклическим подводом тока; 4 – с циклическим подводом тока с предварительной остановкой деформации

На рис. 2 показаны кривые напряжение-деформация, полученные при растяжении без тока (кривая 1) и с током $j=60 \text{ А/мм}^2$; $Q=10$; $\tau=100 \text{ мкс}$. (кривые 2, 3, 4). Температура для всех испытаний с током составляла 70°C .

Отмечается, что непрерывное введение импульсного тока (кривая 2) при непрерывном процессе растяжения сопровождается увеличением относительной деформации на 30% и снижением напряжения течения на 14%. Испытания с циклическим введением тока с промежутками в 5 сек (кривая 3) приводят к частичному возврату напряжения течения к исходным значениям (кривая 1), однако включение генератора на следующем цикле, сопровождается снижением напряжения течения большим, чем при непрерывном воздействии тока (кривая 2). Циклическое введение тока при остановке процесса растяжения (кривая 4) сопровождается увеличением деформации на 165% относительно испытаний без тока (кривая 1). Также изменяется характер деформационного упрочнения, максимум напряжений смещается в сторону больших деформаций, отмечается упрочнение на 6%, амплитуда скачка увеличивается относительно кривой 3 на 1,5%.

Не полный возврат напряжений течения при циклическом введении тока (Рис.2, кривая 3) указывает на релаксационные процессы, возникающие в перерывах между циклами. Увеличение относительной деформации до разрушения при введении тока с предварительными остановками машины (Рис.2, кривая 4) может быть связано с усилением релаксации во время остановок машины. Незначительное повышение прочности объясняется малоцикловой усталостью [1].

Литература

1. Физические основы электроимпульсной и электропластической обработок и новые материалы. Баранов Ю.В., Троицкий О.А., Авраамов Ю.С., Шляпин А.Д. – М.: МГИУ, 2001. – 844 с.
2. Корольков О.Е., Пахомов М.А., Поляков А.В., Валиев Р.З., Столяров В.В. «Влияние размера зерна и скважности на механическое поведение титана при растяжении с импульсным током» // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2022. – № 14. – С. 639-651. DOI: 10.26456/pcascnn/2022.14.639
3. Semenova I., Polyakova V., Dyakonov G., Polyakov A. Ultrafine-grained titanium-based alloys: structure and service properties for engineering applications, *Advanced Engineering Materials*, 2022, vol. 22, issue 1, art. no. 1900651, 13 p. DOI: 10.1002/adem.201900651.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СВАРНЫХ ЗАГОТОВОК ИЗ ТИТАНОВЫХ СПЛАВОВ В ТЕХНОЛОГИИ СВЕРХПЛАСТИЧЕСКОЙ ФОРМОВКИ

А.А. Круглов, О.А. Руденко

Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, Уфа
alexform1960@mail.ru

Сверхпластическая формовка (СПФ) является признанным эффективным методом формообразования полых тонкостенных конструкций из титановых сплавов. Во-первых, это связано с тем, что при СПФ наиболее полно реализуются преимущества эффекта сверхпластичности. Во-вторых, метод позволяет получать конструкции, которые невозможно изготовить известными техническими методами.

В работе показано, что расширить возможности и повысить эффективность процессов СПФ возможно за счет использования двух- либо трехслойных листовых заготовок, полученных диффузионной сваркой (ДС).

Предвидя перспективы использования сварных заготовок в технологии СПФ фирма «BRITISH AIRCRAFT» уже в 1972 запатентовала способ изготовления сферической оболочки сверхпластической формовкой круглого пакета из двух листов сваренных по контуру (Pat.UK 1378427). Следует отметить, что преимуществом использования сварных заготовок в виде круглого пакета является возможность осуществлять их свободное формообразование без использования прессового оборудования и даже в ряде случаев без калибровочной штамповой оснастки.

Однако получить сферическую оболочку требуемых размеров и правильной формы из круглого пакета, без учета закономерностей его формообразования не представляется возможным. Во-первых, при формообразовании круглого пакета происходит существенное изменение его диаметра (до 25%), что изменит ожидаемый размер сферической оболочки [1]. Во-вторых, в процессе формообразования круглого пакета в оболочке неизбежно образуется фланцевый валик [2].

Также в работе рассмотрен процесс СПФ сварных заготовок в виде прямоугольного пакета. Показана возможность получения цилиндрических оболочек с минимальной разнотолщинностью, практически без утонения стенок [3].

Еще одним типом сварных заготовок, используемых в технологии СПФ, являются трехслойные пакеты, которые позволяют получать полые гофрированные конструкции. Способ их изготовления запатентован в США еще в 1975 году (Pat.US 3927817). Тем не менее, до сих пор ведутся исследования формообразования гофрированных конструкций, как в России, так и за рубежом, направленные на повышение качества конструкций, в частности, за счет устранения складкообразования [4, 5]. Следует отметить, что одним из вариантов решения проблемы наружных складок является использование в качестве заготовки наполнителя лист с ультрамелкозернистой (УМЗ) структурой [6].

Литература

1. А.А. Kруглов, F.U. Enikeev, R.Ya. Lutfullin // *Materials Science and Engineering: A* 323 (1-2) (2002) P. 416-426.
2. А.А. Круглов // *Проблемы машиностроения и надежности машин*. 2014. № 4. С. 32-36.
3. А.А. Круглов // *КШП. ОМД*. 2008. № 4. С. 32-37.
4. А.А. Kруглов, A.F. Karimova, F.U. Enikeev // *Letters on Materials*. 2018. 8(2) P. 174-177.
5. А.А. Kруглов, O.A. Rudenko, R.R. Mulyukov et al. // *Letters on Materials*. 2019. 9(4). P. 433-435.
6. А.А. Kруглов, R.Ya. Lutfullin, R.R. Mulyukov et al. // *Mater. Sci. Forum*. 838–839 (2016) 610–614.

ПОИСК УСЛОВИЙ ТВЕРДОФАЗНОГО СОЕДИНЕНИЯ МИНИАТЮРНЫХ ДЕТАЛЕЙ ИЗ ВЫСОКОПРОЧНОЙ СТАЛИ МЕТОДОМ МАГНИТНО-ИМПУЛЬСНОЙ СВАРКИ

В.И. Крутиков¹, С.Н. Паранин¹, А.В. Спирин¹, Е.Ю. Зайцев, С.В. Петрова²

¹Институт электрофизики УрО РАН, Екатеринбург

²Институт машиноведения УрО РАН, Екатеринбург

krutikov@iep.uran.ru

Тонкостенные трубы из ферритно-мартенситных сталей типа Gr.91 и НТ-9, легированных 9–12% хрома и 1% молибдена и ванадия, интересны как материал трубопроводов, работающих при высоких температурах и давлениях. Особые требования предъявляются к их сварным соединениям, при этом жидкофазная сварка нарушает структуру этих материалов, поэтому ведутся исследования по твердофазной сварке, в частности контактной [1]. Быстрая сварка пластической деформацией позволит дополнительно снизить выделение тепла в материале. Магнитно-импульсная сварка [2] (МИС) – это соединение материалов посредством высокоскоростного удара, которое может быть реализовано по твердофазному механизму за счет совместной пластической деформации приконтактных объемов свариваемых деталей. В этой технологии, в отличие от более широко известной сварки взрывом, перед ударом для разгона одной или обеих деталей применяют сильное импульсное магнитное поле.

В настоящей работе проведены эксперименты по МИС пар деталей «труба-коническая заглушка» и охарактеризованы приготовленные образцы. Материалы труб и заглушек, взятых для исследований: труба из STS410 (аналог 12X13) и заглушка из SUS430 (аналог 12X17); труба и заглушка из ферритно-мартенситной стали Gr.91 (аналог 10X9МФБ); труба и заглушка из мартенситной стали НТ-9 (аналог 20X12ВНМФ). Химический состав материалов предварительно определялся при помощи оптического эмиссионного спектрометра SPECTROMAXx. Внешний диаметр стальных труб составлял от 7 до 9 мм, а толщина стенки от 0,5 до 0,6 мм.

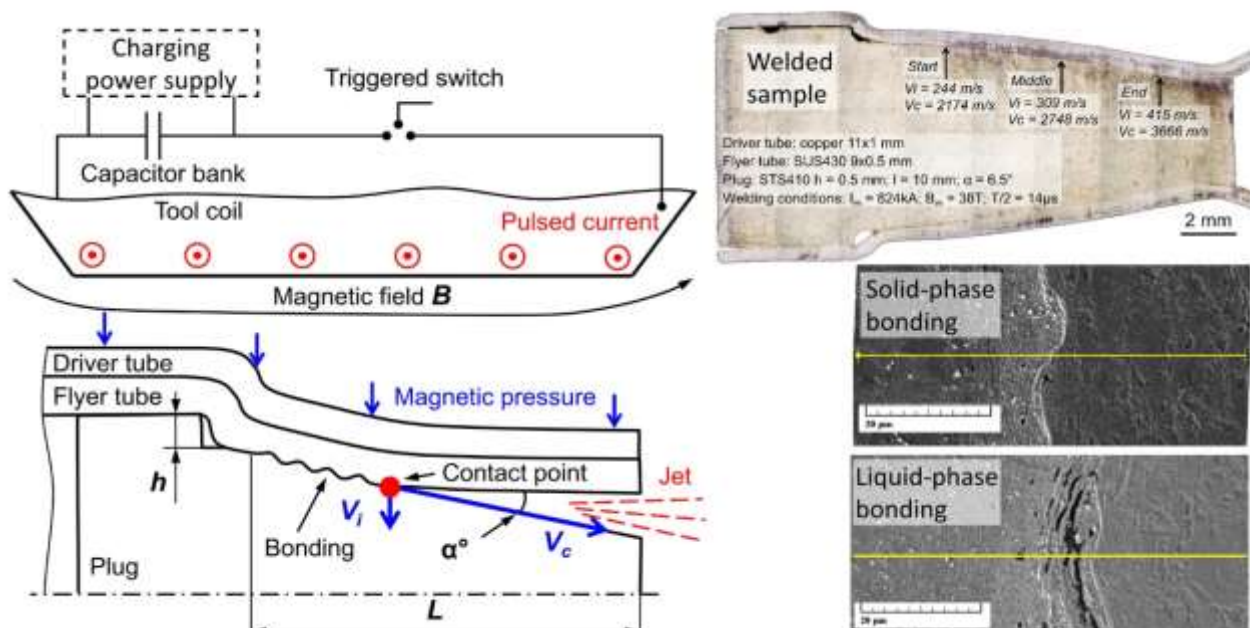


Рис. 1. Схема процесса магнитно-импульсной сварки, оптическая и электронная микроскопия продольного шлифа образца с видами твердофазного и жидкофазного соединений

Эксперименты по магнитно-импульсной сварке проводили на генераторе импульсных токов (ГИТ) емкостью 430 мкФ, индуктивностью 15 нГн и максимальным зарядным напряжением 25 кВ. Амплитуда магнитных полей в экспериментах составляла 38–45 Тл, длительность полупериода тока в разрядном контуре ГИТ – 14 мкс, что соответствует частоте 36 кГц. По оптическим микрофотографиям шлифов продольного разреза образцов выявили область, в которой получилось сварное соединение. Для проведения структурных исследований был использован сканирующий электронный микроскоп Tescan Vega II XMU с энергодисперсионной приставкой INCA Energy 450. Для поиска диффузионных или вихревых зон был проведен микрорентгеноспектральный анализ (МРСА) с построением элементной карты перпендикулярно границе материалов в сварном соединении. Поиск условий твердофазного соединения осуществляли по совокупности данных, полученных из оптической и электронной микроскопии образцов с учётом данных картирования и построения профилей распределения отдельных химических элементов. Область проплавления находили по совокупности признаков – наличию пустот, следов пузырей, трещин, а также повышенному содержанию кислорода.

Оптимальные параметры магнитно-импульсной сварки определяются «окном свариваемости», описываемым диапазоном радиальных V_i и контактных V_c скоростей стенки трубы в момент её столкновения с заглушкой. V_i находили из численного решения уравнения движения участка трубы под действием давления магнитного поля. Скорости точки контакта рассчитывались как $V_c = V_i/\sin(\alpha)$, где α – угол конуса заглушки. Совместная обработка микрофотографий шлифов образцов и результатов расчётов динамики оболочки позволили установить соответствие между видом соединения и скоростями точек стенки трубы в момент соударения.

При изучении шлифов соединений образцов на макроуровне были выявлены три характерных участка, отличающихся между собой по строению. Начальный участок был расположен на широкой стороне конусной части заглушки, на нём начинают появляться визуальные признаки сварного соединения. Средний участок следует за начальным в сторону узкой части конуса заглушки, на нём сварное соединение характеризуется наибольшей стабильностью, бывает волнообразным или с участками проплавления. Конечный участок ближе всего к торцу конусной части заглушки, на нём встречаются наиболее крупные волны, но также и непровары.

Сварка трубы из STS410 и заглушки из SUS430 произошла в диапазоне радиальной скорости V_i от 244 м/с до 415 м/с и скорости точки контакта V_c от 2170 м/с до 3670 м/с. При значениях V_i от 310 до 415 м/с и V_c от 2750 до 3670 м/с соединение выглядит твердофазным как на оптической микроскопии, так и на СЭМ – наблюдается чёткая граница между трубой и заглушкой, не видно области проплавления и пузырей. В этой области распределение химических элементов, которыми отличаются исходные составы этих сталей, то есть хрома и никеля, меняется скачкообразно, кроме того, не наблюдается повышения содержания кислорода, указывающего на следы плавления. Это позволяет подтвердить вывод о получении твердофазного соединения. На этом же образце видны и участки жидкофазного соединения с пузырьками в металле, на профиле распределения химических элементов наблюдается плавное изменение количества хрома и никеля, ярко выражено повышение содержания кислорода. Вблизи границы материалов сварного соединения со стороны трубы отмечается фрагментация структурных элементов на глубину до 20 мкм, связанная с деформацией приповерхностных слоев детали трубы при ее интенсивном соударении с заглушкой в процессе магнитно-импульсной сварки.

Литература

- [1] O. Doyen, B. Le Gloannec, A. Deschamps, [et al.]. J. Nucl. Mater. 2019. V. 518, 326–333.
- [2] А.А. Дудин Магнитно-импульсная сварка металлов. М.: Металлургия, 1979. - 128 с.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-79-00307, <https://rscf.ru/project/22-79-00307/>

АТОМИСТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ВОДОРОД-СОРБЦИОННОЙ ЕМКОСТИ ЧЕШУЙКИ СКОМКАННОГО ГРАФЕНА ЛЕГИРОВАННОГО АТОМАМИ ЛИТИЯ

К.А. Крылова, Ю.А. Баимова

Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, Уфа
bukreevakarina@gmail.com

В настоящее время, одной из важных задач науки и техники является поиск технологий для увеличения эффективности и снижения экологической нагрузки производства и использования энергии. Наиболее перспективным кандидатом на роль источника энергии является водород, который предлагает высокую плотность энергии, чистый выхлоп при сгорании, и возможность его использования в различных секторах экономики, включая электроэнергетику, транспорт и мн. др. Однако, существующие сегодня способы хранения водорода не соответствуют требованиям предъявляемым к ним, а именно, количество сорбируемого водорода должно быть не меньше 3 масс.% при нормальных условиях, а температура разводороживания должна быть ниже 150°C [1]. Поэтому, современные исследования в области сред для хранения газов сосредоточены на поиске материалов, которые бы обладали высокой водород-сорбционной емкостью.

Одним из перспективных сред для хранения водорода, являются углеродные структуры, а именно скомканный графен. Связано это с тем, что он обладает высокой пористостью, хорошей адсорбционной способностью ко многим газовым и жидким смесям и имеет большую удельную площадь поверхности. Однако при нормальных условиях (300 К и нормальном атмосферном давлении) водород-сорбционная способность скомканного графена около 1 масс.% [2]. Этого показателя недостаточно для использования скомканного графена в водородной энергетике в качестве материала для хранения водорода. Поэтому сегодня ведутся исследования в области улучшения водород-сорбционной способности скомканного графена. Установлено, что повышение давления и снижения температуры приводит к улучшению сорбционной емкости таких структур [2,3].

Еще одним эффективным способом улучшения водород-сорбционной способности углеродных структур, является легирование их атомами различных металлов. Например, добавление частиц лития может не только повысить производительность и эффективность сорбции водорода, но и использоваться для контроля селективности на различные газы [4]. В работе [5] показано, что емкость хранения водорода в графене легированном литием составляет 6,5 масс.%.

В связи с этим, в данной работе с помощью молекулярной динамики исследуется особенность процесса наводороживания чешуйки скомканного графена с частицами лития и определение оптимальной концентрации лития, которая покажет лучшие водород-сорбционными свойства.

Чешуйка скомканного графена для молекулярно-динамического моделирования получена путем вырезания 2 атомных рядов из углеродной нанотрубки диаметром 2 нм и длиной 2,5 нм (Рис. 1, атомы углерода показаны серым цветом). До вырезания атомов углерода в нанотрубке было – 308 атомов, а после вырезания осталось - 286 атомов. Атомы лития помещались внутрь чешуйки скомканного графена (см. Рис. 1 (б и в), атомы лития представлены зеленым цветом). В работе исследовались чешуйки скомканного графена с разным количеством атомов Li: 0, 16 и 64 атомов. Каждая из исследуемых структур помещалась в атмосферу водорода (на Рис. 1 атомы водорода показаны голубым цветом). Атмосфера водорода создавалась из отдельных атомов H, которые в процессе предварительной выдержки при температуре 300 К с последующей минимизацией структуры формировали молекулы H₂. Атмосфера водорода состояла из 3600 атомов водорода, после температурного воздействия более 80 % атомов водорода перешли в молекулярную форму.

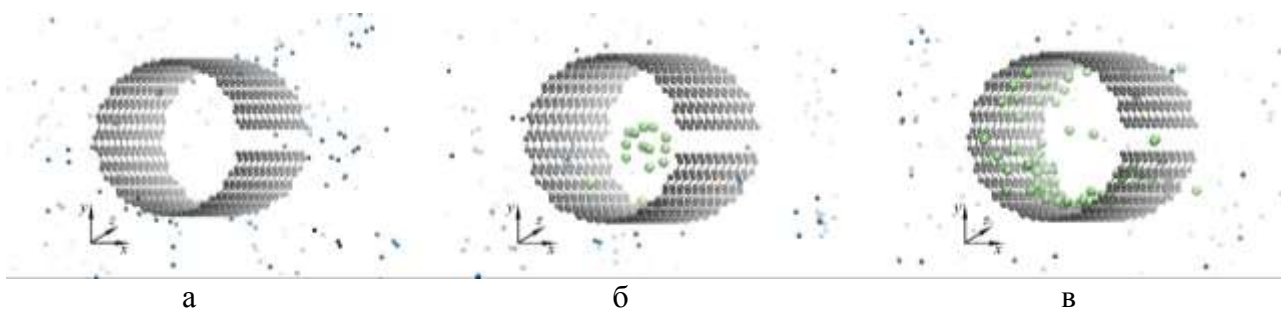


Рис. 1. Исходная структура чешуйки скомканного графена без атомов лития (а) и легированного литием: 16 (б) и 64 атома Li (в). Атомы углерода, водорода и лития показаны серым, голубым и зеленым цветом соответственно.

Молекулярно-динамическое моделирование проводилось с помощью свободно распространяемого пакета LAMMPS [6,7]. Межатомное взаимодействие С-С и С-Н описывалось с помощью потенциала AIREBO [8], а взаимодействие Li-Li, Li-C и Li-H описывалось потенциалом Морзе [9,10].

В процессе молекулярно-динамического моделирования задавались периодические граничные условия. Чешуйка скомканного графена была зафиксирована, чтобы исключить ее раскрытие при температурном воздействии. Температура контролировалась с помощью термостата Носе-Гувера с NPT ансамблем (где N - атомный номер, P - давление, T - температура, эти параметры остаются неизменными в процессе моделирования). Визуализация структуры осуществлялась с помощью программы (Visual Molecular Dynamics), а анализ водород-сорбционной емкости проводился через изменение гравиметрической плотности водорода исследованных структур с помощью собственных программных пакетов. Подробное описание расчета водород-сорбционной емкости скомканного графена описано в наших ранних работах [11,12].

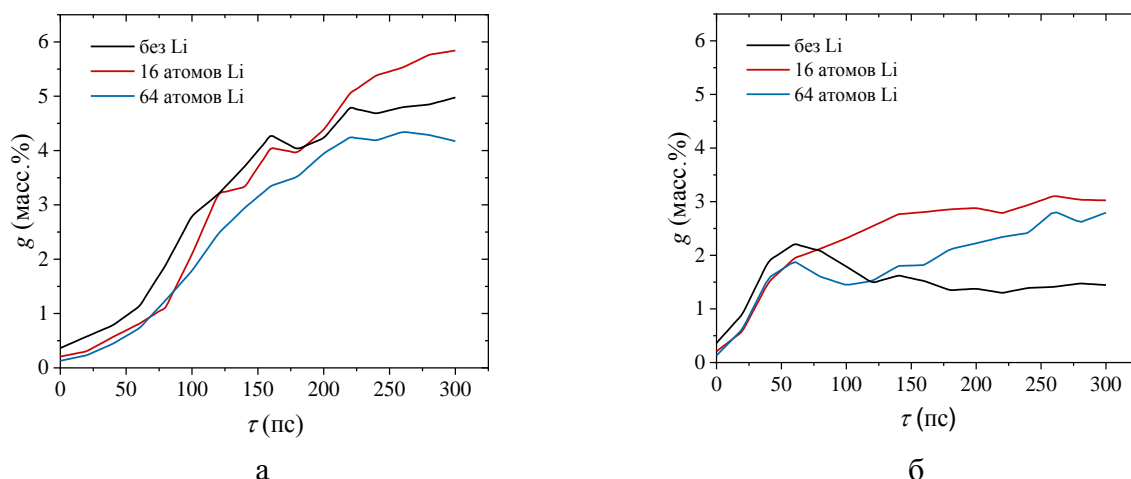


Рис. 2. Зависимость гравиметрической плотности чешуек скомканного графена легированного атомами лития и без них от времени выдержки при 77 (а) и 300 К (б).

Наводораживание чешуйки скомканного графена производилось в процессе выдержки при температурах 300 и 77 К в течение 300 пс. На Рис. 2 (а) и (б) показаны кривые зависимости гравиметрической плотности от времени выдержки при 77 и 300 К соответственно чешуйки скомканного графена с разным количеством атомов лития в ней. Видно, что наибольшая гравиметрическая плотность наблюдается у чешуйки скомканного графена с 16 атомах лития не зависимо от температуры выдержки. Однако после выдержки при 77 К в течение 300 пс величина гравиметрической плотности составляет 6 масс.%, а после выдержки при 300 К – около 3 масс. %. При 77 К величина g на 20 % выше, чем у графеновой чешуйки без атомов лития, а при 300 К гравиметрическая плотность выше у

чешуйки скомканного графена с 16 атомами лития в 2 раза по сравнению с чешуйкой скомканного графена без атомов лития. Это связано с тем, что при низкой температуре водород оседает и на частицы лития и на поверхность чешуйки скомканного графена, а возрастание температуры до 300 К приводит к большим температурным флуктуациям атомов водорода, которые разрушают слабые силы Ван-дер-Ваальса образовавшиеся между водородом и поверхностью углерода. Однако увеличение количества атомов лития в 4 раза приводит к снижению величины g , что связано с разделением частички лития на отдельные атомы или группы атомов, большая часть из которых оседает на внутренней поверхности графеновой чешуйки. Отметим, что гравиметрическая плотность чешуйки графена с 64 атомами лития выше на 86 % при 300 К, чем у чешуйки графена без атомов лития при той же температуре.

Полученные данные полезны для создания новых материалов для хранения и транспортировки водорода. Например, скомканный графен вместе с литием может быть использован в качестве водородных топливных элементов при более низкой температуре. В то же время, для создания таких материалов работающих при более высокой температуре следует использовать другой подход или другие технологии. Дальнейшие исследования в этой области могут привести к разработке новых и более эффективных материалов, применяемых в качестве среды для хранения и транспортировки водорода.

Работа выполнена в рамках Государственного задания молодежной лаборатории ИПСМ РАН.

Литература

1. N.T. Stetson. Hydrogen Storage Program Area. [Presentation] U.S. Department of Energy. June 8 - 12, 2015.
2. A. Ghosh, et. al. // J. Phys. Chem. C. 2008. 112 (40). P. 15704–15707.
3. B. Panella, et. al. // Carbon. 2005. 43 (10). P. 2209–2214.
4. H. Jung, et. al. // Carbon. 2021. 172. P. 81-86.
5. W. Liu, et. al. // J. Phys. Chem. C. 2009. 113. P. 2028–2033.
6. S. Plimpton // Journal of Computational Physics. 1995. 117 (1). P. 1–19.
7. A. P. Thompson, et. al. // Computer Physics Communications. 2022. 271. P. 108171.
8. S. J. Stuart, et. al. // J. Chem. Phys. 2000. 112 (14). P. 6472–6486
9. A. Galashev, et. al. // Computation. 2019. 7. 60.
10. W.-C. Qiang, et. al. // Physics Letters A. 2007. 363. P. 169–176.
11. N. G. Apkadirova, et. al. // Letters on Materials. 2022. 12 (4s). P. 445-450.
12. N. G. Apkadirova, et. al. // Materials Physics and Mechanics. 2021. 47. P. 817-822.

ВЛИЯНИЕ ИСХОДНОГО СОСТОЯНИЯ НА СТРУКТУРИРОВАНИЕ И УПРОЧНЕНИЕ АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА 1965 ПРИ КРИОПРОКАТКЕ

**С.В. Крымский, Е.В. Автокротова, О.Ш. Ситдилов,
С.В. Терешкин, М.А. Ахметшин, М.В. Маркушев**

*Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, Уфа
stkr_imspp@mail.ru*

Методами оптической металлографии, рентгеноструктурного анализа, просвечивающей и растровой электронной микроскопии, оценки твердости (HV) исследовали структуру и прочность высокопрочного алюминиевого сплава 1965 (Al-8,1Zn-2,2Mg-2,3Cu-0,27Sc-0,10Zr-0,10Mn, вес.%) до и после изотермической прокатки при температуре жидкого азота. Криопробатку (КП) проводили дробно с однократной степенью 5-7% до суммарных обжатий 70%. Исследовали два предварительно закаленные состояния сплава: а) стандартный гомогенизированный слиток с равноосными зернами диаметром около 20 мкм и б) всесторонне изотермически кованый (ВИК) слиток с преимущественно рекристаллизованной структурой с размером зерна (d_z) порядка 6 мкм (Рис. 1). Помимо более дисперсной структуры матрицы, ВИК состояние характеризовалось меньшим размером избыточных фаз, их более однородным распределением в объеме, меньшей долей высокоугловых границ ($F_{вуг}$) и меньшим средним углом разориентировки границ (Θ), а также большей плотностью дислокаций (ρ). Такие изменения структуры привели к повышению твердости слитка на 15 HV (Табл. 1).

Таблица 1. Параметры структуры и твердость сплава 1965 до и после криопробатки (КП).

Состояние	HV	$d_{сз}$, мкм	d_z , мкм	Θ , град	$F_{вуг}$, %	ОКР, нм	ρ , 10^{14} м^{-2}
Слиток	125	3,0	20	39	89	114±2	0,006
Слиток+КП 34%	182	0,9	5	10	17	35±2	6
Слиток+КП 56%	186	0,9	4	10	15	28±7	7
Слиток+КП 73%	202	0,9	2	9	12	25±2	7
ВИК	140	1,8	6	27	63	-	-
ВИК + КП 33%	185	0,9	5	13	25	32±2	6
ВИК + КП 54%	200	0,9	4	10	18	21±4	9
ВИК + КП 70%	212	0,8	4	10	15	19±3	9

Оценка влияния исходной структуры на прокатываемость сплава показала, что в ВИК заготовке трещины формируются при больших степенях. В результате, после прокатки с максимальной степенью в слитке их количество и размер были значительно больше. Основной причиной меньшей трещиностойкости слитка, по-видимому, является облегченное образование микротрещин в приграничных областях вследствие хрупкого разрушения грубых прослоек (конгломератов и их составляющих [1]) избыточных фаз. А также менее энергоемкое развитие трещин по границам литых зерен из-за наличия зон, свободных от выделений (ЗСВ) алюминидов переходных металлов (ПМ). Указанные структурные факторы были в значительной степени устранены при большой пластической деформации слитка методом ВИК, что позволило в последующем прокатать поковку с обжатиями вплоть до 70% с минимальным торцевым растрескиванием. Такой результат был обусловлен меньшей локализацией макро- и микропластической деформации в матрице с измельченными зернами

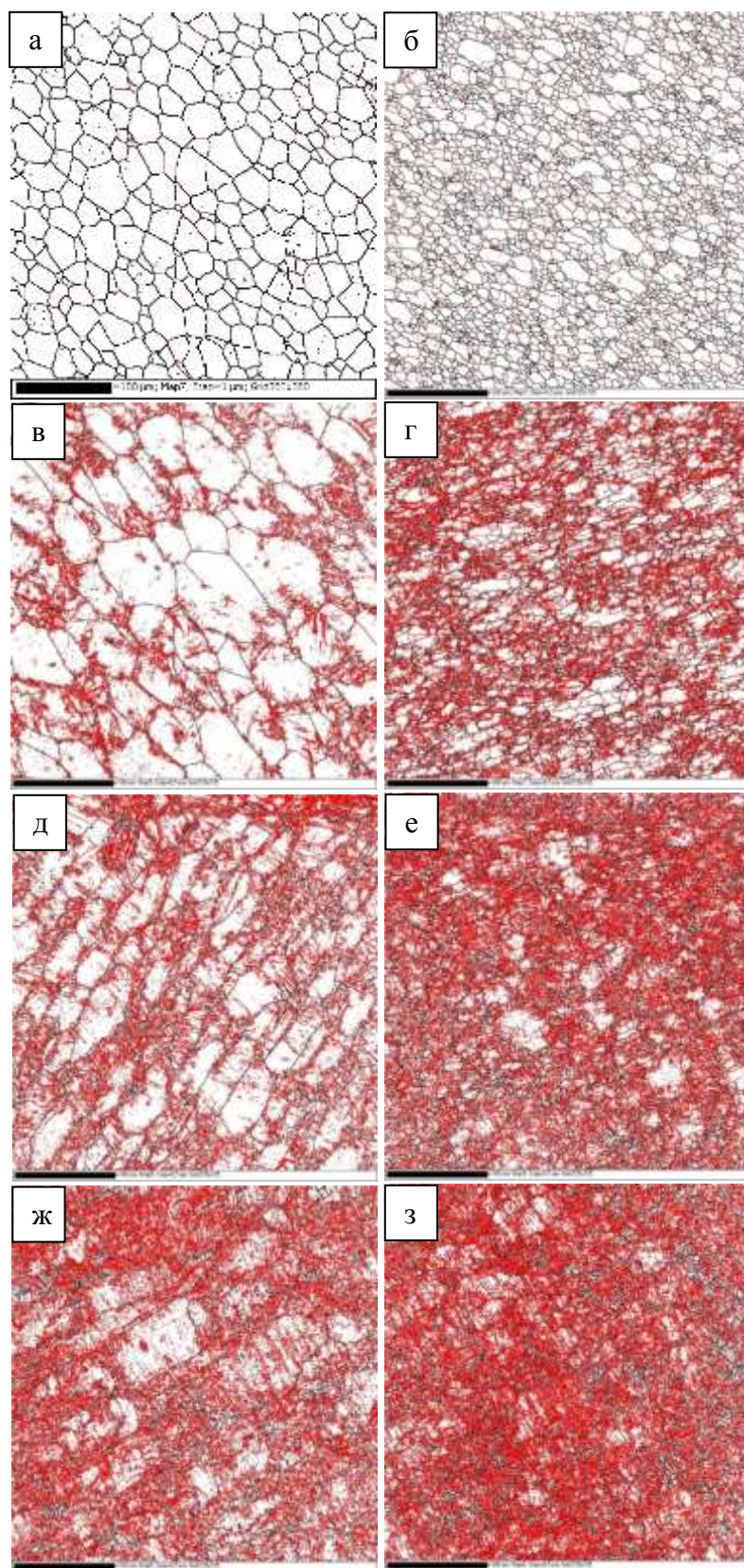


Рис. 1. EBSD карты границ сплава 1965 до (а, б) и после криопрокатки до 30 (в, г), 50 (д, е) и 70% (ж, з). (а, в, д, ж) – гомогенизированный слиток, (б, г, е, з) слиток после ВИК. Темные линии – ВУГ, красные – МУГ от 2 град.

[2,3], а также формированием при ВИК новых границ, свободных от крупных частиц и ЗСВ. Кроме того, повышенная прокатываемость была вызвана преобразованием при ВИК структуры «старых» границ вследствие их миграции одновременно с механическим

дроблением и пространственным перераспределением в приграничных областях контактировавших с ними избыточных фаз, а также перераспределением наноразмерных выделений алюминидов ПМ.

Установлено, что основные структурные изменения обоих состояний, имевшие место при КП, были преимущественно связаны с формированием и развитием дислокационно-ячеистой структуры матрицы. Эти процессы определяли и уровень прочности сплава.

Трансформация структуры слитка при КП осуществлялась следующим образом. Сначала, наряду с вытягиванием исходных зерен вдоль направления прокатки и аккумулярованием дислокаций, происходила локализация деформации с образованием слаботориентированных дислокационных ячеек вблизи тройных стыков и границ исходных зерен, вдоль которых, как правило, располагались грубые избыточные фазы и ЗСВ. С увеличением степени деформации процесс формирования ячеистой структуры постепенно захватывал все больший объем зерен и все большее их количество. Одновременно в части зерен/их объеме происходило совершенствование ранее сформированной деформационной структуры, что выражалось в том, что границы ячеек становились более узкими (менее размытыми) и более упорядоченными вследствие увеличения в них плотности дислокаций. При этом перераспределению дислокаций и формированию более равновесных конфигураций в виде стенок и границ ячеек препятствовало большое количество наноразмерных когерентных алюминидов ПМ. Поэтому, даже после 70% деформации структура оставалась сильно нагартованной, слаботориентированной (Табл.1, Рис.1).

Зарождение и развитие деформационной структуры в ВИК заготовке происходили по аналогичному сценарию, с одной существенной разницей, заключавшейся в том, что эти процессы протекали более однородно в ее объеме. В результате формировавшаяся структура отличалась большей гомогенностью на всех стадиях прокатки. Это, в первую очередь, было вызвано тем, что деформации был подвержен материал с более чем в три раза меньшими зернами и в десять раз меньшими субзернами, если учесть малоугловые границы, которые в слитке практически отсутствовали. Однако более существенной представляется другая причина, заключавшаяся в более однородном пространственном распределении частиц вторых фаз, активно влиявших на движение и перераспределение дислокаций. К ним, прежде всего, относятся дисперсные алюминиды ПМ. Судя по всему, и принимая во внимание данные [4,5], длительнаяковка сплава при высоких температурах негативно сказалась на их дисперсности (количестве и размере). Как следствие, это облегчило динамический возврат и образование ячеек в тех местах, где они были "запрещены" в слитке. Обращает на себя внимание и то, что, несмотря на указанные различия, как и на качественную разницу EBSD-карт границ (Рис.1), линейные и угловые параметры структуры обоих состояний после прокатки до 50 и 70% были близки (Табл. 1). При этом исходное различие в их твердости в 10-15HV сохранялось в процессе всей прокатки, означая наследование эффекта исходного структурного состояния.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-19-00702 <https://rscf.ru/project/23-19-00702>. Работы проводились на базе Центра коллективного пользования ИМСП РАН «Структурные и физико-механические исследования материалов».

Литература

1. С.В. Крымский, Д.К. Никифорова, М.Ю. Мурашкин и др. // Перспективные материалы. 2011. № 12. С. 387-391.
2. M.Kh. Rabinovich, M.V. Markushev // J. Mater. Sci. 1996. V. 31. № 18. P. 4997-5001.
3. М.В. Маркушев // Деформация и разрушение материалов. 2007. № 12. С. 26-32.
4. E. Avtokratova, O. Sitdikov, O. Mukhametdinova et al. // Journal of Alloys and Compounds. 2016. № 673. P. 182-194.
5. E.V. Avtokratova, O.Sh. Sitdikov, R.R. Zagitov, M.V. Markushev // Letters on Materials. 2022. V. 4(s). P. 388 – 393

ВЛИЯНИЕ УГЛЕРОДА И КАРБИДА КРЕМНИЯ НА КИНЕТИКУ СПЕКАНИЯ, МИКРОСТРУКТУРУ И СВОЙСТВА КЕРАМИК НА ОСНОВЕ КАРБИДА ВОЛЬФРАМА

Е.А. Ланцев¹, А.В. Нохрин¹, П.В. Андреев¹, К.Е. Сметанина¹, Н.В. Исаева²

Национальный исследовательский

*¹Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
Нижний Новгород, Россия*

*²ФГБУН Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва,
Россия*

elancev@nifti.unn.ru

В настоящее время большой интерес вызывают мелкозернистые керамики на основе чистого (binderless) карбида вольфрама. Ключевой особенностью керамики на основе карбида вольфрама является сочетание высокой твердости ($H_v > 30$ ГПа) и повышенного коэффициента трещиностойкости ($K_{IC} > 4-5$ МПа·м^{1/2}). Для повышения механических свойств керамики на основе карбида вольфрама в них добавляют частицы оксидов, карбидов и нитридов [1-3]. Предварительные исследования свидетельствуют о больших перспективах дисперсно-упрочненных керамики WC-SiC с повышенной прочностью и твердостью [4].

Целью работы являлось изучение особенностей высокоскоростного спекания керамики WC-SiC с различным содержанием углерода, а также исследование влияния режимов спекания на параметры микроструктуры, фазовый состав и механические свойства керамики WC-SiC.

В качестве объектов исследования выступали нанопорошки монокарбида вольфрама α -WC. Нанопорошки α -WC были получены методом плазмохимического синтеза с последующим отжигом в водороде при температуре 1050°C (3 ч).

В нанопорошок α -WC добавляли 0.3 и 0.5 вес.% C в виде коллоидного графита и 1, 3, 5 вес.% нанопорошков β -SiC со средним размером частиц 45-55 нм. Порошки перемешивались в планетарной мельнице Pulverisette 6. Общая масса каждой партии порошка составляла 50 г. Для уменьшения степени агломерированности перед перемешиванием порошки подвергались двухстадийной ультразвуковой обработке (УЗО) с использованием UP200Ht (Hielscher UP 200 Ht). Полученная суспензия помещалась в вакуумный шкаф Binder и высушивалась при температуре 50°C и давлении 100 мбар в течение двух часов.

Спекание цилиндрических образцов диаметром 12 мм и высотой $h = 5-6$ мм проводилось при помощи установки Dr. Sinter model SPS-625. Спекание осуществлялось в вакууме (6 Па), в графитовых пресс-формах с внутренним диаметром 12.8 мм, путем пропускания миллисекундных (3.3 мс) импульсов постоянного тока большой мощности (до 5 кА) через графитовую пресс-форму. С использованием dilatометра, входящего в состав установки Dr. Sinter model SPS-625, определялась температурная зависимость эффективной усадки порошков $L_{eff}(T)$. Для учета вклада термического расширения пресс-формы $L_0(T)$ производился эксперимент по нагреву пустых пресс-форм. Истинная величина усадки (L) определялась по формуле: $L(T) = L_{eff}(T) - L_0(T)$. Спекание осуществлялось путем нагрева с заданной скоростью (50 °C/мин) до температуры спекания T_s с последующим охлаждением в свободном режиме. Величина приложенной нагрузки составляла 70 МПа. Время выдержки t_s при температуре T_s составляло 0, 3 и 30 мин.

Перед исследованием микроструктуры, фазового состава и механических свойств образцы подвергались механической шлифовке для устранения науглероженного слоя толщиной ~300-350 мкм, образующегося из-за диффузии углерода из графитовой пресс-формы в поверхность керамического образца.

Установлено, что увеличение времени выдержки (t_s) при температуре $T_s = 1350^\circ\text{C}$ приводит к увеличению среднего размера зерна в керамиках, а также к повышению

объемной доли аномально крупных зерен (рис. 1). Стоит отметить, что при увеличении времени t_s от 3 до 30 мин в микроструктуре керамик WC + 0.3%С и WC + 1%SiC + 0.3%С наблюдается увеличение размера и объемной доли аномальных зерен, которые растут в кристаллографически-приоритетных направлениях. Увеличение времени изотермической выдержки t_s для керамик с добавкой 3 и 5%SiC не приводит к появлению аномально крупных зерен, но наблюдается достаточно заметное увеличение среднего размера зерен матрицы (рис. 1).

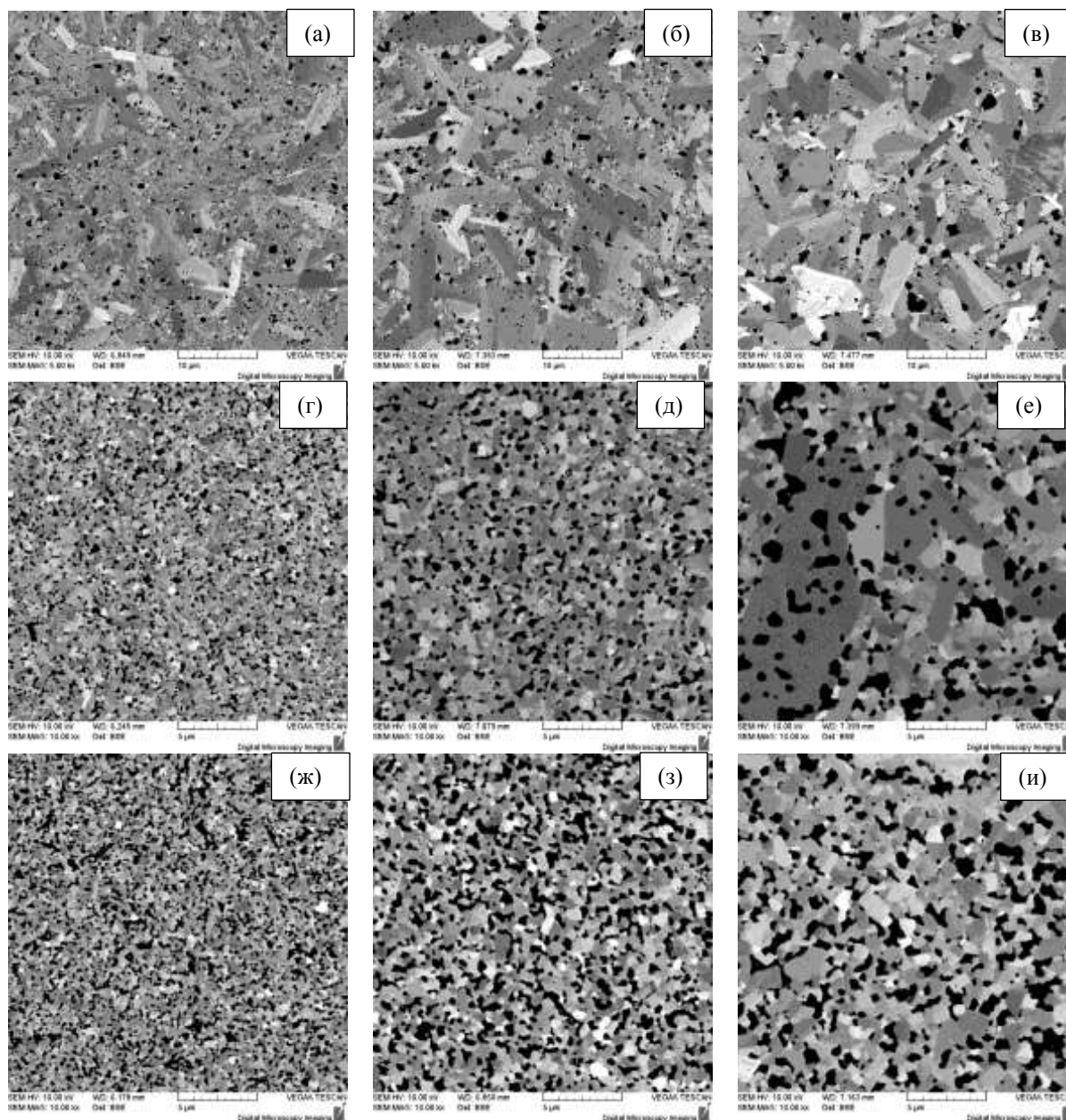


Рис. 1. Микроструктура керамик WC + 0.3%С с 1% (а, б, в), 3% (г, д, е), 5%SiC (ж, з, и) полученных методом ЭИПС с выдержкой в течении $t_s = 0$ (а, г, ж), 3 (б, д, з) и 30 мин (в, е, и) при температуре $T_s = 1350^\circ\text{C}$ РЭМ

Обобщая результаты анализа, можно сделать заключение, что при увеличении концентрации углерода в составе нанопорошков карбида вольфрама происходит смещение кривых усадки при ЭИПС в сторону меньших температур. В карбиде вольфрама с повышенным содержанием углерода наблюдается аномальный рост зерен, который приводит к заметному снижению механических характеристик керамик. При ЭИПС нанопорошков

карбида вольфрама оптимальным является добавление 0.3% графита. Это приводит к снижению интенсивности образования нежелательных частиц W_2C . Введение в состав нанопорошков 0.3% графита приводит к увеличению твердости карбида вольфрама до 28.8 ГПа с одновременным снижением трещиностойкости до $K_{IC} = 3.6 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$

Методом электроимпульсного («искрового») плазменного спекания получены образцы керамики $WC + SiC + 0.3\%C$ с высокой относительной плотностью (95.4-98.1%). Керамики имеют однородную ультрамелкозернистую микроструктуру с размером зерна 0.1-0.2 мкм и повышенными механическими свойствами. Введение в состав плазмохимического нанопорошка карбида вольфрама частиц SiC уменьшает температуру окончания усадки при ЭИПС на $\sim 150^\circ\text{C}$ и позволяет уменьшить объемную долю аномально крупных зерен. Кинетика уплотнения порошков $WC + SiC + 0.3\%C$ носит трехстадийный характер; кинетика спекания порошков на Стадии II («средние температуры») и Стадии III («высокие температуры») контролируются зернограничной и объемной диффузией углерода в карбиде вольфрама, соответственно. Образцы УМЗ керамики $WC + 1\%SiC + 0.3\%C$ имеет следующие характеристики: твердость $H_v = 19.1 \text{ ГПа}$, коэффициент трещиностойкость $K_{IC} = 5.2 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$, относительная плотность 97.4%.

Работа выполнена при поддержке РФФ № 22-73-10175.

Литература

1. J. Wachowicz, T. Dembiczak, G. Stradomski и др. Properties of WC-Co composites produced by the SPS method intended for cutting tools for machining of wood-based materials // Materials. 2021. №14(10). С. 2618.
2. D. Sivaprahasam, S. B. Chandrasekar, R. Sundaresan. Microstructure and mechanical properties of nanocrystalline WC-12Co consolidated by spark plasma sintering // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. 2007. №25(2). С.144-152.
3. M. Eriksson, M. Radwan, Zh. Shen. Spark plasma sintering of WC, cemented carbide and functional graded materials // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. 2013. №36. С.31-37.
4. A. Nino, Y. Nakaibayashi, S. Sugiyama, H. Taimatsu. Microstructure and Mechanical Properties of WC-SiC Composites // Materials Transactions. 2011. №52(8). С. 1641-1645.

МИКРОСТРУКТУРА И СВЕРХПЛАСТИЧНОСТЬ УЛЬТРАМЕЛКОЗЕРНИСТОГО АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА 1570С, ПОЛУЧЕННОГО ВСЕСТОРОННЕЙ ИЗОТЕРМИЧЕСКОЙ КОВКОЙ

О.Э. Латыпова¹, О.Ш. Ситдинов¹, Е.В. Автократова¹, Я.Р. Гатауллина², М.В. Маркушев¹

¹Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, Уфа

²Уфимский университет науки и технологий, Уфа

oksana@imsp.ru

Важная и актуальная задача современного материаловедения труднодеформируемых алюминиевых сплавов, легированных переходными металлами (ПМ), заключается в повышении их технологической пластичности. Одним из путей ее решения является перевод сплавов в состояние сверхпластичности (СП) путем придания им ультрамелкозернистой (УМЗ) (с размером зерна менее 10 мкм) структуры [1]. Цель данной работы – оценить характеристики СП сплава 1570С (Al-5Mg-0.18Mn-0.2Sc-0.08Zr-0.01Si-0,01Fe (вес. %)), подвергнутого всесторонней изотермической ковке (ВИК), установить оптимальные температурно-скоростные условия СП, а также структурные факторы, обеспечивающие наилучшие СП свойства. Эти данные важны как с практической точки зрения, так и для конститутивного моделирования с целью детализации взаимосвязи между параметрами микроструктуры и СП свойствами сплава.

Для измельчения зерен заготовки $\varnothing 80 \times 150$ мм, вырезанные из гомогенизированного слитка, последовательно осаживали и протягивали вдоль трех осей до суммарной эффективной степени деформации $\epsilon=12$ в изотермических условиях при 325°C . Статические испытания на растяжение образцов с размерами рабочей части $1,5 \times 3 \times 6$ мм³ проводили в интервале температур $400-500^\circ\text{C}$ и скоростей деформации $1,4 \times 10^{-3} - 1,4 \times 10^{-1}$ с⁻¹ на универсальном динамометре "Instron 1185". Микроструктуру сплава исследовали, используя широкий спектр стандартных методов оптической металлографии, сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии (СЭМ и ПЭМ).

После гомогенизации сплав имел однородную крупнозернистую структуру с равноосными зёрнами размером около 24 мкм (рис. 1а). Внутри зерен были равномерно

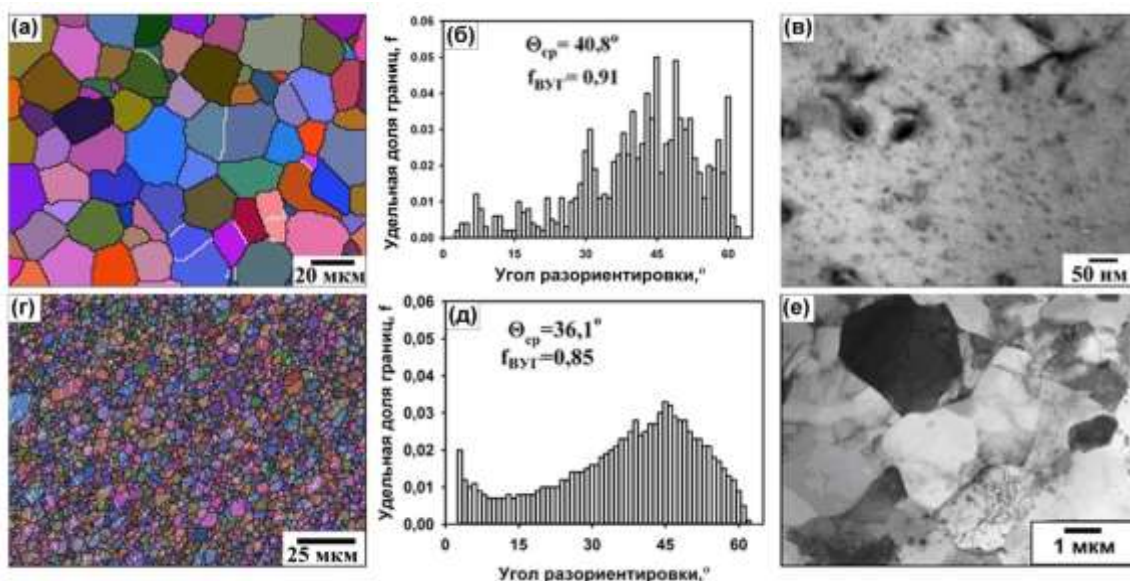


Рис. 1. Структура и спектры разориентировок границ в слитке (а-в) и заготовке (г-е) из сплава 1570С, подвергнутой ВИК: а,б,г,д - EBSD; в,е - ПЭМ

распределены когерентные матрицы дисперсоиды $Al_3(Sc,Zr)$ диаметром 5-10 нм (рис. 1в). Последующая ВИК привела к формированию смешанной зеренной/субзеренной структуры, состоящей на 90% из мелких зерен размером 2,2 мкм, с долей высокоугловых границ (ВУГ) около 80% (рис. 1г-е).

Испытания на растяжение показали, что сплав после ВИК проявил высокие СП свойства во всем исследованном интервале температур и скоростей деформации с удлинениями до разрушения более 500% и коэффициентом скоростной чувствительности напряжений течения (m) до 0,6 (рис. 2). Наибольшие удлинения (около 2800%) при коэффициенте $m \sim 0,4$ были зафиксированы при температуре 450°C и скорости деформации $5,6 \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$. Вместе с тем с ростом температуры деформации значения m непрерывно увеличивались, а их максимум смещался в сторону более высоких скоростей деформации.

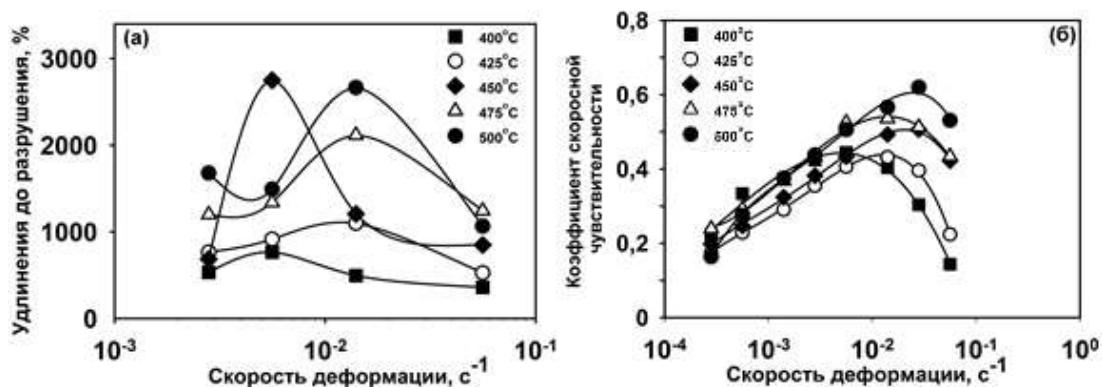


Рис. 2. Зависимости удлинения (а) и коэффициента скоростной чувствительности (б) от скорости деформации, полученные для сплава 1570С после ВИК

Анализ микроструктуры образцов после растяжения при 450°C и $5,6 \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ (рис. 3) позволил заключить, что одной из основных причин высоких значений удлинения сплава после ВИК являлась высокая термическая стабильность зеренной структуры, обусловленная главным образом наличием наноразмерных выделений $Al_3(Sc,Zr)$, подавлявших нормальный рост зерен. Так, в области захватов отжиг при 450°C привел к увеличению размера зерен всего до 4 мкм (рис. 3а,в). При этом в рабочей части образцов в процессе растяжения формировалась более крупнозернистая динамически рекристаллизованная структура с большей долей ВУГ и большим средним углом разориентировки границ (рис. 3б,г). Такое зональное различие в структуре растянутых образцов связано с разницей в интенсивности статического и динамического роста зерен. При растяжении равноосные зерна росли, вытягиваясь в направлении оси нагружения, и к моменту разрушения образца их размер составлял 5,4 и 3,6 мкм в продольном и поперечном направлениях соответственно. В результате коэффициент формы зерен достигал значения 1,7, типичного для сверхпластической деформации, когда наибольший вклад в общее удлинение материала вносит зернограничное проскальзывание [1]. В пользу последнего свидетельствовали и результаты анализа деформационного рельефа на поверхности образцов (рис. 4), который выявил характерные "смещения" зерен относительно друг друга. Было установлено, что зерна смещались (проскальзывали) как в плоскости шлифа, поворачиваясь на некоторый угол, так и в перпендикулярном направлении, образуя вертикальные ступеньки (рис. 4б). В результате на поверхности образцов можно было четко выделить отдельные зерна (рис. 4а).

Одной из основных причин разрушения сплава при СП было порообразование (рис. 4а). При этом объемная доля пор вблизи зоны разрушения достигала 6%, а сами поры приобретали вытянутую, "рваную" форму и сливались в строчки, вызывая расслоение материала вдоль оси образца.

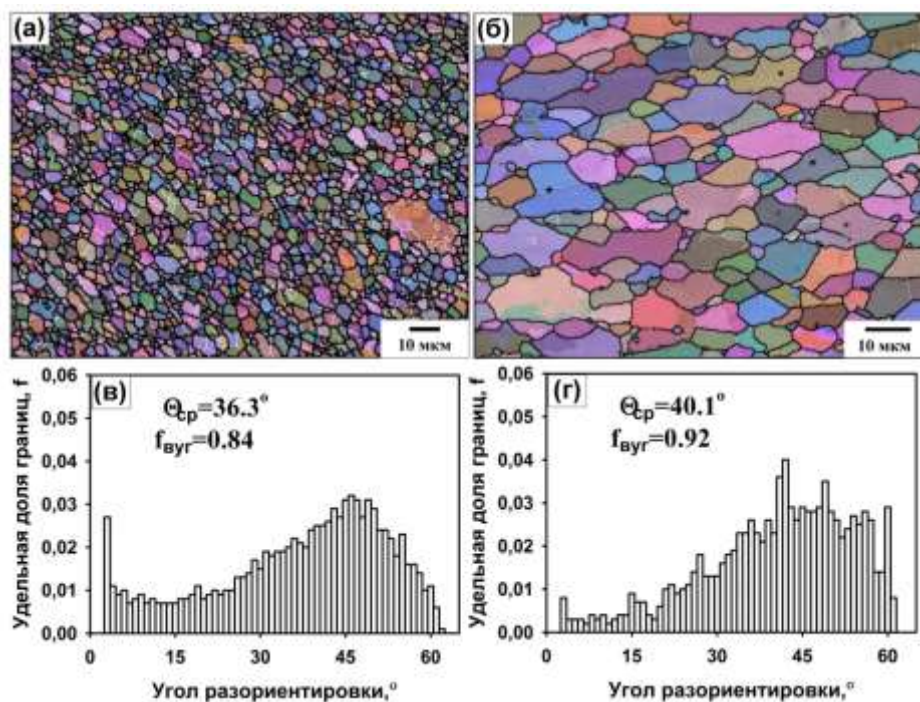


Рис. 3. EBSD карты и спектры разориентировок границ кристаллитов в образце из сплава 1570С, подвергнутого ВИК, после растяжения при 450°C и скорости деформации $5,6 \times 10^{-3} \text{ c}^{-1}$: (а,в) в области захватов, (б,г) в рабочей части

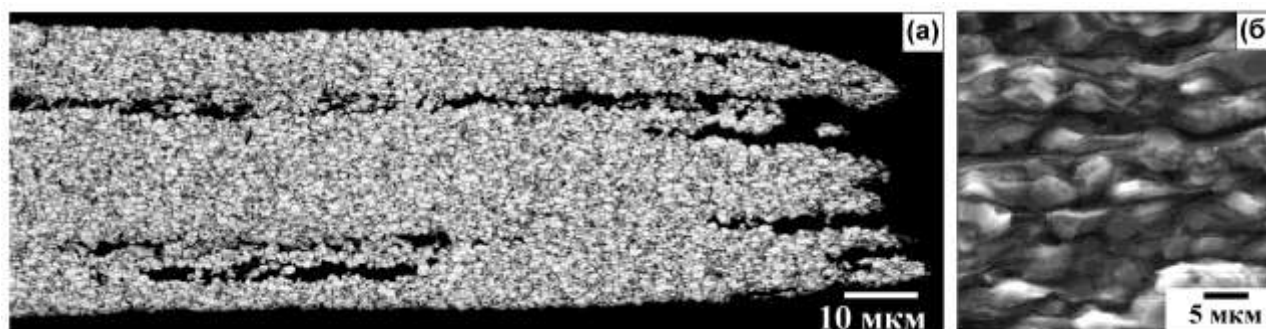


Рис. 4. Область рядом с шейкой (а) и деформационный рельеф на поверхности (б) образца из ВИК сплава 1570С, после растяжения при 450°C и скорости деформации $5,6 \times 10^{-3} \text{ c}^{-1}$

Сделан вывод, что ВИК как способ интенсивного измельчения зерен обладает значительным потенциалом для перевода сплавов типа 1570С в состояние СП с проявлением экстраординарных СП характеристик. Последнее обеспечивается высокой термической стабильностью формирующейся УМЗ структуры, как при статическом, так и при динамическом отжиге и, соответственно, значительным вкладом зернограничного проскальзывания в общую деформацию.

Литература

1. Р.Р. Мулюков, Р.М. Имаев, А.А. Назаров, М.Ф. Имаев, В.М. Имаев. Сверхпластичность ультрамелкозернистых сплавов: Эксперимент, теория, технологии. М.: Наука. 2014. 284 с.

Благодарности: Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ по государственному заданию ИМСП РАН (№ АААА-А19-119021390107-8) на базе Центра коллективного пользования «Структурные и физико-механические исследования материалов».

ВЛИЯНИЕ ИНТЕНСИВНОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ НА ИЗМЕНЕНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ СТАЛИ 03X13N10K5M2Ю2Т

А.В. Левина, Т.В. Мальцева

¹Уральский Федеральный университет, г. Екатеринбург

² ОАО «Каменск-Уральский металлургический завод», г. Каменск-Уральский
for_lav@mail.ru

Интенсивной пластической деформации (ИПД) подвергали образцы из аустенитно-ферритной стали 03X13N10K5M2Ю2Т в разном исходном состоянии: закалка от 1000°С в воду; закалка с последующим старением при 500°С в течение 1 ч; закалка с последующим старением при 650°С в течение 1 ч.

Структура исследуемой стали после закалки – аустенитно-ферритная. Причем количество аустенитной и ферритной фаз в закаленной стали примерно одинаково, и это соотношение сохраняется постоянным до температуры старения 500°С и только при нагреве выше 650°С наблюдаются процессы распада пересыщенных δ/γ -твердых растворов [1-4].

Микроструктура исследуемой стали в исходном состоянии представлена на рис.1.

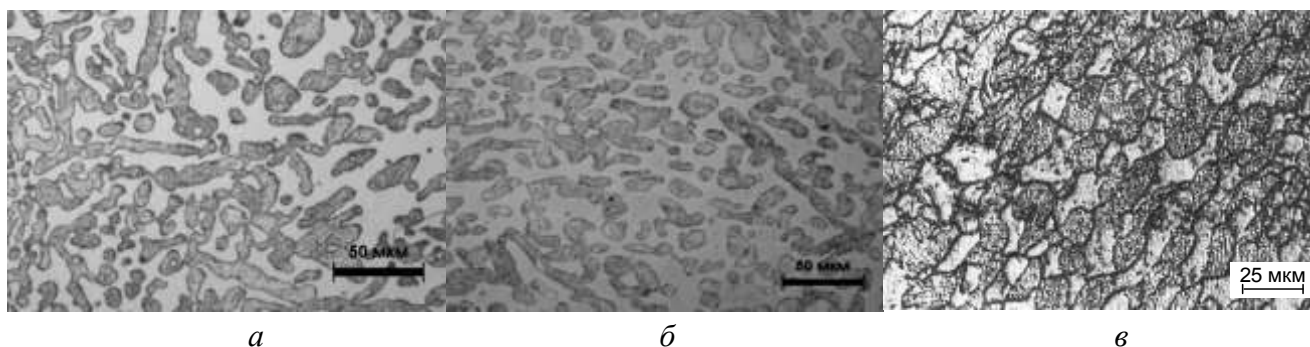


Рис. 1. Микроструктура стали 03X13N10K5M2Ю2Т: *а*– закалка от 1000 °С; *Б* – закалка 1000 °С + старение 500 °С; *в* – закалка 1000 °С + старение 650 °С

Механические свойства, фазовый состав и период кристаллической решетки исследуемой стали в закаленном и состаренном состояниях приведены в табл. 1.

Таблица 1. Механические свойства и фазовый состав исследуемой стали
в различном исходном состоянии

Обработка	HV ₃₀	σ_B , МПа	δ , %	ψ , %	Фазовый состав, %		Микротвердость HV	
					ОЦК	ГЦК	ОЦК	ГЦК
Закалка от 1000 °С	325	940	24	73	50	50	515	210
Закалка от 1000 °С + стар. 500°, 1 ч	350	1150	10	66	50	50	543	235
Закалка от 1000 °С + стар. 650°, 1 ч	302	-	-	-	25	75	-	340

Деформацию опытных образцов и проводили на наковальнях Бриджмена при давлении 5 и 8 ГПа без поворотов последних и с поворотом от 5 до 8 оборотов. В технической литературе до сих пор нет установившегося подхода к расчету величины деформации, достигаемой металлом в условиях закручивания на наковальне Бриджмена [8].

После деформации на наковальнях Бриджмена образцы имели разную конечную толщину, определяемую величиной давления и сдвига, а также исходным состоянием.

Микроструктура исследуемой стали после проведения ИПД приведена на рис.2.

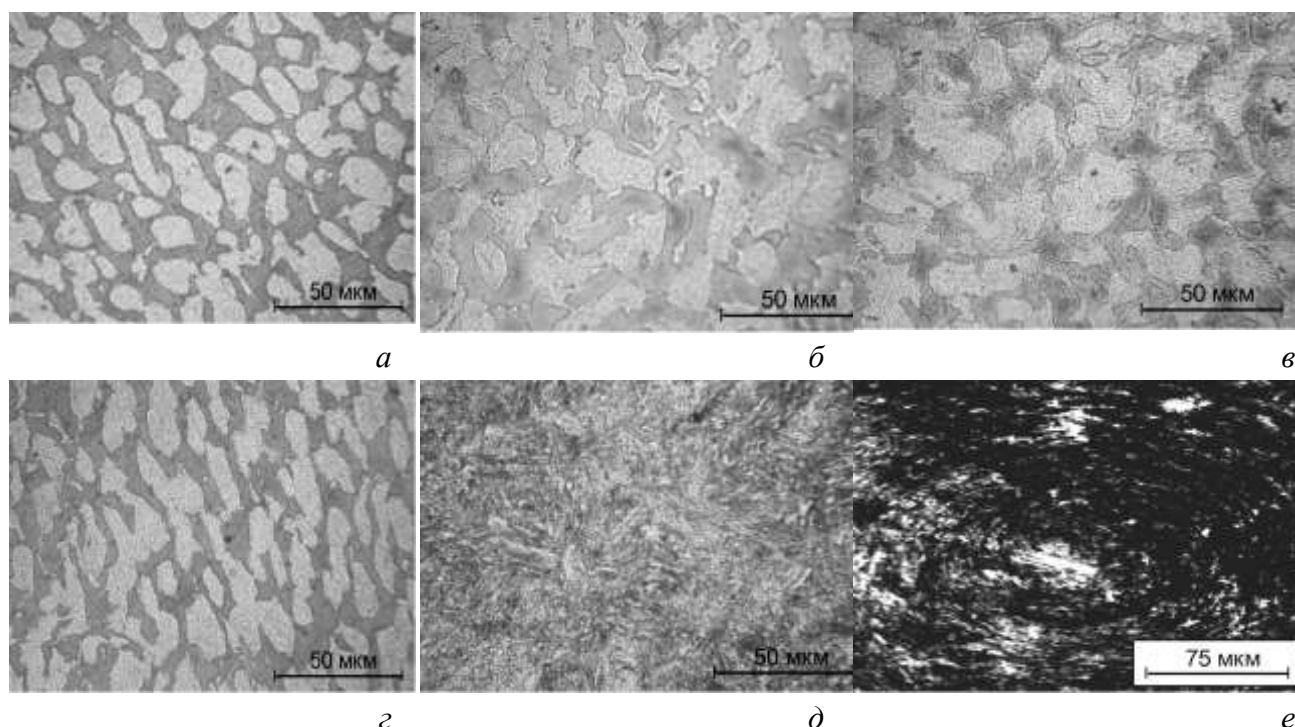


Рис.2. Микроструктура стали 03X13N10K5M2Ю2Т после ИПД:
a – закалка + давление $P = 5$ ГПа; *б* – закалка + $P = 5$ ГПа, $n = 5$ об;
в – закалка + $P = 8$ ГПа, $n = 5$ об; *г* – закалка + старение 500°C (1 ч) + $P = 5$ ГПа;
д – закалка + старение 500°C (1 ч) + $P = 8$ ГПа, $n = 5$ об;
е – закалка + старение 500°C (1 ч), $P = 5$ ГПа, $n = 8$ об.

Известно, что интенсивная пластическая деформация является одним из способов получения высокопрочного состояния в сплавах [5]. Проведение ИПД при давлениях 5 и особенно 8 ГПа со сдвигом на $n = 5$ оборотов ($\epsilon \approx 30$) привело к интенсивному протеканию $\gamma \rightarrow \alpha$ превращения с образованием мартенсита деформации, в структуре наблюдается в основном α -фаза. Как следует из приведенных снимков, при увеличении давления от 5 ГПа до 8 ГПа наблюдается размытие контура границ и аустенита и δ -феррита. Структура стали после деформации со сдвигом при высоких давлениях характеризуется высокой степенью раздробленности фазовых составляющих и ярко выраженной ориентировкой структуры относительно направления пластической деформации (рис.2, *г*, *д*).

В таблице 2 приведены результаты измерения микротвердости исследуемой аустенитно-ферритной стали после обработки по различным режимам. Как следует из полученных данных, увеличение деформации приводят к повышению микротвердости стали. Наибольший прирост микротвердости происходит при деформации со сдвигом, и чем больше оборотов закручивания, тем больше деформационная метастабильность аустенита в стали. Упрочнение стали складывается как из деформационного упрочнения аустенита и δ -феррита, так и за счет фазового - $\gamma \rightarrow \epsilon \rightarrow \alpha$ или $\gamma \rightarrow \alpha$ – превращения и деформации новой ОЦК фазы - мартенсита. Можно отметить, что аустенитная фаза «наклепывается» значительно сильнее (при данной деформации микродифракция аустенита практически кольцевая), в то

время как δ -феррит испытывает большее сопротивление деформированию вследствие его повышенной твердости.

Таблица 2. Влияние ИПД на фазовый состав и твердость аустенитно-ферритной стал в различном исходном состоянии

Исходная обработка	Величина приложенного давления	Число скручиваний	HV, МПа	Фазовый состав, %	
				α	γ
Закалка от 1000°C	P=5ГПа	0	356	70	30
		5	596	72	28
		8	686	76	24
	P=8ГПа	0	457	74	26
		5	595	81	19
		8	734	~100	
Закалка от 1000°C, старение 500°, 1ч	P=5ГПа	0	457	68	32
		5	498		
	P=8ГПа	0	525	71	29
		5	765	75	25
Закалка от 1000°C, старение 650°, 1ч	P=5ГПа	0	362	20	80
		5	505	46	54
	P=8ГПа	0	370	20	80
		5	505	48	52

Последующее деформационное старение приводит к дополнительному повышению микротвердости. При этом прирост тем больше, чем выше дефектность структуры и количество ОЦК составляющей.

Интенсивная пластическая деформация предварительно состаренных образцов приводит к изменению фазового состава ранее выделившихся при старении фаз и возможному перераспределению легирующих элементов, в результате которого происходит изменение фазового состава.

Литература

1. Мальцева Л.А. Закономерности фазовых и структурных превращений в безуглеродистых высокопрочных коррозионноустойчивых сталях на Fe-Cr-Ni-Co-Mo-Ti- основе // Журнал функциональных материалов, 2007, т. 1, № 2. С. 75-79.
2. Патент РФ № 2116373. Двухфазная аустенитно-ферритная сталь. Авт.: Грачев С.В, Мальцева Л.А., Мальцева Т.В. БИ № 21 от 27.02.1998. Кл. С 22 С 38/52.
3. Патент № 2522914 от 21.05.2014 г. Аустенитно-ферритная сталь с высокой прочностью. Авт.: Мальцева Л.А., Мальцева Т.В., Левина А.В., Шарапова В.А., Третникова М.П.
4. Мальцева Л.А., Грачев С.В., Мальцева Т.В., Озерец Н.Н. Структура и свойства аустенитно-ферритных сталей в зависимости от параметров термической и термомеханической обработок // В сб. «Наука-производство-технологии-экологии» в 8-ми т. – Киров: изд-во ВятГУ, 2006, т. 5. С. 97-102..
5. Валиев Р. З. Структура наноструктурных металлов и сплавов с уникальными свойствами, используя интенсивные пластические деформации // Российские нанотехнологии. 2006. Т. 1, № 1–2. С. 208–215

ВЛИЯНИЕ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ АВС-ПРЕССОВАНИЕМ НА МИКРОСТРУКТУРУ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФЕРРИТНО-МАРТЕНСИТНОЙ СТАЛИ ЭК-181

В.В. Линник^{1,2}, Н.А. Полехина², И.Ю. Литовченко²

¹Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск

²Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, Томск

lera.linnik.1999@mail.ru

9 – 12 % хромистые стали являются перспективными конструкционными материалами, которые, благодаря достигнутому комплексу физико-механических свойств, предполагаются к использованию в ядерных реакторах нового поколения [1, 2]. Стали ферритно-мартенситного класса обладают хорошей теплопроводностью, низким коэффициентом термического расширения, низкой склонностью к радиационному и гелиевому охрупчиванию [1-3]. В ядерных реакторах нового поколения планируются более высокие рабочие температуры, что приводит к необходимости использования материалов, обладающих повышенными значениями жаропрочности. Термомеханическая обработка (ТМО) является одним из перспективных методов модификации микроструктуры сталей с целью повышения их высокотемпературных прочностных свойств.

Стали ферритно-мартенситного класса подробно исследованы в состоянии после традиционной термической обработки (ТТО), включающей нормализацию и высокотемпературный отпуск [3, 4]. В последние годы активно исследовалось влияние высокотемпературной термомеханической обработки (ВТМО) с деформацией в аустенитной области на структурно-фазовые состояния и прочностные свойства ферритно-мартенситных сталей [5, 6].

В данной работе реализована высокотемпературная термомеханическая обработка с теплой пластической деформацией авс-прессованием с трехкратной сменой оси деформации в ферритной области (области существования α -фазы). Была исследована 12 %-ная хромистая ферритно-мартенситная сталь ЭК-181, элементный состав которой представлен в таблице 1.

Таблица 1. Элементный состав стали ЭК-181

C	Cr	Mn	Mo	Nb	V	W	Ni	N	Si	Ce	Ti	B	Ta
0,16	11,17	0,74	0,01	0,01	0,25	1,13	0,03	0,04	0,33	0,15	0,05	0,006	0,08

Традиционная термическая обработка (ТТО) такой стали заключается в нормализации при 1100 °С и высокотемпературном отпуске при 720 °С (3 ч). Термомеханическая обработка заключалась в нормализации от 1100 °С (1 ч) с охлаждением на воздухе до комнатной температуры, после чего заготовку нагревали до 650 °С с выдержкой 10 минут для выравнивания температуры и подвергали деформации прессованием с трехкратным изменением оси деформации. Деформация за одну осадку составила ~ 50 %.

Исследование микроструктуры проводили с помощью просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) JEOL JEM-2100 (ускоряющее напряжение 200 кВ). Тонкие фольги получали методом электрополировки в растворе хромового ангидрида (50 г CrO₃) в ортофосфорной кислоте (450 мл H₃PO₄). Механические испытания на растяжение проводились при T = 20 °С и при температуре, близкой к рабочей температуре ядерного реактора (650 °С).

Показано, что термомеханическая обработка авс-прессованием приводит к измельчению микроструктуры и фрагментации мартенситных ламелей, по сравнению с традиционной термообработкой. На ПЭМ изображениях (рис. 1) обнаруживаются фрагменты размерами около 100 нм. В микроструктуре обнаружено множество наноразмерных карбидов

$M_{23}C_6$, а также карбонитридов типа МХ. Размеры частиц вторых фаз при этом уменьшаются по сравнению с соответствующими размерами после ТТО. ТМО приводит к существенному повышению плотности дислокаций, по сравнению с состоянием после традиционной термообработки. Плотность дислокаций в отдельных участках достигает 10^{12} см^{-2} .

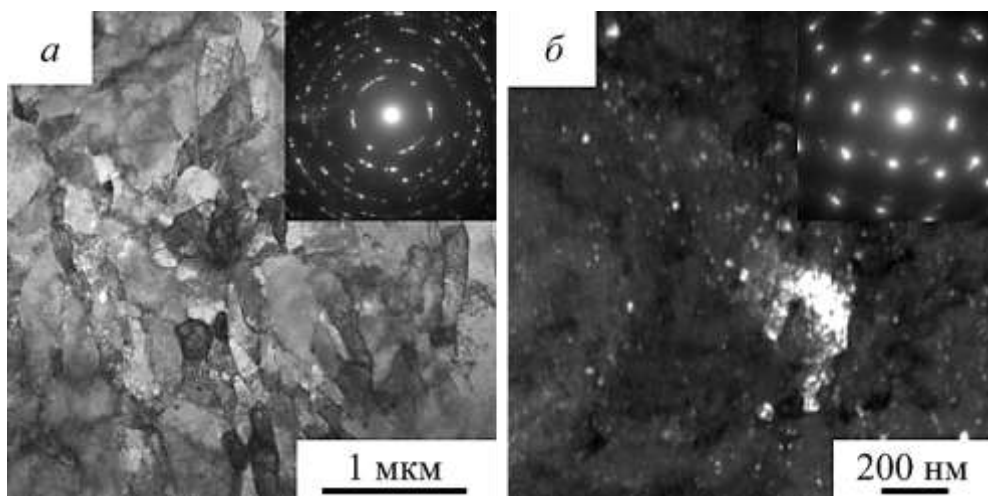


Рис. 1. ПЭМ изображения микроструктуры стали ЭК-181 после ТМО: а – светлопольное изображение, б – темнопольное изображение в совмещенном рефлексе матрицы и частиц $M_{23}C_6$.

Термомеханическая обработка, включающая деформацию теплым абс-прессованием, обеспечивает повышение прочностных свойств стали ЭК-181, по сравнению с традиционной термообработкой. Пределы текучести и прочности после ТМО при комнатной температуре составляют 1011 МПа и 1153 МПа соответственно, после ТТО – 741 МПа и 862 МПа. Относительное удлинение до разрушения при этом почти не изменяется (12 % после ТМО и 13 % после ТТО). При повышенных температурах растяжения эффекты упрочнения после ТМО относительно ТТО незначительны.

Таким образом, исследованная в настоящей работе термомеханическая обработка теплым абс-прессованием позволяет измельчить микроструктуру стали ЭК-181, по сравнению с состоянием после традиционной термической обработки. Уменьшение размеров мартенситных ламелей, формирование наноразмерных карбидных и карбонитридных частиц, а также повышение плотности дислокаций способствуют увеличению эффективности зернограницного, субструктурного и дисперсного механизмов упрочнения. Это определяет повышение прочностных свойств стали ЭК-181 после ТМО по сравнению с аналогичными свойствами после ТТО.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИФПМ СО РАН, тема № FWRW-2021-0008.

Литература

1. X. Jin, Sh. Chen, L. Rong // *Materials Science & Engineering A*. 2018. Vol. 712. P 97–107.
2. Sh. Li, Z. Eliniyaz, F. Sun, Y. Shen, L. Zhang, A. Shan // *Materials Science & Engineering A*. 2013. Vol. 559. P 882–888.
3. P. Prakash, J. Vanaja, N. Srinivasan, P. Parameswaran, G.V.S. Nageswara Rao, K. Laha // *Materials Science & Engineering A*. 2018. Vol. 724. P 171–180.
4. N. Polekhina, V. Linnik, I. Litovchenko, K. Almaeva, S. Akkuzin, et al. // *Metals*. 2022. Vol. 12. Art. 1928.
5. Litovchenko, K. Almaeva, N., Polekhina, et al. // *Metals*. 2022. Vol. 12, Iss. 1. P. 79.
6. J. Hoffmann, M. Rieth, M. Klimenkov, S. Baumgartner // *Nuclear Materials and Energy*. 2018. Vol. 16. P. 88–94.

МИКРОСТРУКТУРА И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МАЛОАКТИВИРУЕМОЙ ХРОМОМАНГАНЦЕВОЙ АУСТЕНИТНОЙ СТАЛИ ПОСЛЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ОТЖИГОВ

И.Ю. Литовченко^{1,2}, С.А. Аккузин¹, Н.А. Полехина¹, К.В. Спиридонова¹, А.В. Ким^{1,2}, В.В. Линник^{1,2}, Е.Н. Москвичев¹, В.М. Чернов³

¹Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, Томск

²Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск

³АО «ВНИИНМ им. академика А.А. Бочвара», Москва

litovchenko@ispms.ru

Одними из перспективных конструкционных материалов ядерных и термоядерных реакторов нового поколения являются малоактивируемые хромоманганцевые аустенитные стали. Эти стали рассматриваются как возможная альтернатива высокоактивируемым хромоникелевым аустенитным сталям [1-3]. Предполагается, что Cr-Mn стали могут иметь повышенные (по сравнению с Cr-Ni сталями) значения жаропрочности, стойкости к радиационному и гелиевому охрупчиванию, а также обладать быстрым спадом наведенной радиоактивности [4]. Ранее нами разработана и выплавлена новая малоактивируемая хромоманганцевая аустенитная сталь Fe-29Mn-12Cr-W-Si-Ta-Ti-V-Zr (таблица 1) с повышенной стабильностью аустенита по отношению к мартенситным превращениям. Исследованы особенности ее структурно-фазовых состояний и механические свойства в закаленном и холоднокатанном состояниях. Показано, что для микроструктуры стали характерно наличие дисперсных частиц карбидных фаз типа MC (M = V, Ti, Zr, Ta, W) и M₂₃C₆ (M = Fe, Cr, Mn). В холоднокатанном состоянии вследствие низкой энергии дефекта упаковки реализуется механическое двойникование с формированием высокой плотности микродвойников [5, 6].

Таблица 1. Элементный состав стали Fe-29Mn-12Cr-W-Si-Ta-Ti-V-Zr (осн. Fe)

Cr	Mn	Ni	Cu	W	V	Ti	Ta	Zr	Nb	Mo	Co	Si	S	P	C	B
11.9	28.7	0.06	0.08	0.9	0.4	0.11	0.2	0.03	0.01	<0.01	0.02	0.5	0.013	<0.01	0.26	0.004

В настоящей работе представлены результаты исследований особенностей микроструктуры и механических свойств малоактивируемой хромоманганцевой аустенитной стали Fe-29Mn-12Cr-W-Si-Ta-Ti-V-Zr после высокотемпературных отжигов длительностью 1-10 ч. при 700 °С. Указанная температура соответствует верхней границе предполагаемого интервала рабочих температур (650 – 700 °С) стали.

Показано, что в процессе высокотемпературных отжигов преимущественно в микро- и нанодвойниках деформации, полученных в результате холодной прокатки, выделяются дисперсные частицы M₂₃C₆ (рисунок 1). При увеличении продолжительности отжига частицы прорастают в длину, оставаясь в пределах двойниковых пластин. Низкоэнергетические двойниковые границы являются местами преимущественного зарождения этих частиц. В условиях отжига закаленного состояния частицы M₂₃C₆ выделяются преимущественно по границам зерен. В изученных условиях отжигов плотность дислокаций уменьшается незначительно (относительно холоднокатанного состояния), микродвойниковая структура сохраняется, рекристаллизация не наблюдалась.

Изучены механические свойства стали после отжигов в структурных состояниях после закалки и холодной пластической деформации прокаткой (20 %) в условиях испытаний на растяжение при 20 °С и 650 °С. Показано, что отжиги не приводят к существенному снижению механических свойств относительно холоднодеформированного состояния. Предел текучести в условиях испытаний при 650 °С достигает значений не менее 380 МПа, удлинение до разрушения не менее 13 %. После отжига продолжительностью 1 ч предел

текучности повышается на ≈ 60 МПа относительно холоднодеформированного состояния. При увеличении продолжительности отжига до 5 и 10 ч. наблюдается незначительное снижение предела текучести. Выделение дисперсных частиц $M_{23}C_6$ в микродвойниках деформации в условиях отжигов способствует закреплению двойниковых границ. Это обеспечивает стабильность микродвойниковой структуры и сохранение высоких значений прочностных свойств. Пластичность при этом остается на хорошем уровне.

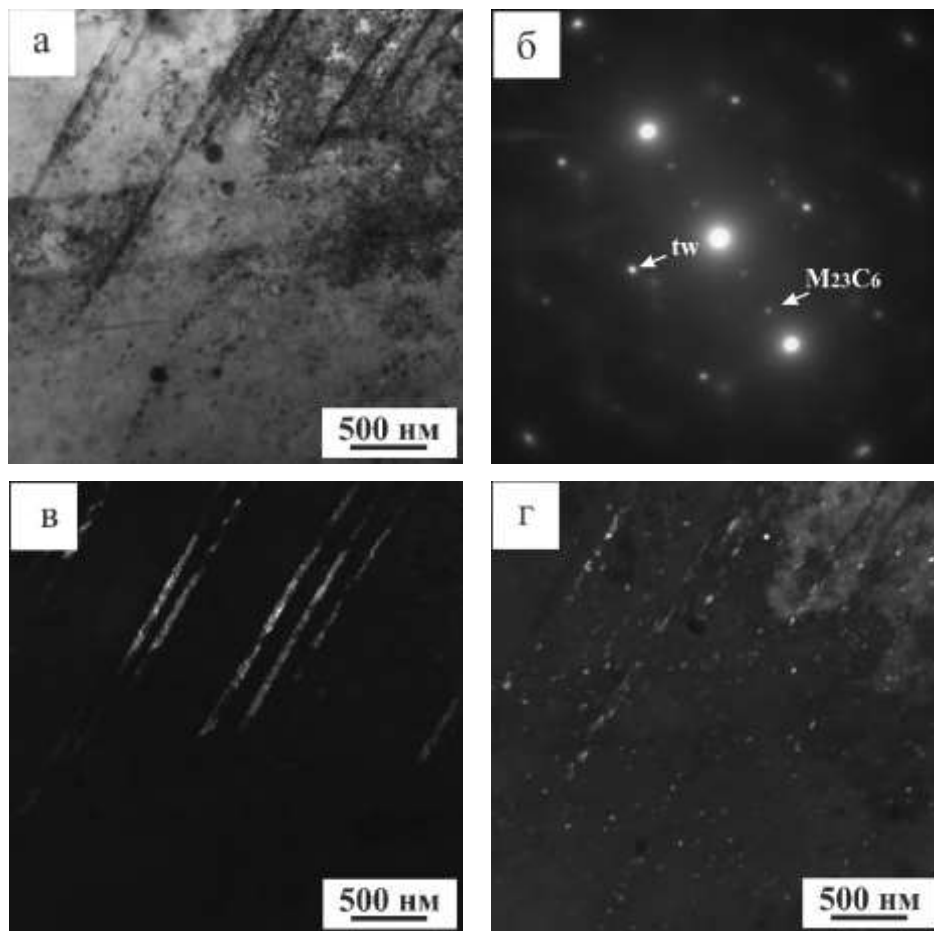


Рис. 1. Электронно-микроскопические изображения микроструктуры стали после отжига при 700 °С, 10 ч.; светлопольное изображение (а), соответствующая дифракционная картина с выделенными рефlekсами, в которых получены темнопольные изображения (б), темнопольное изображение в рефлексе двойников (в), темнопольное изображение в рефлексе частиц $M_{23}C_6$ (г)

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-19-00802, <https://rscf.ru/project/22-19-00802/>.

Литература

1. R.L. Klueh, P.J. Maziasz // *Materials Science and Engineering A*. 1990. Vol. 127. P. 17–31.
2. E.V. Demina, M.D. Prusakova, V.V. Roshchin, N.A. Vinogradova, G.D. Orlova // *Inorganic Materials: Applied Research*. 2010. Vol. 1. P. 115–124.
3. Y. Suzuki, T. Saida, F. Kudough // *Journal of Nuclear Materials*. 1998. Vol. 258–263. P. 1687–1693.
4. A.I. Blokhin, V.M. Chernov // *Physics of Atomic Nuclei*. 2021. Vol. 84. P. 1272–1284.
5. I.Yu. Litovchenko, S.A. Akkuzin, N.A. Polekhina, K.V. Almaeva, E.N. Moskvichev, A.V. Kim, V.V. Linnik, V.M. Chernov // *Letters on materials*. 2022. Vol. 12, is. 4 s. P. 399–403.
6. I. Litovchenko, S. Akkuzin, N. Polekhina, K. Almaeva, E. Moskvichev, V. Linnik, A. Kim, V. Chernov // *Metals*. 2022. Vol. 12 (12). Art. 2106.

ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ТИТАНОВОГО СПЛАВА В ИЗДЕЛИЯХ, ИЗГОТОВЛЕННЫХ С ПРИМЕНЕНИЕМ СВЕРХПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ

Р.Я. Лутфуллин^{1,2}

¹Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, Уфа

²Уфимский государственный нефтяной технический университет, Уфа

lutfullin.ramil@imsp.ru

Использование сверхпластической деформации позволяет технологически успешно решать проблемы формообразования при изготовлении изделий сложного профиля, в том числе и полых конструкций. При этом широко востребованы технологические методы сверхпластической формовки (СПФ) и сварки давлением (СД), а также интегральные схемы СПФ/СД на основе их совмещения [1-4].

Сверхпластичность обеспечивает изготовление заготовки детали с высокой точностью формы и малыми припусками перед окончательной механической обработкой [5-7]. Важным технологическим преимуществом сверхпластичности в сравнении с традиционной пластической деформацией является отсутствие возникновения дополнительных внутренних напряжений и наклепа в кристаллическом материале после его деформационной обработки [5], что определяется релаксационной природой механизма ее осуществления, в частности, развитием зернограничного проскальзывания [4,8].

Несмотря на высокие формообразующие возможности технологий на основе сверхпластичности титановых сплавов, экономически привлекательными они становятся только в случае существенного снижения традиционной температуры сверхпластической деформации [9], например, за счет использования полуфабрикатов с нано- или ультрамелкозернистой структурой [3,4,7,10].

Изделия, изготовленные сверхпластическим формоизменением, востребованы и используются в первую очередь в отраслях, связанных с авиакосмическим машиностроением [1,3,4,11-13]. На рисунке 1 представлены фотографии модельных изделий авиакосмического применения, заимствованные из известных научно-технических публикаций [3,4, 12,13].



а



б



в



г

Рис. 1. Модели образцов полых изделий из титановых сплавов, изготовленных методом СПФ/СД: а – корпус [3], б – шаробаллон [12], в – ребро [3], г – полая лопатка-имитатор [13]

Успешность изготовления деталей определяется не только высокой точностью воспроизведения геометрической формы, но и достижением заданных механических свойств материала в готовом изделии. Для создания летательных аппаратов широко используются титановые сплавы благодаря сочетанию в них уникальных физико-механических свойств и технологических свойств. Например, высокой удельной прочности, коррозионной стойкости и способности при определенных температурно-скоростных условиях деформации проявлять «природную сверхпластичность» [14].

Общеизвестно, что свойства титановых сплавов, как и любых кристаллических материалов, определяются не только структурой, но и химическим составом [15]. Особенностью сверхпластической деформации является ускоренный рост зерен за счет существенной активизации диффузионных процессов по границам зерен [4,8,12], выравнивание зерен по размеру, сохранение их равноосности, повышение однородности распределения легирующих элементов внутри зерен и фаз, размытие кристаллографической структуры [7,8,16-18]. Такие структурные изменения обеспечивают стабильность, однородность и высокие механические свойства сплавов, подвергнутых сверхпластической деформации [7,8,16-18]. Между тем, следует признать, что не только исходная структура, но и химическая композиция сплава непрерывно эволюционируют в процессе его термомеханической обработки [15,20]. Конкретно для титана (и его сплавов), как химически активного элемента, важно особо тщательно учитывать его интенсивное взаимодействие с окружающей средой в условиях повышенных температур при длительных временных циклах технологического процесса [15,19,20], что характерно, в частности, при использовании сверхпластической деформации. При сверхпластичности, как известно [4,8,12,14], резко активизируются диффузионные процессы вследствие активного развития зернограницного проскальзывания – основного механизма осуществления сверхпластической деформации.

Традиционно вредными примесями для титановых сплавов являются легкие элементы, образующие ограниченные твердые растворы внедрения, такие как азот, углерод, кислород, водород [15,19,20], которые могут при определенных концентрациях как по отдельности, так и суммарно существенно, если не катастрофично, снижать пластичность при определенном повышении твердости, и, что действительно опасно – снижать конструкционную прочность, а именно – усталостные свойства и трещиностойкость [19,20].

Для ряда авиационных деталей ответственного назначения, полученных формообразованием с использованием сверхпластичности вопрос локальной или общей загрязненности вредными примесями титанового сплава в готовом изделии, может оказаться определяющим с точки зрения понижения их качества. Обычно химический состав титанового сплава строго не контролируется в готовом изделии при наличии сертификата на исходный полуфабрикат. Главное внимание, что конечно же важно, уделяется структурным изменениям – размеру зерен, текстуре, фазовому составу и морфологии структурных составляющих.

В этой связи дополнительные пути повышения качества деталей, полученных с использованием сверхпластичности возможны за счет предотвращения недопустимой загрязненности титанового сплава вредными примесями – это снижение температуры сверхпластической деформации за счет перехода к исходным ультрамелкозернистым (УМЗ) или наноструктурированным исходным заготовкам, а также существенное сокращение длительности нахождения титанового сплава при повышенных температурах на всех технологических этапах. Необходимо использование надежной защитной атмосферы, а еще лучше вакуума в технологии формообразования изделий из титановых сплавов с предельно малыми припусками на механическую обработку. При этом должна применяться регламентированная технология нанесения сертифицированных противосварочных и защитных покрытий [21] для исключения активного химического взаимодействия с титановым сплавом. На завершающем этапе изготовления детали ответственного назначения важен строгий химический контроль, гарантирующий отсутствие нарушений химического

состава титанового сплава в готовой детали по пределу содержания каждой примеси в отдельности и суммарно, причем как на локальных поверхностных участках, так и в объеме.

Литература

1. Сверхпластическая формовка конструкционных сплавов / Под Ред. Н. Пейтона и К. Гамильтона. М.: Металлургия. 1985. 312 с.
2. R.Ya. Lutfullin. Superplasticity and Solid-State Bonding of Materials. Chapter 4.3. In: Severe Plastic Deformation. Towards Bulk Production of Nanostructured Materials. Ed. Burnhanrttin S. Altan. Nova Science Publishers. New York. 2006. P. 381–398.
3. Е.Н. Петров, В.В. Родионов, Э.Н. Кузьмин, Р.Я. Лутфуллин, Р.В. Сафиуллин. Ячеистые конструкции. Снежинск: РФЯЦ-ВНИИТФ. 2008. 176 с.
4. Сверхпластичность ультрамелкозернистых сплавов: Эксперимент, теория, технологии / Р.Р. Мулюков, Р.М. Имаев, А.А. Назаров, В.М. Имаев, М.Ф. Имаев, В.А. Валитов, Р. М. Галеев, С.В. Дмитриев, А.В. Корзников, А.А. Круглов, Р.Я. Лутфуллин, М.В. Маркушев, Р.В. Сафиуллин, О.Ш. Ситдииков, В.Г. Трифонов, Ф.З. Утяшев; Под Ред. Р.Р. Мулюкова, Р.М. Имаева, А.А. Назарова, В.М. Имаева, М.Ф. Имаева. М.: Наука. 2014. 284 с.
5. Л.А. Елагина, М.Я. Брун, Б.Ф. Браиловская // Металловедение и термическая обработка металлов. 1980. № 6. С. 53-56.
6. Г.А. Салищев, Р.Я. Лутфуллин, Е.И. Разуваев, С.Г. Силина, В.М. Аржаков // Вопросы авиационной науки и техники. Серия Авиационные материалы. 1986. №1. С. 46 - 52.
7. A.G. Ermachenko, R.Ya. Lutfullin, R.R. Mulyukov // Reviews on Advanced Materials Science. 2011. V. 29. № 1. P. 68-82.
8. О.А. Кайбышев. Сверхпластичность промышленных сплавов. М.: Металлургия. 1984. 264 с.
9. P.N. Comley // Materials Science Forum. Trans Tech Publications. 2004. V. 447-448. P. 233-238.
10. Р.Я. Лутфуллин, А.А. Круглов, М.Х. Мухаметрахимов, О.А. Руденко // Письма о материалах. 2015. Т. 5. № 2. С. 185 – 188.
11. А.Г. Братухин. Современные авиационные материалы: технологические и функциональные особенности. М.: АвиаТехИнформ XXI век. 2001. 420 с.
12. О.А. Кайбышев. Научные основы, достижения и перспективы сверхпластической деформации. Уфа: Гилем. 2000. 149 с.
13. Р.В. Сафиуллин, А.А. Круглов, О.А. Руденко и др. // Титан. 2009. №4. С. 34-39.
14. И.И. Новиков, В.К. Портной. Сверхпластичность сплавов с ультрамелким зерном. М.: Металлургия. 1981. 168 с.
15. E.C. Cambell. Manufacturing technology for aerospace structural materials. Amsterdam. Boston. Heidelberg. London. New York. Oxford. Paris. San Diego. San Francisco. Singapore. Sidney. Tokyo: Elsevier Ltd. 2006.
16. О.А. Кайбышев, Г.А. Салищев, Р.Я. Лутфуллин // Металловедение и термическая обработка металлов. 1981. №3. С. 27-31.
17. Г.А. Салищев, Р.Я. Лутфуллин, М.А. Мурзинова // Металловедение и термическая обработка металлов. 1991. №10. С. 46-47.
18. M.R. Shagiev, A.A. Kruglov, O.A. Rudenko, M.A. Murzinova // Письма о материалах. 2022. Т.12. №4. С. 332-335.
19. Б.А. Колачев. Физическое металловедение титана. М.: Металлургия. 1976. 184 с.
20. G. Lütjering, J. C. Williams. Titanium. 2nd edition. Berlin, Heidelberg, New York: Springer. 2007.
21. А.А. Круглов, Р.Я. Лутфуллин, М.Х. Мухаметрахимов, О.А. Руденко, А.А. Саркеева, Р.В. Сафиуллин // Письма о материалах. 2021. Т.11. № 4. С. 457 - 461.

ВЗАИМОСВЯЗЬ МЕЖДУ ТЕПЛОВЫМИ ЭФФЕКТАМИ И ДИАЭЛАСТИЧЕСКИМ ЭФФЕКТОМ В ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СТЕКЛАХ

А.С. Макаров

Воронежский государственный педагогический университет, Воронеж
a.s.makarov.vrn@gmail.com

В начале 2010-х годов впервые были получены высокоэнтروпийные металлические стекла (ВЭМС, англ. HEMGs – high entropy metallic glasses) [1-2]. ВЭМС называют металлические стеклообразные сплавы, содержащие пять или более пяти металлических элементов в эквиатомном (одинаковые атомные доли) или почти эквиатомном соотношении (атомные доли каждого элемента, как правило, лежат в интервале от 5 до 35 ат.%), полученные методами быстрой закалки расплава. Критерием высокоэнтропийности МС является величина энтропии смешения S_m , которая рассчитывается по формуле $S_m = -R \sum_{i=1}^n x_i \ln x_i$, где R – универсальная газовая постоянная, x_i – атомные доли элементов. Принято называть высокоэнтропийным стекло, если его энтропия смешения S_m превышает $1.5R$. Среднеэнтропийным называют стекло, которое характеризуется величиной энтропии смешения в интервале от 1 до $1.5R$ ($1R < S_m < 1.5R$). Соответственно низкоэнтропийное стекло будет иметь энтропию смешения ниже $1R$ [3]. Однако эффект высокой энтропии смешения S_m , который по мнению разработчиков высокоэнтропийных металлических материалов считался решающим [4], еще недостаточно изучен для ВЭМС.

Между тем вероятно, что высокая энтропия смешения S_m должна проявляться в физико-химических свойствах ВЭМС. В частности, можно ожидать, что высокая энтропия смешения компонентов должна быть связана с избыточной энтропией стекла (т.е. с энтропией, связанной именно с некристаллическим состоянием) и, соответственно, с кинетикой релаксационных явлений в ВЭМС. Метод определения избыточной энтропии стекла на основе калориметрических данных был предложен в работах [5-6]. Первичной экспериментальной информацией для реализации метода являются термограммы дифференциальной сканирующей калориметрии для определения разностного теплового потока исследуемого сплава в стеклообразном состоянии и после полной кристаллизации. Выбор пределов интегрирования при этом выполняется так, что избыточные термодинамические потенциалы обращаются в ноль при температуре полной кристаллизации. Соответственно, рассчитываемые таким образом термодинамические потенциалы связаны исключительно с твердым некристаллическим состоянием и его эволюцией при термообработке [6].

В настоящее время в научной литературе все отчетливее представлено мнение о том, что релаксационные явления в ВЭМС можно интерпретировать с позиции изменения концентрации дефектов. Считается, что структурная релаксация происходит посредством атомных перестроек в локальных областях структуры, которые называются дефектами, безотносительно к обычному пониманию этого термина как нарушения структурного порядка кристалла. Под дефектами в стеклах обычно понимают области пониженной плотности (избыточный «свободный объем»), нанометровые кластеры избыточно высокой или низкой атомной подвижности, области «динамической гетерогенности», «струноподобные кластеры» и др. Релаксационные изменения, возникающие в процессе термической обработки стекла, приводят, с одной стороны, к изменению макроскопической избыточной энтропии, а, с другой стороны, характеризуются изменением концентрации дефектов на величину dc . Известно, что изменение концентрации точечных дефектов в металлах обуславливает диаэластический эффект (снижение нерелаксированного (мгновенного) модуля сдвига) [7]. В свою очередь, изменение энтропии может быть рассчитано как отношение минимальной работы R_{min} , которую необходимо совершить для преобразования дефектной подсистемы, к абсолютной температуре T [8]

$$\Delta S_m = -\frac{R_{min}}{T}. \quad (1)$$

Минимальная работа R_{min} , с другой стороны, связана с барьером энергии для элементарных перестроек дефектов $\delta R_{min} = dF_d$, приводящих либо к рекомбинации и/или генерации дефектов, либо к их преобразованию в другие энергетические состояния. Элементарные акты структурных перестроек происходят на пикосекундном временном масштабе и мгновенные упругие свойства окружающей среды должны поэтому контролировать величину потенциальных барьеров для этих перестроек. Согласно работам Немилова свободная энергия активации F_d атомных перестроек определяется произведением нерелаксированного модуля сдвига G и характеристического объема перестройки V : $F_d = GV$ [9]. Такой подход позволяет рассчитать изменение макроскопической энтропии ВЭМС, возникающее в процессе релаксации и кристаллизации. Если в процессе релаксации и кристаллизации концентрация дефектов меняется на величину dc , то минимальная работа, которая необходима для преобразования дефектной подсистемы ВЭМС будет определяться соотношением

$$\delta R_{min} = GVdc. \quad (2)$$

Увеличение концентрации дефектов на величину dc вызовет уменьшение модуля сдвига G (диаэластический эффект):

$$\frac{dG_{rel}}{G} = Bdc, \quad (3)$$

где B – сдвиговая восприимчивость ВЭМС. Тогда релаксационное изменение модуля сдвига dG_{rel} будет определять минимальную работу δR_{min} для преобразования дефектной подсистемы в виде

$$\delta R_{min} = \frac{V}{B} dG_{rel}. \quad (4)$$

На основе вышеозначенных соотношений (1)–(4) можно вычислить кинетику тепловых эффектов, которая вызвана изменениями в дефектной подсистеме в ходе структурной релаксации и кристаллизации ВЭМС. Тепловой эффект (удельный тепловой поток $W(T)$) определяется соотношением

$$W(T) = \frac{\dot{T}}{m} \frac{\delta Q(T)}{dT}, \quad (5)$$

где \dot{T} – скорость нагрева, m – масса образца, $\delta Q(T)$ – выход или поглощение энергии исследуемым образцом, сравниваемое количественно с реперным тиглем. Используя соотношения (1)–(5) можно определить количественную взаимосвязь между тепловыми эффектами и релаксацией модуля сдвига в высокоэнтропийных металлических стеклах в виде

$$W(T) = -\frac{\dot{T} N_A V}{m_\mu B} \frac{dG_{rel}(T)}{dT}, \quad (6)$$

где N_A – число Авогадро, m_μ – молярная масса, остальные величины определены выше.

Уравнение (6) содержит производную релаксационного изменения модуля сдвига по температуре $dG_{rel}(T)/dT$. Следовательно, необходимо из полного изменения модуля сдвига $G(T)$ выделить релаксационную составляющую $G_{rel}(T)$. Метод разделения вкладов в модуль сдвига основан на разложении температурной зависимости $G(T)$ в виде [10]

$$G(T) = G_0[1 - \alpha_{anh}T - \alpha_{el}T^2 + \alpha_{rel}(T)], \quad (7)$$

где G_0 – гармоническая составляющая, $-G_0\alpha_{anh}T$ – ангармоническая составляющая, $-G_0\alpha_{el}T^2$ – вклад свободных электронов, $G_{rel}(T) = G_0\alpha_{rel}(T)$ – релаксационная составляющая. Последняя может быть вычислена в виде разности зависимости модуля сдвига $G(T)$ и нерелаксационной составляющей модуля сдвига $G_{norel}(T)$:

$$G_{rel}(T) = G(T) - G_0[1 - \alpha_{anh}T - \alpha_{el}T^2] = G(T) - G_{norel}(T). \quad (8)$$

Результаты параллельных исследований тепловых эффектов $W(T)$ методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и кинетики нерелаксированного модуля сдвига $G(T)$ методом электромагнитно-акустического преобразования (ЭМАП) в процессе структурной релаксации и кристаллизации ВЭМС показали, что уравнение (6) хорошо описывает тепловыделение ниже калориметрической температуры стеклования T_g и поглощение тепла в области переохлажденной жидкости ($T_g < T < T_c$, где T_c – температура начала кристаллизации ВЭМС), а также корректно определяет наиболее выраженный тепловой эффект в ВЭМС – высвобождение тепловой энергии, происходящее при кристаллизации. Таким образом, представленный термодинамический подход к описанию кинетики тепловых эффектов, вызванных структурной релаксацией и кристаллизацией ВЭМС, демонстрирует взаимосвязь между тепловыми эффектами и диаэластическим эффектом в высокоэнтропийных металлических стеклах.

Работа поддержана грантом Российского научного фонда № 23-12-00162.

Литература

1. A. Takeuchi, N. Chen, T. Wada, W. Zhang, Y. Yokoyama, A. Inoue, J. W. Yeh // *Procedia Eng.* 2012. V. 36. P. 226.
2. M. Vaidya, S. Armugam, S. Kashyap, B. S. Murty // *J. Non-Cryst. Solids.* 2015. V. 413. P. 8.
3. J.W. Yeh // *JOM.* 2013. V. 65. P. 1759.
4. J.W. Yeh, S.K. Chen, S.J. Lin, J.Y. Gan, T.S. Chin, T.T. Shun, C.H. Tsau, S.Y. Chang // *Adv. Eng. Mater.* 2004. V. 6. P. 299.
5. A.S. Makarov, G.V. Afonin, J.C. Qiao, A.M. Glezer, N.P. Kobelev, V.A. Khonik // *J. Phys. Cond. Matter.* 202. V. 33. P. 435701.
6. А.С. Макаров, М.А. Кретьова, Г.В. Афонин, Ц.Ч. Цзяо, А.М. Глезер, Н.П. Кобелев, В.А. Хоник // *Письма в ЖЭТФ.* 2022. Т. 115. С. 110.
7. Ю.П. Митрофанов, Н.П. Кобелев, В.А. Хоник // *Физика твердого тела.* 2019. Т. 61. С. 1040.
8. Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. *Статистическая физика.* Ч.1. М.: Физматлит. 2002. 616 с.
9. С.В. Немилев. *Журнал физической химии.* 1968. Т. 42. С. 391.
10. A. Makarov, M. Kretova, G. Afonin, N. Kobelev, V.Khonik // *Metals.* 2022. V. 12. P. 1964.

РОЛЬ МАТРИЦЫ И МАГНИТОАКТИВНОЙ $3d$ - ПРИМЕСИ В ФОРМИРОВАНИИ НЕОДНОРОДНОГО ПОЛЯ ДЕФОРМАЦИЙ В СТРУКТУРЕ КРИСТАЛЛОВ РАЗБАВЛЕННЫХ МАГНИТНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ II-VI

В.И. Максимов, Е.Н. Максимова, Т.П. Суркова, В.Д. Пархоменко

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

Разбавленные магнитные полупроводники (РМП) с матрицами $A^{II}B^{VI}$ на основе магнитоактивных $3d$ - ионов (с обобщённой формулой элементного состава $A^{II}_{1-x}M_xB^{VI}$, где $A^{II}=\text{Zn, Cd, Hg}$, $B^{VI}=\text{S, Se, Te}$, $M=3d$ - ион) нашли эффективное применение в устройствах электронной оптики и привлекательны для целей спинтроники. Разнообразие состояний магнетизма в них на сегодня демонстрируют объекты наномасштаба [1]. Ранее на объёмных монокристаллах нами показано, что огромную роль в физике названных объектов на наноуровне должна играть вариантность деформационного поля в зависимости от вида и количества легированных $3d$ - ионов [2].

В настоящей работе мы представляем картину формирования структурных свойств РМП, легированных $3d$ - ионами матриц II-VI, по результатам нейтрон-дифракционного эксперимента (дифрактометр Д76 ОРАР ИФМ, реактор ИВВ-2М, г.Заречный) на кристаллах с основой халькогенидов цинка, входящих в круг названных объектов (включая твёрдые растворы замещения по халькогену $\text{Zn}_{1-x}\text{M}_x\text{S}_y\text{Se}_{1-y}$).

Установлены следующие характеристики структурного состояния. При уровнях легирования $3d$ - ионами в диапазоне концентраций $x \approx 0.0001-0.001$, в структуре матрицы образуются нанобласти искажений с чувствительной к её составу протяжённостью от единиц до десятков и сотен нм, выявляя тригональный и тетрагональный типы в зависимости от сорта ян-теллеровского легированного иона. С понижением температуры признаки влияния ян-теллеровской деформации в структуре усиливаются, в то время как проявления динамического (квазисферического) характера деформации подавляются.

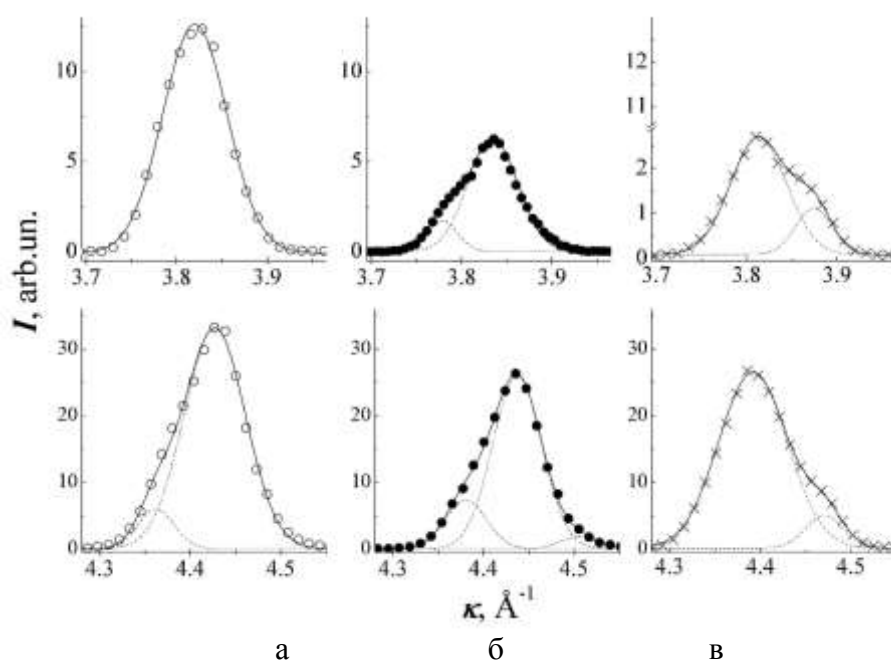


Рис. 1. Картины нейтронной дифракции монокристаллов $\text{Zn}_{1-x}\text{V}_x\text{Se}$: $x=0.01$ (а), 0.05 (б) и 0.10 (в) относительно узлов обратной решетки в направлениях (222) вдоль [111] (верхняя панель) и (400) вдоль [100] (нижняя панель). $T = 300$ К

При легировании, близком к пределу растворимости $3d$ - иона, со значениями x порядка 0.1 в формульной единице для V, Cr, Fe, Co, Ni, обобщённый анализ полученных картин рассеяния (в качестве примера, для кристаллов ZnSe:V на рис.1) характеризует увеличение объёма, связанного с множественными повреждениями структуры. Рассматривая в изоморфических рядах $ZnX-MX$ ($M=3d$ - металл, X – халькоген) состояние структуры насыщено легированной матрицы ZnX как предпереходное, возможны варианты формирования сверхструктур по типу смещения, обусловленных корреляциями между изменениями межатомных расстояний допустимой направленности в жёстких условиях, налагаемых плотной упаковкой структурного мотива исходного полупроводника. Дополнительные осложнения картины дестабилизации с появлением сверхструктур (рис.2) налагает изначальная нестабильность матриц легирования, определяющая их политипию. Именно перечисленными структурными свойствами, по нашему мнению, и определяется необычайно широкий спектр магнитоупорядоченных состояний, обнаруживаемых сегодня на нанообъектах РМП с матрицами II-VI.

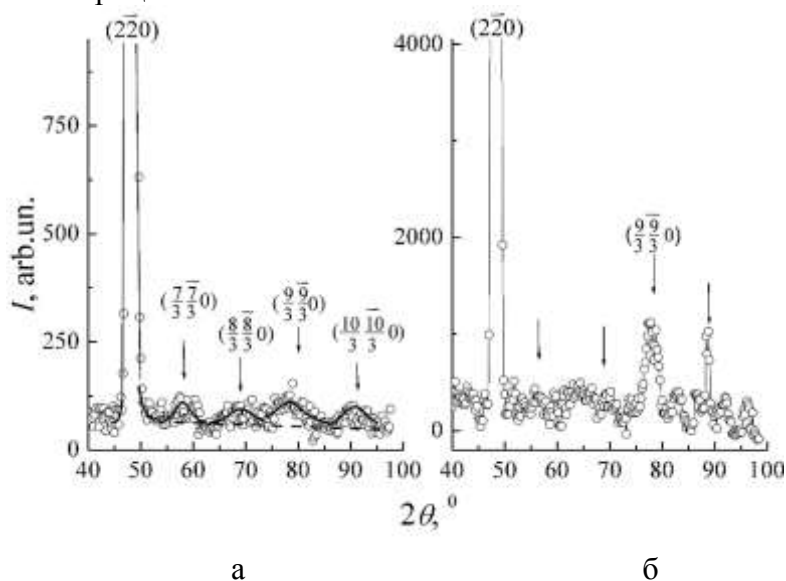


Рис. 2. Картины нейтронной дифракции монокристаллов ZnS:Fe (а) и ZnS:Cr (б) относительно узлов обратной решетки в направлениях (2-20) вдоль [1-10]. $T = 300$ К

Результаты исследований получены с использованием УНУ «Нейтронный материаловедческий комплекс ИФМ» в рамках государственного задания МИНОБРНАУКИ России (тема «ПОТОК», №122021000031-8).

Литература

1. M.T. Pham, N.X. Ca, P.N. Loan, N. Tran, B. T. Huy, N. T. Dang & T. L. Phan. // Journal of Superconductivity and Novel Magnetism. 2019. №6. P. 1761–1768.
2. В.И. Максимов, Е.Н. Максимова, Т.П. Суркова, В.Д. Пархоменко. // Поверхность: рентгеновские, нейтронные, синхротронные исследования вещества. 2020. №1. С.36-44.

СИНТЕЗ ПРОЗРАЧНОЙ Tb₂O₃ КЕРАМИКИ МЕТОДОМ ГОРЯЧЕГО ИЗОСТАТИЧЕСКОГО ПРЕССОВАНИЯ

**Р.Н. Максимов¹, В.В. Осипов¹, В.А. Шитов¹, В.В. Платонов¹,
Г.Р. Карагедов², А.С. Юровских³, Ф.Ф. Малявин⁴**

¹*Институт электрофизики УрО РАН, Екатеринбург*

²*Институт химии твёрдого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск*

³*Уральский федеральный университет, Екатеринбург*

⁴*Северо-Кавказский федеральный университет, Ставрополь*

romanmaksimov@el.ru

В последние годы керамические материалы на основе полуторного оксида тербия привлекли значительный интерес благодаря высокой постоянной Верде (до 154 рад·Т⁻¹·м⁻¹ при $\lambda \sim 1$ мкм), обуславливающей перспективность их использования в качестве магнитоактивных сред для изоляторов Фарадея мощных твердотельных лазеров ближнего ИК-диапазона [1,2]. Основные трудности, возникающие при создании прозрачных Tb₂O₃ керамик, заключаются в обеспечении беспористой микроструктуры при температурах, не превышающих точку фазового преобразования оксида тербия из кубической в моноклинную модификацию (~1550 °С). При этом низкотемпературное спекание материала до высокой плотности становится возможным за счёт применения ультрадисперсных порошков, обладающих высокой поверхностной энергией.

В настоящей работе сообщается о синтезе прозрачной Tb₂O₃ керамики с помощью двухэтапной методики консолидации наноразмерных частиц, заключающейся в вакуумном спекании компактов до состояния закрытой пористости и последующем горячем изостатическом прессовании. Получение нанопорошка оксида тербия осуществлялось лазерным методом, состоящим в испарении твёрдой мишени излучением СО₂-лазера ($\lambda = 10.6$ мкм) и дальнейшей конденсации паров в потоке воздуха. Согласно результатам просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ, JEOL JEM 2100), синтезированный материал представлял собой слабосвязанные агрегаты наночастиц с почти сферической формой и средним арифметическим размером около 13 нм (рис. 1).

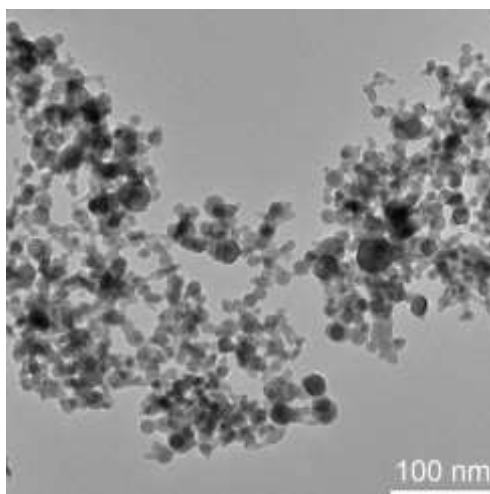


Рис. 1. ПЭМ-изображение наночастиц Tb₂O₃, синтезированных лазерным методом

Для получения образцов прозрачной Tb₂O₃ керамики из нанопорошка изготавливались цилиндрические заготовки диаметром 13 мм и толщиной 2.3 мм методом холодного изостатического прессования при давлении 50 МПа. Предварительное спекание компактов производилось в вакуумной печи при температуре 1100 °С в течение 5 ч при давлении остаточных газов на уровне 10⁻⁴ Па. Относительная плотность образцов после

данной стадии составляла порядка 97%. Последующее уплотнение керамик осуществлялось методом горячего изостатического прессования (ГИП) в установках АИР6-30Н и АИР8-30Н с графитовой и вольфрамовой зонами нагрева, соответственно, в течение 2 ч при температуре 1400 °С и давлении аргона 200 МПа. Данная обработка обеспечила практически полное устранение остаточной пористости, в результате чего керамики становились прозрачными в видимой и ближней ИК-области спектра (рис. 2). Отличие в цвете и величине оптического пропускания керамик обусловлено разным материалом нагревателей печи, использовавшейся в процессе ГИП-обработки. Тёмный оттенок образца, полученного в графитовой зоне нагрева, объясняется наличием т.н. центров окраски, поскольку при высокой температуре углеродсодержащие соединения могут реагировать с кислородом в Tb_2O_3 с выделением CO или CO_2 , тем самым образуя кислородные вакансии в решётке. В свою очередь, керамический образец, синтезированный в вольфрамовой зоне нагрева, обладал естественным оттенком и существенно лучшей прозрачностью во всём исследуемом интервале длин волн. В частности, коэффициент пропускания на длине волны 1030 нм достигал 72%, что на 6% ниже аналогичного показателя для монокристалла Tb_2O_3 [3].

С использованием методов сканирующей электронной микроскопии, оптической микроскопии и теневой съёмки исследованы морфологические особенности полученных образцов, а также установлены причины снижения прозрачности. С помощью высокотемпературного рентгенофазового анализа и рамановской спектроскопии обнаружено влияние дополнительного обжига в воздушной среде и водороде на структурные и оптические свойства Tb_2O_3 керамик. Дальнейшее повышение оптического качества получаемых образцов представляется возможным посредством нахождения оптимальных условий предварительного спекания и ГИП в вольфрамовой зоне нагрева.

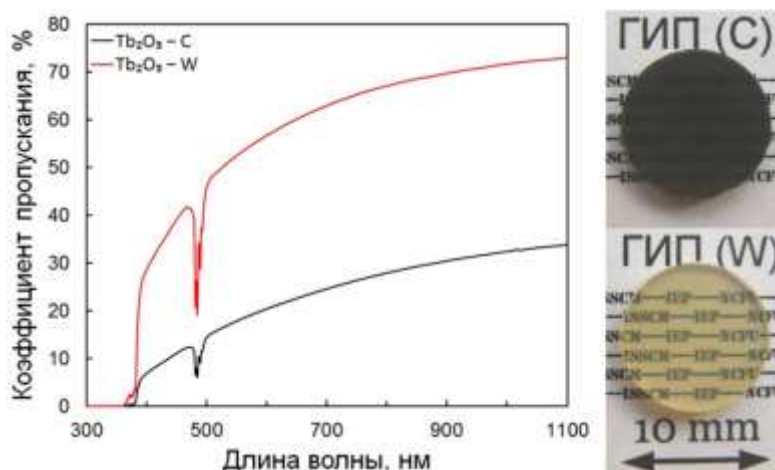


Рис. 2. Спектры пропускания и фотография Tb_2O_3 керамик, синтезированных горячим изостатическим прессованием с использованием различных зон нагрева

Исследование выполнено за счёт гранта Российского научного фонда № 22-23-00658, <https://rscf.ru/project/22-23-00658/>. Эксперимент, связанный с ГИП Tb_2O_3 керамик в вольфрамовой зоне нагрева, проводился с использованием оборудования Центра коллективного пользования Северо-Кавказского федерального университета при финансовой поддержке Минобрнауки России, уникальный идентификатор проекта RF----2296.61321X0029 (соглашение № 075-15-2021-687).

Литература

1. A. Ikesue, Y.L. Aung, S. Makikawa, A. Yahagi // *Materials*. 2019. №12(3). 421.
2. I. Snetkov, A. Yakovlev, A. Starobor, S. Balabanov, D. Permin, E. Rostokina, O. Palashov // *Optics Letters*. 2021. № 46(15). P. 3592–3595.
3. P. Veber, M. Velazquez, G. Gadret, D. Rytz, M. Peltz, R. Decourta // *CrystEngComm*. 2015. № 3. P. 492–497.

ВЛИЯНИЕ ЛЕГИРОВАНИЯ АЛЮМИНИЕМ И АЗОТОМ НА УПРОЧНЕНИЕ НАПЛАВЛЕННЫХ БЫСТРОРЕЖУЩИХ СПЛАВОВ

А.Н. Гостевская, Г.И. Черепанова, Н.Н. Малущин, В.Е. Громов, Л.П. Башенко

Сибирский государственный индустриальный университет, Новокузнецк
lokou1296@mail.ru

Быстрорежущие теплостойкие сплавы дополнительно легированные азотом широко применяются для упрочнения деталей машин и механизмов, работающих в условиях абразивного износа и высоких температур. Выплавка быстрорежущих сплавов с повышенным содержанием азота имеет определенные сложности, связанные с трудностью контроля его содержания. Эти затруднения могут быть успешно преодолены при получении быстрорежущих сплавов с помощью наплавки порошковыми проволоками, обеспечивающими повышенное содержание азота в наплавленном металле [1].

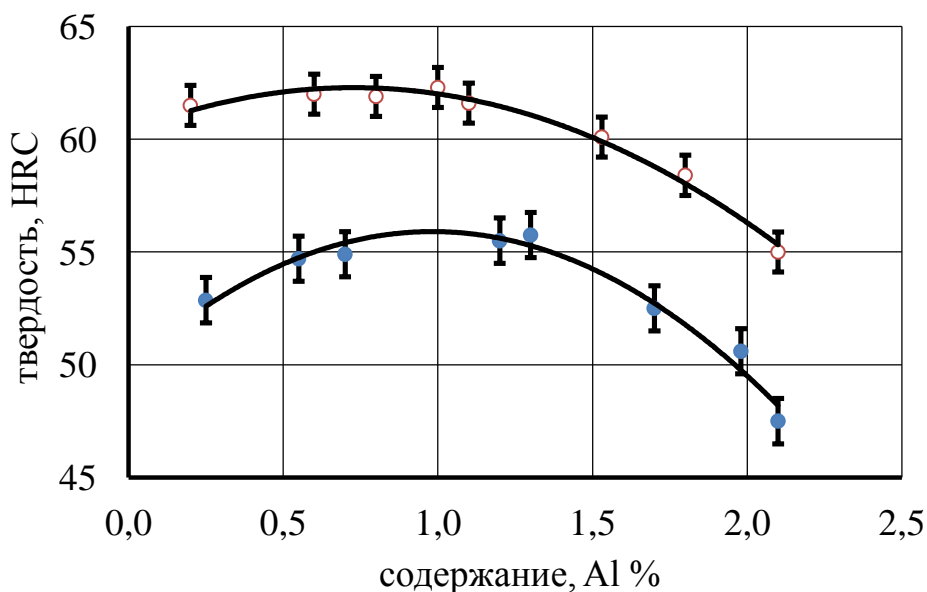
Быстрорежущие сплавы обладают высокими служебными свойствами и неудовлетворительной свариваемостью из-за высокой вероятности образования холодных трещин. В разработанных Сибирским государственным индустриальным университетом (СибГИУ) способах наплавки быстрорежущими сплавами для предотвращения образования холодных трещин предложено использовать эффект кинетической пластичности («сверхпластичности») и регулируемый низкотемпературный подогрев. Способы наплавки позволяют получать наплавленный металл в закаленном состоянии и без трещин [2]. Для реализации предложенных способов применена плазменная наплавка порошковыми проволоками, обеспечивающими получение наплавленных быстрорежущих сплавов P18Ю, P6M5Ю, P2M9Ю и др., дополнительно легированных азотом. Плазменная наплавка в среде азота по сравнению с аргоном позволяет не только снизить затраты на наплавку, но и эффективно легировать наплавленный металл азотом из газовой фазы непосредственно в процессе наплавки, что существенно повышает его твердость и износостойкость. Для предотвращения процесса азотного кипения при наплавке в состав шихты порошковой проволоки вводят алюминий.

Цель работы - исследовать влияние алюминия и азота на упрочнение наплавленных быстрорежущих сплавов.

В работе исследовались наплавленные быстрорежущие сплавы P18Ю, дополнительно легированного алюминием и азотом, следующего химического состава, масс. %: 0,87 C; 4,41 Cr; 17,00 W; 0,10 Mo; 1,50 V; Ti 0,35; 1,15 Al; 0,06 N. В качестве подложки использовали сталь 30XГСА следующего химического состава, масс. %: 0,3 C; 0,9 Cr; 0,8 Mn; 0,9 Si.

Наплавку заготовки осуществляли на установке для плазменной наплавки тел вращения [1,2]. Валки наплавливали плазменной дугой с подачей в сварочную ванну нетоковедущей присадочной порошковой проволоки ПП–P18Ю. В качестве плазмообразующего газа использовали аргон, защитного – азот. Режим наплавки: $I_{св} = 150–160$ А, $U_{д} = 50–55$ В, скорость наплавки $v_{н} = 18$ м/ч, скорость подачи порошковой проволоки $v_{п.пр.} = 60$ м/ч, смещение с зенита 10–12 мм, длина дуги $l_{д} = 20$ мм, расход защитного газа (азота) $Q_{защ} = 20–22$ л/мин, расход плазмообразующего газа (аргона) $Q_{плазм} = 6–8$ л/мин, диаметр проволоки 3,7 мм.

При наплавке сжатой дугой в азотсодержащих газовых средах наблюдается интенсивное кипение сварочной ванны и образование пористости. Для устранения пористости в состав сердечника порошковой проволоки вводили алюминий, связывающий избыточный азот в нерастворимые в жидком металле соединения (нитрид алюминия). Такие соединения частично всплывают на поверхность сварочной ванны, а также остаются в наплавленном металле и выступают в роли дополнительной упрочняющей фазы. С другой стороны, алюминий, переходящий в твердый раствор, оказывает существенное влияние на процесс структурообразования, увеличивая количество мягких структурных составляющих.



5. Рис. 1. Влияние алюминия на твердость сплава P18Ю]:

6. 1 – после наплавки; 2 – после отпуска

7.

В результате исследования процесса структурообразования наплавленных в азоте теплостойких сталей высокой твердости установлено, что алюминий не однозначно влияет на твердость металла после наплавки и отпуска на вторичную твердость. Алюминий, участвуя в образовании дисперсионных частиц (предположительно нитридов или комплексных оксидов) размером 6 – 12 мкм, способствует упрочнению металла, однако увеличение его содержания в металле более 1,0 % приводит к увеличению количества δ -феррита и разупрочнению металла. Оптимальным с точки зрения получения максимальной вторичной твердости и предотвращения пористости является концентрация алюминия в наплавленном металле в пределах 0,8 – 1,0 % [1.2].

Для уменьшения склонности к порообразованию, вызванному водородом, в состав сердечника порошковой проволоки дополнительно вводили кремнефтористый или алюмофтористый натрий (Na_2SiF_6 и Na_3AlF_6) и пыль фильтров алюминиевого производства, связывающие водород в соединение $[\text{HF}]$.

Стойкость против образования холодных трещин повышается также при снижении в составе наплавленного металла водорода (водородная гипотеза) предотвращения холодных трещин). Для повышения стойкости против образования холодных трещин и уменьшения склонности к порообразованию, вызванному водородом, в состав сердечника порошковой проволоки дополнительно вводили кремнефтористый, алюмофтористый натрий или пыль фильтров алюминиевого производства. Наплавленный металл находится в закаленном состоянии, что позволяет для повышения твердости и износостойкости ограничиться только высокотемпературным отпуском [2].

Для плазменной наплавки в защитно-легирующей среде азота в СибГИУ разработаны порошковые проволоки, обеспечивающие широкую гамму химических составов и эксплуатационных свойств наплавленного металла.

Разработанные порошковые проволоки обеспечивают получение наплавленного металла типа теплостойких сплавов P18Ю, P6M5Ю, P2M9Ю и т. п. Такие порошковые проволоки предназначены для плазменной наплавки в защитно-легирующей среде азота с целью восстановления и упрочнения быстроизнашивающихся деталей оборудования и металлообрабатывающего инструмента, когда требуется особенно высокая твердость и износостойкость рабочих поверхностей. Диаметр изготавливаемой порошковой проволоки 2,7 + 3,7 мм; коэффициент наплавки – 18–20 Г/А·ч; коэффициент разбрызгивания не более 3,5 %. Твердость наплавленного металла HRC 52–60, твердость наплавленного металла

после термической обработки (отпуска) – HRC 62 – 64. Порошковые проволоки для плазменной наплавки изготавливались на станке для изготовления порошковой проволоки. Производительность станка до 50 кг порошковой проволоки за смену [1,2].

Способы многослойной наплавки предотвращает образование трещин в процессе наплавки и позволяет увеличить твердость наплавленного металла до 59-60 HRC [2]. Содержание азота в наплавленном металле составляет 0,02 – 0,04 %. Для увеличения содержания азота в наплавленном металле и для реализации способов многослойной наплавки разработаны порошковая проволока, шихта которой содержит углерод, хром, молибден, вольфрам, ванадий, алюминий, железо, никель, пыль электрофильтров алюминиевого производства, В состав шихты дополнительно введен азотированный феррохром и титан [2].

Замена хрома на азотированный феррохром позволяет повысить содержание азота в наплавленном металле в 1,5 – 2,0 раза с 0,02 – 0,04 % при наплавке в азотсодержащей защитно-легирующей среде до 0,06 - 0,08%.

Введение титана в состав порошковой проволоки позволяет повысить содержание азота в наплавленном металле с 0,06 – 0,08 % до 0,09 – 0,12 %. Комплексное легирование наплавленного металла азотом при плазменной наплавке в азотсодержащей защитно-легирующей среде, наличие алюминия в шихте порошковой проволоки и дополнительное введение в ее состав азотированного феррохрома и титана позволяет повысить твердость, износостойкость и теплостойкость.

Плазменная наплавка в среде азота проволокой ПП-Р18Ю обеспечивает без применения термообработки твердость до 57 HRC, проволока ПП-Р18ЮА с азотированным феррохромом – твердость до 58 HRC, дополнительно легированная титаном проволока – до 59 HRC. Наплавка по разработанному способу разработанными порошковыми проволоками позволяет получать твердость 59 – 60 HRC.

Режим высокотемпературного отпуска: температура нагрева 580 °С, время выдержки 1 ч, количество отпусков 4. Контроль качества наплавленных деталей состоит из внешнего осмотра и измерений, проверки твердости наплавленных поверхностей, ультразвуковой и магнитной дефектоскопии и металлографических исследований.

Дефекты наплавки при контроле качества наплавленных деталей не обнаружены. Качество наплавленной поверхности удовлетворительное. Твердость наплавленного металла составляет 54 – 58 HRC. Для увеличения твердости и износостойкости проводился 4-х кратный часовой отпуск при 580 °С и окончательная механическая обработка.

Выводы.

1. Введение в состав наплавленного металла алюминия и азота положительно сказывается на качестве и упрочнении наплавленных быстрорежущих сплавов.

2. Оптимальным с точки зрения получения максимальной вторичной твердости и предотвращения пористости является концентрация алюминия в наплавленном металле в пределах 0,8 – 1,0 %.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-19-00186, <https://rscf.ru/project/23-19-00186>.

Литература

1. Малушин, Н. Н. Технологии наплавки деталей горно-металлургического комплекса теплостойкими сталями высокой твердости: монография / Н.Н. Малушин, Д.В. Валуев, В.Л. Осетковский, С.А. Солодский. Томск: ТПУ, 2015. 212 с.

2. Упрочнение теплостойких сплавов плазмой в среде азота: монография / Н.Н. Малушин, В.Е. Громов, Д.А. Романов, Л.П. Башенко, О.А. Перегудов. Новокузнецк, ООО «Полиграфист», 2022. 232 с.

МИКРОСТРУКТУРА И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛЫХ СВАРНЫХ КОНСТРУКЦИЙ, ПОЛУЧЕННЫХ ПО ТЕХНОЛОГИИ СВЕРХПЛАСТИЧЕСКОЙ ФОРМОВКИ И ДИФфуЗИОННОЙ СВАРКИ

Сафиуллин Р.В., Малышева С.П., Сафиуллин А.Р.

Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, Уфа
dr_rvs@mail.ru

Листовые титановые сплавы широко используются в технологии сверхпластической формовки и диффузионной сварки (СПФ и ДС) при изготовлении облегченных сложнопрофильных конструкций для авиакосмического применения. Мировым лидером по производству высококачественного титанового проката для технологии СПФ/ДС является ПАО «Корпорация ВСМПО–АВИСМА». В настоящее время Корпорация выпускает большую номенклатуру высокопрочных листовых титановых сплавов с различной микроструктурой и в том числе для процесса СПФ/ДС.

В работе проведены исследования микроструктуры и механических свойств полых конструкций - трехслойных гофрированных и четырехслойных ячеистых панелей, полученных по технологии СПФ/ДС. В качестве основного материала для исследований и изготовления полых конструкций использовался листовый титановый сплав ВТ6. Данный сплав обладает хорошими сверхпластическими свойствами, всесторонне изучен и является аналогом известного зарубежного сплава Ti-6Al-4V, широко применяемого в технологии СПФ и СПФ/ДС. Для исследований использовались листовая промышленный титановый сплав ВТ6 с размером зерен 1-3 мкм и экспериментальные листовые титановые сплавы ВТ6 с размером зерна от 0.1 до 0.8 мкм. Для сравнительных исследований использовались промышленные титановые сплавы ОТ4-1, ВТ14 и VST2.

При изготовлении многослойных конструкций использовались два способа: первый основан на применении противосварочных покрытий (трехслойные конструкции) [1]; второй – на предварительной сварке (четырёхслойные конструкции) [2]. На рис.1 приведены образцы трехслойных и четырехслойных конструкций. По первому способу сваркой в твердом состоянии соединяют только определенные участки листовых заготовок, а остальные поверхности, благодаря нанесенному на них защитному покрытию, при этом не соединяются. После чего полученную заготовку деформируют в условиях сверхпластичности и придают конструкции сложную форму с наклонными ребрами жесткости (рис. 1 а). Наиболее ярким примером использования полых конструкций, изготовленных по данной технологии, является полая широкохордная лопатка вентилятора, изготавливаемая из титанового сплава Ti-6Al-4V фирмой Rolls-Royce и используемая в семействе авиадвигателей Trend.



Рис. 1. Образцы трехслойных (а) и четырехслойных конструкций (б), в - схема четырехслойной ячеистой конструкции: 1 – обшивка; 2 – наполнитель; 3 – ребро жесткости (В и Н – ширина и высота ячейки).

При изготовлении четырехслойных конструкций используется предварительная сварка листовых заготовок. Получаемые многослойные ячеистые конструкции состоят из четырех листов двух наружных листов, являющихся обшивкой, и двух внутренних листов, представляющих собой силовой каркас-наполнитель (рис. 1). Наполнитель и обшивка, соединенные друг с другом диффузионной сваркой, образуют жесткую интегральную конструкцию (рис. 1 в). Листы наполнителя предварительно соединяют прерывистыми сварными швами так, чтобы рисунок швов представлял собой ряды взаимно

перпендикулярных линий, образующих прямоугольные ячейки. Для соединения листов наполнителя наиболее удобна в промышленном использовании контактная шовная сварка. Она обеспечивает прочное соединение при температуре СПФ с минимальной шириной сварного шва и размерами околошовной зоны. Примерами использования многослойных ячеистых конструкций для изготовления узлов авиакосмической промышленности могут служить предкрылки для самолета Мираж-2000, трубопровод истребителя Tornado, изготовленный фирмой FormTech (Германия), многочисленные публикации сотрудников фирм Boeing и Airbus. Сфера применения СПФ/ДС в настоящее время распространяется на получение: управляющих поверхностей, небольших аэродинамических поверхностей, различного рода силовых перегородок, корпусных элементов, газопроводов, вращающихся частей двигателя [3].

Исследование микроструктуры и механических свойств полых сварных конструкций, полученных по технологии СПФ/ДС, проводили как на модельных образцах, так и на опытных деталях. Были исследованы модельные образцы полых плоских лопаток трехслойной конструкции, а также плоские образцы четырехслойных панелей, изготовленных из титановых сплавов BT6 и VST2k. На рис. 2 приведено одно из исследованных сечений плоского образца полый лопатки из сплава BT6 с микроструктурой твердофазных соединений (ТФС). Установлено, что сварные соединения в исследованном образце качественные, дефектов типа непровар и трещины не обнаружены. В зоне соединения встречаются отдельные поры размером 3-5 мкм.

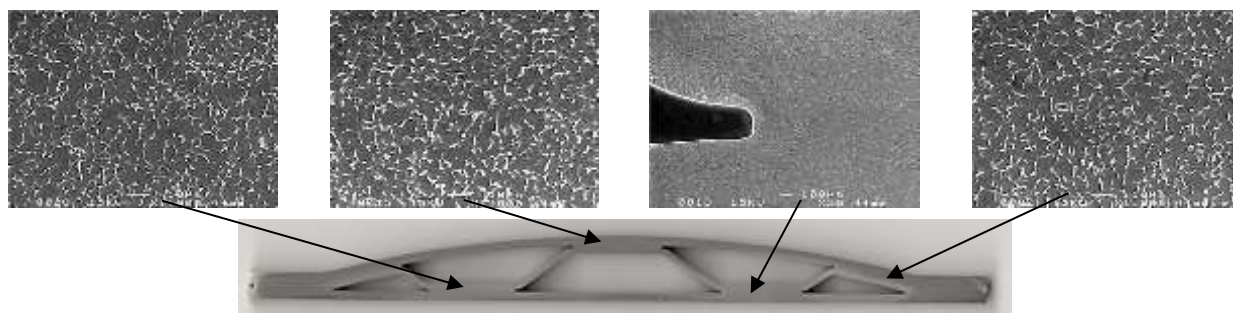


Рис. 2. Микроструктура ТФС плоского образца полый лопатки из титанового сплава BT6.

Результаты механических испытаний образцов, вырезанных из полый лопатки приведены в таблице 1. Прочность сварных соединений на срез составила 92,2% от прочности на срез основного материала.

Таблица 1. Механические свойства сварных соединений полый лопатки из сплава BT6

№	Тип образцов	Прочность соединения на срез $\tau_{ср.}$, Мпа
1	Образцы из основного материала Среднее значение	738,5
2	Сварные образцы Среднее значение	680,8

Микроструктурные исследования плоского образца полый лопатки, изготовленного из сплава VST2k, выявили также высокое качество сварных соединений (рис. 3). В зоне соединения отсутствуют дефекты типа непровар и трещины.

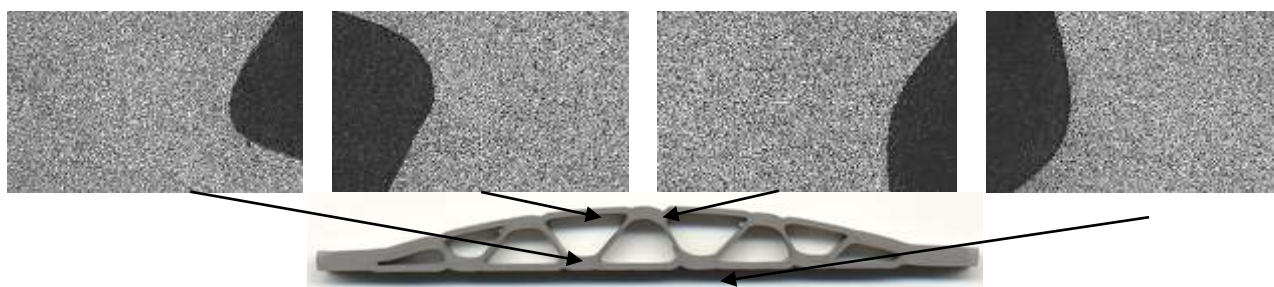


Рис. 3. Микроструктура твердофазных соединений плоского образца полый лопатки из титанового сплава VST2k.

Результаты механических испытаний приведены в таблице 2. Прочность материала модели полый лопатки на растяжение изменилась не значительно и составила 97.5% от прочности материала в исходном состоянии. Прочность на срез ТФС модели полый лопатки составила более 85% от прочности на срез основного материала.

Таблица 2. Механические свойства образца полый лопатки из сплава VST2k

Вид испытаний	Состояние материала	σ, τ , МПа	σ_{02} , МПа	δ , %
Растяжение	До СПФ/ДС	1098	1050	16,25
	После СПФ/ДС	1042	940	14,4
Испытания на срез	Основной материал до СПФ/ДС	691		
	Основной материал после СПФ/ДС	588		
	Сварное соединение	501		

Микроструктурные исследования ячеистых четырехслойных конструкций, изготовленных из титанового сплава ВТ6 с соотношением высоты (Н) к ширине (В)- 0.25, 0.33 и 0.5 позволили установить, что в зоне соединения отсутствуют дефекты типа непровар и трещины. В зоне твердофазных соединений обнаружены цепочки микропор размером 15-20 мкм. Установлено, что с увеличением степени деформации при СПФ протяженность пор и их размер уменьшаются. Результаты микроструктурных исследований приведены на рис. 4.

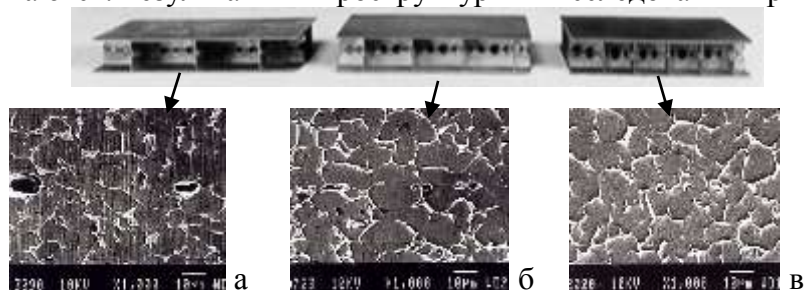


Рис. 4. Микроструктура ТФС ячеистых панелей: а - Н/В=0.25, б - Н/В=0.33, в - Н/В=0.5.

Механические свойства четырехслойной ячеистой конструкции исследовались на примере изделия «Wing Slat», изготовленного из титанового сплава ВТ6. На рис. 5 приведена схема детали с указанием зон вырезки образцов для проведения механических испытаний. Вырезанные образцы испытывались на растяжение и на срез.



Рис. 5 Изделие WING SLAT- а и схема вырезки образцов для механических испытаний – б.

Проведенные исследования микроструктуры и механических свойств позволили установить высокое качество изготовленных изделий WING SLAT. На наружных поверхностях изделия отсутствует альфирированный слой, в зоне ТФС не обнаружены дефекты типа непровар и трещины. Прочность на срез ТФС составила 91% от прочности на срез основного металла.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИПСМ РАН № НИОКР 122011900468-4 и 122011900474-5.

Литература

1. Method of making metallic sandwich structures: patent US 3927817 В 23 К 31/02.
2. Safiullin R.V. SPF/DB of Multilayer hollow structures // Proceedings of European Conference on Superplastic Forming EuroSPF-2004. 2004. p. 167–174.
3. Сафиуллин Р.В. Сверхпластическая формовка и сварка давлением многослойных полых конструкций Часть I. Международный опыт. Письма о материалах. 2012. Т. 2. № 1 (5). с. 32-35.
4. Mechanical properties of the wing slat produced by SPF/DB technology Acharyulu S.L.N., Sundaresun R., Bhatia M.L., Kaibyshev O.A., Safiullin R.V., Lutfullin R.Ya. Materials Science Forum. 1997. Т. 243-245. С. 695-700.

ЭВОЛЮЦИЯ ФАЗОВОГО СОСТАВА СПЛАВОВ Al-Cu-Yb/Gd ПРИ ЛЕГИРОВАНИИ Zr И Mn

Мамзурина О.И., Барков Р.Ю., Поздняков А.В., Главатских М.В.

НИТУ МИСИС, Москва, Россия
mamzur309@mail.ru

Аннотация

Исследованы литая микроструктура и эволюция фазового состава в процессе термической обработки новых сплавов систем Al-Cu-Yb/Gd при легировании Zr и Mn. Легирование Mn обеспечивает образование новой фазы $Al_{80-88}Cu_{8-12}Yb_{3-4}Mn$ или $Al_{78-86}Cu_{10-15}Gd_{3-5}Mn$ и перераспределение Cu между твердым раствором Al и интерметаллидными фазами. В микроструктуре выделяют три типа выделений после гомогенизации, закалки и старения. Фазы $Al_3(Zr, Yb)/Al_3(Zr, Gd)$ и $Al_{20}Cu_2Mn_3$ зародились во время гомогенизационного отжига, а дискообразные выделения $\theta'(Al_2Cu)$ диаметром 150–300 нм и толщиной 2–5 нм - в процессе старения.

Ключевые слова: алюминиевые сплавы, иттербий, гадолиний, фазовый состав

Введение

В последнее время много работ посвящено изучению влияния переходных и редкоземельных металлов (РЗМ) на фазовый состав, характер выделений в процессе старения и механические свойства алюминиевых сплавов 2XXX серии. Присутствие термически стабильных выделений фазы $Al_3(РЗМ, Zr)$ может дополнительно повысить механическую прочность как при комнатной, так и при повышенной температуре за счет торможения дислокаций на выделившихся дисперсоидах и содействия выделению упрочняющей фазы Al_2Cu .

Экспериментальная часть

Объектами исследования выбраны тройные сплавы Al-Cu-Yb/Gd (атомное соотношение концентраций Cu/Yb и Cu/Gd должно составлять 4/1), последовательно легированные дисперсоидообразующими цирконием и совместно Zr и Mn. Составы сплавов и критические температуры, определенные по ДТА, приведены в табл. 1.

Таблица 1. Состав, температуры солидуса, ликвидуса и гомогенизации исследованных сплавов

Обозначение сплава	Массовая доля компонентов, %				$T_{л}, ^\circ C$	$T_{с}, ^\circ C$	$T_{гом}, ^\circ C$
	Cu	Yb/Gd	Zr	Mn			
AlCuYb	4,4	2,5	-	-	635	600	590
AlCuGd	4,5	2,5	-	-	634	615	605
AlCuYbZr	4,4	2,5	0,4	-	640	603	590
AlCuGdZr	4,5	2,5	0,4	-	640	613	600
AlCuYbZrMn	4,1	2,2	0,4	0,8	639	607	590
AlCuGdZrMn	4,2	2,2	0,4	0,8	639	615	605

Литая микроструктура всех сплавов состоит преимущественно из двух структурных элементов: дендритов твердого раствора Al и дисперсной эвтектики. Цирконий полностью растворяется в первичном твердом растворе (Al). В процессе гомогенизационного отжига происходит:

- 1) Полное насыщение (Al) медью для упрочнения твердого раствора;

- 2) Изменение морфологии равновесных фаз кристаллизационного происхождения, их фрагментация, сфероидизация и коагуляция;
- 3) Растворение неравновесных фаз кристаллизационного происхождения;
- 4) Распад пересыщенного РЗМ твердого раствора (Al) с образованием дисперсоидов $L1_2$ ($Al_3(Zr, Yb)$) или $L1_2$ ($Al_3(Zr, Gd)$) и $Al_{20}Cu_2Mn_3$

Описание фаз в различных состояниях всех сплавов приведено в табл. 2. Микроструктурные исследования и идентификацию фаз проводили рентгеноструктурным анализом (дифрактометр «Bruker D8Advance») и точечным анализом EDX на растровом электронном микроскопе «TESCAN VEGA 3LMH». Процессы распада твердого раствора исследовали на ПЭМ «JEOL 2000-EX».

Таблица 2. Фазовый состав сплавов в литом состоянии и после различных термических обработок

Обозначение сплава	Фазовый состав сплавов		
	Литое состояние	После гомогенизационного отжига 3 часа	После закалки и старения при 210 °С 6 часов
AlCuYb	(Al): 1,2% Cu, 0,2% Yb; Эвтектика: (Al)+ Al_8Cu_4Yb и Al_3Yb или $(Al,Cu)_{17}Yb_2$ Неравновесные фазы: Al_2Cu или AlCu	(Al): 1,6% Cu $L1_2$ (Al_3Yb)	(Al) Al_3Yb $\Theta'(Al_2Cu)$
AlCuGd	(Al): 1,2% Cu, 0,2% Gd; Эвтектика: (Al)+ Al_8Cu_4Gd и Al_3Gd Неравновесные фазы: Al_2Cu или AlCu	(Al): 1,6% Cu $L1_2$ (Al_3Gd)	(Al) Al_3Gd $\Theta'(Al_2Cu)$
AlCuYbZr	(Al): 1,2% Cu; 0,4% Zr, 0,2% Yb Эвтектика: (Al)+ Al_8Cu_4Yb и Al_3Yb или $(Al,Cu)_{17}Yb_2$ Неравновесные фазы: Al_2Cu или AlCu	(Al): 1,6% Cu $L1_2$ ($Al_3(Zr, Yb)$)	(Al) $Al_3(Zr, Yb)$ $\Theta'(Al_2Cu)$
AlCuGdZr	(Al): 1,3% Cu; 0,4% Zr, 0,2% Gd Эвтектика: (Al)+ Al_8Cu_4Gd и Al_3Gd Неравновесные фазы: Al_2Cu или AlCu	(Al): 1,6% Cu $L1_2$ ($Al_3(Zr, Gd)$)	(Al) $Al_3(Zr, Gd)$ $\Theta'(Al_2Cu)$
AlCuYbZrMn	(Al): 1,4% Cu, 0,4% Zr, 0,5% Mn, 0,2% Yb эвтектика: (Al)+ $Al_{80-88}Cu_{8-12}Yb_{3-4}Mn$ Неравновесные фазы: Al_2Cu или AlCu	(Al): 2,4% Cu $L1_2$ ($Al_3(Zr, Yb)$) $Al_{20}Cu_2Mn_3$	(Al) $Al_3(Zr, Yb)$ $Al_{20}Cu_2Mn_3$ $\Theta'(Al_2Cu)$
AlCuGdZrMn	(Al): 1,4% Cu, 0,4% Zr, 0,5% Mn, 0,2% Gd эвтектика: (Al)+ $Al_{78-86}Cu_{10-15}Gd_{3-5}Mn$ Неравновесные фазы: Al_2Cu или AlCu	(Al): 2,1% Cu $L1_2$ ($Al_3(Zr, Gd)$) $Al_{20}Cu_2Mn_3$	(Al) $Al_3(Zr, Gd)$ $Al_{20}Cu_2Mn_3$ $\Theta'(Al_2Cu)$

Легирование Mn обеспечивает образование новой фазы и перераспределение Cu между твердым раствором Al и интерметаллидными фазами. Более высокое содержание Cu в твердом растворе (Al) должно обеспечивать более высокие механические свойства сплавов с Mn. Повышенная концентрация меди после гомогенизации является результатом растворения неравновесных фаз кристаллизационного происхождения. В то же время необходимо отметить важный факт, что содержание 2,1-2,4 % Cu в твердом растворе (Al) в сплавах AlCuYbZrMn/AlCuGdZrMn значительно выше, чем в сплавах AlCuYbZr/AlCuGdZr, не содержащих Mn.

Микроструктура ПЭМ сплавов AlCuGdZr и AlCuYbZrMn после гомогенизации, закалки и старения представлена на рис.1. В микроструктуре выделяют три типа выделений. Фазы $Al_3(Zr, Yb)/Al_3(Zr, Gd)$ и $Al_{20}Cu_2Mn_3$ зародились во время гомогенизационного отжига. В сплаве AlCuGdZr при 600 °С образовались сферические выделения $L1_2$ фазы $Al_3(Zr, Gd)$. Выделения фазы $Al_{20}Cu_2Mn_3$ имеют неодинаковую форму и размер. Дискообразные выделения $\Theta'(Al_2Cu)$ в процессе старения имеют диаметр 150–300 нм, толщину 2–5 нм при очень малой объемной доле.

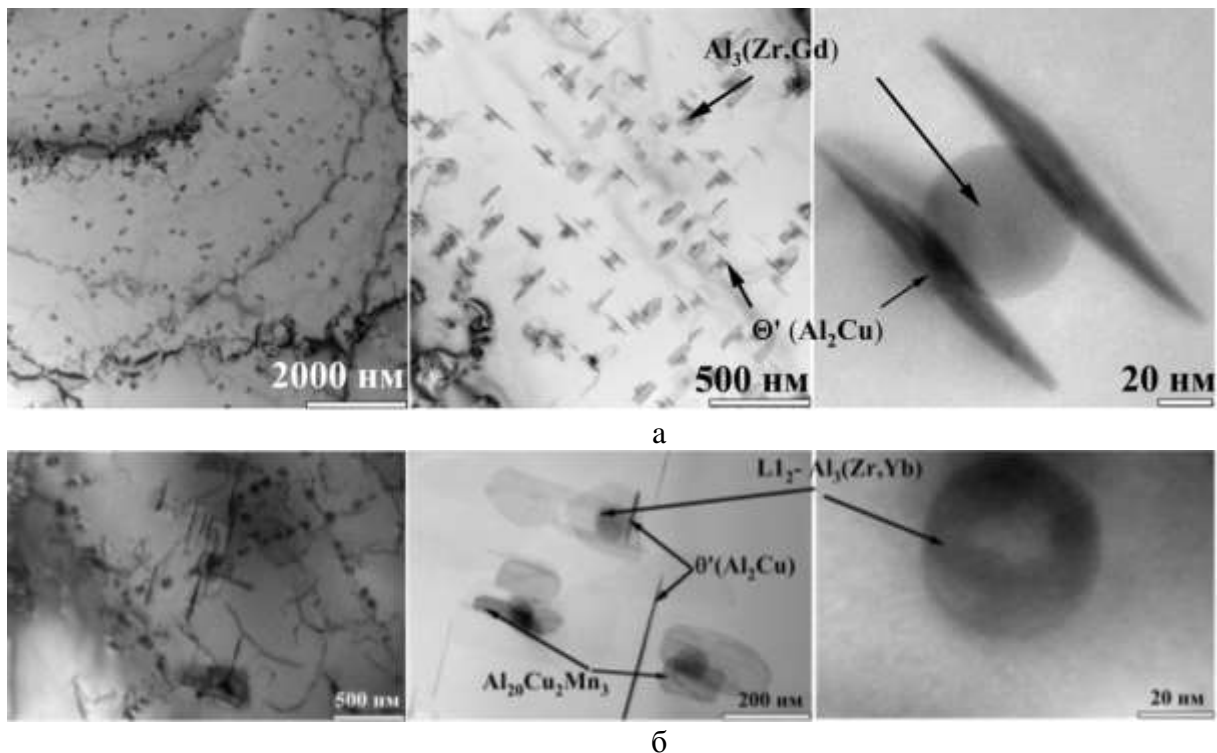


Рис. 1. Микроструктура (ПЭМ) сплава AlCuGdZr(а) и AlCuYbZrMn (б) после 3 часов гомогенизации перед закалкой и старения при 210 °С

Выводы

- Тройные сплавы Al-Cu-Yb/Gd (атомное соотношение концентраций Cu/Yb и Cu/Gd должно составлять 4/1), последовательно легированные дисперсоидообразующими цирконием и совместно Zr и Mn в литом состоянии имеют микроструктуру, состоящую преимущественно из двух элементов: дендритов твердого раствора Al и дисперсной эвтектики;
- В процессе гомогенизационного отжига происходит увеличение концентрации Cu в (Al) за счет растворения неравновесных фаз; фазы эвтектического происхождения изменяют морфологию; выделяются дисперсоиды $L1_2$ ($Al_3(Zr, Yb)$) или $L1_2$ ($Al_3(Zr, Gd)$) и $Al_{20}Cu_2Mn_3$;
- Содержание 2,1-2,4 % Cu в (Al) в сплавах AlCuYbZrMn/AlCuGdZrMn значительно выше, чем в сплавах AlCuYbZr/AlCuGdZr, не содержащих Mn;
- В процессе старения фазы $Al_3(Zr, Yb/Gd)$ эффективно облегчают гетерогенное зародышеобразование θ' (Al_2Cu).

Литература

- 1 Mamzurina O.I., Amer S.M., Loginova I.S., ...Barkov R.Y., Pozdniakov A.V. Effect of Zr on Microstructure and Mechanical Properties of the Al-Cu-Yb and Al-Cu-Gd Alloys Metals, 2022, 12(3), 479
- 2 Barkov M.V., Mamzurina O.I., Glavatskikh M.V., Barkov R.Y., Pozdniakov A.V. The Effects of Impurities on the Phase Composition and the Properties of the Al-Cu-Gd Alloy Physics of Metals and Metallographythis link is disabled, 2022, 123(6)
- 3 Barkov M.V., Mamzurina O.I., Glavatskikh M.V., Barkov R.Y., Pozdniakov A.V. Structure and Properties of Al-Cu-Yb Alloy with Iron and Silicon Impurities Russian Journal of Non-Ferrous Metalsthis link is disabled, 2022, 63(4)

ВЛИЯНИЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОТЖИГА НА ФАЗОВЫЙ И РАЗМЕРНЫЙ СОСТАВ АБЛИРОВАННЫХ НАНОЧАСТИЦ ДИОКСИДА ЦЕРИЯ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ АНТИОКСИДАНТНЫХ СВОЙСТВ В ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ

В.А. Мамонтов, А.Ю. Рыженкова, М.А. Пугачевский

*Юго-Западный государственный университет, Курск
vladimir-mamontov2013@yandex.ru*

Исследование физико-химических свойств наноразмерного диоксида церия актуально для фундаментальной и прикладной науки, и наночастицы диоксида церия имеют широкий спектр применения в различных областях, одна из которых биомедицинское направление в качестве антиоксидантов в биологических системах [1]. Обуславливают антиокислительные свойства наночастиц диоксида церия их поверхностные структурные дефекты типа кислородные вакансии. Методом лазерной абляции возможно получать наночастицы оксидов переходных металлов, обогащенные поверхностными структурными дефектами, что значительно повышает эффективность их функциональных, в частности, антиоксидантных свойств [2].

В данной работе приводятся результаты исследований влияния отжига на фазовый и размерный состав аблированных наночастиц диоксида церия. Также были проведены исследования антиоксидантных свойств аблированных наночастиц диоксида церия в фотокаталитической реакции в присутствии частиц пищевой добавки E171, которая входит в состав различных продуктов. Основным компонентом пищевой добавки E171 являются частицы диоксида титана. Частицы диоксида титана микронного размера не опасны для человеческого организма и выводятся из него, а частицы нанометрового диапазона остаются в организме человека и вызывают окислительный стресс [3]. Вследствие этого актуально изучение антиокислительной активности аблированных наночастиц диоксида церия в присутствии частиц E171.

Получение наночастиц диоксида церия производилось методом лазерной абляции. С помощью иттербиевого волоконного импульсного лазера, активированного диодной накачкой IPG Photonics с опцией «HighContrast» (длина волны излучения 1,06 мкм, интенсивность лазерного излучения ориентировочно 10^9 Вт/м², длительность импульсов – 200 нс, частота следования импульсов до 1 кГц), слои наночастиц диоксида церия наносились на кремниевую пластину. Под действием сфокусированного лазерного излучения диоксид церия взрывообразно распылялся, образуя поток аблированных частиц. Время распыления составляло от 1 до 10 мин. Расстояние от мишени до подложки составляло 10–15 мм.

С помощью рентгеновского порошкового дифрактометра GBC ЕММА с высокотемпературной камерой были проведены исследования структурно-фазового состава нанокристаллического диоксида церия. В термокамере PAAR НТК-16 с нагревом до 1600 °С проводился отжиг образцов. Для проведения рентгенофазового анализа было подготовлено четыре образца с наночастицами диоксида церия (нецентрифугированными (0 об/мин)), центрифугированными при скорости центрифуги 1000 об/мин, 5000 об/мин и 13400 об/мин).. Отжиг при температурах от 200 °С до 800 °С проводился с использованием термокамеры PAAR НТК-16. С помощью инфракрасной печи МІЛА-5050 провели отжиг образцов при 1000 °С. Измерения на рентгеновском дифрактометре выполнялись в диапазонах 2θ от 27° до 30° (кристаллографическая плоскость 111). Контрольные измерения осуществлялись в горячем состоянии прямо в камере (сразу после нагрева до температур 200 °С/ 400 °С/ 600 °С/ 800 °С и спустя час высокотемпературного воздействия), а также после охлаждения образца до 20–25 °С.

Графическое изображение зависимости размеров области когерентного рассеяния от температуры отжига представлено на рисунке 1.

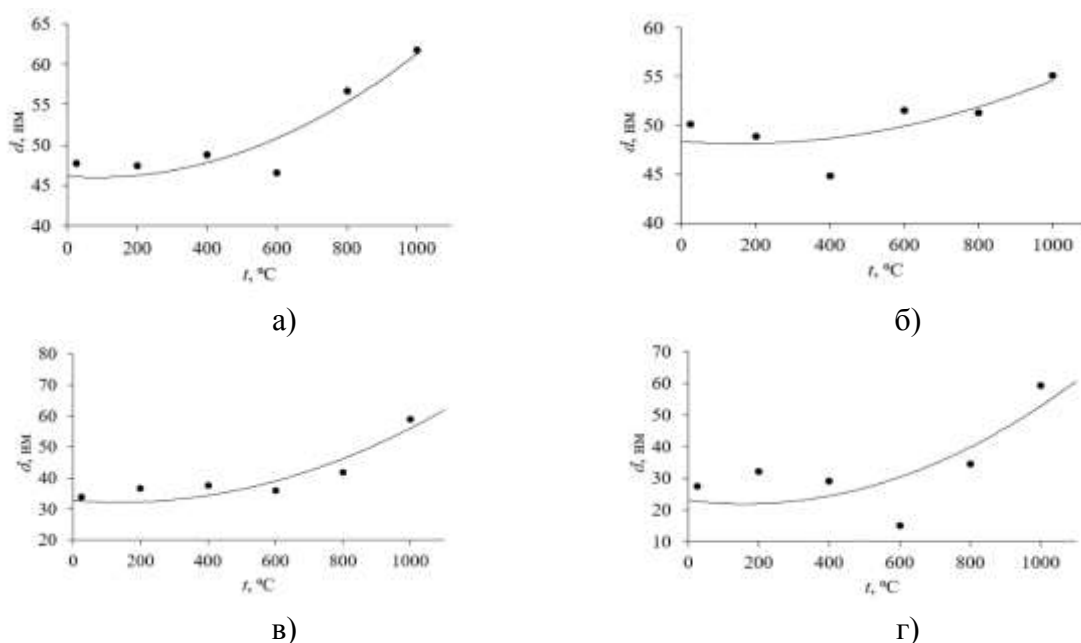


Рис. 1. Графики зависимости размеров ОКР аблированных наночастиц CeO_2 , центрифугированных при режимах: а) 0 об/мин; б) 1000 об/мин; в) 5000 об/мин; г) 13400 об/мин, подверженных отжигу в диапазоне температур от 200 °С до 1000 °С, сплошные линии – аппроксимирующие кривые

На графиках наблюдается увеличение размеров областей когерентного рассеяния наночастиц диоксида церия после проведения отжига. Это происходит вследствие роста кристаллитов. Высокотемпературное воздействие способствует достраиванию кристаллической структуры частиц за счет ионов, находящихся в окружающей частицу аморфном слое. Уменьшается количество структурных дефектов, что обуславливает уменьшение антиоксидантных свойств наночастиц диоксида церия.

Для исследования размерного состава центрифугированных аблированных наночастиц диоксида церия после их отжига использовался атомно-силовой микроскоп SmartSPM. Подготовка образцов проводилась следующим образом: после получения частиц методом лазерной абляции проводилось их диспергирование в водном растворе в течение 40 минут и далее они центрифугировались в микроцентрифуге, диапазон скоростей которой составлял от 1000 до 13400 об/мин с фиксированным временем 5 минут. Полученные образцы дисперсного раствора диоксида церия капельным путём наносились на кремниевые подложки в количестве одной капли на каждую подложку. Всего было подготовлено четыре образца: 0 об/мин, 1000 об/мин, 5000 об/мин и 13 400 об/мин. Далее в инфракрасной печи MIRA-5050 проводился отжиг образцов при температурах 400°C, 600°C, 800°C с фиксированным временем отжига 60 минут. После каждого отжига образцов проводились их исследования на атомно-силовом микроскопе. Также было проведено исследование перед отжигом образцов.

Графическое изображение зависимости размера центрифугированных аблированных наночастиц диоксида церия от температуры их отжига представлено на рисунке 2.

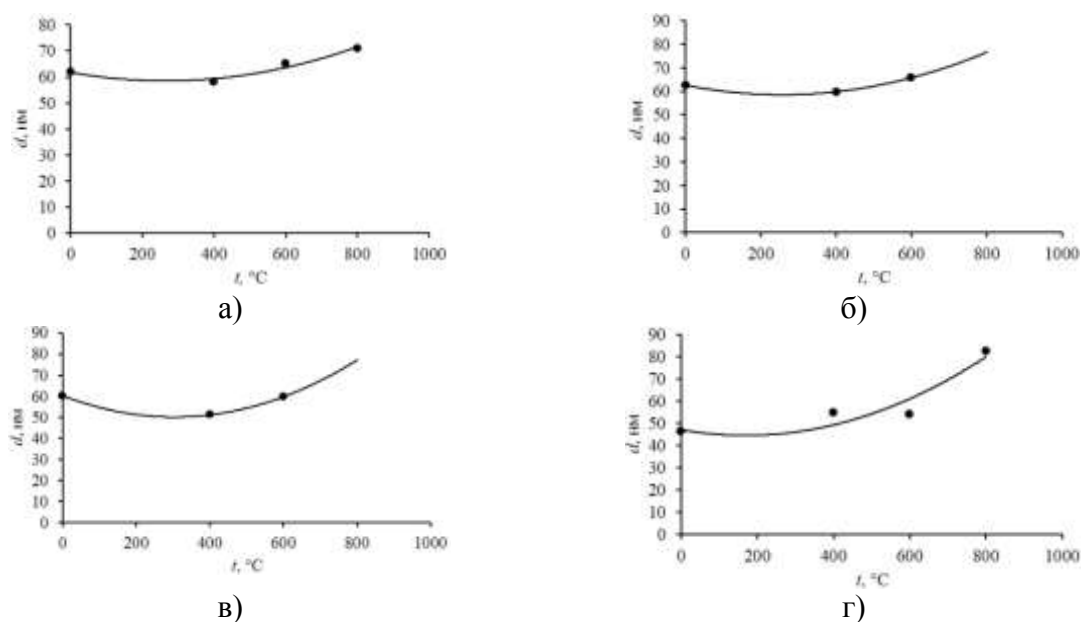


Рис. 2. Графики зависимости размеров аблированных центрифугированных наночастиц CeO_2 от температуры их отжига: а) 0 об/мин; б) 1000 об/мин; в) 5000 об/мин; г) 13 400 об/мин, подверженных отжигу в диапазоне температур от 400°C до 800°C , сплошные линии – аппроксимирующие кривые

На представленных графиках наблюдается увеличение средних размеров наночастиц диоксида церия после проведения отжига. Увеличение средних размеров наночастиц диоксида церия определено процессом их агломерации при отжиге. Следовательно, высокотемпературное воздействие способствует процессу агломерации наночастиц диоксида церия, что обуславливает увеличение средних размеров наноструктур диоксида церия. Размеры областей когерентного рассеяния меньше размеров частиц ввиду наличия аморфного слоя рядом с границей кристаллита, что обуславливает различия между гранулометрическими данными и значениями d для аблированных наночастиц диоксида церия.

Аблированные наночастицы диоксида церия проявляют антиоксидантные свойства в процессах окислительной деградации органического красителя метиленового синего в процессе фотокаталитической реакции с присутствием частиц пищевой добавки E171. Отметим, что у центрифугированного нанодисперсного раствора диоксида церия более выражены антиокислительные свойства, чем у нецентрифугированного нанодисперсного раствора диоксида церия.

Финансирование работы

Исследование выполнено при финансовой поддержке РНФ и министерства образования и науки Курской области (Соглашения № 23-29-10198, №173). Работа выполнена также при поддержке Министерства образования и науки РФ (г/з 2020 № 0851-2020-0035), в рамках реализации программы стратегического академического лидерства «Приоритет-2030» (Соглашение № 075-15-2021-1155).

Литература

1. A. Filippi et al. Antioxidant activity of cerium dioxide nanoparticles and nanorods in scavenging hydroxyl radicals // RSC advances. 2019. V.9. №. 20. P. 11077-11081.
2. M. A. Pugachevskii. Structural-defect formation in CeO_2 nanoparticles upon laser ablation // Technical Physics Letters. 2017. V.43. P. 698-700.
3. M. Tandon, A. Gupta, A. Kaur. Titanium dioxide nanoparticles an oxidative stress inducer: a review on noxious corollary // Journal of Water and Environmental Nanotechnology. 2020. V.5. №. 3. P. 218-233.

ЭФФЕКТ ЭЛЕКТРОИМПУЛЬСНОЙ ОБРАБОТКИ НА СТРУКТУРУ И ПРОЧНОСТЬ КРИОКАТАНЫХ МЕТАЛЛОВ

**М.В. Маркушев, Е.В. Автократова, А.Х. Валеева, И.Ш. Валеев,
С.В. Крымский, О.Ш. Ситдиков**

Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, Уфа
mvmark@imsp.ru

Оценивали эффективность термомеханической обработки (ТМО), основанной на сочетании криогенной прокатки и электроимпульсной обработки (ЭИО) токами высокой плотности, как метода получения высокопрочного ультрамелкозернистого (УМЗ) проката. Одной из главных особенностей ТМО является сверхбыстрый нагрев с короткой выдержкой, позволяющий управлять статическими процессами возврата и рекристаллизации, и контролировать тип и дисперсность структуры, и прочность предварительно сильнонагартованного материала [1-5]. Обработка наиболее критична для чистых металлов и твердых растворов из-за чрезвычайно низкой термической стабильности их структуры.

Цель работы – на примере алюминия, никеля и меди, обсудить общие тенденции и особенности структурно-механического поведения ГЦК металлов с различной температурой плавления ($T_{пл}$) и энергией дефекта упаковки (ЭДУ) на стадии воздействия однократными импульсами переменного тока с различной интегральной плотностью.

Для экспериментов были взяты слитки АВч (99,9% Al), НП2 (99,5% Ni) и М1 (99,9% Cu). После горячейковки, деформацию листовых заготовок осуществляли многопроходной изотермической прокаткой при температуре жидкого азота до суммарной степени 90%. ЭИО проводили при комнатной температуре на плоских образцах толщиной 0,4 мм, вырезанных вдоль направления прокатки полос. Импульс тока регистрировали с помощью пояса Роговского и осциллографа «АКТАКОМ АСК-3107». При частоте тока ~ 10 кГц длительность импульса составляла $\sim 10^{-4}$ с. Интегральную плотность тока определяли как:

$$K_j = \int_0^{\tau} j^2 d\tau = \frac{k^2}{S^2} \cdot \frac{A_1^3}{A_2} \cdot \frac{\tau}{4 \ln(A_1/A_3)}$$

где j - плотность тока, τ - длительность импульса, k - коэффициент пояса Роговского, S - площадь поперечного сечения образца, A_1 , A_2 и A_3 - первая, вторая, и третья амплитуды затухающего тока, соответственно. Температуру нагрева образца (T_n) определяли расчетным методом по величине K_j [1-5]. Микроструктуру анализировали в плоскости прокатки методом EBSD с использованием микроскопа «TESCAN MIRA 3 LMH» и программы «HKL Channel 5». Рентгеноструктурный анализ проводили на дифрактометре ДРОН-4-07 в Cu-K α излучении при напряжении 40 кВ и токе 30 мА с длиной волны $\lambda=1.54418$ Å. Микротвердость (HV) оценивали на твердомере MVDM 8 «AFFRY» при нагрузке 0.5 Н и длительности ее приложения 10 с.

Обнаружена общность термоактивируемых процессов, протекавших при ЭИО во всех предварительно нагартованных металлах. В том числе, общность следовала из качественно подобных и состоящих из трех характерных областей зависимостей твердости металлов, и плотности дислокаций от максимальной температуры их нагрева (Рис.1). При малых температурах нагрева/энергиях импульса деформационные структуры были довольно стабильны и почти полностью сохраняли эффект деформационного упрочнения, приобретенный при прокатке. При превышении некоторого «порогового» уровня тока, позволявшего нагреть образец выше $\sim 0.3T_{пл}$, металлы интенсивно разупрочнялись в довольно узком интервале температур. С дальнейшим увеличением K_j твердость металлов снижалась с заметно меньшей интенсивностью.

Природа и кинетика разупрочнения криокатанных металлов во всех вышеуказанных интервалах ЭИО обусловлены процессами трансформации неравновесной деформационной структуры в равновесную зеренную. Как и при печном отжиге сильнодеформированных

металлов, изменения структуры криокатаных металлов при ЭИО вызваны уменьшением внутренней энергии в виде непрерывного процесса ее совершенствования. Судя по данным, приведенным на рисунках 1 и 2, основными механизмами разупрочнения металлов были статические возврат и рекристаллизация, выразившиеся, соответственно, в неравномерном уменьшении плотности дислокаций на несколько порядков, и формировании частично и/или полностью рекристаллизованной структуры. В том числе УМЗ структуры с долей высокоугловых границ более 80%, средним углом разориентировки границ не менее 30 град и размером зерна ~1, 3 и 4 мкм в Cu, Ni и Al, соответственно.

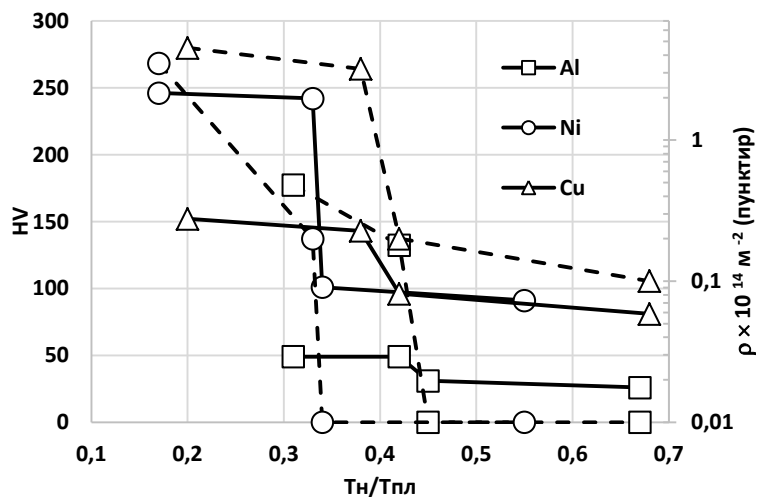


Рис.1. Зависимости твердости (HV) криокатаных металлов и плотности дислокаций (ρ) в их структуре от температуры нагрева (T_n) при ЭИО.

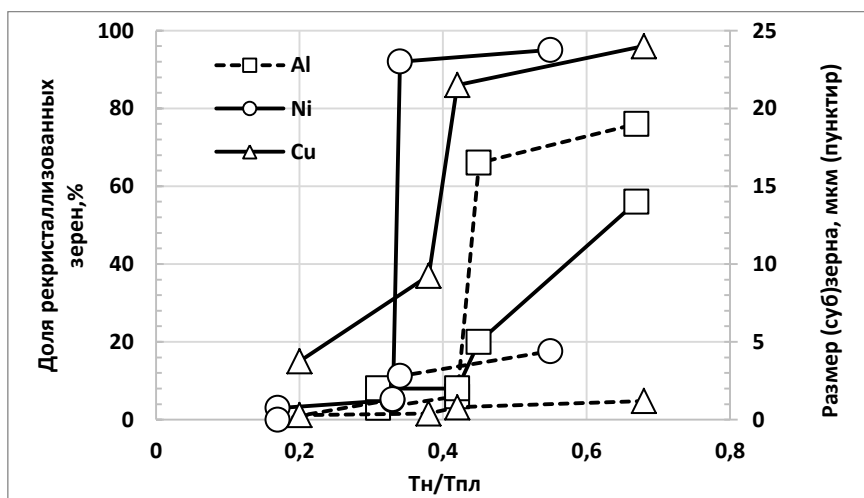


Рис.2. Зависимости доли рекристаллизованных зерен и размера кристаллитов от температуры ЭИО криокатаных металлов.

Характер протекавших релаксационных процессов зависел от уровня энергии, вносимой в металл при ЭИО, и ожидаемо определялся величиной его ЭДУ. Так в первом температурном интервале, превалировавший возврат структуры «высвобождал» часть кристаллитов от дефектов и обеспечивал их способность к росту, тогда как другие кристаллиты все еще содержали высокую плотность дислокаций и претерпевали полигонизацию, как Al, или двойникование, как Ni или Cu. При этом приоритет полигонизации в Al был обусловлен наибольшей энергией дефекта его упаковки. Во второй области превалировала статическая рекристаллизация, заключающаяся в ограниченной миграции границ зародышей высокой плотности, сформировавшихся на стадии возврата. Во время миграции границы растущих зерен интенсивно поглощали дефекты кристаллического

строения и тем самым вызывали значительное уменьшение внутренней энергии системы, выразившееся в разупрочнении металла из-за потери эффекта дислокационного упрочнения. При этом границы новых зерен, имевшие большую удельную энергию после криодеформации, были способны к быстрому перемещению при ЭИО. В отличие от таких границ, энергия и разориентировка границ как динамически, так и статически сформированных ранее ячеек, были меньше. Поэтому последние были менее подвижны, и мигрировали с меньшими скоростями, чем границы рекристаллизованных зерен. А интенсивный рост зерен был обусловлен тем, что чистые металлы не содержали эффективные препятствия, такие как дисперсные выделения, способные существенно повлиять на структурное поведение при ЭИО. Таки образом, когда энергия импульса превышала пороговую, фиксировали миграцию границ рекристаллизованных зерен, осуществляющуюся в сторону деформированной матрицы. При более же высоких энергиях, при которых исчезала деформационная структура (по окончании перехода от процессов рекристаллизации к нормальному росту зерен), границы зерен продолжали мигрировать под действием движущей силы, вызванной уменьшением локального радиуса кривизны границ при уменьшении их протяженности. В результате, укрупнение зерен сопровождалось разупрочнением обработанных металлов за счет снижения вклада эффекта размера зерна (Холла-Петча) в их прочность.

Сделано заключение о том, что эволюция структуры и прочности при ЭИО криокатаных ГЦК металлов с различной ЭДУ схожа по природе и кинетике, и характеризуется наличием трех четко выраженных температурных интервалов. Основным процессом трансформации деформационной структуры металлов является «переходный» процесс от совершенствования их структуры по типу рекристаллизации *in-situ*, контролируемый возвратом, к нормальному росту зерна. Таким образом, процессы, реализующиеся при ЭИО, близки по природе и кинетике к процессам, протекающим при печном отжиге сильнодеформированных материалов - статическому возврату, непрерывной статической рекристаллизации и росту зерна. При этом короткое время (импульсный характер) термического воздействия на деформированный металл компенсируется высокими вносимыми энергиями ЭИО. Так как возврат и статическая рекристаллизация контролируются самодиффузией, то, в соответствии с законом Аррениуса, даже небольшое увеличение энергии ЭИО должно значительно повышать скорость этих процессов и, соответственно, уменьшать время их завершения.

Литература

1. Konkova T., Valeev I., Mironov S., Korznikov A., Myshlyaev M.M., Semiatin S.L. // J. Mater. Res. 2014. Vol.29. №22. P. 2727-2737. DOI: 10.1557/jmr.2014.299.
2. Valeev I.Sh., Valeeva A.Kh., Ilyasov R.R., Avtokratova E.V., Krymskiy S.V., Sitdikov O.Sh., Markushev M.V. // Lett. Mater. 2021. Vol.11. №3. P.351-356. DOI: 10.22226/2410-3535-2021-3-351-356.
3. Markushev M.V., Ilyasov R.R., Krymskiy S.V., Valeev I.S., Sitdikov O.Sh. // Lett. Mater. 2021. Vol. 11. № 4. P. 491-496. DOI:10.22226/2410-3535-2021-4-491-496.
4. Markushev M., Valeev I., Valeeva A., Ilyasov R., Avtokratova E., Krymskiy S., Sitdikov O. // Facta Univer. Ser.: Mech. Eng. 2022. (online first) DOI: 10.22190/FUME220127030M.
5. Markushev M.V., Valeev I.Sh., Avtokratova E.V., Ilyasov R.R., Valeeva A.Kh., Krymskiy S.V., Sitdikov O.Sh. // Lett. Mater. 2023. Vol.13. №2. P. 126-131. DOI:10.22226/2410-3535-2023-2-126-131.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ по государственному заданию ИМСП РАН на базе Центра коллективного пользования «Структурные и физико-механические исследования материалов».

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫХ КАТОДОВ – МИШЕНЕЙ ДЛЯ ИЗНОСОСТОЙКИХ ПОКРЫТИЙ

М.Ш. Мигранов, А.С. Гусев, Н.В. Колосова, А.М. Мигранов, Ю.О. Пристинский

Московский государственный технологический университет «СТАНКИН», Москва
migmars@mail.ru

В условиях современного машиностроительного производства все большее актуальное значение приобретает повышение эффективности обработки резанием труднообрабатываемых материалов используемых в конструкциях деталей авиа-космической техники, при этом наиболее слабым звеном технологической цепочки изготовления изделия по-прежнему остается металлорежущий инструмент. Низкая износостойкость и как следствие производительность обрабатывающего инструмента связана с особенностями лезвийной обработки резанием жаропрочных и жаростойких сталей и сплавов, в частности: повышенная температурно-силовая нагруженность режущего клина инструмента; наличие контактных процессов (интенсивное механическое истирание, адгезионные и диффузионные явления и другие); вибрации из-за низкой жесткости системы «станок-приспособление-инструмент-деталь» (СПИД) и другие. Решение вопроса по улучшению работоспособности и повышению износостойкости металлообрабатывающего инструмента возможно на основе разработки и внедрения инновационных инструментальных материалов и износостойких покрытий. В настоящее время наиболее широкое применение находят инновационные износостойкие покрытия и соответственно накоплен большой теоретико-экспериментальный опыт по нанесению и исследованиям по использованию систем катодов (в частности на наиболее современных, востребованных, высокопроизводительных и - технологичных установках серии «Platit 311» и «Platit 411» используются 4 катода для нанесения композиционного многослойного покрытия), которые имеют ряд существенных недостатков: элементная неравномерность при осаждении покрытия композиционного состава в связи с их неоднородностью в состоянии плазмы; сложность в реализации и в обеспечении синхронности одновременной генерации низкотемпературной плазмы нескольких источников; для многокатодной схемы работы требуется применение более сложного технологического оборудования с особой системой управления процессами; особенности работы катодной системы с обеспечением очередности; подача различных газовых сред для активации; специальная кинематика перемещения обрабатываемых деталей и т.д. Большой интерес вызывают покрытия полученные путем применения высокоэнтропийных сплавов, которые обладают рядом уникальных свойств, высокие: температуростойкость, износостойкость, твердость, прочность, термостабильность. В то же время, свойства такого типа синтезируемых покрытий напрямую зависят от их элементного состава и технологии нанесения, что требует проведения научных исследований, как в направлении поиска рационального состава высокоэнтропийного покрытия, так и в направлении технологии их синтеза. При этом на начальной стадии необходимо осуществить разработку технологии получения высокоэнтропийных катодов-мишеней с последующим формированием высокоэнтропийных износостойких покрытия на режущем инструменте.

В области разработки, создания и применения высокоэнтропийных сплавов проведены и опубликованы множество научно-исследовательских работ и публикаций [1, 2], такие материалы содержат более пяти элементов с определенным количественным соотношением от 5 ат. % до 35 ат %, хотя есть публикации [3] в которых говорится о высокоэнтропийных сплавах с большим количеством элементов 8-10. К особенностям таких сплавов относятся: характерное повышенное значение энтропии смешения (S_{mix}), в отличие от традиционных многокомпонентных материалов; получение уникальных механических свойств осуществляется за счет особенностей термических явлений, диффузионной активности атомов при определенных механизмах структурирования и фазообразования; на

формирование кристаллической решетки значительное влияние оказывают титан, никель, молибден, алюминий и др.; для прогнозирования фазового состава используются двойные или тройные диаграммы состояния; введение легирующих элементов позволяют обеспечить твердорастворное упрочнение, а также выделение в них дискретных фаз; эти сплавы занимают особую группу. Вместе с тем в настоящее время проведено множество исследований и изучены различные высокоэнтروпийные сплавы, которые носят в большей части научный характер и связаны с установлением закономерностей и особенностей возможного влияния основных параметров (атомный размер, энтропия, энтальпия смешения, величины электроотрицательности и электронной концентрации и т.д.) на эксплуатационные характеристики полученных сплавов с дальнейшим внедрением в реальное промышленное производство. При этом согласно [2,3], некоторые полученные высокоэнтропийные сплавы обладают отличительными уникальными свойствами по сравнению с материалами специального назначения, полученные традиционными способами, в частности по твердости, жаропрочности, жаростойкости, коррозионной стойкости, износостойкости и термостабильности.

Одним из основных способов получения высокоэнтропийных материалов из порошковой композиции является метод спекания, в частности искровое плазменное спекание. Метод характеризуется высокой эффективностью, которая обеспечивается высоким уровнем технологических (надежность, стабильность, управляемость технологического процесса) и технико-экономических (экономичность потребления производственных ресурсов) показателей технологического процесса и качеством спеченных материалов (высокие физико-механические свойства, максимальная плотность, мелкозернистая структура, равномерность спекания как однородных, так и разнородных материалов). Кроме того, искровое плазменное спекание позволяет получать разнообразные по составу мультикомпонентные сплавы, которые трудно или практически неосуществимо получить другими методами, использовать порошковые композиции, содержащие компоненты, значительно различающиеся по температуре плавления и состоящие из частиц порошка разной формы и гранулометрического состава. В то же время искровое плазменное спекание представляет собой сложный многофакторный процесс, протекание которого еще недостаточно изучено, а вопрос условий формирования и состава спекаемых высокоэнтропийных катодов-мишеней, позволяющих получить износостойкие покрытия на режущий инструмент данным методом не изучен. Весь комплекс работ проводился в Лабораториях искрового плазменного спекания Центра новых материалов и технологий Государственного инженерингового центра (ЛИПС ЦНМиТ ГиЦ) при МГТУ «СТАНКИН».

По результатам проведенных теоретико-экспериментальных исследований: обоснован и разработан опытный технологический процесс с оборудованием и режимами спекания высокоэнтропийных катодов-мишеней с последующей возможностью их применения для нанесения износостойких покрытий; разработаны рациональные композиции и оптимальные режимы их спекания; проведены исследования физико-механических свойств (плотность, твердость, электропроводность и др.), состава на основе проведенных гранулометрического и структурного анализов; получено опытно-натурное подтверждение возможности получения высокоэнтропийных катодов-мишеней методом искрового плазменного спекания; проведены предварительные эксперименты по нанесению износостойких покрытий.

Литература

1. Cantor B. Multicomponent and high entropy alloys // *Entropy*. – 2014. – Vol. 16 (9). – P. 4749–4768. – DOI: 10.3390/e16094749.
2. Рогачев А.С. Структура, стабильность и свойства высокоэнтропийных сплавов. *Физика металлов и металловедение*. – 2020. – Т. 121, № 8. – С. 807– 841. – DOI: 10.31857/S0015323020080094.
3. B.R.Gelchinski, I.A.Balyakin, A.A.Yuryev, A.A.Rempel. *Russ. Chem. Rev.*, 2022, 91 (6) RCR5023 [*Chemistry advances*, 2022, 91 (6) RCR5023].

КОНЦЕНТРАЦИОННАЯ ОБЛАСТЬ ГОМОГЕННОСТИ И КРИТЕРИИ ФОРМИРОВАНИЯ СМЕШАННЫХ ПИРОХЛОРОВ В СИСТЕМАХ $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Ta}_2\text{O}_5\text{-MO}_x$ (M-Mg²⁺, Zn²⁺, Ni²⁺, Fe³⁺)

А.М. Минюхина¹, В.А. Муравьев¹, Б.А. Макеев², Н.А. Жук¹

¹*Сыктывкарский государственный университет им. П. Сорокина, Сыктывкар*

²*Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург*
angelminjuhina@rambler.ru

Материалы на основе пироксидов используются в твердотельных устройствах в качестве толстопленочных резисторов, термисторов и коммуникационных элементов, фотокатализаторов, применяются как компоненты керамических форм для радиоактивных отходов. Благодаря отличным диэлектрическим свойствам, возможности регуляции диэлектрических свойств с помощью электрического поля, низкой температуре спекания и химической совместимости с легкоплавкими медными проводниками оксидные висмутсодержащие пироксиды перспективны в качестве диэлектриков для многослойных керамических конденсаторов, перестраиваемых микроволновых диэлектрических компонентов, устройств для СВЧ приложений.

Кристаллическая структура двойных оксидных пироксидов описывается формулой $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ и состоит из двух взаимопроникающих подрешеток A_2O и B_2O_6 . Октаэдры базисной структуры B_2O_6 образуют связанный по вершинам тетраэдрический каркас, в пустотах которого размещаются два крупных катиона А и дополнительный атом О на каждую формульную единицу $(\text{BO}_3)_2$ каркаса. В кислородных октаэдрах размещаются относительно малые катионы В (Ti(IV), Ta(V), Nb(V)), а крупные ионы А (Bi(III), Pb(II)) располагаются в искаженном восьмивершиннике из атомов кислорода подрешеток A_2O и B_2O_6 . Широкий спектр замещений катионов в кристаллографических позициях А и В обусловлен структурной гибкостью пироксидов, обусловленной толерантностью подрешетки A_2O к образованию катионных и кислородных вакансий. В этой связи, помимо традиционных пироксидов $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$, катионные подрешетки которых однородны и заполнены ионами одной химической природы типа $\text{A}^{3+}_2\text{B}^{4+}_2\text{O}_7$ и $\text{A}^{2+}_2\text{B}^{5+}_2\text{O}_7$ ($\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$, $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$), известны смешанные пироксиды $\text{A}_2\text{B}'\text{B}''\text{O}_7$, в которых подрешетка B_2O_6 заполнена разновалентными ионами В и В'. Для описания стабильности образующихся составов широко используется понятие фактора толерантности, базирующегося на отношении катионных радиусов ионов подрешеток A_2O и B_2O_6 . Диапазон значений $r_A/r_B = 1.46\text{-}1.80$ для $\text{A}^{3+}_2\text{B}^{4+}_2\text{O}_7$ и $1.40\text{-}2.20$ для $\text{A}^{2+}_2\text{B}^{5+}_2\text{O}_7$ ограничивает устойчивость бинарных пироксидов.

Предложенный критерий отлично зарекомендовал себя для оценки сохранности структурного типа пироксидов для случаев бинарных оксидных пироксидов, формирующихся в стехиометрии $3+/4+$ или $2+/5+$. Между тем, для смешанных пироксидов критерий стабильности не достаточен, и концентрационные поля формирования пироксидов определяют экспериментальным путем, как это было сделано для пироксидов в системах $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-MO}_x\text{-Ta}(\text{Nb})_2\text{O}_5$ (M-Co, Ni, Mn, Fe, Cu, Zn).

В настоящей работе высказано предположение о том, что решающим фактором при формировании однофазных смешанных пироксидов является соблюдение требований вакантности подрешетки висмута и достижение среднего заряда катионов, наполняющих октаэдрическую подрешетку, +4 (для состава $\text{A}_2^{+3}\text{B}_2^{+4}\text{O}_7$) или +5 (для $\text{A}_2^{+2}\text{B}_2^{+5}\text{O}_7$). Данное условие успешно реализуется для известных составов типа $\text{A}_2^{+3}\text{B}^{+3}\text{B}'^{+5}\text{O}_7$, например, для $\text{Bi}_2\text{-yFeTa}(\text{Nb})\text{O}_7$ или $\text{A}_{2-y}^{+3}\text{B}^{+2}\text{B}'^{+6}\text{O}_7$ (Bi_2MgWO_7). С целью оценить правильность высказанного предположения и возможность транслирования концентрационного треугольника на любые смешанные пироксиды с допированными ионами, проявляющими предпочтение к октаэдрической координации, исследованы концентрационные области пироксидов, формирующихся в системах $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Ta}_2\text{O}_5\text{-MO}_x$ (M-Mg²⁺, Zn²⁺, Ni²⁺, Fe³⁺).

Важным преимуществом никелевых пироксидов является постоянство степени окисления ионов Ni(II) в составе пироксидов и предпочтение двухзарядных ионов октаэдрическим позициям катионов V(V). В этой связи никелевые пироксиды являются удачной модельной системой для выявления закономерностей формирования структуры смешанных пироксидов. Для никелевых пироксидов на основе экспериментальных данных точно установлена концентрационная область образования пироксидов. Возможный состав никелевых пироксидов выражается формулой $\text{Bi}_{2+x}\text{Ni}_{1+y}\text{Ta}_{2-y}\text{O}_{9-\delta}$, $0 \leq x \leq 0.5$, $-0.10 \leq y \leq 0.14$ (вакантность подрешетки висмута составляет 17-33 ат. %, а степень замещения ионов тантала(V) ионами никеля(II) ограничена интервалом 30-38 %. Установленная концентрационная область гомогенности пироксидов не противоречит экспериментальным данным, полученным ранее для никелевых пироксидов в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-NiO-Nb}_2\text{O}_5$.

Концентрационная область стабильности магнийсодержащих пироксидов $\text{Bi}_{2+x}\text{Mg}_{1+y}\text{Ta}_{2-y}\text{O}_{9-\delta}$ на основе танталата висмута ограничена интервалами $-0.11 \leq x \leq 0.325$, $-0.01 \leq y \leq 0.20$). Установлено, что фазово чистые пироксиды образуются в случае вакантной, на величину 37-22.5 ат. %, подрешетки висмута, а степень замещения ионами магния катионов октаэдрической подрешетки Ta(V) ограничивается интервалом 33-40%. Показано, что ионы магния(II) в пределах 4-6 ат. % распределяются в позиции висмута. Установлено, что на степень замещения ионов октаэдрической подрешетки не влияет степень вакантности подрешетки висмута. Ряд особенностей выявлен для цинк- и железосодержащих пироксидов.

Образцы для анализа синтезировали по стандартной керамической технологии. В качестве прекурсоров использовали оксиды висмута(III), тантала(V), магния(II) и переходных элементов. Смесь оксидов в стехиометрических количествах тщательно растирали в агатовой ступке в течение часа. Далее измельченную однородную смесь запрессовали в компакты в форме дисков. Образцы прокаляли за четыре этапа по 15 часов при 650, 850, 950, 1050 °C. После каждого этапа прокаливания образцы вновь гомогенизировали и запрессовали в компакты. Рентгеновские данные собраны с использованием рентгеновского дифрактометра Shimadzu 6000 (CuK α -излучение; $2\theta=10\div 80^\circ$; скорость сканирования 2.0 град./мин.). Исследования морфологии поверхности препаратов и локальный количественный элементный анализ провели методом сканирующей электронной микроскопии и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (электронный сканирующий микроскоп Tescan VEGA 3LMN, энергодисперсионный спектрометр INCA Energy 450).

РОЛЬ ФАЗОВЫХ ПЛЕНОК В ПРОЦЕССАХ ХИМИЧЕСКОГО ЗОЛОЧЕНИЯ ИЗ ГИДРАЗИННО-ЦИТРАТНЫХ РАСТВОРОВ

А.А. Москвичев, А.Н. Москвичев

Институт проблем машиностроения РАН - филиал ФГБНУ «Федерального исследовательского центра Института прикладной физики РАН», 603024, Нижний Новгород, Белинского ул., 85.

tribowork@mail.ru

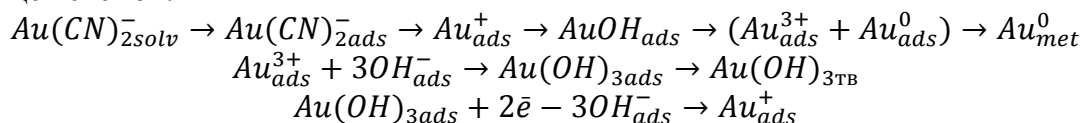
Золото в виде покрытий различного функционального назначения широко применяется в изделиях электронной техники. Это связано с тем, что оно устойчиво к воздействию агрессивных сред, обладает высокими электро- и теплопроводностями, паяемостью, коррозионной стойкостью, образует низкотемпературную эвтектику с кремнием, что используется для напайки полупроводникового кремниевого кристалла на золотую основу, имеет высокую отражательную способность и т.д.

В настоящее время в технике применяется гальванический и химический способ нанесения золотых покрытий. Процесс химического золочения протекает автокаталитически, если в таком растворе происходит осаждение золота на золотую основу. Выделение золота в этом случае протекает по электрохимическому механизму и может быть описано следующей схематичной реакцией:



Восстановление ионов металла при этом должно быть сильно заторможено в объеме раствора, чтобы избежать его самопроизвольного разложения и беспорядочного осаждения покрытия на всей поверхности детали и стенках сосудов. В то же время, оно должно протекать со значительной интенсивностью в непосредственной близости или непосредственно на покрываемых участках. При этом металл основы выполняет роль проводника электронов, расходуемых на участках выделения металла и появляющихся на участках анодного окисления восстановителя. Для протекания автокаталитического процесса необходимо, чтобы исходная поверхность, а затем и осаждающееся золото были катализаторами процесса окисления восстановителя.

Выполненные нами исследования механизма и кинетики выделения золота из нейтральных и слабокислых цитратных электролитов химического золочения показали, что, общий механизм катодной стадии выделения золота может быть проиллюстрирован следующей схемой:



Катодный процесс протекает с образованием на поверхности визуально наблюдаемой пленки, состоящей из нерастворимых соединений золота (III) толщиной от 2 до 5 нм. Пленка обладает ионной проводимостью и кинетические возможности катодного выделения золота в области этих поляризации собственно и лимитируются диффузионными процессами в этой пленке. Следует особо отметить, что именно наличие этой пленки делает возможным протекание процесса выделения металлического золота в этой области потенциалов, которое происходит собственно не за счет прямого восстановления катиона золота из цианидного комплекса (как это происходит при гальваническом золочении), а за счет реакции диспропорционирования неустойчивого гидроксида золота, образующегося в фазовой пленке, до металла и Au_{ads}^{3+} на восстановление которого до Au_{ads}^+ собственно и расходуются электроны, высвобождающиеся на анодных участках покрываемых деталей. Введение в раствор химического золочения 0,0068 М сульфата железа (II) снизило в 1.5 - 2 раза перенапряжение диффузии (рис.1). Это позволило ускорить процесс осаждения золота и получать покрытия толщиной 0,7 – 0,8 мкм за час на золотой, 2,5 – 3,0 мкм за час на никель-фосфорной и до 5 мкм за час на никель-борной основах в растворе с добавкой, против 0.5

мкм за час на золотой и до 1.5 – 2.0 мкм за час на никелевых основах в электролите без добавок. При этом добавка не включается в состав покрытия.

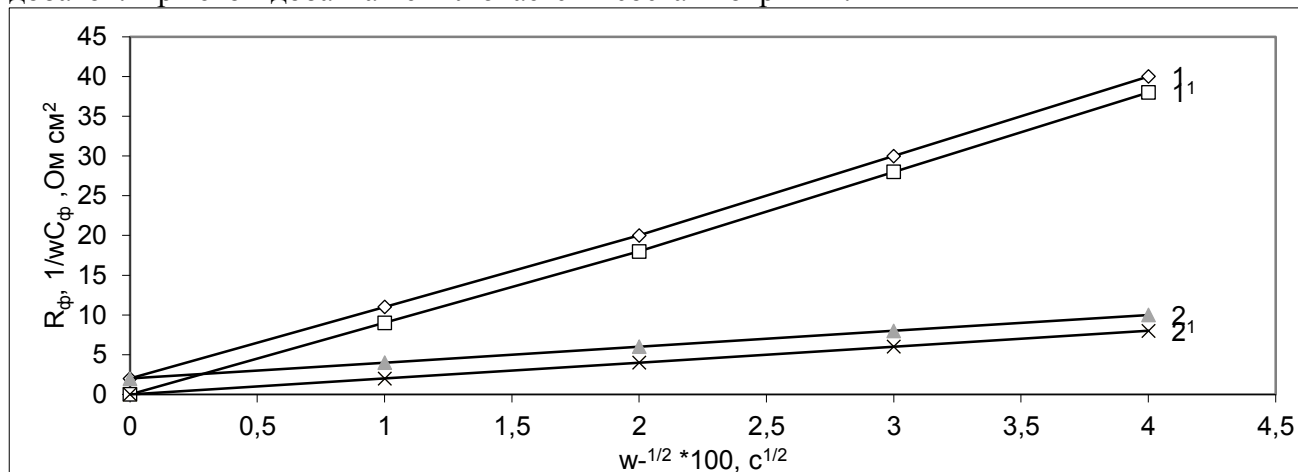
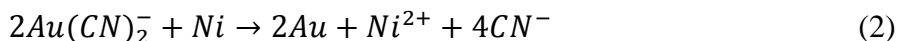
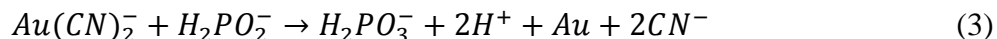


Рис. 1. Зависимость составляющих фарадеевского импеданса R_ϕ (1,2) и $1/wC_\phi$ (1¹, 2¹) от $w^{-1/2}$ в растворе, г/л: $\text{KAu}(\text{CN})_2$ - 5; лимонная кислота - 30; гидразин сульфат - 75. 1, 1¹ - без добавок; 2, 2¹ - добавка сульфата железа(II) 1 г/л.

Процессы, протекающие на анодных участках покрываемых деталей, зависят от материала основы и природы восстановителя. При химическом золочении электроотрицательных основ (никель и его сплавы) протекает процесс растворения основы за счет контактного обмена. Выделение золота за счет этого процесса происходит по реакции:

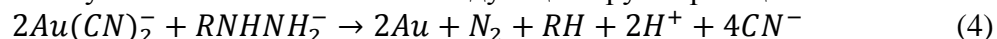


При использовании в таких растворах в качестве восстановителя гипофосфита натрия происходит осаждение золота за счет анодного процесса окисления восстановителя на электроотрицательной основе:

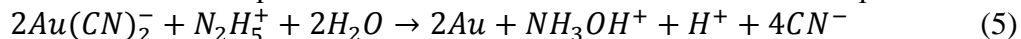


В первые 10-15 минут доля реакции (3) составляет всего 5-10%, но по мере перекрытия поверхности изделия золотом основной вклад в суммарный процесс начинает вносить именно она. При перекрытии всей поверхности детали золотом процесс золочения практически прекращается, т.к. на золоте гипофосфит автокаталитически не окисляется. В таких растворах удастся получать золотые покрытия толщиной от 0.1 до 1.5 мкм за час процесса в зависимости от состава никелевого сплава основы.

Для химического осаждения более толстых золотых покрытий (до 3.5 мкм) мы рекомендуем применять гидразинно-цитратные растворы в которых окисление восстановителя протекает по разным механизмам в зависимости от материала основы. На электроотрицательных основах оно протекает с интенсивным выделением азота и процесс выделения золота в этом случае может быть описан следующей брутто реакцией:



На золоте выделение металла происходит без выделения газа возможно по реакции:



Было установлено, что восстанавливающим агентом в таких растворах является не сам гидразин, а продукт его химического взаимодействия с лимонной кислотой: гидразид лимонной кислоты. Это приводит к тому, что конечные продукты окисления восстановителя гораздо сложнее по своему составу, чем указанные в реакциях (4) и (5).

Из гидразинно-цитратного раствора осаждаются матовые, ровные по цвету желтые золотые покрытия, параметр кристаллической решетки осадка совпадает с этой величиной для массивных золотых образцов и равен $4.07 \cdot 10^{-10}$ м. Микротвердость покрытий составляет $(6,9 - 7,8) \cdot 10^6$ Па.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИПФ РАН на проведение фундаментальных научных исследований на 2021–2023 гг. по теме № 0030-2021-0025.

ФОРМООБРАЗОВАНИЕ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КЛЮЧЕВЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ПЕРСПЕКТИВНЫХ ИЗДЕЛИЙ

Мулюков Р.Р.

ФГБУН Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, Уфа
radik@imsp.ru

Представлены передовые технологии, используемые для получения сложнопрофильных деталей с заданными механическими свойствами. Показаны примеры применения изотермической штамповки, изотермической формовки, интегральной технологии сверхпластической формовки/сварки давлением, сварки давлением однородных и разнородных, несвариваемых обычными методами, сплавов для изготовления ключевых элементов перспективных изделий в авиационном двигателестроении и атомной энергетике. Механические свойства изделий обеспечивались путем задания химического состава, формирования микроструктуры материалов и конструкцией изделий.

РАСЧЕТ КОЭФФИЦИЕНТА ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ ДИАМАНА МЕТОДОМ КОМПЬЮТЕРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

Мурзаев Р.Т.¹, Давлетбаков А.А.², Галияхметова Л.Х.¹

¹Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, Уфа, Россия

²Уфимский университет науки и технологий, Уфа, Россия

tur611@mail.ru

Тонкие двумерные материалы, такие как диаман, представляют собой функциональный материал с бесконечной длиной и атомарной толщиной, который обладает уникальными физико-механическими и химическими свойствами. Они могут использоваться в различных областях, включая электронику, оптику, сенсоры, батареи и т.д. Диаман состоит из двух слоёв графена, связанных ковалентными связями и покрытых атомами водорода, и описывается формулой C₂H. Он может наследовать механические свойства алмазной плёнки и быть использован в качестве материала для регулирования температуры благодаря высокой теплопроводности. Кроме того, диаман имеет прямую широкую запрещённую зону, что делает его привлекательным для применения в нанoeлектронике. Предполагается, что диаман также будет очень жёстким, что может быть полезным при использовании в ультратонкой защитной технике.

Существует широкий спектр теоретических и практических методов исследования двумерных структур, которые позволяют установить оптимальные условия для дальнейших экспериментов. Например, функционал плотности (DFT) был использован для изучения оптических спектров и пределов прочности при растяжении диаманта [5].

На сегодняшний день весьма немного работ, посвященных исследованию теплопроводности диаманта. Работы, посвященные исследованию теплопроводности в диамане, выполнены в основном из первопринципных расчетов [6]. В связи с этим данная работа посвящена исследованию коэффициента теплопроводности диаманта в методе молекулярной динамики. Молекулярно-динамические расчеты позволяют моделировать атомные структуры на много больше, чем при расчетах DFT.

Расчеты коэффициентов теплопроводности проводились с использованием программного пакета LAMMPS и межатомного потенциала LCBOOP [7]. Для расчета коэффициента теплопроводности использовался метод неравновесной молекулярной динамики [8,9].

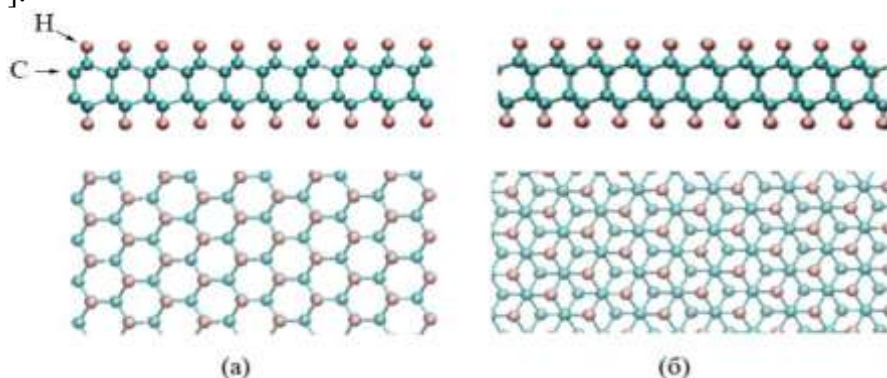


Рис. 1. Типы диамана (а) AA+H и (б) AB+H. Здесь атомы углерода С окрашены зеленым цветом, а водорода Н - розовым.

В качестве начальных структур выбраны две базовых конфигурации диамана: D-AA и D-AB (рис. 1). Размер ячейки моделирования $400 \times 100 \times 100 \text{ \AA}$. Периодические граничные условия применяются во всех направлениях. Поскольку диаман является двумерным материалом, ячейка моделирования в направлении z увеличена до 100 \AA , для того

чтобы исключить Ван-дер-Ваальсовое взаимодействие между соседними слоями диаманта. Толщина диаманта с водородом составляет 6.8 Å, без водорода – 4.6 Å.

Основное выражение для расчета решеточной теплопроводности (k) выглядит как [9]:

$$\frac{dQ}{dt} = -k_p \frac{S}{\Delta Z} \Delta T$$

где dQ/dt – тепловой поток за единицу времени, S – средняя площадь сечения, $\Delta T/\Delta Z$ – градиент температуры. Данное выражение представляет собой закон теплопроводности Фурье, где температура меняется линейным расстоянием. Для расчета коэффициента решеточной теплопроводности был выбран алгоритм Ланджевена [10], основанный на методе неравновесной молекулярной динамики. Этот алгоритм легко реализуется с использованием пакета LAMMPS.

Исходную структуру диаманта выдерживали при температуре T , которой нужно было произвести расчет теплопроводности. После в исходной структуре создавались зоны "горячего" и "холодного" термостатов, в которых на протяжении всего времени моделирования поддерживалась постоянная температура ($T \pm \Delta T$). Поскольку граничные условия заданы периодические, следовательно, "горячий" и "холодный" термостаты задаются не на границе расчетной ячейки, а на расстоянии одной четвертой части длины от обоих концов расчетной ячейки и, соответственно, между ними расстояние равно половине длины расчетной ячейки. В результате градиента температур между термостатами возникал тепловой поток dQ . расчетная ячейка разбивалась на слои поперек направления распространения теплового потока. Толщина каждого слоя составляла 5% от размера исходной решетки, и в каждом слое вычислялась мгновенная средняя температура. Распределение температуры по слоям отслеживалось в течение определенного периода моделирования до достижения стационарного режима.

На основе подхода, изложенного выше, были проведены численные эксперименты по определению коэффициента теплопроводности диаманта. Средняя температура диаманта изменялась в интервале 100–800 К. Во всех численных экспериментах стационарное значение разности температур в "горячей" и "холодной" областях не превышало величину $\sim 10\%$ от средней температуры.

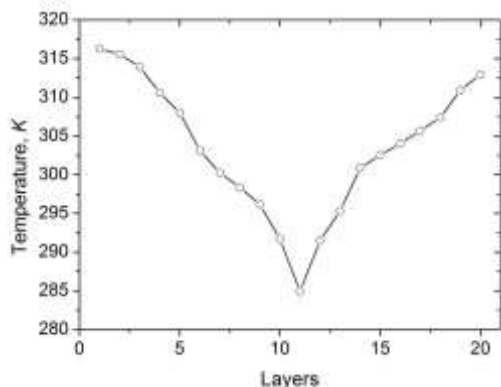


Рис. 2. Стационарное распределение температуры по длине D-AA при $T_{cp} = 300\text{K}$.

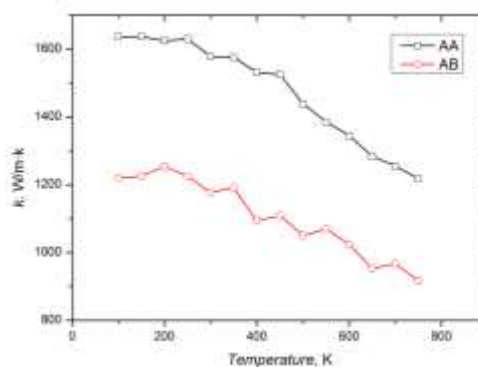


Рис. 3. Зависимость решеточной теплопроводности диаманта от температуры.

На рис. 2 показан один из вариантов расчета распределения температуры по длине диаманта. Как видно из результатов, приведенных на рис. 2, на кривой распределения температуры по длине диаманта можно выделить линейный участок.

На рис. 3 приведены полученные расчетные значения коэффициента теплопроводности диаманта. Наблюдаемый эффект снижения коэффициента теплопроводности диаманта с ростом температуры, можно объяснить уменьшением средней длины свободного пробега фононов относительно фонon-фононного рассеяния. При низких температурах наблюдается горизонтальный участок, но отметим, что при низких

температурах наряду с фононной теплопроводностью присутствует еще и электронная теплопроводность, что в данной модели не учитывается.

В качестве заключения отметим, что теплопроводность чистого диамана ниже теплопроводности графена, но выше, чем во многих металлах.

Исследование выполнено в рамках гранта Республики Башкортостан для государственной поддержки молодых ученых и госзадания ИПСМ РАН.

Литература

1. L. A. Chernozatonskii, P. B. Sorokin, A. G. E. Kvashnin, D. G. E. Kvashnin, JETP Lett., 2009, 90, 134–138.
2. F. Piazza, M. Monthieux, P. Puech, I. C. Gerber, K. Gough. MDPI C - J. Carbon Research. 7 (1), 9 (2021).
3. R. S. Ruoff. MRS Bull. 37 (12), 1314-1318 (2012). doi:10.1557/mrs.2012.278.
4. L. A. Chernozatonskii, P. B. Sorokin, A. A. Kuzubov, B. P. Sorokin, A. G. Kvashnin, D. G. Kvashnin, P. V. Avramov, B. I. Yakobson. J. Phys. Chem. C. 115 (1), 132–136 (2010).
L.Zhu , L.Wu and F.Ding, Giant Thermal Conductivity in Diamane and the Influence of Horizontal Reflection Symmetry on Phonon Scattering // Nanoscale, 2019,11, 4248-4257
6. B. Mortazavi, F. Shojaei, B. Javvaji, M. Azizi, H. Zhan, T. Rabczuk, X. Zhuang. Appl. Surf. Sci. 528, 147035 (2020).
7. J. H. Los, A. Fasolino, Intrinsic long-range bond-order potential for carbon: Performance in Monte Carlo simulations of graphitization, Phys. Rev. B 68, 024107 (2003)
8. Bhalla P., Kumar P., Das N., Singh N. Theory of the dynamical thermal conductivity of metals // Physical Review B, 2016, vol. 94, iss. 11, article: 115114, 12 p.
9. Müller-Plathe F. A simple nonequilibrium molecular dynamics method for calculating the thermal conductivity // Journal of Chemical Physics, 1997, V.106, № 14, p. 6082
10. Wirsberger P., Frenkel D., Dellago C. An enhanced version of the heat exchange algorithm with excellent energy conservation properties // Journal of Chemical Physics, 2015, vol. 143, article: 124104, 8 p.

ОСОБЕННОСТИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФАЗОВОГО СОСТАВА НАНОЧАСТИЦ, ПОЛУЧЕННЫХ ФИЗИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ

А.М. Мурзакаев^{1,2}

¹*Институт электрофизики УрО РАН, Екатеринбург*

²*Институт естественных наук и математики УрФУ, Екатеринбург*

Amurzak@mail.ru

Одним из основных направлений работ ИЭФ УрО РАН в области нанотехнологий является разработка технологий и оборудования для получения нанопорошков металлов, сплавов, оксидов, сульфидов, нитридов и других химических соединений физическими методами (электрический взрыв проволоки, лазерное испарение, испарение импульсным пучком электронов). Нанопорошки используются для создания керамических, металломатричных и композиционных материалов, светоизлучающих устройств, катализаторов и проводящих систем в электродах твердооксидных топливных элементов.

Удельная поверхность измерялась с помощью БЭТ-метода с использованием прибора TriStar 3000 V6.03 A. Рентгенофазовый анализ выполнялся на дифрактометре D8 DISCOVER в излучении Cu ($K\alpha_{1,2}$, $\lambda=1.542 \text{ \AA}$) с использованием программы TOPAS 3. Элементный анализ проводился эмиссионно-спектральным методом с индуктивно-связанной плазмой (ICP-AES) на спектрометре Optima 2100. Морфология и фазовый состав наночастиц изучалась с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), дифракции электронов выделенной области (ДЭВО) и просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМВР) на приборе JEM 2100. Обработка и анализ изображений выполнялись с использованием программы Gatan Digital Micrograph, которая позволяла откалибровать изображения, применять маски и фильтры для выполнения преобразований Фурье, как всей картины, так и выбранных областей этой картины, выполнять измерения и сохранять данные в различных форматах. Маски Фурье помогают удалить нежелательный шум или улучшить периодические элементы изображения. Значения межплоскостных расстояний фаз образцов были взяты из файлов с данными порошковой дифракции.

При анализе электронограмм и быстрых преобразований Фурье (БПФ) очень часто выявляются точки, межплоскостные расстояния которых не соответствуют исследуемому материалу. При РФА анализе весьма редко, но всё же выявляются пики слабой интенсивности, не соответствующие исследуемому материалу. Эти пики обычно соотносили «загрязнениям», которые могли попасть в исследуемый образец.

В качестве примера рассмотрим образцы, полученные лазерным испарением. На рис. 1а показано ПЭМВР изображение наночастиц ZnSe. БПФ всей картины показан на вставке рис. 1а. Особое внимание привлекли самые яркие и широкие точки 1 и 2. После расшифровки картины БПФ этих точек получили значение межплоскостного расстояния 0.333 нм. Такая величина межплоскостного расстояния отсутствует в файле с данными порошковой дифракции для ZnSe. Был проведён дополнительный анализ. Наложили маски на диаметрально противоположные точки 1 и 2. Инвертируя получим картину этой фазы в виде параллельных полос (Рис. 1 б). На рис. 1а часть этой фазы выделен прямоугольником. Величины межплоскостных расстояний были получены из профилей интенсивности (Рис. 1 с) и они не совпадают с величиной межплоскостного расстояния, определённой из расшифровки БПФ точек 1 и 2. Расстояние между первым и вторым слоем, $d = 0.343 \text{ нм}$, соответствует гексагональному w -ZnSe с $d_{100} = 0.343 \text{ нм}$. Расстояние между вторым и третьим слоем, $d = 0.273 \text{ нм}$, соответствует Se. Расстояния между слоями с третьего по восьмой, $d = 0.343 \text{ нм}$, соответствуют w -ZnSe, а расстояние между восьмым и девятым слоями, $d = 0.274 \text{ нм}$, соответствует Se. Десять первых слоев имеют толщину 3.279 нм. Среднее межплоскостное расстояние $3.279 \text{ нм}/10 = 0.3279 \text{ нм}$. В пределах погрешности измерений это значение соответствует кубическому ZnSe с $d_{111} = 0,3273 \text{ нм}$. Среди

измеренных 30 межплоскостных расстояний наряду с большим количеством межплоскостных расстояний, соответствующих w -ZnSe с $d_{100} = 0.343$ нм, имеются межплоскостные расстояния с величиной $d = 0.273$ нм, соответствующей Se. Среднее межплоскостное расстояние для 20 слоёв $6.627 \text{ нм}/20 = 0.3314$ нм, а для 30 слоёв – $9.975 \text{ нм}/30 = 0.3325$ нм. Получается, что частица имеет структуру w -ZnSe с встроенными плоскостями чистого Se. При анализе картин БПФ других снимков ПЭМВР было также определено межплоскостное расстояние соответствующее кубической фазе, т.е $d_{111} = 0,3273$ нм. Однако, величины межплоскостных расстояний, измеренные по профилям интенсивности, составили $d = 0.345$ нм, что соответствует w -ZnSe с $d_{100} = 0.343$ нм и $d = 0.273$ нм, что соответствует Se.

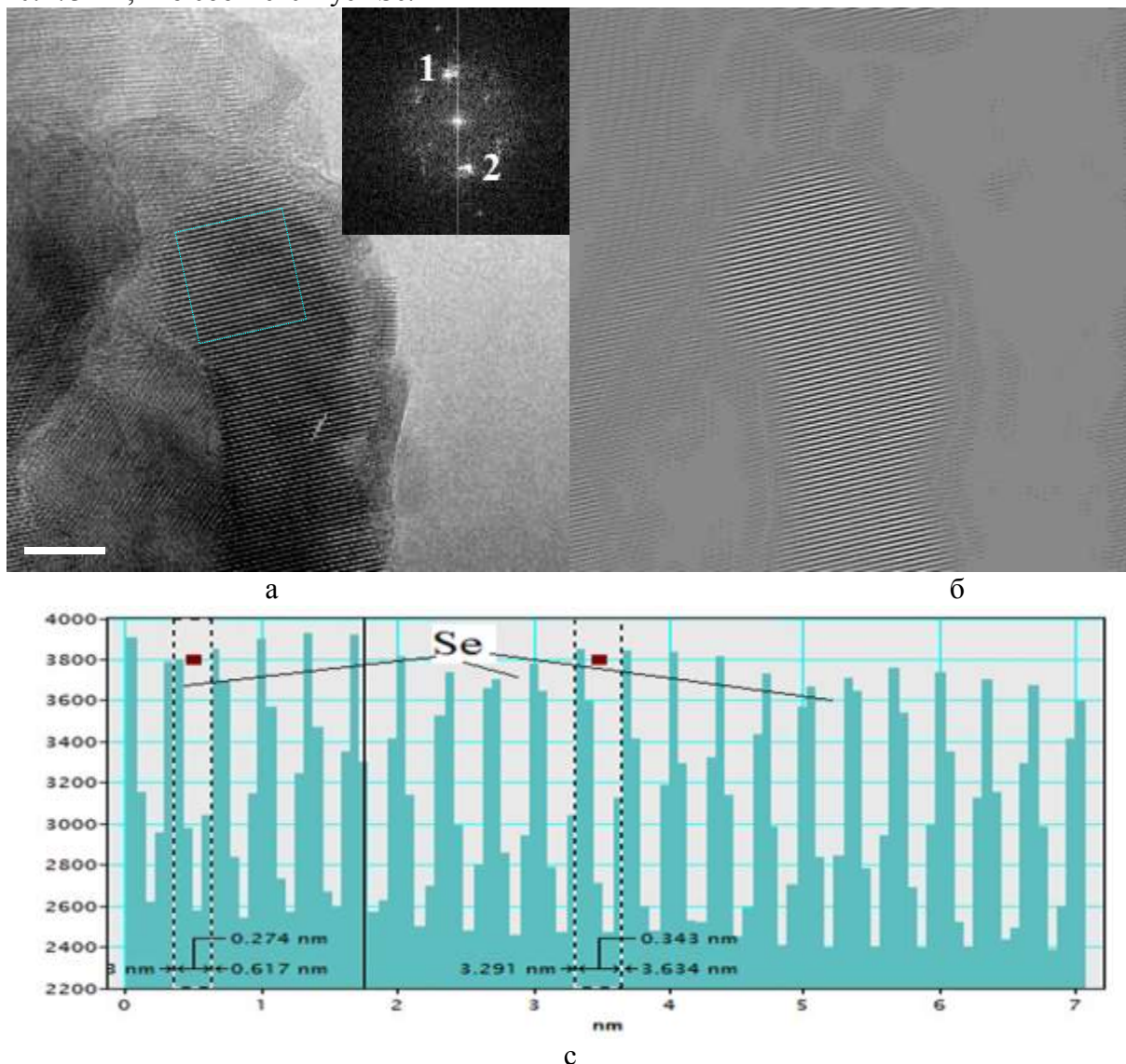


Рис. 1. а - ПЭМВР изображения наночастиц ZnSe, на вставке БФП со всей картины, б – изображение, полученное после наложения маски на точки 1 и 2 БФП, с - профиль интенсивности участка частицы.

Для совершенного кристалла расстояния между такими отдельными полосами должно быть строго одинаковым. Эта дефектная структура очень сильно похожа на структуру нестехиометрических оксидов. При недостатке кислорода структурные принципы образования фаз некоторых оксидов были сформулированы в работах [1-4], в которых был предложен термин кристаллографический сдвиг (КС). Оксиды с дефицитом кислорода состоят из областей с идеальной структурой стехиометрического оксида с разделением плоскостями КС, которые представляют собой тонкие «пластинчатые» области кристалла с иной структурой и составом. Дефицит кислорода «сконцентрирован» в этих КС-плоскостях.

По этому образцу и подобию мы тоже можем утверждать, что наночастицы ZnSe имеют структуру w -ZnSe $d_{100} = 0.343$ нм с дополнительными КС-плоскостями Se.

Дифракционные методы дают усреднённую картину структуры кристаллов. При изучении кристаллов высокой чистоты или содержащих относительно мало дефектов, усреднённая картина (структура) является близкой к истинной структуре. Однако для случая нестехиометрических и дефектных кристаллов усреднённая структура может давать очень плохое и даже неправильное представление о действительной структуре в области нахождения дефекта. Это доказывает необходимость применения экспериментальных методов чувствительных к локальной структуре.

Электронная микроскопия высокого разрешения обычно ограничивалась определением параметров решётки и пространственных групп для кристаллов очень малого размера, а также изучением дислокаций и дефектов упаковки. Однако при изучении структуры КС-плоскостей метод прямого изображения решётки оказался чрезвычайно плодотворным. Такие изображения обычно имеют вид «бахромы» или параллельных полос, которые соответствуют положению атомов, обладающих наиболее сильной отражающей способностью. Для совершенного кристалла расстояния между отдельными полосами должно быть строго одинаковым, однако если встречается КС-плоскость, то на соответствующем изображении наблюдается нерегулярность в расположении полос. Таким образом, пара полос расположенных относительно друг друга с другой величиной межплоскостного расстояния, чем в нормальной области кристалла, означает плоскость сдвига. Этот метод, безусловно, очень полезен при изучении дефектов в структурах сдвига.

Анализ картин ПЭМВР показал, что наночастицы, полученные лазерным испарением, испарением электронным пучком имеют такого рода дефектную структуру. В большинстве исследованных наночастиц КС-плоскости в твёрдом растворе сохраняются, но расположены в структуре хаотически (дефекты Уодсли). Среди наночастиц фазы Магнели различного состава (регулярное чередование КС - плоскости и нормальной упаковки) встречаются редко.

В наночастицах структуры кристаллографического сдвига также образуют два взаимно пересекающихся набора плоскостей. В результате области с совершенной структурой представляют собой не бесконечные слои, а блоки. Такие «блочные» структуры, называемые также структурами двойного сдвига, сохраняют длину, ширину и способ соединения блоков, характерные для нестехиометрической структуры. Сложность блочных фаз резко возрастает, если в построении участвуют вместо блоков единого размера блоки двух или трёх различных размеров, сочленяющиеся в определённом порядке.

Принципиально возможно существование структур, построенных с помощью трёх наборов КС-плоскостей и, следовательно, блоков структуры имеющих конечный и малый размер во всех трёх измерениях. Эти три набора КС-плоскостей могут быть взаимно ортогональными или расположены под разными углами в зависимости от кристаллической структуры исследуемых образцов. Для получения картин блоков необходимо наклонять образцы на углы больше 60° . Однако, пока нам не удалось выявить из-за особенностей конструкции объективной линзы ультравысокого разрешения ПЭМВР допускающей угол наклона образцов не больше 20° . С этой точки зрения, необходимо более подробное исследование наночастиц методами микроскопии высокого разрешения на «металлографическом» просвечивающем электронном микроскопе. Возможно, они помогут выявить структурные особенности образования наночастиц.

Литература

1. J.S. Andersson, B. Collèn, U. Kuylenstierna, and A. Magnèli, Acta Chem. Scand. 1957, 11, 1641.
2. A.D. Wadsley Non-Stoichiometric Compounds, ed. L. Mandelcorn, Academic Press, New-York, 1964. p. 98-209.
3. J. S. Anderson and B. G. Hyde. J. Phys. Chem. Solids 1967, 28, 8, 1393.
4. L.A.Bursill, B.G.Hyde. Progress in Solid State Chemistry 1972, 7, 177.

ЗАВИСИМОСТЬ ПРОЧНОСТИ СОЕДИНЕНИЙ МЕДИ, ПОЛУЧЕННЫХ УЛЬТРАЗВУКОВОЙ СВАРКОЙ, ОТ ШЕРОХОВАТОСТИ ПОВЕРХНОСТИ ЛИСТОВ

**М.А. Мурзинова, А.А. Саркеева, А.А. Мухаметгалина, Э.Р. Шаяхметова,
А.А. Назаров**

Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, Уфа
mma@imsp.ru

Ультразвуковая сварка (УЗС) металлов – это метод получения твердофазных соединений тонких металлических листов и/или проволок за счет энергии сдвиговых колебаний ультразвуковой частоты при одновременном воздействии сжимающей силы [1]. УЗС является экологически чистой энергосберегающей технологией, которая уже используется в промышленности для получения соединений сплавов меди и алюминия. К недостаткам УЗС относят малые толщины соединяемых заготовок, невысокий уровень и нестабильность прочностных свойств соединений. Для устранения этих недостатков исследуют влияние условий сварки (амплитуды колебаний, длительности обработки, сжимающего усилия и т.д.), а также свойств соединяемых материалов (теплофизических, прочностных и др.) на качество соединений и предлагают различные методы оптимизации параметров процесса УЗС [1, 2]. Однако, предлагаемые методы оптимизации не позволяют учесть все многообразие условий, от которых зависит качество соединений. Наиболее трудно спрогнозировать влияние факторов, которые изменяются в процессе УЗС и неоднозначно влияют на качество соединений. К таким факторам относится, например, шероховатость поверхности соединяемых листов. Действительно, с увеличением параметра шероховатости соединяемых поверхностей уменьшается площадь физического контакта между ними, что препятствует образованию соединения при УЗС. С другой стороны, с увеличением параметра шероховатости увеличивается коэффициент трения [3], температура на поверхности контакта, ускоряется развитие диффузионных процессов, что сокращает время формирования соединения и способствует повышению его качества [1]. Однако, высота неровностей на поверхностях соединяемых листов непрерывно уменьшается в процессе УЗС, а температурная зависимость коэффициента трения подчиняется параболическому закону [4]. Экспериментальные данные о влиянии шероховатости поверхности листов на качество соединений, полученных УЗС, немногочисленны и неоднозначны.

Цель данной работы - оценить влияние шероховатости поверхности и присутствия естественной оксидной пленки на качество соединений листов меди, полученных УЗС.

Для выполнения экспериментов использовали промышленные листы меди марки М1 толщиной 0,8 мм, изготовленные по ГОСТ 1173-2006. Параметр шероховатости исходного листа $Ra = 0,2$ мкм. Из листов вырезали пластины размерами 50 мм×20 мм×0,8 мм, поверхность которых обрабатывали различным образом. Первую серию (I) пластин промывали спиртом и ацетоном. Такая обработка является наименее трудоемкой, позволяет очистить поверхность от загрязнений, но не приводит к удалению поверхностного оксидного слоя, образовавшегося при изготовлении и хранении листа. Вторую (II) и третью (III) серии пластин шлифовали на абразивной бумаге №1200 и 240, соответственно, и затем промывали, как и первую серию. Шлифовка обеспечила удаление поверхностного оксидного слоя и позволила получить заготовки с разной шероховатостью поверхности. После тонкой шлифовки шероховатость пластин серии II была такой же, как и у исходного листа, $Ra = 0,2$ мкм. Поверхность пластин серии III, после грубой шлифовки, характеризовалась параметром $Ra = 0,4$ мкм.

Ультразвуковую сварку проводили на экспериментальной установке, изготовленной в ИПСМ РАН с частотой колебаний 20 кГц и амплитудой 16–18 мкм. Величина усилия сжатия составляла 2,5 кН, длительность сварки – 2 с. Температуру в зоне соединения измеряли хромель-алюмелевой термопарой диаметром 0,5 мм, которую помещали в канавку,

выточенную в свариваемой пластине, контактирующей с наковальней. Для оценки качества соединений определяли усилия и работу разрушения сварных соединений по результатам механических испытаний образцов на срез при растяжении, которые выполняли в соответствии с рекомендациями ГОСТ 6996-66. Механические испытания на сдвиг проводили при комнатной температуре со скоростью траверсы 1 мм/мин на машине Instron 5982. Фрактографические и микроструктурные исследования проводили на сканирующем электронном микроскопе TESCAN MIRA 3 LMH FEG в режиме вторичных и обратно отраженных электронов. Долю площади, занятую очагами схватывания в центральных областях поверхностей разрушения образцов, оценивали точечным методом Глаголева.

Результаты механических испытаний показали, что предварительная тонкая шлифовка медных пластин обеспечивает формирование наиболее прочных соединений при УЗС. Усилия и работа разрушения образцов серии II ($Ra = 0,2$ мкм) составляли 2010 ± 56 Н и $3 \pm 0,3$ Дж, соответственно. Сварные соединения пластин серии III ($Ra = 0,4$ мкм) разрушались при нагрузке 1592 ± 51 Н и демонстрировали работу разрушения $0,6 \pm 0,1$ Дж, т.е. в 5 раз меньше, чем образцы серии II. Усилия разрушения сварных образцов серии I ($Ra = 0,2$ мкм), с поверхности которых не удаляли оксидный слой, были несколько ниже, чем серии II, и составляли 1800 ± 44 Н, тогда как работа разрушения снижалась вдвое, до $1,5 \pm 0,2$ Дж.

Независимо от состояния поверхности свариваемых листов, все полученные образцы разрушались по поверхности соединения. На поверхностях разрушения наблюдались очаги схватывания с развитым ячеистым рельефом, между которыми присутствовали участки со следами сдвиговой деформации и предварительной шлифовки (серии II и III) или прокатки (серия I). Протяженность, форма и расположение очагов схватывания зависели от состояния поверхности свариваемых пластин. Доля площади поверхности разрушения, занятая очагами схватывания, составляла около 55–58% испытанных образцов I и II серии и достигала 79% у образцов серии III. Этот результат, вероятно, связан с заметной разницей в температуре, которая достигалась в центре сварной точки к моменту окончания воздействия ультразвука. Наиболее высокая температура, 280°C , была зафиксирована при сварке образцов серии III, наиболее низкая – 190°C – при сварке образцов серии II, что обусловлено линейным ростом коэффициента трения с увеличением шероховатости поверхности металлических пластин [2]. Присутствие оксидного слоя на поверхности образцов серии I привело к повышению температуры в зоне сварки со 190 до 240°C . Обнаруженное изменение температуры не оказало значимого влияния на микроструктуру в зоне соединения листов меди. Независимо от состояния поверхности, формирование сварного соединения сопровождалось измельчением зерен вблизи поверхности соединения за счет развития процессов динамической рекристаллизации, чему способствует высокоскоростная знакопеременная сдвиговая деформация при УЗС [1].

Результаты выполненного исследования показали, что состояние поверхности листов меди оказывает влияние на температуру в зоне соединения, на расположение и площадь очагов схватывания, образующихся в процессе УЗС, и на их способность сопротивляться разрушению.

Литература

1. M. De Leon, H.-S. Shin. // J. Mater.Process. Tech. 2022, 307, 117691.
2. F.W Müller, A Schiebahn, U. Reisgen // J. Adv. Join. Process. 2022, 5, 100086.
3. H. Huang, J. Chen, J. Cheng, Y.C. Lim, X. Hu, Z. Feng, X. Sun // Int J Adv Manuf Technol. 2020, 111, pp. 3095–3109.
4. H. Huang, J. Chen, Y.C. Lim, X. Hu, J. Cheng, Z. Feng, X. Sun. // Journal of Materials Processing Tech. 2019, 272, pp. 125–136.

Работа выполнена в рамках гранта РФФ № 22-19-00617. Микроструктурные исследования проводились на базе ЦКП ИПСМ РАН "Структурные и физико-механические исследования материалов".

ВЛИЯНИЕ ТЕКСТУРЫ НА ФОРМИРОВАНИЕ ТВЕРДОФАЗНОГО СОЕДИНЕНИЯ ТИТАНОВОГО СПЛАВА ВТ6 В УСЛОВИЯХ СВЕРХПЛАСТИЧНОСТИ

М.Х. Мухаметрахимов

Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, Уфа
msia@mail.ru

Развитие машиностроения и авиационного, в частности, требует создания новых ресурсосберегающих, экологически безопасных технологических процессов, использующих прогрессивные материалы с высокими эксплуатационными свойствами. Для ответственных сварных конструкций необходима строгая регламентация их размеров. Поэтому для получения твердофазного соединения (ТФС) необходима реализация в зоне сварки минимально определенных степеней деформации.

Известно [1], что диффузионная сварка (ДС) является структурно-неконтролируемым технологическим процессом. Это обстоятельство накладывает существенные ограничения на применение ДС при изготовлении силовых конструкций ответственного назначения. Одной из причин, сдерживающих широкое применение ДС при изготовлении конструкций из титановых сплавов, является трудность получения качественного соединения при малой накопленной деформации свариваемых элементов. Значительный объем экспериментальных результатов позволил надежно установить, что ускоренное образование ТФС происходит при деформационном соединении в состоянии сверхпластичности по сравнению с традиционной диффузионной сваркой [2,3]. Факторами, влияющими на длительность стадии образования физического контакта и, как следствие этого, величины накопленной деформации свариваемых элементов является размер зерна, текстура и геометрия микровыступов на контактных поверхностях [4,5]. Повышение прочности ТФС за счет снижения дефектов остается актуальной задачей.

В связи с этим основной задачей работы являлась исследование особенностей формирования ТФС титанового сплава ВТ6 при температуре 900 °С в различных структурных состояниях в условиях СП.

Материалом для исследования был выбран широко используемый в авиакосмическом машиностроении промышленный двухфазный титановый сплав ВТ6 (производства ВСМПО-АВИСМА, г. Верхняя Салда) стандартного химического состава по ГОСТ 19807-91, являющийся аналогом не менее популярного за рубежом сплава Ti-6Al-4V. На рисунке 1 представлена микроструктура исследуемого сплава ВТ6.

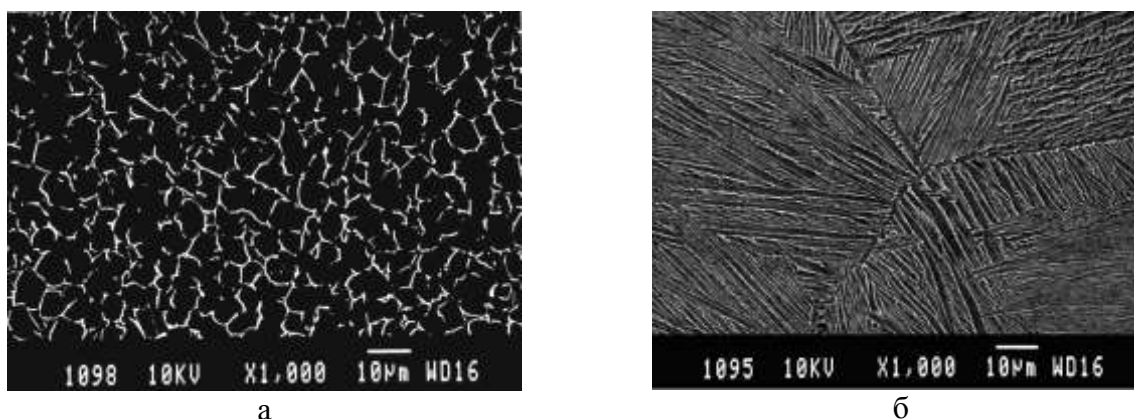


Рис. 1. Микроструктура исходных состояний исследуемого сплава ВТ6: а) МК; б) КК

Исходные заготовки сплавов имели микрокристаллическую (МК) глобулярную структуру со средним размером зерен 5 мкм и крупнокристаллическую (КК) пластинчатую структуру со средним размером β - превращенных зерен более 500 мкм. МК структура со средним размером α - фазы 5 мкм была получена отжигом в вакууме 2×10^{-3} Па в печи СНВЭ-

1,3.1/16-ИЗ-УХЛЧ.1 при $T = 900\text{ }^{\circ}\text{C}$ (рис. 1, а). КК структура была получена вакуумным отжигом в β -области при температуре $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ (рис. 1, б).

Таблица 1. Механические свойства на растяжение образцов сплава ВТ6 в исходных состояниях при комнатной температуре

ВТ6	$\sigma_{\text{в}}$, МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ , %	ψ , %
МК	1080	1010	12	16
КК	938	915	14	42

Соединение образцов из сплава ВТ6 с различными структурными состояниями осуществляли осадкой на вакуумной установке на базе ИМАШ 20-78 при температуре $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ при остаточном давлении 2×10^{-3} Па.

Металлографические исследования проводили с помощью сканирующего растрового электронного микроскопа (РЭМ) «TESCAN MIRA3 LMU» по относительной объемной доле (протяженности) пор в поперечном сечении зоны соединения.

Для исследования тонкой структуры сварных соединений были изготовлены прицельные фольги. Подготовка фольг состояла из двух этапов:

- подготовка фольг из сварных заготовок на шлифовальной бумаге до толщины 0,1-0,2 мм;
- окончательное утонение методом струйной полировки на установке «Tenupol-2» в электролите состава: 300 мл метанола, 175 мл n - бутилового спирта и 30 мл хлорной кислоты ($\rho = 1,56 - 1,60\text{ г/см}^3$) [6, 7]. Режим приготовления фольг приведен в таблице 2.

Таблица 2. Режим приготовления прицельных фольг

Толщина пластины, мм	Температура, $^{\circ}\text{C}$	Напряжение, В	Сила тока, А	Напор струи электролита, единиц по шкале прибора
0,1-0,2	-35	25-30	40-55	3,4

Электронно-микроскопические исследования проводили на микроскопе «JEM - 2000 EX» при ускоряющем напряжении $160\text{ }^{\circ}\text{kV}$ на тонких фольгах, приготовленных из сварных соединений сплава ВТ6.

Механические испытания проводили по схеме «растяжение» при комнатной температуре и скорости деформирования 1 мм/мин на универсальном динамометре «INSTRON-1185».

На рисунке 2 представлена микроструктура ТФС титанового сплава ВТ6 после сварки давлением при температуре $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ между МК+КК структурами.

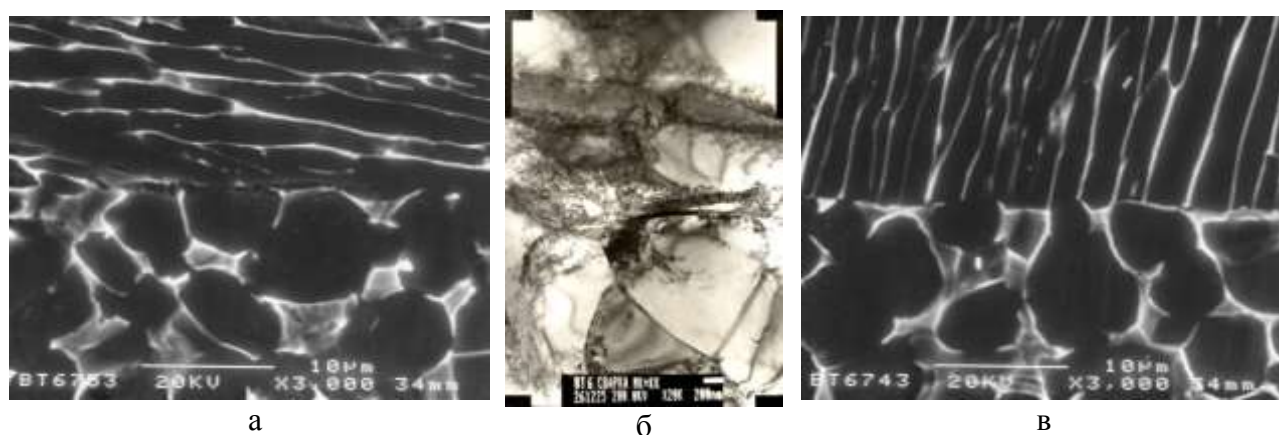


Рис. 2. Зона ТФС титанового сплава ВТ6 после сварки давлением МК с КК структурой. ((а) и (в) -РЭМ, (б) - ПЭМ)

Металлографические исследования показали, что при соединении образцов с МК и КК структурами на качество сварных соединений оказывает влияние текстура материала.

Известно, что анизотропия напряжений течения, обусловленная наличием металлографической текстуры [8], является отрицательным фактором при изготовлении и эксплуатации изделий. Если кристаллиты ориентированы перпендикулярно действующей нагрузке, формоизменение при образовании физического контакта осуществляется главным образом, за счет внутризеренного скольжения (Рис. 2, а, б). В рассматриваемом соединении присутствуют дефекты в виде мелких пор. Для обеспечения активизации контактирующих поверхностей кристаллы следует ориентировать с учетом действующих систем скольжения. С повышением угла разворота α – пластин относительно направления деформации в одинаковых условиях СП деформации повышается качество сварного соединения путем заполнения и деления пластичной β – фазой и (Рис. 2, в). При этом протяженность пор относительно межфазных границ в зоне соединения с увеличением угла наклона кристаллита относительно направления деформации уменьшается от 0,2 до 0,02. И это определяет повышенную роль механизма зернограничного проскальзывания в деформации.

Металлографические исследования согласуются с результатами испытаний на прочность. Механические свойства на растяжение образцов сплава ВТ6 после сварки давлением при температуре 900 °С в условиях СП, приведены в таблице 3.

Таблица 3. Механические свойства ТФС сплава ВТ6 при комнатной температуре

№ пп	Прочностные характеристики сварных соединений					Примечание
	Режим сварки	σ_b , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ , %	ψ , %	
1	Сварка при 900 °С	981	957	13	44	МК+МК
2	$\dot{\epsilon} = 7,5 \times 10^{-4} \text{c}^{-1}$	955	934	11	33	КК+КК
3		994	968	12	32	МК+КК

Из проведенных исследований следует, что количество пор и их распределение в зоне соединения титанового сплава ВТ6 зависит от текстуры и структурного состояния материала.

Таким образом, полученные в настоящей работе экспериментальные результаты позволяют утверждать о непосредственном влиянии основного механизма СП деформации - зернограничного проскальзывания, на повышенную свариваемость сплава в твердом состоянии. В этой связи интересными представляются результаты по сварке при температуре 900 °С сплава ВТ6 с исходной МК и КК структурой. Выявленная на примере титанового сплава ВТ6 связь эффекта сверхпластичности со свариваемостью исследуемого материала в твердом состоянии представляется важным для углубления знаний о природе твердофазной сварки и носит, вероятно, универсальный характер применительно к сверхпластичным материалам.

Литература

1. Э.С. Каракозов, Л.М. Орлова, В.В. Пешков, В.И. Григорьевский. Диффузионная сварка титана. М.: Металлургия. 1977. 272 с.
2. Э.С. Каракозов. Сварка металлов давлением. М.: Машиностроение. 1986. 280 с.
3. О.А. Кайбышев. Пластичность и сверхпластичность металлов. М.: Металлургия. 1975. 280 с.
4. О.А. Кайбышев, Р.З. Валиев. Границы зерен и свойства металлов. М.: Металлургия. 1987. 212 с.
5. Р.Я. Лутфуллин, М.Х. Мухаметрахимов // Металловедение и термическая обработка металлов. 2006. №2. С. 11-13.
6. Л.М. Утевский. Дифракционная электронная микроскопия. М.: Металлургия. 1073. 583 с.
7. В.М. Авдеев, В.М. Кошелев, В.С. Черненко // Заводская лаборатория. 1980. №7. с. 619 с.
8. P.G. Partridge, D.S. McDermid, A.W. Bowen // Acta Metall. 1985. 33. №4. P. 571-577.

ДЕФОРМАЦИОННАЯ ОБРАБОТКА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ВЫСОКОЛЕГИРОВАННЫХ НИКЕЛЕВЫХ СПЛАВОВ

Ш.Х. Мухтаров, Р.В. Шахов, А.А. Ганеев, Р.И. Зайнуллин, В.М. Имаев

Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, Уфа
shamilm@imsp.ru

Разработка новых жаропрочных никелевых сплавов (ЖНС) происходит в направлении повышения и уточнения легирования, что нацелено на повышение прочности и жаропрочности, при этом обычно снижается кратковременная и длительная высокотемпературная пластичность [1]. Анализируя составы ЖНС [1, 2], видно, что в 1970-е годы в состав ЖНС стало входить до 50 вес. % различных легирующих элементов, что обеспечило на тот момент достижение максимальных механических свойств. В 1980-е годы пришло понимание, что для дальнейшего повышения механических свойств высоколегированных ЖНС требуется совершенствование обработки, в частности, деформационных методов обработки, поскольку диски компрессора и турбины авиационных газотурбинных двигателей (ГТД) обычно изготавливали деформационными методами [1, 3]. Использование высоколегированных ЖНС из-за снижения их деформационной способности часто приводило к появлению трещин, как на их поверхности, так и в объеме деформируемых заготовок. Приемлемым решением для повышения деформационной способности заготовок из высоколегированных ЖНС оказалась деформация предварительно гомогенизированных заготовок в условиях всестороннего сжатия. Это оказалось эффективно в отношении как ЖНС, изготовленных литьем, так и гранулируемых сплавов [4-6].

В настоящей работе, используя известные подходы [4-6], были разработаны основные принципы и условия термической и деформационной обработки применительно к экспериментальным высоколегированным ЖНС, изготовленным литьем и компактированием гранул. В качестве исходных материалов были взяты сплавы следующих составов (в вес. %): i) литые сплавы Ni-7(Al,Ta)-39(Co,Cr,W,Hf) (сплав 1), ii) Ni-14(Al,Ta)-30,7(Co,Cr,W,Hf) (сплав 2), iii) Ni-12,5(Al,Ti,Nb,Ta)-37(Co,Cr,W,Mo,Re) (сплав 3) и iv) гранулируемый сплав Ni-16,3(Al,Ti,Nb,Ta)-29.7(Co,Cr,W,Mo,Hf,Re) (сплав 4). Сплавы 1 и 2 различались содержанием W и Ta: в сплаве 2 около 7 вес. % W было заменено на примерно 7 вес. % Ta. Все исследуемые сплавы имели высокое содержание γ' образующих элементов (Al, Ti, Nb и Ta) – от 7 до 16,3 вес. %, а сплавы 3 и 4 содержали до 2 вес. % Re. Легирование рением, как известно [7], замедляет скорость диффузионных процессов в γ фазе и на межфазных γ/γ' границах, что повышает длительную прочность сплава. Гранулируемый сплав 4 был изготовлен методом горячего изостатического прессования (ГИП).

Микроструктура исследуемых сплавов в состоянии поставки показана на рисунке 1. В соответствии с технологией изготовления, сплавы 1-3 имели дендритную структуру, а в сплаве 4 мелкие дендриты обнаруживались в пределах исходных гранул (Рис. 1г). В микроструктуре сплавов светлые выделения округлой и прямоугольной формы были идентифицированы с помощью энергодисперсионного (EDS) анализа как карбиды. В сплавах 1 и 2 светлые выделения вытянутой неправильной формы были идентифицированы как топологически плотноупакованные (ТПУ) фазы [8]. EDS анализ показал, что ТПУ фазы были обогащены Ta, W и Hf. Изменение соотношения Ta и W в сплавах 1 и 2 в пользу Ta (в сплаве 2) за счет уменьшения W привело к снижению объемной доли ТПУ фаз с 4 до 2% в сплаве 2 и появлению $\gamma+\gamma'$ эвтектики. В сплавах 2 и 3 $\gamma+\gamma'$ эвтектика присутствовала по границам дендритов, что связано с повышением в сплавах содержания γ' образующих элементов до 12,5-14 вес. %. В сплаве 4, содержащем 16,3 вес. % γ' образующих элементов, в микроструктуре после ГИП наблюдалось большое количество первичной γ' фазы, расположенной по исходным границам гранул и границам γ зерен. Вероятно, такая структура образовалась в результате быстрого охлаждения гранул при их изготовлении, приведшего к

получению гранул с пересыщенным раствором γ фазы, дальнейшей выдержки под давлением в условиях ГИП и выделения первичной γ' фазы по границам гранул/зерен в результате активизации диффузионных процессов в процессе ГИП [9].

Перед горячей деформацией слитки / ГИП заготовки исследуемых сплавов подвергли гомогенизационному отжигу вблизи температур полного растворения γ' фазы ($T_{пр \gamma'}$) для устранения дендритной ликвации, формирования зеренной структуры и выравнивания химической неоднородности. Температуру и длительность отжига подбирали таким образом, чтобы, с одной стороны, устранить химические неоднородности в сплаве, а с другой стороны, не вызвать значительного роста размера дендритов и γ зерен. Длительность проведения отжига была наиболее продолжительной для самого высоколегированного сплава (сплава 3), изготовленного литьем и содержащего рений. В работе [10] была показана необходимость проведения отжига и для гранулируемого сплава. Таким образом, для исследуемых высоколегированных сплавов были разработаны режимы отжига: температура в диапазоне ($T_{пр \gamma'} - 20$)- $T_{пр \gamma'}$, продолжительность отжига сплавов без рения – до 4 часов, содержащих рений – до 30 часов. На рисунке 2 показана микроструктура сплавов после проведения гомогенизационного отжига. Видно, что отжиг с медленным охлаждением литых сплавов преобразовал дендритную структуру в крупнозернистую с крупными, размером 1-5 мкм, выделениями γ' фазы. В сплаве 4 отжиг привел к некоторому росту γ зерен и коалесценции внутризеренной γ' фазы. При этом первичные выделения γ' фазы размером 5-20 мкм в результате коалесценции изменились незначительно (Рис. 2г).

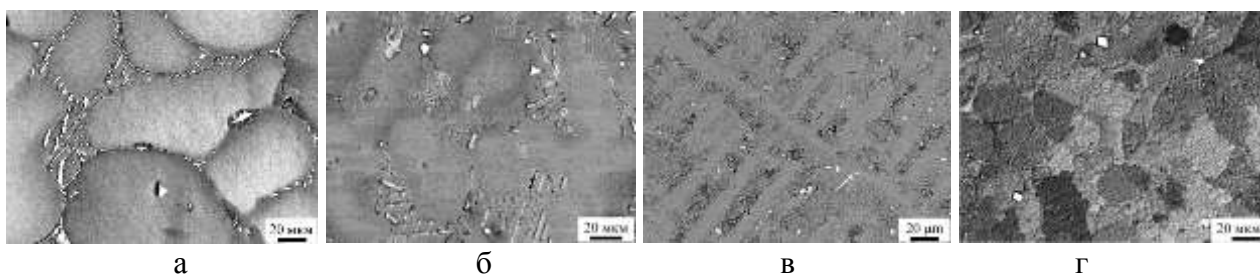


Рис. 1. Микроструктура высоколегированных никелевых сплавов в состоянии поставки: сплав 1 (а), сплав 2 (б), сплав 3 (в), сплав 4 (г)

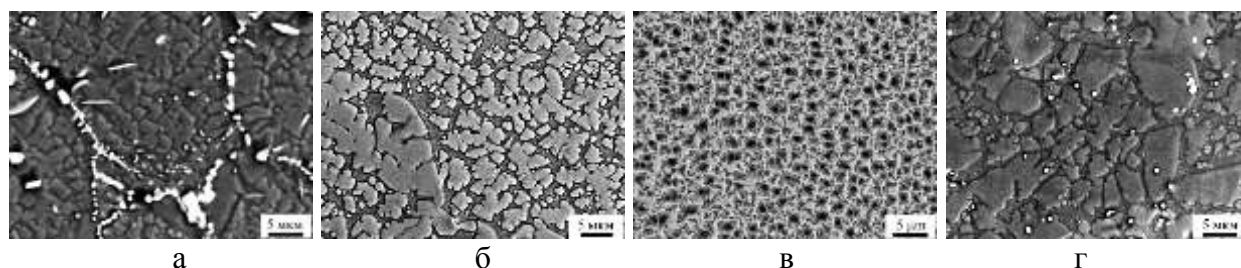


Рис. 2. Микроструктура высоколегированных никелевых сплавов после гомогенизационного отжига: сплав 1 (а), сплав 2 (б), сплав 3 (в), сплав 4 (г)

Горячую деформацию заготовок исследуемых сплавов проводили в квази-изотермических условиях в толстостенных контейнерах из нержавеющей стали для создания всестороннего квазигидростатического сжатия в процессе деформационной обработки [4-6]. Горячую деформацию осуществляли при температуре заготовки $T = T_{пр \gamma'} - (30-70)^\circ\text{C}$, температуре штампового инструмента $920 \div 950^\circ\text{C}$ со скоростью деформации $\dot{\epsilon} \approx 10^{-3} \div 10^{-2} \text{ c}^{-1}$. Деформационную обработку заготовок проводили в 3 этапа с промежуточными рекристаллизационными отжигами, совмещенными с подогревом полуфабриката, на общую величину $\epsilon \geq 1,2$. В результате были получены штамповки без поверхностных трещин. На рисунке 3 показана микроструктура, полученная от центральной части штамповок. Видно, что была достигнута преимущественно рекристаллизованная и мелкозернистая структура со

средним размером γ зерен $d_\gamma=5-10$ мкм. Во всех сплавах по границам γ зерен наблюдались некогерентные выделения первичной γ' фазы размером 3-20 мкм. Дисперсные когерентные выделения вторичной и третичной γ' фазы размером менее 0,3 мкм, образовавшиеся при охлаждении, наблюдались в объеме γ зерен. Во всех сплавах отмечались карбиды округлой и прямоугольной формы. В сплавах 1 и 2 после деформационной обработки, как и в исходном состоянии, обнаруживались вытянутые светлые выделения ТПУ фаз неправильной формы.

Таким образом, ЖНС, содержащие до 50 вес. % легирующих элементов, включая рений, и даже содержащие ТПУ фазы, могут быть эффективно обработаны для получения однородной мелкозернистой структуры, являющейся ключом к управлению структурой при последующей термической обработке. Независимо от способа изготовления материала (литье или компактирование гранул), обработка должна включать гомогенизационный отжиг около температуры полного растворения γ' фазы и горячую деформацию при $T=T_{пр \gamma'}-(30-70)^\circ\text{C}$ в условиях всестороннего квазигидростатического сжатия с последующим охлаждением на воздухе.

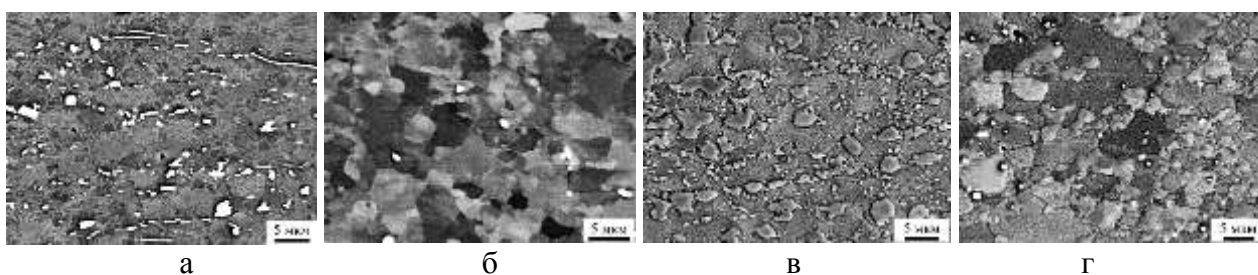


Рис. 3. Микроструктура высоколегированных никелевых сплавов после гомогенизационного отжига и деформационной обработки: сплав 1 (а), сплав 2 (б), сплав 3 (в), сплав 4 (г)

Работа поддержана Министерством науки и высшего образования РФ в соответствии с Государственным заданием ИПСМ РАН (№122011900470-7). Работа выполнена на базе Центра коллективного пользования «Структурные и физико-механические исследования материалов» ИПСМ РАН.

Литература

1. Суперсплавы II: Жаропрочные материалы для аэрокосмических и промышленных энергоустановок / Под ред. Симса Ч.Т., Столоффа Н.С., Хагеля У.К.: Пер. с англ. В 2-х книгах. Кн. 1 / Под ред. Шалина Р.Е. М.: Металлургия. 1995. 384 с.
2. А.В. Логунов. Жаропрочные никелевые сплавы для лопаток и дисков газовых турбин. Рыбинск: ООО «Издательский дом «Газотурбинные технологии». 2017. 854 с.
3. R.C. Reed. The Superalloys: Fundamentals and Applications. Cambridge: Cambridge University Press. MA. USA. 2006. 372 p.
4. Л.Н. Могучий. Обработка давлением труднодеформируемых материалов. М.: Машиностроение. 1976. 272 с.
5. Е.Н. Каблов, Б.С. Ломберг, В.Г. Скляренко, Д.А. Пономаренко, Н.В. Моисеев, Е.И. Разуваев, Ю.В. Малашенко, Е.Н. Лимонова // Патент РФ RU 2 285 736. 20.10.2006. 8 с.
6. А.А. Ganeev, V.A. Valitov, M.I. Nagimov, V.M. Imayev // Letters on Materials. 2020. V. 10. P. 100-105.
7. A. Mottura, R.C. Reed // MATEC Web of Conferences. 2014. V. 14. 01001.
8. В.М. Имаев, Ш.Х. Мухтаров, А.В. Логунов, А.А. Ганеев, Р.В. Шахов, Р.И. Зайнуллин, Н.Ю. Пархимович, Р.М. Имаев // Письма о материалах. 2021. Т.11. №1. С. 61-66.
9. Е.И. Разуваев, М.В. Бубнов, М.М. Бакрадзе, С.А. Сидоров // Авиационные материалы и технологии. 2016. №S1 (43). С. 80-86.
10. S.K. Mukhtarov, D.A. Karyagin, A.V. Logunov, A.A. Ganeev, R.I. Zainullin, R.V. Shakhov, V.M. Imayev // Письма о материалах. 2022. Т.12. №4s. С. 457-462.

ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА С УЛУЧШЕННЫМИ МЕХАНИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ НА ОСНОВЕ АЛЮМИНИЯ И НИОБИЯ

К.С. Назаров¹, Р.Р. Кабиров¹, Р.Р. Тимиряев¹, Т.И. Назарова¹, Р.Р. Мулюков^{1,2}

¹*Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, Уфа*

²*Уфимский государственный нефтяной технический университет, Уфа*

ksnazarov@rambler.ru

Среди широко применяемых современных конструкционных материалов большую долю занимают композиционные материалы, при этом наблюдается тенденция на дальнейшее её увеличение. Это обусловлено тем, что в композиционных материалах возможно получать уникальные сочетания эксплуатационных свойств, в частности достигать высоких показателей прочности при сохранении высоких показателей пластичности, в сочетании с низкой плотностью и высокой коррозионной стойкостью.

Одним из направлений в области разработки композиционных материалов является создание металломатричных композитов, в которых в качестве матрицы выступает пластичный металл или сплав, а в качестве упрочнителя – высокопрочные частицы, в частности, тугоплавких металлов, оксидов, интерметаллидов, или волокна: углеродные, борные и т.п.

Металломатричные композиты получают с применением литейных методов, методов порошковой металлургии, а также деформационных методов. Литейные и порошковые методы получения композитов, несмотря на их широкое применение на практике, имеют ряд недостатков, связанных с остаточными загрязнениями, неравномерностью распределения упрочнителя, агломерацией порошков и достаточно большой пористостью, до 30% в получаемых композитах. Деформационными методами, к которым относится, например, совместная прокатка заготовок листов или фольг материалов матрицы и упрочнителя, получают преимущественно слоистые композиты, которые лишены недостатка в виде пористости, однако имеют ярко выраженную анизотропию свойств.

В настоящее время развивается направление позволяющее, в какой-то мере, объединить плюсы деформационных, литейных и порошковых методов получения металломатричных композитов, основанное на сочетании метода деформационного наноструктурирования с последующей термической обработкой. Удобным исследовательским методом деформационного наноструктурирования является кручение под высоким давлением, т.к. он позволяет легко варьировать режимы деформирования. Как правило, в таком случае заготовки для будущего композита подготавливаются в виде дисков из разных материалов: один из материалов выступает в роли будущей матрицы; второй, в том числе, и в сочетании с матрицей, в роли упрочнителя. Диски укладываются с чередованием слоев на наковальнях и подвергаются кручению под высоким давлением, в результате которого происходит дробление материалов на фрагменты и их перемешивание. Здесь можно провести аналогию с порошковыми методами, где тоже идет дробление материалов и их перемешивание, но происходит это в разных технологических этапах с образованием поверхностей, которые могут при этом подвергаться окислению и загрязнению. В случае совместного дробления под высоким давлением, образующиеся фрагменты лишены слоя окислов и загрязнений, т.к. дробятся без доступа загрязняющих факторов и без образования пор в результате одного технологического этапа. Последующая термообработка усиливает «in situ» образование композита и приводит к увеличению объёмной доли образованных в результате деформации упрочняющих интерметаллидных включений и образованию дополнительных интерметаллидов. Однако, в настоящее время, остается не решенной проблема с достижением равномерного дробления и однородного распределения упрочнителя по всему объему композита, получаемого с помощью деформационного наноструктурирования кручением под высоким давлением.

Целью данной работы стало получение металломатричного композита кручением под высоким давлением с равномерно распределённым по его объёму упрочнителем. При этом будет рассмотрено влияние физическо-химических свойств составных материалов композита, а также геометрия исходных заготовок на структуру и свойства композита.

В качестве матрицы композита был взят алюминий. Алюминий и его сплавы наиболее распространены в качестве лёгкого конструкционного материала. Кроме того, в случае алюминиевой матрицы достаточно просто добиться необходимого условия существования композиционного материала – гетерогенности матрицы и упрочнителя, благодаря отличительной черте физико-химического взаимодействия алюминия с другими элементами, а именно их низкой, в большинстве случаев, растворимости в нём.

При выборе материала для упрочнителя руководствовались как его собственными физико-химическими свойствами, так и его физико-химическим взаимодействием с алюминиевой матрицей. В частности, в рассмотрение были взяты значения электроотрицательности составных материалов композита и, соответственно, типа формируемой между ними химической связи, и значения энергии сродства к электрону. В результате чего был выбран ниобий, в качестве исходного материала упрочняющих частиц, образующий с алюминием ковалентную неполярную связь благодаря практически равным значениям электроотрицательности.

В данной работе были использованы алюминий чистотой 99,5%, ниобий чистотой 99,9%. Заготовки алюминия изготавливались диаметром 10 мм и толщиной 1 мм, диаметр заготовок ниобия составлял 12 мм, а толщина варьировалась в пределах от 0,1 мм до 0,3 мм. Полученные заготовки укладывались друг на друга в последовательности Al-Nb-Al и подвергались деформированию с применением кручения под высоким давлением, в результате которого произошло разрушение заготовок и их перемешивание до придания частицам алюминия и ниобия устойчивой к дальнейшему разрушению формы, причем полученные фрагменты раздробленного материала сопоставимы с размерами порошинок, которые применяются при порошковом механосинтезе алюминия и ниобия. Деформационную обработку осуществляли при давлении 5-10 ГПа, числе оборотов 30-100, скорости деформирования образцов 1-3 оборота в минуту.

Полученный после кручения под высоким давлением композит системы Al-Nb подвергали постдеформационной термической обработке при температуре 400°C в течении 10-30 минут. Полученные образцы имели диаметр 12 мм и толщину $\approx 0,6$ мм. Структуру образцов изучали с помощью сканирующего электронного микроскопа Tescan Mira 3. Механические свойства оценивали по тесту на растяжение с помощью испытательной машины СМТ-5 Liangong Testing Technology Co. Механические свойства композиционного материала оценивались в областях образца, удаленных от центра на 2 мм.

Показано, что толщина заготовок ниобия сказывается не только на количестве ниобия, а соответственно на количестве частиц алюминидов Al_3Nb , образование которых происходит из фрагментов ниобия посредством твердофазного соединения и диффузии при последующей термической обработке, в получаемом образце композита Al- Al_3Nb , но и на дроблении, распределении и перемешивании его фрагментов в алюминиевой матрице (рис. 1).

Определен оптимальный режим деформирования (давление, скорость и количество оборотов), из рассмотренных в работе, приводящий к получению мелкодисперсных частиц, однородно распределённых по объёму композиционного материала.

Все получаемые, при указанных выше условиях, образцы композита вне зависимости от толщины заготовок ниобия свободны от несплошностей и сохраняют целостность при дальнейшей механической обработке.

По результатам механических испытаний на растяжение (рис. 2) определено, что предел прочности образцов всех полученных композитов Al- Al_3Nb более чем в пять раз превышает предел прочности чистого алюминия, а также превосходит предел прочности, измеренный для чистого ниобия, использованного в представленной работе.

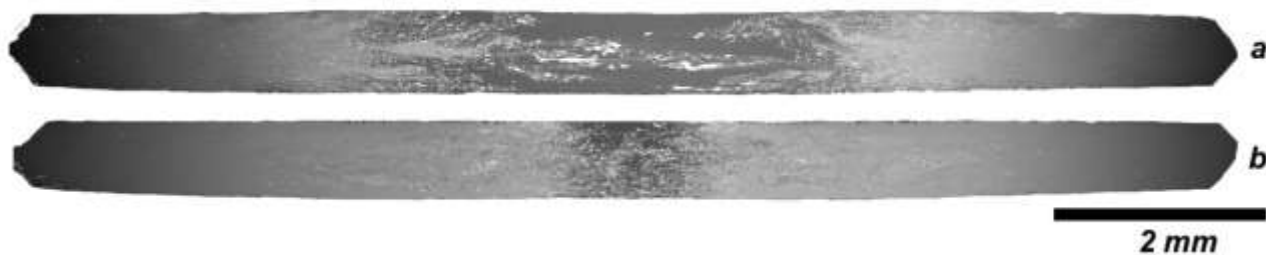


Рис. 1. Поперечное сечение образцов композитов Al-Al₃Nb, полученных с использованием заготовки Nb толщиной: а – 0,1 мм; б – 0,2 мм

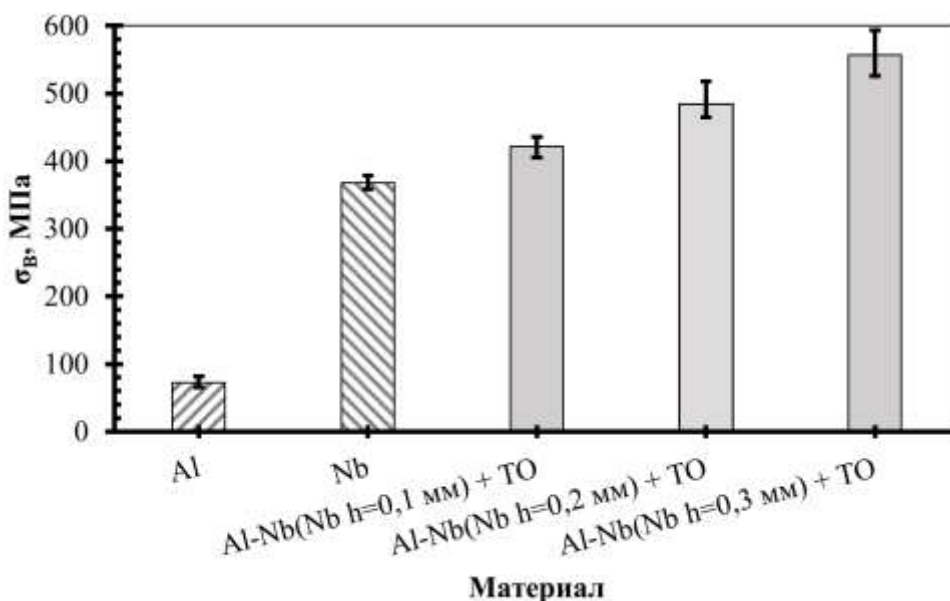


Рис. 2. Результаты механических испытаний на растяжение образцов композитов Al-Al₃Nb, полученных с использованием заготовок Nb разной толщины, в сравнении с чистым Al и Nb

Таким образом, в результате проведенных исследований был получен композиционный материал системы Al-Al₃Nb с равномерно распределенными упрочняющими частицами Al₃Nb в алюминиевой матрице. Частицы Al₃Nb сформировались в алюминиевой матрице в результате дробления заготовки ниобия на фрагменты в процессе кручения под высоким давлением и постдеформационной термической обработки. Выбор тугоплавкого ниобия в качестве основы для формирования упрочняющих частиц, обусловленный практически равным значением электроотрицательности с алюминием, приводящим к образованию неполярной ковалентной связи, обеспечивающим снижение градиента напряжений на границе раздела матрица/упрочняющая частица, позволил достичь пятикратного прироста прочности композиционного материала в сравнении с материалом матрицы, а также превосходит предел прочности для чистого ниобия, при сохранении эксплуатационного уровня пластичности.

КРИТИЧЕСКАЯ ДИНАМИКА ФРАГМЕНТАЦИИ В ШИРОКОМ ДИАПАЗОНЕ ИНТЕНСИВНОСТЕЙ НАГРУЖЕНИЯ

О.Б. Наймарк, И.А. Банникова, Н.В. Савельева, С.В. Уваров

Институт механики сплошных сред УрО РАН, Пермь
naimark@icmm.ru

Проблема фрагментации по своей фундаментальной и прикладной значимости охватывает широкий класс физических явлений и масштабов. Фундаментальные аспекты фрагментации относятся к многомасштабным проблемам теории поля и связаны с симметричными, статистическими и энергетическими закономерностями поведения неравновесных «критических систем». Важные черты «критического поведения» проявляются в статистических закономерностях фрагментации в зависимости от состояния, исходной структуры материала, интенсивности нагружения, когда обнаруживаются «узкие» (экспоненциальные), «широкие» (степенные) статистические распределения, а также комбинации последних. Однако, статистические данные о фрагментации, основанные на абстрагировании от физического механизма фрагментации, имеют ограниченное применение в связи с невозможностью установления корреляций между наблюдаемыми статистическими закономерностями, структурным состоянием материалов и качественными изменениями реакций фрагментируемых материалов на интенсивность нагружения. основополагающий вклад исследований Мотта в теорию динамической фрагментации, связанный с определением «управляющего» масштаба (эквивалентного среднему размеру фрагментов) при формировании «волн разгрузки Мотта», распространяющихся от зон разрушения, определил новый этап в развитии теории фрагментации, где ключевую роль играют физические механизмы, приводящие к качественному изменению поведения материала на всем спектре пространственных масштабов.

Развитые представления о многомасштабных закономерностях развития дефектов как критического явления – структурно-скейлинговые переходы позволили установить связь калибровочных (масштабноинвариантных) свойств неравновесной системы «твердое тело с дефектами» с автомодельными решениями, характеризующими сингулярность полей напряжений в вершине трещины и коллективными многомасштабными модами дефектов [1]. Формирование последних определяет механизмы структурной релаксации, обусловленные автоволновыми модами ансамблей дефектов, и локализации поврежденности с кинетикой режимов «с обострением», приводящей к зарождению макроскопических трещин. Формирование автоволновых структур ансамблей дефектов приводит к волновым режимам деформирования, что позволило предложить объяснение механизма возникновения «волн разгрузки Мотта» при появлении областей «разрыва», инициируемых «обостряющейся» кинетикой роста дефектов на спектре пространственных масштабов. Существование двух типов автомодельных решений, описывающих сингулярные распределения напряжений в окрестности вершины трещины и сингулярную (обостряющуюся) пространственно-временную динамику формирования областей разрушения позволяет предложить объяснение качественных изменений статистических распределений при фрагментации материалов в зависимости от интенсивности нагружения.

Наличие двух типов автомодельных решений и режимов, контролируемых «сингулярностями» напряжений и кинетики формирования очагов разрушения, позволили рассмотреть последовательно сценарии разрушения при увеличении интенсивности нагружения, сопровождающиеся фрагментацией. Статистические особенности нелинейной динамики фрагментации исследовались в условиях «in-situ» эксперимента по динамическому нагружению (в «условиях сохранения») цилиндрических образцов с регистрацией сигналов флуоресценции, ассоциируемых с образованием очагов разрушения (Рис.1). Анализ пространственно-временных распределений (размеров фрагментов, временных интервалов

фрактолюминесценции) позволил установить степенные законы распределения, известные как $1/f$ -статистика или фликкер-шум, которые характерны для поведения неравновесных систем, обнаруживающих самоорганизованную критичность [38] (Рис.2).

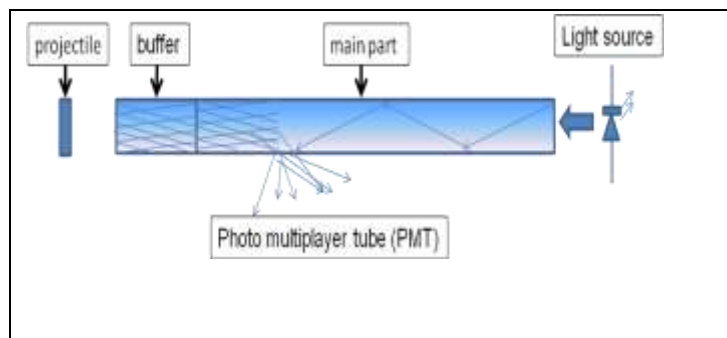


Рисунок 1. Схема эксперимента по динамической фрагментации образцов

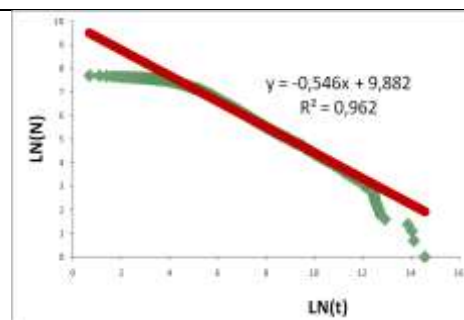


Рисунок 2. Кумулятивная функция распределения временных интервалов фрактолюминесценции (образец плавленного кварца)

Степенная универсальность статистических закономерностей фрагментации может быть интерпретирована как «вырождение» пространственных и временных масштабов, что является важным признаком автомодельных решений [2], описывающих формирование очагов макроскопического разрушения, и имеющих отношение к простым и сложным «диссипативным структурам обострения», развивающихся на спектре пространственных масштабов [3].

Влияние интенсивности нагружения и структуры материала на закономерности многоочагового разрушения керамик исследовались на основе данных по статистике фрагментации. Цилиндрические образцы нагружались в условиях динамического сжатия (установка Гопкинсона-Кольского), трубчатые цилиндрические образцы – волновым импульсом, инициируемым электровзрывом проводника, расположенного вдоль оси цилиндрического образца, погруженного в жидкость. Временные и пространственные статистические закономерности фрагментации цилиндрических образцов керамики исследовались в зависимости от интенсивности нагружения и структуры (пористости) материала с использованием «in-situ» регистрации сигналов фрактолюминесценции (с выделением временной последовательности сигналов, соответствующих формированию очагов разрушения) и определением фракционного состава методом прецизионного взвешивания фрагментированных «сохраненных» образцов. Обработка экспериментальных данных показала, что распределение фрагментов по размерам и временным интервалам ZrO_2

керамики описывается степенными законами $N(r) \sim Cr^{-D_s}$ и $N(>t) = Ct^{-D_t}$, а распределение для образцов Al_2O_3 при низких энергиях фрагментации комбинируется из степенной (мелкие фрагменты) и экспоненциальной (крупные фрагменты) функций. Увеличение энергии приводит к вырождению экспоненциального участка. Параметры распределений зависят от интенсивности нагружения, структуры материала, формы образцов. Степенные статистические распределения характеризуются «вырождением» внутренних пространственных и временных масштабов.

Предельным случаем фрагментации является формирование «волн разрушения», которое имеет природу «задержанного разрушения» и получило объяснение в как режим «резонансного» инициирования разрушения обостряющихся мод поврежденности сдвигового типа с характерным временем «задержки» - параметром автомодельного решения

[4] . Статистическое распределение фрагментов в областях материала, охваченных «волнами разрушения», отражает максимальный уровень фрагментации, достижимый в акустическом диапазоне плотностей энергии, и приближаться к монодисперсному распределению с минимальным размером частиц.

Исследования выполнены при поддержке Российского научного фонда (проект № 21-79-30041).

Литература

1. O. Naimark, Yu. Bayandin, S. Uvarov, I. Bannikova, N. Saveleva // *Acta Mechanica*. 2021. V.232. P.1943–1959.
2. O. Naimark // *Physical Mesomechanics*. 2016. V.19(3). P. 307-318.
3. O.Naimark, S.Uvarov, M. Davydova, I. Bannikova // *Physical Mesomechanics*. 2017. V.20(1), P. 90-101.
4. O. Naimark // *Structural Integrity*. 2019. V.5. P.74-78.

ДОЛГОВЕЧНОСТЬ ТИТАНА VT1-0 ПОСЛЕ ИНТЕНСИВНОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ И РАЗЛИЧНЫХ ВНЕШНИХ ВОЗДЕЙСТВИЙ

М.В. Нарыкова¹, А.Г. Кадомцев¹, В.И. Бетехтин¹, Ю.Р. Колобов²

¹*Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург*

²*Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка*

Maria.Narykova@mail.ioffe.ru

Титан и его сплавы являются одними из самых перспективных материалов, имеющих широкую сферу применения. Это обусловлено комплексом высоких физико-механических свойств титановых материалов, в том числе и функциональных. Тем не менее, многие из этих свойств можно существенно улучшить.

Одним из хорошо известных методов повышения механических свойств является «измельчение» структуры методами, основанными на интенсивной пластической деформации (ИПД). Известно, что в процессе ИПД в материале могут образовываться нанопоры [1]. При этом характеристики «кратковременной» прочности (микротвердость, предел текучести и др.) не «чувствительны» к нанопорам. При длительных же испытаниях (в режиме ползучести или усталости) в зависимости от структурного состояния (в том числе дефектности, например, объемной доли микро- и нанопор) и режима испытания неслошности могут оказывать негативное влияние и уменьшать долговечность наноструктурированных материалов.

В работе приводятся результаты изучения влияния различных обработок на длительную прочность (долговечность) титана. Анализируются данные по влиянию на длительную прочность следующих внешних воздействий:

- интенсивная пластическая деформация (равноканальное угловое прессование [2], сочетание поперечно-винтовой и продольной прокаток [3]);
- высокое гидростатическое давление (1,5 GPa в течении 10 минут);
- обработка поверхности лазерными импульсами наносекундной длительности [4] либо нанесением покрытия методом микродугового оксидирования (МДО) [5].

Исследования проводились на одном типе сплава технического титана - VT1-0. Образцы титана испытывались в режиме усталости (при комнатной температуре) либо растяжении в режиме ползучести. Часть образцов было в субмикроструктурном (СМК) состоянии со средним размером 0.75 μm – после РКУП и наноструктурированном (НС) 200 nm после поперечно-винтовой и продольной прокаток. Часть образцов подвергалась отжигу для перевода в крупнозернистое (КЗ) состояние со средним размером зерна 2.3 μm . Таким образом, получено три типа структурного состояния титана одного состава – НС, СМК и КЗ. Далее образцы подвергались либо обработке высоким давлением, либо поверхностной обработке (лазерные импульсы или микродуговое оксидирование).

Основным эффектом от всех перечисленных воздействий является повышение прочности титанового сплава. Так перевод VT1-0 в наноструктурированное состояние привел к повышению условного предела выносливости при испытаниях в режиме усталости. При испытаниях в режиме ползучести «время жизни» образца в НС состоянии превосходил на несколько порядков образец в КЗ состоянии (при одинаковом напряжении) (рис. 1). Нанесение покрытия методом микродугового оксидирования привело к повышению усталостных характеристик примерно на 8% для НС и КЗ состояний (рис. 2) [5]. Для КЗ титана, испытанного в режиме усталости, образцы после обработки наносекундным лазерным облучением в среднем выдерживают значительно большее напряжение при одинаковом количестве циклов до разрушения. Величина предела усталости была увеличена в 2 раза и это существенное повышение наблюдалось во всем диапазоне циклов ($N=1 \cdot 10^4 - 1 \cdot 10^6$). Таким образом, модификация подповерхностного слоя исследуемых образцов

наносекундным лазерным облучением приводит к существенному повышению сопротивления усталостному разрушению [4].

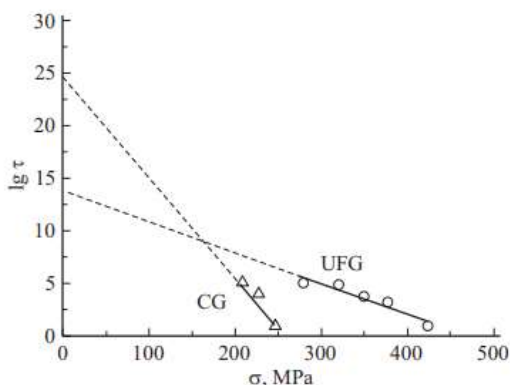


Рис. 1. Долговечность при растяжении в режиме ползучести СМК и КЗ ВТ1-0 при $T=623$ К.

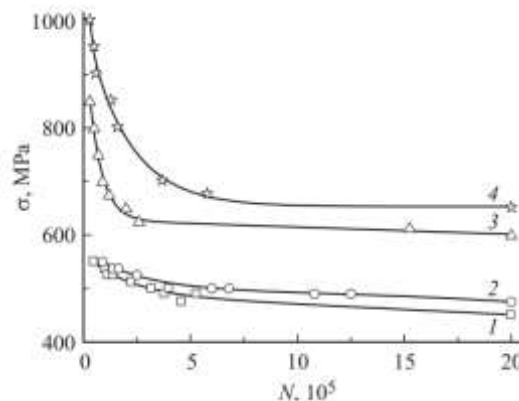


Рис. 2. Кривые Веллера ВТ1-0: 1 – КЗ, 2 – КЗ+ МДО, 3 – СМК, 4 – СМК+МДО ([4]).

Анализ полученных экспериментальных данных по изучению долговечности ВТ1-0 при растяжении в режиме ползучести либо усталости позволил также сделать следующие выводы и предположения.

Наиболее ярко эффект повышения прочностных свойств при длительных испытаниях проявляется после перевода ВТ1-0 в СМК либо НС состояние. Такое повышение обусловлено существенным изменением структуры (уменьшением среднего размера зерна, изменений разориентации границ, плотности дислокаций и т.д.).

Дополнительная обработка образцов высоким гидростатическим давлением привела к дальнейшему повышению длительной прочности. Сильнее это влияние проявляется на титане в НС и СМК состояниях при высоких напряжениях и относительно небольших количествах циклов ($2 \cdot 10^5$). Увеличение числа циклов на порядок (до $2 \cdot 10^6$) приводит к заметному уменьшению упрочнения, то есть эффект влияния давления оказывается слабым. Проведенные исследования позволяют полагать, что эффект повышения долговечности НС материалов связан с уменьшением объемной доли нанопор.

Аппроксимация экспериментальной зависимости, полученной при изучении долговечности при растяжении в режиме ползучести позволила предположить, что при очень больших временах под нагрузкой (более 30 лет) и, соответственно, небольших напряжениях образцы в КЗ состоянии могут выдержать более длительное время.

Проведение поверхностной обработки (лазерные импульсы наносекундной длительности и микродуговое оксидирование) также привело к повышению усталостных характеристик. Более существенный эффект, также как и в случае обработки давлением, наблюдался для НС состояния. И величина повышения предела усталостной прочности уменьшалась при увеличении числа циклов.

Литература

1. В.И. Бетехтин, А.Г. Кадомцев, V. Sklenicka, I. Saxl //ФТТ. 2007. Вып. 10. С 1787-1790.
2. В.И. Бетехтин, J. Dvorak, А.Г. Кадомцев, Б.К. Кардашев, М.В. Нарыкова, Г.К. Рааб, V. Sklenicka, С.Н. Фаизова// Письма ЖТФ. 2015. Т.41. Вып.2. С. 58-63.
3. В.И. Бетехтин, Ю.Р. Колобов, V. Sklenicka, А.Г. Кадомцев, М.В. Нарыкова, J. Dvorak, Е.В. Голосов, Б.К. Кардашев, И.Н. Кузьменко // ЖТФ. 2015. Т.85. Вып. 1. С. 66 – 72.
4. Ю.Р. Колобов, С.С. Манохин, В.И. Бетехтин, А.Г. Кадомцев, М.В. Нарыкова, Г.В. Одинцова, Г.В. Храмов // Письма ЖТФ. 2022. Т.48. Вып. 2. С. 15 – 19.
5. В.И. Бетехтин, А.Г. Кадомцев, М.В. Нарыкова, О.В. Амосова, Ю.Р. Колобов, V. Sklenicka, J. Dvorak// ФТТ. 2021. Т.63. Вып. 11. С. 1901 – 1905.

ИЗУЧЕНИЕ СОСТАВА ПКМ, ПРИМЕНЯЕМЫХ ДЛЯ 3D-ПЕЧАТИ МНОГОСЛОЙНЫХ ПЕЧАТНЫХ ПЛАТ

А. Ю. Нетреба, Д. И. Юшин

*РТУ МИРЭА, Лаборатория «Аддитивное производство электроники», Москва
netreba@mirea.ru*

Традиционные методы изготовления электроники состоят из ряда вычитающих процессов, таких как травление и высвобождение пленки, которые имеют различные недостатки, включая опасную химическую подготовку, сложную и дорогостоящую настройку, а также, они генерируют значительное количество отходов на кислотной основе [1, 2, 3]. Аддитивное производство электроники рассматривается как один из наиболее перспективных подходов из-за его явных преимуществ с точки зрения сокращения химических потерь, сокращения времени и затрат на настройку, что позволит производить многослойную мультиматериальную электронику намного проще, быстрее и экономичнее [4].

Помимо электронных компонентов в целом, это касается и отдельно взятых элементов. Постоянное развитие электронной техники и ее миниатюризация требует, к примеру, изготовления теплоотводящих элементов сложной формы, что, в свою очередь, крайне трудно выполнимо стандартными методами переработки полимерных материалов.

Цель работы состояла в изучении составов полимерных композиционных материалов, которые могут быть использованы для 3D-печати многослойных печатных плат.

Наиболее подходящей полимерной матрицей для будущего материала будет являться фотополимерная смола, а способ ее полимеризации – DLP-технология, позволяющая проводить отверждение сразу целого слоя компьютерной модели путем засвечивания светом проектора. Принтеры, работающие по данной технологии, отлично справляются с необходимостью быстрой и точной печати небольших моделей без пор и пробелов, а также предоставляют возможность введения в применяемые фотополимерные смолы функциональных наполнителей, способных обеспечить соответствие изготавливаемого материала предъявляемым требованиям.

Одними из самых применимых соединений при изготовлении подложек многослойных печатных плат на данный момент являются оксиды всевозможных металлов различных валентностей, которые положительно влияют на диэлектрические свойства получаемой композиции. В связи с этим, наполнителями для полимерной матрицы были выбраны порошки цирконата-титаната свинца, представителя пьезокерамического материала, и оксида алюминия, основного соединения для производства технической керамики.

В ходе планирования эксперимента был определен ряд факторов, от которых будет зависеть качество получаемого материала: важно учесть режимы замешивания, параметры печати изделий, концентрацию, распределение и размеры частиц в полимерной матрице (рис. 1). Исходя из учета всех факторов, были установлены составы будущих композиционных материалов (табл. 1).



Рисунок 1. Планирование эксперимента

Таблица 1. Составы композиционных материалов

Фотополимерная смола	Керамический наполнитель					
	Цирконат-титанат свинца (ЦТС)			Оксид алюминия (Al_2O_3)		
Аnycubic CLEAR (AC)	AC-ЦТС 6% об.ч.	AC-ЦТС 7,3% об.ч.	AC-ЦТС 9% об.ч.	AC- Al_2O_3 11% об.ч.	AC- Al_2O_3 14% об.ч.	AC- Al_2O_3 17% об.ч.
Аnycubic GREY (AG)	AG-ЦТС 6% об.ч.	AG-ЦТС 7,3% об.ч.	AG-ЦТС 9% об.ч.	AG- Al_2O_3 11% об.ч.	AG- Al_2O_3 14% об.ч.	AG- Al_2O_3 17% об.ч.

Одной из важных стадий, определяющих конечные свойства материала, является стадия смешения. В ходе исследования определены оптимальные режимы, скорости и время замешивания, обеспечивающие равномерное распределение частиц порошка по объему смолы, что подтверждалось статистической съемкой суспензии с оптического микроскопа (рис. 2).

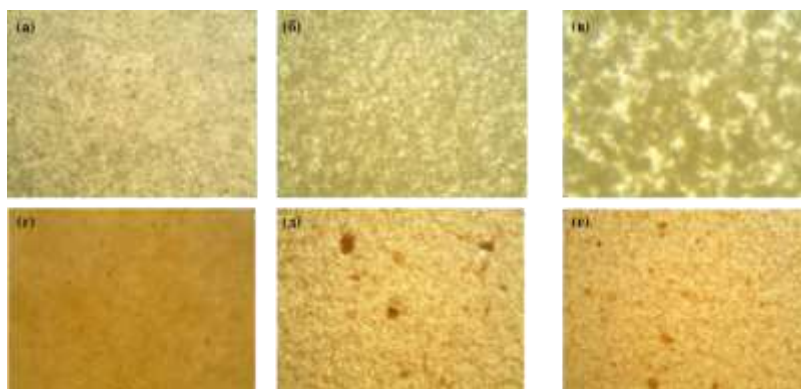


Рисунок 2. Распределение частиц по объему фотополимерной смолы до отверждения: (а) – AC-ЦТС 6%об.ч., (б) – AC-ЦТС 7,3%об.ч., (в) – AC-ЦТС 9%об.ч., (г) – AC- Al_2O_3 11%об.ч., (д) – AC- Al_2O_3 14%об.ч., (е) – AC- Al_2O_3 17%об.ч.

Полимеризация составов осуществлялась за счет использования 3D-принтера, работающего по DLP-технологии. Время засветки одного слоя ненаполненного полимера варьируется от 1-60 сек. (по рекомендациям производителя), однако, такого времени недостаточно для отверждения слоя наполненного полимера. В ходе работы были установлены параметры печати, при которых возможно проявление адгезии первого слоя модели и достаточная глубина полимеризации. По данной технологии были напечатаны образцы с определенной геометрией, необходимой для дальнейших исследований свойств материала (рис. 3)

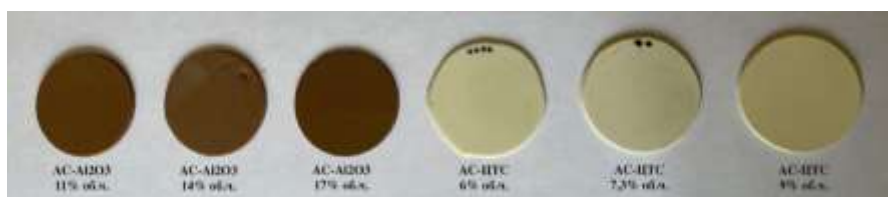


Рисунок 3. Полученные экспериментальные образцы

Методом широкодиапазонной диэлектрической спектроскопии установлено, что с увеличением содержания наблюдается рост показателя диэлектрической проницаемости, причем в большей степени для композиции содержащей ЦТС. Полученные показатели

электропроводности соответствуют диапазону, характерному для диэлектриков (табл. 2). Увеличение процента наполнения закономерно привело к росту механической прочности и снижению эластических характеристик по сравнению с ненаполненной фотоотверждаемой смолой (табл. 2).

Таблица 2. Результаты обработки данных, полученных методами широкодиапазонной диэлектрической спектроскопии и механических испытаний

Измеряемый параметр	Без наполнителя		30%		35%		40%	
	В серой	В прозрачной	В серой	В прозрачной	В серой	В прозрачной	В серой	В прозрачной
Цирконат-титанат свинца								
Относительная диэлектрическая проницаемость (при частоте 1 МГц)	3,5	3,79	4,5	4,06	5,07	5,18	5,44	5,8
Электропроводность, См/см (при частоте 1 МГц)	$6,9 \cdot 10^{-8}$ *	$7,2 \cdot 10^{-8}$ *	$6,7 \cdot 10^{-8}$ *	$5,8 \cdot 10^{-8}$ *	$6,4 \cdot 10^{-8}$ *	$7,5 \cdot 10^{-8}$ *	$9,8 \cdot 10^{-8}$ *	$1,0 \cdot 10^{-7}$
Удлинение при разрыве, %	8,5	7,7	3,6	3,5	3,9	3,8	2,4	2,6
Прочность, МПа	30,3	31,8	45,5	47,3	58,5	55,1	40,0	44,4
Оксид алюминия								
Относительная диэлектрическая проницаемость (при частоте 1 МГц)	3,5	3,7	4,22	4,12	4,26	4,2	4,46	4,28
Электропроводность, См/см (при частоте 1 МГц)	$6,9 \cdot 10^{-8}$ *	$7,2 \cdot 10^{-8}$ *	$5,7 \cdot 10^{-8}$ *	$6,3 \cdot 10^{-8}$ *	$5,7 \cdot 10^{-8}$ *	$5,5 \cdot 10^{-8}$ *	$6,1 \cdot 10^{-8}$ *	$5,7 \cdot 10^{-8}$
Удлинение при разрыве, %	8,5	7,7	2,9	2,4	3,1	2,7	2,3	2,2
Прочность, МПа	30,3	31,8	39,3	41,5	42,9	43,0	37,6	39,1

Таким образом, в работе было изучено влияние содержания и природы керамического порошка на физико-механические и диэлектрические свойства композитов на основе фотоотверждаемой акрилатной смолы. Определен оптимальный состав керамополимерной композиции – АС-ЦТС 7,3%об.ч., обеспечивающий требуемый уровень диэлектрической проницаемости при частотной нагрузке и высокую механическую прочность.

Работа выполнена в рамках НИР «Исследования и разработка методов аддитивного производства электроники» (FSFZ-2022-0002).

Литература

1. Cook B. et al. Integrated printing for 2D/3D flexible organic electronic devices // Handbook of Flexible Organic Electronics: Materials, Manufacturing and Applications. – 2014. – P. 199 – 216.
2. Mosses R., Brackenridge S. A novel process for the manufacturing of advanced interconnects // Circuit World. – 2003.
3. Reese C. et al. Organic thin film transistors // Materials today. – 2004. – Vol. 7, – №. 9. – P. 20 – 27.
4. Goh G. L. et al. 3D Printing of Multilayered and Multimaterial Electronics: A Review // Advanced Electronic Materials. – 2021. – Vol. 7, – №. 10. – P. 2100445.

SPUTTERING OF ICE FILM COVERED Au(111) SURFACE

М.К. Каримов, К.У. Отабаева, У.О. Кутлиев

Ургенчский государственный университет, Ургенч, Республика Узбекистан
uchkunk@mail.ru

Due to the complexity of the analytical description of cluster emission during ion sputtering of solid surfaces, considerable attention has been paid to computer simulation of cluster formation under the action of ion bombardment. Such a method makes it possible not only to describe the process of formation and emission of clusters from the surface, but also makes it possible to explain the presence of a high energy of vibrational excitation in them and to take into account the processes of fragmentation of metastable particles. The work carried out in the 1970s–1990s was devoted to studying the formation of clusters during sputtering by atomic ions. The results of computer simulation show both a good degree of agreement with experiments and evidence of a significant similarity between the results of different research groups. Therefore, we can talk about a certain general picture of the processes of formation and emission of cluster particles under the action of ion bombardment, obtained using this method [1-6].

In our simulation, we used method of molecular dynamics. The method of molecular dynamics is based on the numerical solution of Newton's equations for interacting particles. By means of the Lennard-Jones interaction potential, one can describe the dynamics of a system consisting of molecules in the form of balls. In this case, the force of interaction between particles depends only on the distance between them. To obtain a more accurate estimate of the macroscopic parameters of the system, periodic boundary conditions are used, and to integrate the equations of motion, the Verlet algorithm in the velocity form is usually used. Modeling using the standard algorithm indicates its criticality to the choice of the time step, and its decrease leads to an increase in computational costs, and its increase leads to a drop in accuracy up to the divergence of the algorithm due to the possibility of acquiring too high velocities at very small distances between colliding molecules. This problem is partially solved by programmatic checking and limiting the range of input parameters.

The process of sputtering during the bombardment of an ice film doped with Na⁺ ions, covering the surface of Au(111) by Ar⁺ ions with E₀=400 eV and 700 eV, has been studied. It has been established that sputtering of a large ion cluster is observed due to the polarity of ice during ion bombardment. It has been established that the formation of a more massive ion cluster, in the case when the doped ion is located between the layers of ice.

The mass spectra of sputtered particles were obtained during the bombardment of an ice film with doped ions, coated on the surface with Au(111) by Ar⁺ ions. The mass spectrum showed peaks attributable to an ion cluster consisting of a doped ion, water molecules, Au clusters, and a cluster consisting of “Au + water molecules”. The sputtering coefficient of a positive cluster is calculated. It has been determined that the charge of a doped ion can form a bond with hydrogen (weaker bond) or oxygen (stronger bond) atoms.

Literature

1. H.W.Werner & R.P.Garten. Rep. Prog. Phys. 47, 221 (1984).
2. T.L.Alford, L.C.Feldman & J.W.Mayer. Fundamentals of nanoscale film analysis. Springer, New York.2007.
3. S.Hofmann, Phil. R.Trans. Soc. Lond. A. 362, 55 (2004)
4. N.KH. Dzhemilev . Surface. X-ray, synch. and neutron studies, 8, 28 (2012).
5. P.A.Thiel, T.E.Madey. Surf Sci Rep. 7, 211 (1987).
6. R.Shi, H. J. Tanaka. Chem. Phys. 148, 124503 (2018).

СИНТЕЗ И NEXAFS ИССЛЕДОВАНИЯ НИКЕЛЬ И МЕДЬСОДЕРЖАЩИХ СЛОЖНЫХ АНТИМОНАТОВ ВИСМУТА СО СТРУКТУРОЙ ПИРОХЛОРА

**К.Н. Паршукова¹, Р.А. Симпелева¹, Б.А. Макеев², С.В. Некипелов³, Д.В. Сивков³,
В.Н. Сивков³, Н.А. Жук¹**

¹Сыктывкарский государственный университет им. П. Сорокина, Сыктывкар

²Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар

³Институт физики и математики Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар

kristinaparshukova17@gmail.com

Синтетические пироксены на протяжении нескольких десятков лет привлекают пристальное внимание ученых из-за проявляемых ими широкого спектра практически-полезных свойств. Соединения со структурой пироксена могут проявлять магнитные, пьезоэлектрические и электрооптические свойства, они известны как сверхпроводники, мультиферроики, фотокатализаторы и диэлектрики. Материалы на основе пироксенов используются в твердотельных устройствах в качестве термисторов, толстопленочных резисторов и коммуникационных элементов, применяются как компоненты керамических форм для радиоактивных отходов. Висмутсодержащие пироксены, благодаря своим превосходным диэлектрическим свойствам, низкой температуре спекания, химической инертности по отношению к Ag-электродам и регулируемому по составу температурному коэффициенту емкости, оказываются чрезвычайно перспективными материалами для изготовления многослойных керамических конденсаторов, электронных устройств для СВЧ-диапазона.

В кубической структуре пироксена $A_2B_2O_7$ (Fd-3m) выделяют две взаимопроникающие слабо взаимодействующие подрешетки A_2O и B_2O_6 . Октаэдры базисной структуры B_2O_6 , расположенные вокруг точек алмазной сетки, образуют связанный по вершинам тетраэдрический каркас. Каркас правильных октаэдров, содержит обширные пустоты, в которых размещаются два и более крупных катиона А и один дополнительный атом О' на каждую формульную единицу $(BO_3)_2$ каркаса. В октаэдрах координируются относительно малые катионы В (Ru, Ir, Ta, Nb, Ti, Zr, Sn, Hf, Sb, Te), а крупные катионы А (Bi, Pb, Ln-Sm, Eu, Nd) располагаются в искаженном многограннике, образованном восемью атомами кислорода подрешеток A_2O и B_2O_6 . Благодаря структурной гибкости пироксенам отвечает широкая область гомогенности составов. Известны многочисленные фазы смешанных пироксенов, в которых допированные ионы переходных элементов замещают два типа катионных позиций А и В. Для фазы пироксена характерна уникальная, зависящая от природы допанта, область составов. Пироксены в системе Bi_2O_3 -CuO-Ta₂O₅ образуются в ограниченной области и имеют общую формулу $Bi_{2.48+y}Cu_{1.92-x}Ta_{3.6+x-y}O_{14.6+3x/2-y}$: $0 \leq x \leq 0.8$ и $0 \leq y \leq 0.5$. Эти пироксены показали умеренные значения ϵ : ~60–80 и низкий тангенс диэлектрических потерь, ~0.01–0.2 при 1 МГц. Полученные значения сопоставимы с показателями для пироксена $Bi_{1.5}ZnTa_{1.5}O_7$ $\epsilon = 58$. Для пироксенов в системе Bi_2O_3 -ZnO-Ta₂O₅ характерна композиционная область в форме трапеции, эквивалентная по расположению и размеру системе Bi_2O_3 -ZnO-Nb₂O₅. Как правило, диэлектрическая проницаемость танталовых составов ниже, чем ниобиевых, что связано, по мнению авторов, с уменьшением общей поляризации при замене ионов ниобия ионами тантала. В системе Bi_2O_3 -NiO-Nb₂O₅ установлена низкотемпературная диэлектрическая релаксация. Для никельсодержащих пироксенов $Bi_{1.6}Ni_{2/3-y}Nb_{4/3+y}O_{6.4+3y/2}$ характерно увеличение ϵ от 127 до 168, если коэффициент х изменяется от -0.1 до 0.1. Пироксены $Bi_{3+5/2x}Mg_{2-x}Ta_{3-3/2x}O_{14-x}$ ($0.12 \leq x \leq 0.22$) показали более низкие значения $\epsilon \sim 70$ –85, диэлектрические потери порядка 10^{-3} на частоте 1 МГц и 30 °С и отрицательный температурный коэффициент, который изменяется от -158 до -328 ppm/°С. Таким образом, сложные висмутсодержащие пироксены характеризуются отличными диэлектрическими свойствами – низкими значениями тангенса

диэлектрических потерь и умеренными значениями диэлектрической проницаемости. В настоящей работе мы докладываем об особенностях синтеза сложных антимонатов висмута $\text{Bi}_2(\text{Zn})\text{Mg}_{1-x}\text{Cu}(\text{Ni})_x\text{Sb}_2\text{O}_9$ со структурой пирохлора методом твердофазной реакции и методом Печини. Степень окисления ионов переходных элементов (ионов никеля и меди) исследовали методом рентгеновской спектроскопии (NEXAFS).

Синтез образцов выполнен двумя способами - методом твердофазной реакции и методом Печини. В качестве прекурсоров для твердофазного метода синтеза использовали оксиды висмута (III), сурьмы (III), магния, цинка и никеля (II) квалификации "х.ч.". Стехиометрическую смесь оксидов растирали в агатовой ступке не менее одного часа. Затем формировали диски и прокаливали в корундовых тиглях при температуре 650, 850, 950 and 1050 °C в течение 40 часов. На каждом этапе прокаливания образец тщательно растирали и вновь таблетировали. С целью понизить температуру прокаливания образцов и полного окисления ионов Sb(III) проведен синтез препаратов методом Печини, основанным на растворении катионных прекурсоров в водных растворах лимонной кислоты для формирования металл-хелатных комплексов. Фазовый состав приготовленных образцов исследован с помощью рентгеновского дифрактометра Shimadzu 6000 с использованием $\text{CuK}\alpha$ -излучения в 2-тета-диапазоне 10–70° при скорости сканирования 2.0 град./мин. Исследования морфологии поверхности препаратов и локальный количественный элементный анализ провели методом сканирующей электронной микроскопии и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (electron scanning microscope Tescan VEGA 3LMN, energy dispersion spectrometer INCA Energy 450). Образцы исследованы методом NEXAFS-спектроскопии на станции НаноФЭС синхротронного источника КИСИ в Курчатовском институте (г. Москва). NEXAFS-спектры получены методом регистрации полного электронного выхода (Total electronyield, TEY) с энергетическим разрешением 0.6 эВ.

В NEXAFS $\text{Ni}2p_{3/2}$ -спектре образцов $\text{Bi}_2(\text{Zn})\text{Mg}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Sb}_2\text{O}_9$ проявляется широкая полоса $\square 853.5$ эВ по энергетическому положению и форме хорошо коррелирующая со спектром шестикоординированного никеля в NiO. В NEXAFS $\text{Cu}2p_{3/2}$ -спектре образцов $\text{Bi}_2(\text{Zn})\text{Mg}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Sb}_2\text{O}_9$ проявляется широкая полоса $\square 931.5$ эВ по энергетическому положению и форме хорошо коррелирующая со спектром меди(II) в CuO. Таким образом, допирование двухзарядными ионами цинка и магния не вызывает изменение степени окисления ионов переходных элементов в составе пирохлоров на основе антимоната висмута.

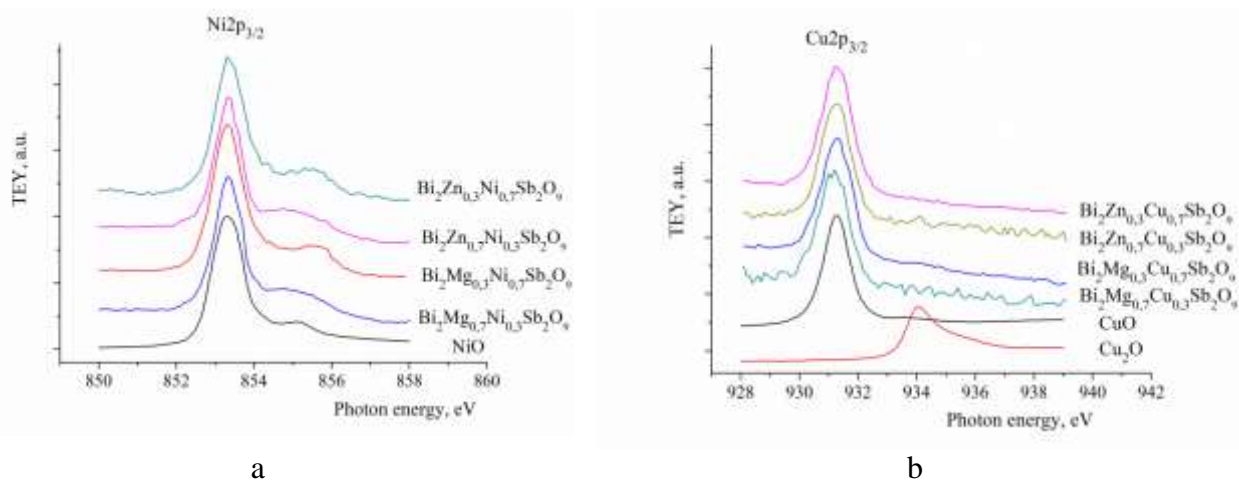


Рис.1. NEXAFS спектры $\text{Bi}_2\text{Zn}(\text{Mg})_{1-x}\text{Ni}_x\text{Sb}_2\text{O}_9$ (a) и $\text{Bi}_2(\text{Zn})\text{Mg}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Sb}_2\text{O}_9$ (b)

COMPARISON OF THE DYNAMIC RESPONSE OF A SANDWICH PANEL UNDER BLAST LOADS WITH EQUIVALENT STIFFENED AND SOLID PLATES

M. Patel, S. Patel

Department of Mechanical Engineering, PDPM Indian Institute of Information Technology, Design and Manufacturing, Jabalpur, INDIA, 482005

murlidharpatel4@gmail.com

The air blast attacks carried out by terrorists pose a significant problem in the current era. Governments, law enforcement agencies, and security forces around the world continuously work to enhance their capabilities and strategies to counter this significant threat to public safety. Researchers are continuously trying to develop protective structures against blast attacks. For making a protective structure, the selection of materials and designs plays a crucial role. The AL6XN steel has high ductility and excellent strength and is mainly preferred for making a blast-proof structure. Hence, in the current study, it was used for making protective structures. The analysis of blast mitigation characteristics of a structure by experiment is very costly, dangerous, and polluting to the environment. Therefore, the present work deals with a cost-effective numerical analysis of the protective structures blast performance. To investigate the significant effects of a solid plate, a stiffened plate, and a sandwich panel of equal masses on the air blast mitigation, their quarter parts are modeled using Abaqus CAE as shown in Fig. 1. The use of quarter models significantly reduces the computation cost in terms of storage and computation time [1]. By creating mirror images of a quarter model on symmetry planes, a full model's deformation behavior can be analyzed. The finite element models of a solid plate, a stiffened plate, and a sandwich panel were subjected to blast loads of 1-3 kg of TNT for a 0.1 m standoff distance. To analyze the dynamic response of the modeled sandwich panel and equivalent stiffened and solid plates under blast loads, the Conventional Weapon Effects Program (CONWEP) module of Abaqus/Explicit was used. In air blast loadings, the structures are subjected to high impulse and deform with a high strain rate. However, to predict their plastic deformation behavior, the Johnson-Cook plasticity model was used. This model is the most preferable for the structure, which is subject to large deformation with a high strain rate and high temperature [2]. The applied boundary conditions and loading conditions for modeled structures are represented in Fig. 2. To verify the applicability of the numerical approach followed, the obtained results for sandwich panel front face sheet deflection and sandwich panel deformation behaviors at applied blast conditions were compared with literature [3] experimental data. These comparisons are represented in Figs. 3 and 4. The blast performance comparison of sandwich panels with equivalent stiffened plates and equivalent solid plates deals with their deflection behavior, kinetic energy, energy absorption, and equivalent plastic strains. The comparison of deflection results is shown in Fig. 5. The obtained results showed that the sandwich panel has the greatest blast mitigation, followed by the equivalent stiffened plate and the equivalent solid plate, due to its smallest back face deflection and the highest capability to absorb energy.

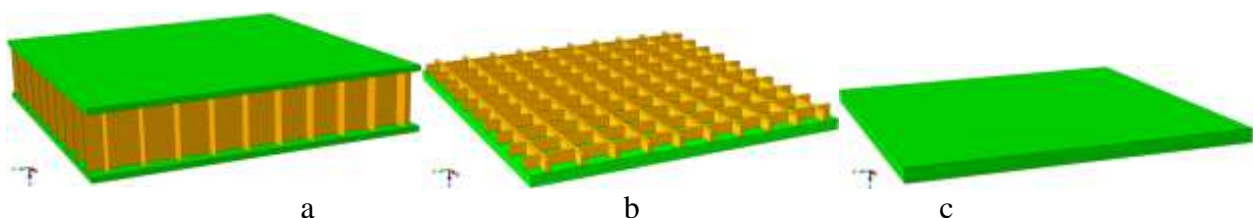


Fig. 1. Modeled quarter part of (a) sandwich panel, (b) stiffened plate, and (c) solid plate

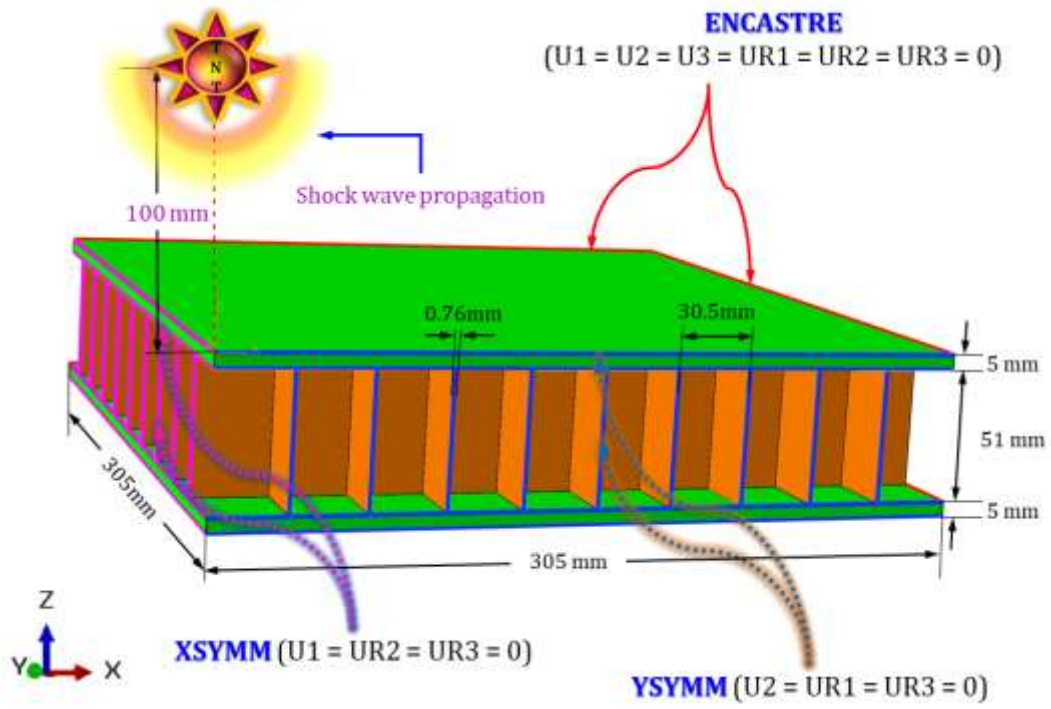


Fig. 2. Applied loading and boundary conditions

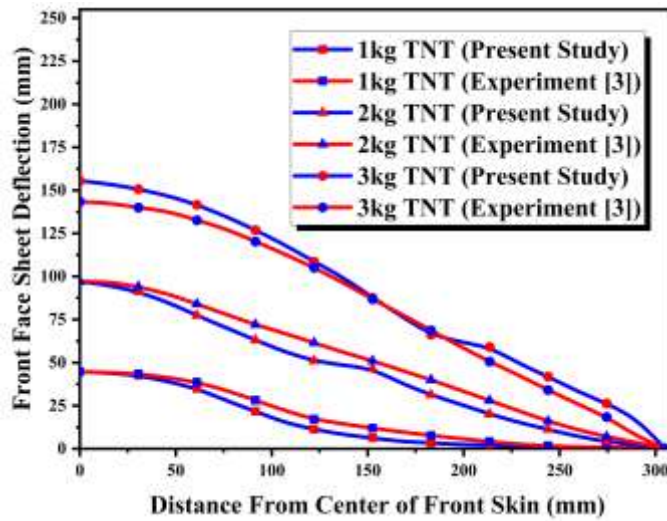


Fig. 3. Comparison of front face deflection

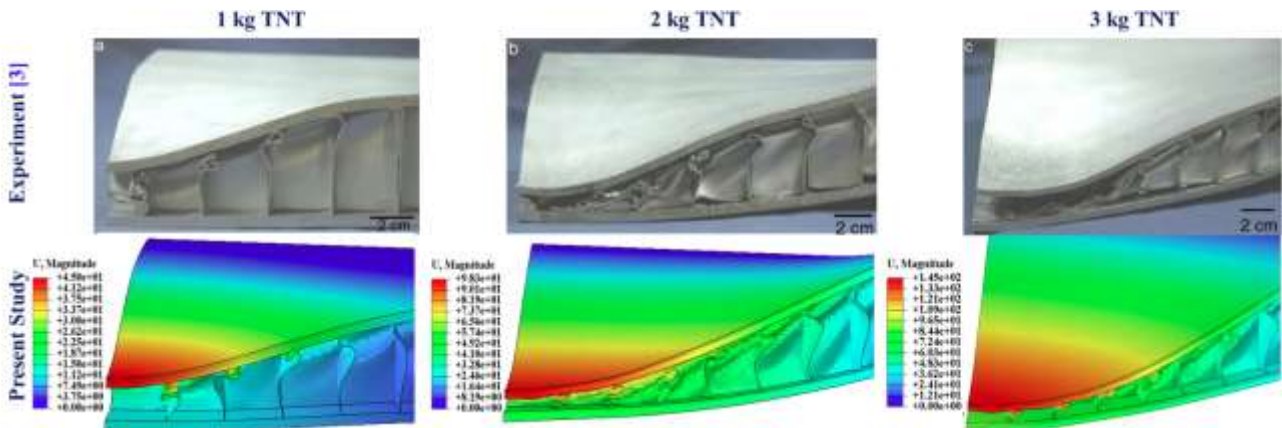


Fig. 4. Comparison of deformation

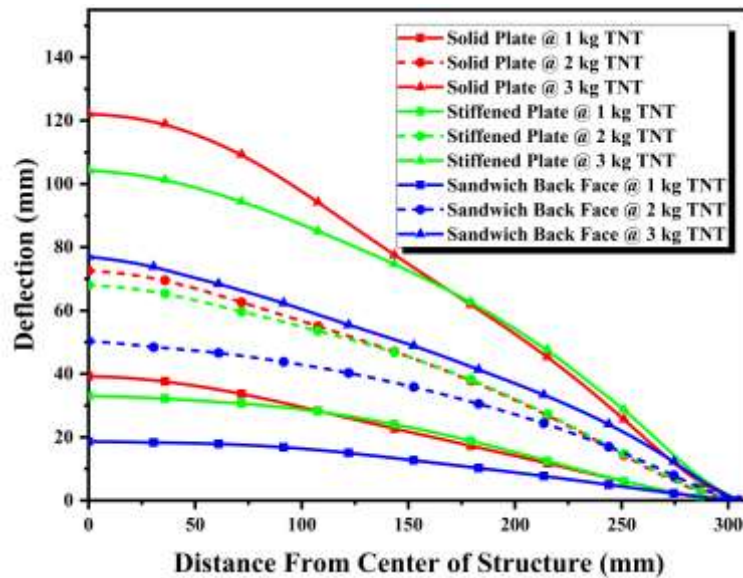


Fig. 5. Deflection of modeled structure at all applied blast loads

Literature

1. M. Patel, S. Patel, S. Ahmad, Blast Analysis of Efficient Honeycomb Sandwich Structures with CFRP/Steel FML Skins, *Int. J. Impact Eng.* 178 (2023) 104609, <https://doi.org/10.1016/j.ijimpeng.2023.104609>.
2. B. Gaur, M. Patel, S. Patel, Strain rate effect on CRALL under high velocity impact by different projectiles, *J. Brazilian Soc. Mech. Sci. Eng.* 45 (2023) 103, <https://doi.org/10.1007/s40430-023-04031-1>.
3. K.P. Dharmasena, H.N.G. Wadley, Z. Xue, J.W. Hutchinson, Mechanical response of metallic honeycomb sandwich panel structures to high-intensity dynamic loading, *Int. J. Impact Eng.* 35 (2008) 1063–1074, <https://doi.org/10.1016/j.ijimpeng.2007.06.008>.

СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ПРИВИТОГО СОПОЛИМЕРА КСАНТАНА И АКРИЛАМИДА

Д.Ф. Пелипенко, А.К. Смирнов, А.Б. Шиповская

ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского», г. Саратов
pelipenkodf@info.sgu.ru

Пористые материалы из синтетических и природных полимеров широко используются в качестве сорбентов в пищевой, фармацевтической, нефтеперерабатывающей промышленности, в очистке природных и сточных вод. Перспективность использования сорбентов из синтетических полимеров обусловлена их высокими сорбционными свойствами, химической устойчивостью, микробной резистентностью и низкой стоимостью исходного сырья [1]. Однако большинство синтетических сорбентов не биodeградирует в условиях окружающей среды, а лишь деструктурирует до микрочастиц. Альтернативой считаются сорбенты на основе природных полисахаридов вследствие их биоразлагаемости, биосовместимости и ежегодно возобновляемой сырьевой базы. Тем не менее, их сорбционная активность относительно невелика [2].

Исследования последних лет сосредоточены на поиске гибридных сорбционных материалов, сочетающих высокую сорбционную ёмкость и экологичность. Одним из способов объединения положительных свойств синтетических и природных полимеров является привитая сополимеризация [3]. Сорбенты на основе привитых сополимеров весьма перспективны для применения в различных отраслях промышленности [4].

Целью нашей работы является синтез и исследование сорбционных свойств привитого сополимера ксантана и акриламида. По нашему мнению, комбинация данных полимеров в привитом продукте должна привести к получению сравнительно высокоэффективного сорбционного материала. Это обусловлено, во-первых, тем, что синтетический полимер полиакриламид обладает высокой водопоглощающей способностью и применяется в качестве флокулянта и компонента буровых растворов [5]. Во-вторых, присутствие в структуре природного гомополисахарида бактериального происхождения ксантана свободных кислотных групп должно обеспечивать кулоновские взаимодействия с катионами и, соответственно, усиливать ионообменные процессы [6].

Сополимер ксантана (КС) и акриламида (АА) синтезировали методом привитой радикальной полимеризации при микроволновом воздействии: СВЧ-печь MW2717, 700 Вт, реакционная ёмкость – чашка Петри, инициатор – персульфат аммония, сшивающий агент – N,N'-метиленабисакриламид. Соотношение реагентов КС:АА в реакционной смеси варьировали в диапазоне 0.12:0.8, 0.12:1.6 и 0.12:3.2 (г:г), сшивающий агент вводили перед (t_0), во время (t_i) и по окончании синтеза (t_∞). Образцы сополимера механически измельчали, осаждали этиловым спиртом, промывали водно-этанольной смесью (2:8) и сушили в термощкафу до постоянной массы. Водопоглощение (г/г) привитых сополимеров изучали иммерсионным методом, соотношение сорбент:сорбат составило 1:100 (по массе), время эксперимента 44 часа, температура 22 ± 2 °С. Сорбционную ёмкость (моль/г) определяли по метиленовому синему концентрации $1 \cdot 10^{-4}$ М на спектрофотометре В-1100 VEK 2109010 «Shanghai Mapada Instruments Co., Ltd». Гравиметрические измерения выполнены на весах Ohaus Adventurer AR1530 (КНР), точность взвешивания ± 0.002 г.

Полученные воздушно-сухие образцы привитого сополимера КС и АА представляли собой высокопористые структуры с развитой системой взаимопроникающих пор. Наиболее пористая структура наблюдалась для сополимера с соотношением КС:АА = 0.12:3.2 и при введении сшивающего агента после начала сополимеризации t_i (рис. 1 (а)).

Все синтезированные образцы проявляли высокую сорбционную активность (табл. 1). Во всех случаях наиболее интенсивное набухание с максимальным увеличением массы сорбента протекало в течение 10 часов, после чего масса образцов практически не изменялась. В качестве примера на рис. 1 (б) приведена кинетика сорбции образца с

соотношением КС:АА = 0.12:3.2. Кривые кинетики сорбции воды для других соотношений КС:АА аналогичны. Водопоглощение возрастает в ряду времени введения сшивающего агента $t_0 \rightarrow t_i \rightarrow t_\infty$ и с увеличением количества и длины привитых ответвлений полиакриламида.

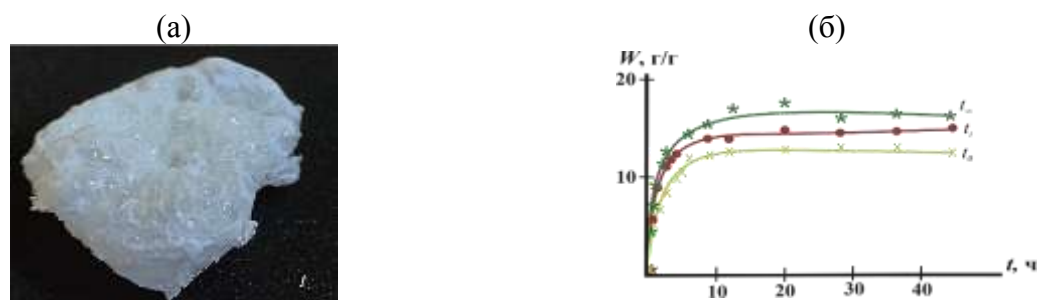


Рис. 1. Фотография (а) и кинетика водопоглощения (б) образцов сополимера, полученных при соотношении КС:АА = 0.12:3.2 и разным этапе введения сшивающего реагента (t_0, t_i, t_∞).

Установлено также, что привитые сополимеры КС:АА сорбируют не только водную среду, но и растворенные в ней катионы метиленового синего. Вероятно, такое поведение обусловлено наличием в структуре сополимера кислотных групп с локализованным отрицательным зарядом. Высказанное предположение подтверждается наибольшей сорбционной ёмкостью катионного красителя для образцов с наименьшим количеством и длиной боковых ответвлений (соотношение КС:АА = 0.12:0.8 и 0.12:1.6).

Таблица 1. Сорбционные характеристики образцов привитого сополимера ксантана и акриламида

Массовое соотношение компонентов КС:АА (г:г)								
0.12:0.8			0.12:1.6			0.12:3.2		
Этапы введения сшивающего агента								
t_0	t_i	t_∞	t_0	t_i	t_∞	t_0	t_i	t_∞
Водопоглощение (г/г)								
8.11	8.25	8.54	7.87	12.26	14.42	12.52	14.75	15.01
Сорбционная ёмкость (10^{-6} , моль/г)								
2.75	3.01	0.25	2.26	2.65	0.95	2.09	2.62	1.08

Полученные образцы привитого сополимера ксантана и акриламида могут быть перспективны в качестве сорбентов для очистки природных и сточных вод от ионов металлов, красителей, поллютантов и других загрязнителей. В отличие от коммерческих синтетических сорбентов, разработанные материалы биоразлагаемы и не должны оказывать негативное воздействие на окружающую среду.

Литература

1. Saleem J., Riaz M. A., McKay G. Oil sorbents from plastic wastes and polymers: A review // *Journal of Hazardous Materials*. 2018. Vol. 341. P. 424–437.
2. Nasrollahzadeh M., Sajjadi M., Irvani S., Varma R. S. Starch, cellulose, pectin, gum, alginate, chitin and chitosan derived (nano)materials for sustainable water treatment: A review // *Carbohydrate Polymers*. 2021. Vol. 251. P. 1–31.
3. Balaji A. B., Pakalapati H., Khalid M., Walvekar R., Siddiqui H. Natural and synthetic biocompatible and biodegradable polymers // *Biodegradable and Biocompatible Polymer Composites*. 2018. Vol. 256. P. 3–32.
4. Kang H., Liu R., Huang Y. Graft modification of cellulose: Methods, properties and applications // *Polymer*. 2015. Vol. 70. P. A1-A16.
5. Barvenik F. W. Polyacrylamide Characteristics Related to Soil Applications // *Soil Science*. 1994. T. 158. No 4. P. 235-243.
6. Urlacher B., Noble O. Xanthan gum // *Thickening and gelling agents for food*. – Boston, MA : Springer US, 1997. P. 284-311.

ВЛИЯНИЕ ХРОМА НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА СПЛАВА AL-CU-ER-ZR

Поздняков А.В., Барков Р.Ю., Главатских М.В.

НИТУ МИСИС, Москва
pozdniakov@misis.ru

Сплавы систем Al-Cu-РЗМ (где РЗМ – это редкоземельные металлы) с атомным соотношением Cu/РЗМ=4 перспективны для создания новых высокотехнологичных и жаропрочных материалов, поскольку имеют узкий интервал кристаллизации за счет высокой температуры солидуса. Введение Zr позволяет существенно повысить механические свойства и стойкость к рекристаллизации тройных сплавов за счет L_{12} -Al₃(Zr,РЗМ) дисперсоидов, образующихся при гомогенизации слитков. Хром, являясь весьма распространенным легирующим элементом в алюминиевых сплавах, обеспечивает дополнительное упрочнение в сочетании с другими РЗМ. Целью настоящей работы является определение влияния 0,3%Cr на микроструктуру, фазовый состав и механические свойства сплава Al-4,3Cu-2,8Er-0,3Zr.

Легирование хромом в совокупности с эрбием и цирконием приводит к существенному модифицированию и практически полному устранению дендритной структуры. В сплаве AlCuErZrCr размер зерна соответствует размеру дендритной ячейки и составляет примерно 40 мкм. Высокую совместную модифицирующую способность можно объяснить образованием интерметаллидов в слитке, являющихся центрами зарождения первичного алюминия. Эти ограненные компактные кристаллы содержат в своем составе Cu, Cr, Er помимо алюминия в количестве 17-20,5масс.%, 10масс.%, 13-17масс.% и остальное Al соответственно. После пересчета в атомные доли формулу фазы в первом приближении можно записать как Al₇₅₋₈₀Cu₁₀₋₁₂Er₃₋₄Cr₇. После гомогенизации при 600°C в течение 3 часов сплав закален и состарен при 210°C в течение 3 часов. При этом твердость незначительно возрастает с 55 HV до 59 HV, что связано с малым содержанием меди в растворе. На рисунке 1 представлена тонкая структура сплава после закалки и старения. В матрице алюминиевого твердого раствора точечным анализом идентифицировано два типа выделений. Первые – сферические частицы L_{12} -Al₃(Zr,Er) средним диаметром 40 нм и дискообразные θ' (Al₂Cu) диаметром до 100 нм и толщиной до 5 нм. При этом выделения фазы θ' (Al₂Cu) образованы в основном на границе (Al) с частицами L_{12} -Al₃(Zr,Er) (отчетливо видно на третьем изображении при большом увеличении на рисунке 1). Частиц содержащих хром в матрице не найдено.

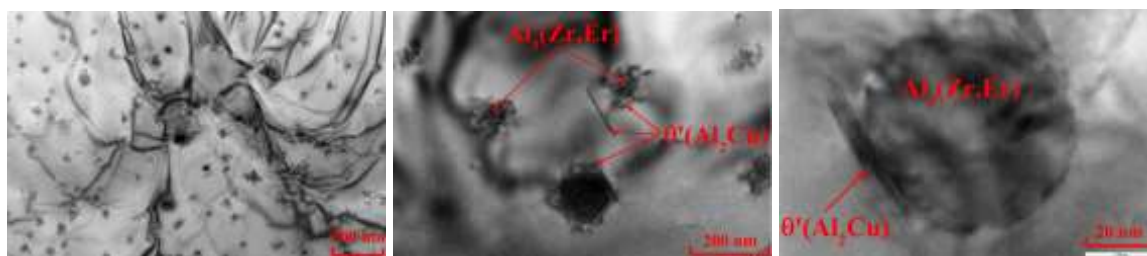


Рис. 1. Микроструктура после гомогенизации при 600°C в течение 3 часов, закалки и старения при 210°C в течение 3 часов

Отличия в твердости сплавов при отжиге до 300°C после прокатки возможно объяснить либо влиянием растворенных атомов хрома, либо образованием кластеров хром-содержащих частиц, которые не удалось идентифицировать в просвечивающем электронном микроскопе.

Работы выполнены при поддержке проекта РФФ №19-79-10242-П.

КОРРОЗИОННЫЕ СВОЙСТВА ЦИНКОВЫХ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ Zn–Ag–Cu ПОСЛЕ ИПД

Поленок М.В., Хафизова Э.Д.

Уфимский университет науки и технологий, Уфа, Россия
renaweiwei.179@mail.ru

Значительные проблемы и ограничения, связанные с использованием постоянных имплантатов, поставили перед учеными и исследователями задачу создать биоразлагаемые, биосовместимые временные имплантаты, необходимые для восстановления как костных, так и сосудистых повреждений. В настоящее время, в качестве перспективных материалов, рассматриваются биodeградируемые сплавы на основе цинка для создания имплантатов медицинского назначения, в частности для сердечно-сосудистой хирургии [1-3]. Однако для создания данного ряда материалов необходимо учитывать его механические характеристики.

Известно, что легирующие элементы сплава влияют на микроструктуру, механические свойства и скорость деградации имплантатов. Повысить прочностные характеристики сплава можно используя метод интенсивной пластической деформации (ИПД), в ходе которого структурные элементы измельчаются, что приводит к резкому изменению свойств материала. Также существует проблема деградации имплантата в организме человека, ограничивающая применение биоразлагаемых сплавов. В процессе коррозии выделяются токсичные ионы металла, которые могут вызвать нежелательную иммунную реакцию или даже отторжение имплантата организмом. Из-за большой разницы в стандартных значениях потенциала между элементами сплав может иметь нестабильную скорость растворения в коррозионной среде человеческого тела, в связи с чем могут быть проблемы при его использовании в качестве материала для имплантатов. Однако скорость коррозии можно регулировать путем соответствующего распределения количества легирующих элементов.

В данной работе проводится сравнение влияния количественного содержания Ag на коррозионные свойства в трех сплавах системы Zn–Ag–Cu с содержанием Ag от 1,0 до 4,0 масс.%. Гравиметрическим методом рассчитана скорость коррозии в исходном и деформированном состояниях. В ходе расчетов установили, что скорость деградации соответствуют клиническим требованиям, предлагаемым к биоразлагаемым материалам для сосудистых стентов.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания на оказание государственных услуг ФГБОУ ВО «УУНиТ» (соглашение № 075-03-2023-119/1) «Молодежная научно-исследовательская лаборатория НОЦ «Металлы и сплавы при экстремальных воздействиях». Исследовательская часть работы выполнена с использованием оборудования ЦКП «Нанотех» ФГБОУ ВО УУНиТ.

Литература

1. Zheng Y. F. Biodegradable metals / Y.F. Zheng, X.N. Gu, F. Witte // *Materials Science and Engineering: R: Reports*. – 2014. – Vol. 77. – P. 1–34. DOI: 10.1016/j.mser.2014.01.001.
2. Li Zh., Shi Zh.-Zh., Hao Y., Li H.-F., Liu X.-F., Volinsky A.A., Zhang H.-J., Wang L.-N. High-performance hot-warm rolled Zn-0.8Li alloy with nano-sized metastable precipitates and sub-micron grains for biodegradable stents // *Journal of Materials Science and Technology*. – 2019. – V. 35. – № 11. – P. 2618–2624.
3. Jia B., Yang H., Han Yu., Zhang Z., Qu X., Zhuang Y., Wu Q., Zheng Yu., Dai K. In vitro and in vivo studies of Zn-Mn biodegradable metals designed for orthopedic applications // *Acta Biomaterialia*. – 2020. – V. 108. – P. 358–372.

МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ ПРИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ И РАССТЕКЛОВАНИИ НАНОЧАСТИЦ НИКЕЛЯ

Г.М. Полетаев^{1,2}, А.В. Санников^{1,2}, Ю.Я. Гафнер¹, С.Л. Гафнер¹, И.В. Зоря³

¹*Хакасский государственный университет им. Н.Ф. Катанова, Абакан*

²*Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова, Барнаул*

³*Сибирский государственный индустриальный университет, Новокузнецк*

gmpoletaev@mail.ru

Металлические наночастицы обладают рядом уникальных свойств, обусловленных высокой долей свободной поверхности, квантово-механическими и топологическими эффектами, благодаря чему они имеют высокие перспективы их использования в таких областях, как микроэлектроника, оптоэлектроника и плазмоника, медицина и биология, химический катализ, изготовление газовых сенсоров и др [1]. При исследовании путей синтеза и обработки металлических наночастиц большое внимание уделяется управлению фазового состояния, размером и формой частиц из-за их критического влияния на полезные свойства. Ввиду этого большое значение приобретает исследование механизмов фазовых переходов в наночастицах и факторов, влияющих на кинетику переходов и образование конечной структуры. В частности, большой интерес представляют частицы с высоким уровнем беспорядка атомной структуры: аморфной или нанокристаллической структурой [2]. Они имеют высокие значения запасенной энергии, обладают уникальной электронной структурой [3], а также обладают набором полезных механических свойств, в частности сравнительно высокой прочностью наряду с высокой пластичностью и вязкостью разрушения [4].

Настоящая работа посвящена исследованию с помощью метода молекулярной динамики факторов, влияющих на характеристики нанокристаллической структуры, формирующейся при быстром охлаждении наночастиц никеля от расплава и при расстекловании в результате нагревания от низких температур частиц с аморфной структурой. Рассматривалось влияние скорости изменения температуры и размера частиц на особенности образующейся структуры, величину запасенной энергии, температуру начала кристаллизации и расстеклования.

Взаимодействия атомов никеля друг с другом в молекулярно-динамической модели описывались с помощью ЕАМ потенциала из работы [5], где он был создан авторами с учетом экспериментальных данных и результатов *ab initio* расчетов различных свойств никеля. Данный потенциал хорошо зарекомендовал себя при проведении различных молекулярно-динамических исследований и прошел успешную апробацию по широкому спектру механических и структурно-энергетических свойств [5, 6], включая процессы плавления и кристаллизации и самодиффузию в расплаве [6].

Наночастица никеля в модели создавалась путем вырезания шара соответствующего размера из идеального кристалла с последующей релаксацией структуры. Диаметр частиц варьировался от 1.5 до 11 нм. Для частиц диаметром менее 1.5 нм сложно было определить момент начала кристаллизации, а для частиц с диаметром более 11 нм влияние свободной поверхности уже было сравнительно небольшим. Вокруг частицы имитировалось свободное пространство.

Для частиц каждого размера проводилось моделирование нагревания с постоянной скоростью от монокристаллического состояния до температуры значительно превышающей температуру плавления, обратное охлаждение от расплава до нормальных температур (для моделирования кристаллизации) и нагревание аморфной частицы от низких до средних температур (для моделирования расстеклования). Для проведения последней серии

компьютерных экспериментов аморфные частицы создавались путем сверхбыстрого охлаждения (порядка 10^{16} – 10^{17} К/с) расплавленных частиц.

Изменение температуры при нагревании и охлаждении осуществлялось с постоянной скоростью путем соответствующего изменения модулей скоростей всех атомов в модели. В работе рассматривалось три скорости $\Delta T/\Delta t$: $5 \cdot 10^{11}$, 10^{12} и $5 \cdot 10^{12}$ К/с. Известно, что при охлаждении расплавов со скоростью выше 10^{13} – 10^{14} К/с гомогенная кристаллизация не успевает произойти даже в чистых металлах и в таком случае получают металлические стекла [7].

Результаты моделирования показали, что формированием нанокристаллической структуры и, соответственно, запасенной энергией, в наночастицах никеля можно управлять путем варьирования скорости охлаждения: при скорости охлаждения выше 10^{13} К/с в используемой модели кристаллизация не успевала произойти, при скорости от 10^{12} К/с до $5 \cdot 10^{12}$ К/с частица никеля кристаллизовалась с образованием нанокристаллической структуры с высокой плотностью границ зерен и других дефектов (рис. 1а,б). При скорости $5 \cdot 10^{11}$ К/с и менее кристаллизация проходила с образованием низкоэнергетических границ зерен (с высокой плотностью сопряженных узлов: специальных границ, двойников) (рис. 1в).

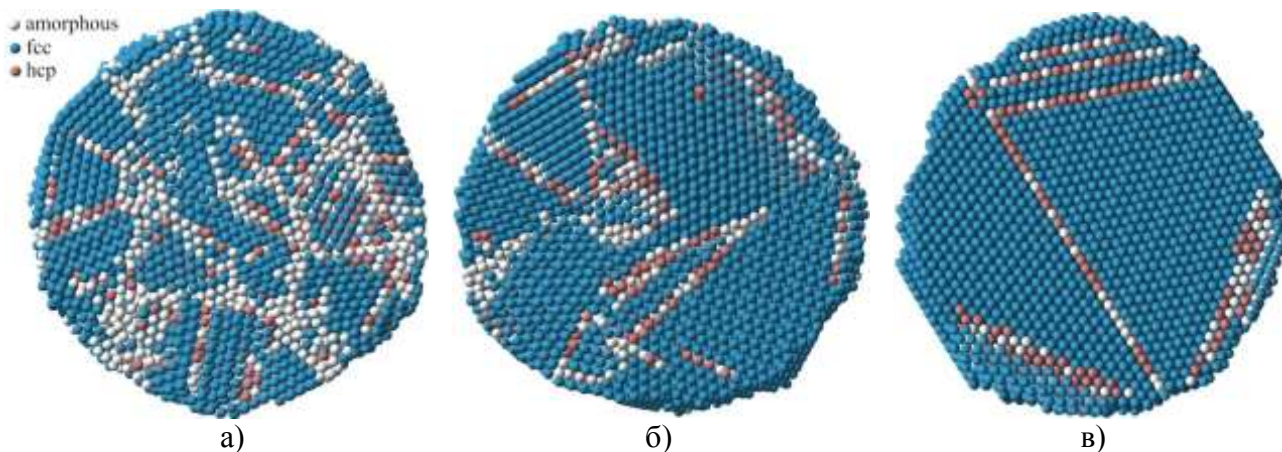


Рис. 1. Атомная структура частиц никеля диаметром 8 нм в срезе, полученная в результате кристаллизации при разной скорости охлаждения: а) $5 \cdot 10^{12}$ К/с, б) 10^{12} К/с, в) $5 \cdot 10^{11}$ К/с

Было выяснено, что температуры плавления, кристаллизации и расстеклования обратно пропорциональны диаметру частицы (с учетом поправки, учитывающей конечную ширину поверхностного слоя): по мере уменьшения размера частицы и, соответственно, увеличения доли свободной поверхности температуры плавления при нагреве и кристаллизации при охлаждении уменьшаются, а температура расстеклования растет. Кроме того, температуры начала кристаллизации при охлаждении от расплава и при нагревании аморфных частиц зависели от скорости изменения температуры: чем ниже была эта скорость, тем раньше начинался процесс кристаллизации.

Плавление нанокристаллической частицы, из-за высокого содержания границ зерен и других дефектов, происходило при значительно более низких температурах по сравнению с монокристаллической частицей. При этом, чем выше была запасенная энергия в нанокристаллической частице, тем больше отличалась ее температура плавления от температуры плавления монокристаллической частицы.

Основное отличие механизмов кристаллизации при охлаждении от расплава и при расстекловании при нагревании от стеклообразного состояния заключалось в преимущественном формировании в первом случае устойчивых кристаллических зародышей в объеме частицы, тогда как при расстекловании (при сравнительно более низких температурах) зародыши начинали образовываться чаще вблизи поверхности частицы.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 23-12-20003, <https://rscf.ru/project/23-12-20003/>) при паритетной финансовой поддержке Правительства Республики Хакасия.

Литература

1. Dekker Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology, third ed. Ed. by J.A. Schwarz, S.E. Lyshevski, C.I. Contescu. Boca Raton: CRC Press. 2014. 4200 p.
2. S.-X. Liang, L.-C. Zhang, S. Reichenberger, S. Barcikowski // Phys. Chem. Chem. Phys. 2021. V.23. P. 11121–11154.
3. Y. Pei, G. Zhou, N. Luan, B. Zong, M. Qiao, F. Tao // Chem. Soc. Rev. 2012. V.41. P. 8140–8162.
4. K.S. Kumar, H. Van Swygenhoven, S. Suresh // Acta Materialia. 2003. V.51. P. 5743–5774.
5. G.P. Purja Pun, Y. Mishin // Philosophical Magazine. 2009. V.89. P. 3245–3267.
6. E.V. Levchenko, T. Ahmed, A.V. Evteev // Acta Materialia. 2017. V.136. P. 74–89.
7. L. Zhong, J. Wang, H. Sheng, Z. Zhang and S. X. Mao // Nature. 2014. V.512. P. 177–180.

НОВЫЕ ЭФФЕКТЫ ОТ ДОБАВОК В ЭЛЕКТРОЛИТ НАНОЧАСТИЦ SiO_2 И ZrO_2 ПРИ ПЛАЗМЕННО-ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОМ ОКСИДИРОВАНИИ СПЛАВА $\text{Mg}_{97}\text{Y}_2\text{Zn}_1$ С LPSO-ФАЗОЙ

А.В. Полуниц, А.О. Черетаева, Е.Д. Боргардт, М.М. Криштал

Тольяттинский Государственный университет, г. Тольятти
anpol86@gmail.com

Существенный прогресс в области разработки магниевых сплавов с упрочняющей упорядоченной длиннопериодической структурой (LPSO-фазой), их термической и термомеханической обработки позволил получить объемные механические характеристики на уровне алюминиевых сплавов и конструкционных сталей: достигнуты предел прочности при растяжении и пластичность Mg-LPSO сплавов $\sim 600\text{--}800$ МПа [1,2] и $\sim 15\text{--}20\%$ [2,3] и выше, соответственно. Однако формирование LPSO-фазы в Mg-сплаве приводит к возникновению разности потенциалов между ней и матрицей $\alpha\text{-Mg}$ на уровне $\sim 60\text{--}250$ мВ [4], что провоцирует микрогальваническую коррозию и обуславливает необходимость их поверхностной защиты.

Плазменно-электролитическое (микродуговое) оксидирование (ПЭО или МДО) позволяет формировать на поверхности магниевых сплавов наноструктурный керамический износостойкий и коррозионностойкий слой и решать широкий круг задач по обеспечению требуемых свойств материала [5,6]. Однако опыт ПЭО Mg-LPSO сплавов весьма ограничен из-за неудовлетворительных результатов при «традиционных» режимах обработки [4], поэтому требуется адаптация и развитие технологии ПЭО для сплавов данной группы.

Известно, что введение в электролит нерастворимых добавок микро- или наноразмерных частиц (НЧ) при ПЭО широко изучалось в последние годы для различных сплавов вентильных металлов [7,8], однако практически не исследовалось применительно к Mg-LPSO сплавам. Между тем, введенные НЧ влияют на сам процесс ПЭО: их поведение в парогазовых пузырьках, предшествующих микродуговому пробою, а также сценарии взаимодействия с формирующейся поверхностью оксидного слоя зависят от разных факторов и определяют конечные, в том числе – новые, свойства оксидного слоя.

Целью данной работы является выявление влияния введения НЧ оксида кремния и оксида циркония в электролит на эффективность ПЭО сплава $\text{Mg}_{97}\text{Y}_2\text{Zn}_1$ с LPSO-фазой, качество и свойства формируемого оксидного слоя, а также механизмов (сценариев) взаимодействия НЧ с оксидным слоем при его формировании.

Из сплава $\text{Mg}_{97}\text{Y}_2\text{Zn}_1$ (Mg-6,8Y-2,3Zn-1Zr, масс. %) после предварительной термообработки по режиму Т61 изготавливали образцы прямоугольной формы размерами $(60 \times 20 \times 6)$ мм³, которые оксидировали в течение 10 минут в щелочно-фторидно-фосфатно-алюминатном электролите в симметричном анодно-катодном цикле при частоте формовочных импульсов 1 кГц, коэффициенте заполнения 50% и при плотности тока $8 \pm 0,5$ А/дм². В базовый электролит добавляли рентгеноаморфные наночастицы SiO_2 (средней дисперсностью ~ 100 нм) или ZrO_2 (средней дисперсностью ~ 60 нм, моноклинной системы с пространственной группой симметрии P21/a) в концентрации 1, 2, 3 и 4 г/л. Изучали структуру, состав (элементный и фазовый), механические (твердость, адгезионную прочность) и антикоррозионные свойства полученных оксидных слоев методами SEM, CLSM, EDX. XRD, PDP, EIS и инструментального индентирования.

Установлено, что ПЭО в базовом электролите (без добавки наночастиц) магниевое сплава с LPSO-фазой позволяет сформировать поверхностный оксидный слой с микротвердостью ≈ 600 МПа, удельной адгезионной прочностью $\approx 1,1$ Н/мкм и антикоррозионными показателями на уровне $i_{\text{corr}} \approx 25$ нА/см² и $|Z|_{f=0,01 \text{ Hz}} \approx 1,3$ МОм·см², что на порядок (по твердости) и более чем на 3 порядка (по i_{corr} и $|Z|_{f=0,01 \text{ Hz}}$) превосходит показатели для неоксидированного сплава. При этом наличие LPSO-фазы в сплаве приводит

к образованию многочисленных пор и пустот в области ее выхода на оксидируемую поверхность, а также нарушению целостности барьерного слоя, разделяющего магниевую подложку и оксидный слой, в связи с плохой окисляемостью самой LPSO-фазы по сравнению с металлическим магнием. В результате этого базовый оксидный слой обладает сравнительно невысокими защитными характеристиками.

Введение в электролит наночастиц SiO_2 и ZrO_2 приводит к повышению эффективности воздействия микродуговых разрядов на участки выхода LPSO-фазы на обрабатываемую поверхность и формирование сплошного барьерного слоя, в том числе и на участках выхода LPSO-фазы на границе раздела «магниева подложка – оксидный слой», причем на самой LPSO-фазе появляется окисленная «окантовка». Добавление в электролит наночастиц SiO_2 или ZrO_2 приводит к их внедрению в оксидный слой в исходном состоянии (инертный механизм инкорпорации), т.е. без участия в химических реакциях. Однако внедрившиеся в оксидный слой наночастицы ZrO_2 , кроме того, испытывают дальнейшую преимущественную «рекристаллизацию» $m\text{-ZrO}_2 \rightarrow t\text{-ZrO}_2$, причем доля частиц $t\text{-ZrO}_2$ для всех случаев \sim в 1,5–2 раза выше, чем оставшихся в исходном состоянии частиц $m\text{-ZrO}_2$.

Обнаружено, что наночастицы ZrO_2 «промотируют» более интенсивное окисление подложки и приводят к увеличению фазы оксида магния во всех образцах с \sim 65 масс. % в базовом слое до 69–72 масс. % в слоях, полученных в электролитах с добавкой наночастиц. При этом снижается доля фазы износостойкого и коррозионностойкого алюмината магния MgAl_2O_4 с \sim 35 масс. % у базового слоя до 23–27 масс. % у оксидных слоев, модифицированных частицами ZrO_2 . В свою очередь, наночастицы SiO_2 практически не меняют количественный фазовый состав кристаллических фаз оксидных слоев, однако увеличивают долю рентгеноаморфной фазы в слое с \sim 13 об. % у базового оксидного слоя до \sim 18 об. % у слоя, полученного при добавке в электролит 4 г/л наночастиц SiO_2 , причем прирост доли аморфной фазы практически прямо пропорционален концентрации частиц SiO_2 в электролите. Для всех образцов установлено, что введение в электролит наночастиц SiO_2 или ZrO_2 в концентрациях 1–4 г/л практически не влияет на достигаемую среднюю твердость оксидных слоев, которая, в среднем, составляет 600 МПа и определяется, по-видимому, «доминирующей» фазой (оксидом магния), однако положительно влияют на пористость оксидных слоев, что несколько снижает неоднородность их твердости. Адгезионная прочность при этом повышается на \sim 15–35% для обоих вариантов добавок и может достигать \sim 1,5 Н/мкм в лучшем случае (при добавке 3 г/л SiO_2 в электролит),

Введение в электролит наночастиц SiO_2 в концентрациях 3–4 г/л позволяет добиться наилучших показателей коррозионной стойкости оксидных слоев: плотность тока коррозии при потенциодинамической поляризации снижается с 25 нА/см² у базового оксидного слоя до \approx 4,7–5,3 нА/см² у модифицированных наночастицами; сопротивление переносу заряда через оксидный слой возрастает с \approx 1,3 МОм·см² у базового слоя до \approx 3,2–4,7 МОм·см² у модифицированных. Наночастицы ZrO_2 существенно слабее влияют на антикоррозионные свойства оксидных слоев – достигнутые наилучшие показатели $i_{\text{кор}}$ и R_{in} составляют всего 14–17 нА/см² и 1,7–2,1 МОм·см² у образцов, полученных при добавке в электролит 1–2 г/л наночастиц ZrO_2 , а дальнейшее увеличение концентрации ZrO_2 в электролите ухудшает показатели до уровня базового образца или ниже.

На данном этапе исследований можно резюмировать, что определяющую роль в механизме (сценарии) внедрения наночастиц в оксидный слой при плазменно-электролитическом оксидировании магниевого сплава с LPSO-фазой играет электротехнический режим обработки (плотность тока, частота формовочных импульсов, токовое соотношение в анодном и катодном полупериодах, коэффициент заполнения и другие), а характеристики вещества наночастиц второстепенны – в проведенной серии экспериментов вещества с существенно отличающимися физическими константами показывают близкий сценарий внедрения в оксидный слой. Поэтому любые усовершенствования технологии ПЭО магниевых сплавов за счет введения в электролит

нанодисперсных частиц нужно проводить с доработкой электротехнического режима обработки.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 21-19-00656, <https://rscf.ru/project/21-19-00656/>).

Литература

1. Ding S. et al. Achieving ultra-strong Mg alloys via a novel hierarchical long-period stacking ordered architecture // *J. Alloys Compd.* Elsevier, 2021. Vol. 870. P. 159343.
2. Ramezani S.M. et al. Achievement of fine-grained bimodal microstructures and superior mechanical properties in a multi-axially forged GWZ magnesium alloy containing LPSO structures // *J. Alloys Compd.* Elsevier, 2019. Vol. 793. P. 134–145.
3. Li K. et al. The contribution of long-period stacking-ordered structure (LPSO) to high strength-high ductility combination and nanoscale deformation behavior of magnesium-rare earth alloy // *Mater. Sci. Eng. A.* Elsevier, 2018. Vol. 713. P. 112–117.
4. Mohedano M. et al. PEO coating with Ce-sealing for corrosion protection of LPSO Mg–Y–Zn alloy // *Surf. Coatings Technol.* Elsevier B.V., 2020. Vol. 383. P. 125253.
5. S S. et al. Plasma Electrolytic Oxidation (PEO) Process-Processing, Properties, and Applications // *Nanomater.* (Basel, Switzerland). *Nanomaterials* (Basel), 2021. Vol. 11, № 6.
6. Kaseem M. et al. Recent progress in surface modification of metals coated by plasma electrolytic oxidation: Principle, structure, and performance // *Prog. Mater. Sci.* Elsevier Ltd, 2021. Vol. 117. P. 100735.
7. Molaei M., Babaei K., Fattah-alhosseini A. Improving the wear resistance of plasma electrolytic oxidation (PEO) coatings applied on Mg and its alloys under the addition of nano- and micro-sized additives into the electrolytes: A review // *J. Magnes. Alloy.* Elsevier, 2021. Vol. 9, № 4. P. 1164–1186.
8. Molaei M. et al. Improving surface features of PEO coatings on titanium and titanium alloys with zirconia particles: A review // *Surfaces and Interfaces.* Elsevier B.V., 2021. Vol. 22. P. 100888.

АНАЛИЗ УПРУГИХ СВОЙСТВ ДИАМАНА: АТОМИСТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

П.В. Полякова, Л.Х. Галиахметова, Р.Т. Мурзаев, Ю.А. Баимова

Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, Уфа
polina.polyakowa@yandex.ru

Диаман представляет собой новый сверхтонкий материал с уникальными физическими и механическими свойствами [1]. Диаман состоит из двух кристаллических слоев графена, где одна половина атомов углерода покрыта водородом, а другая связывает эти два слоя друг с другом ковалентной связью. В данной работе методом молекулярной динамики рассчитываются константы жесткости диамана двух морфологий. Далее, полученные константы используются для расчета модуля Юнга и коэффициента Пуассона аналитическими методами.

Рассматриваются две морфологии диамана: D-AA и D-AB (рис. 1, представлена только часть структуры). Размер ячейки моделирования 250 \AA вдоль направления кресло и зигзаг. Для сравнения также рассматриваются структуры, увеличенные в размерах в 4 раза. Размер расчетной ячейки по нормали к плоскости диамана (20 \AA) выбран намного больше толщины слоя диамана (толщина слоя диамана с водородом составляет 6.8 \AA , без водорода – 4.6 \AA). Периодические граничные условия применяются во всех направлениях. Кроме того, рассматривается как чистый диаман, так и с атомами водорода.

Расчет констант жесткости проводится с использованием программного пакета LAMMPS и межатомного потенциала AIREBO. Температура близко к 0 K поддерживается с помощью термостата Носе-Хувера.

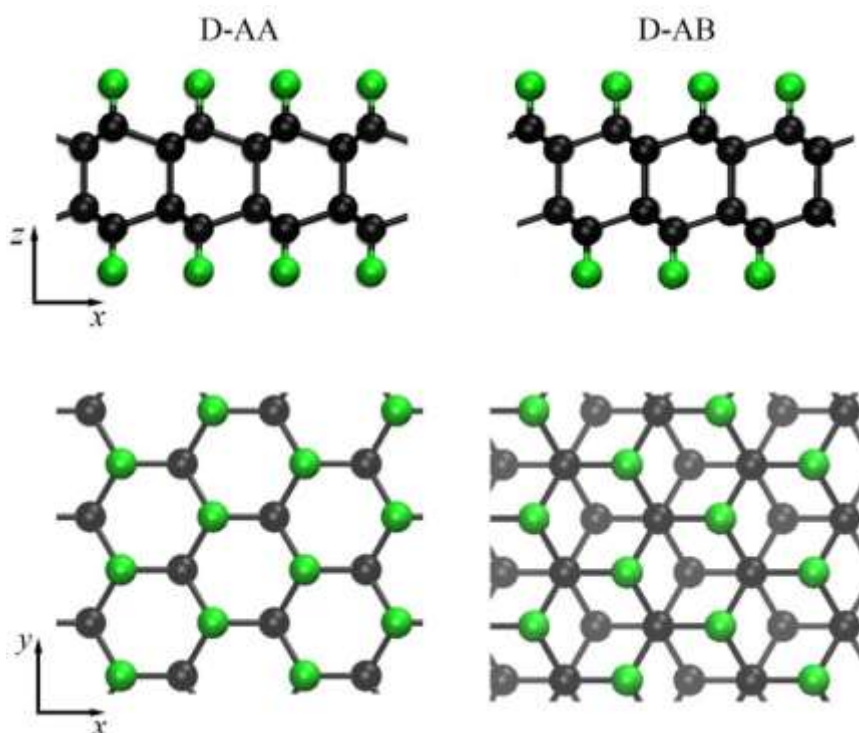


Рис. 1. Начальные структуры двух морфологий диамана: D-AA, D-AB в двух проекциях ось xz , ось xy . Зеленым показаны атомы водорода, черным – атомы углерода

Для расчета констант жесткости c , к ячейке моделирования прикладывается растягивающая деформация $\varepsilon = 0.1\%$ и рассчитываются напряжения σ , возникающие в решетке. Константы жесткости рассчитываются на основании закон Гука:

$$\begin{bmatrix} \sigma_{xx} \\ \sigma_{yy} \\ \sigma_{zz} \\ \sigma_{yz} \\ \sigma_{xz} \\ \sigma_{xy} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} & c_{14} & c_{15} & c_{16} \\ c_{21} & c_{22} & c_{23} & c_{24} & c_{25} & c_{26} \\ c_{31} & c_{32} & c_{33} & c_{34} & c_{35} & c_{36} \\ c_{41} & c_{42} & c_{43} & c_{44} & c_{45} & c_{46} \\ c_{51} & c_{52} & c_{53} & c_{54} & c_{55} & c_{56} \\ c_{61} & c_{62} & c_{63} & c_{64} & c_{65} & c_{66} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \varepsilon_{xx} \\ \varepsilon_{yy} \\ \varepsilon_{zz} \\ \varepsilon_{yz} \\ \varepsilon_{xz} \\ \varepsilon_{xy} \end{bmatrix}.$$

Для исключения расчетных ошибок проводятся несколько численных экспериментов: рассматриваются структуры после одноосного растяжения до степеней деформации 0.001, 0.005 и 0.01; после одноосного сжатия до 0.001, 0.005 и 0.01; и отрелаксированные [2]. После этого для каждой структуры проводится одноосное растяжение до 0.1% и рассчитываются константы жесткости для всех семи случаев. Далее средние значения констант жесткости (c) используются для аналитических расчетов модуля Юнга (E) и коэффициента Пуассона (ν):

$$E = c_{11} - \frac{c_{12}^2}{c_{11}}, \quad \nu = \frac{c_{12}}{c_{11}}.$$

Константы упругости для всех рассматриваемых структур приведены в таблице 1. Установлено, что размер ячейки моделирования не влияет на значения констант упругости, поэтому представлены только результаты для диаманта размером $250 \times 250 \text{ \AA}$ с водородом и без него. Критерии устойчивости Борна для гексагональных кристаллов выполняются.

Таблица 1. Константы упругости диаманта разных конфигураций

	D-AA	D-AB	D-AA+H	D-AB+H
c_{11} , ГПа	1190.0	1187.0	797.16	798.09
c_{12} , ГПа	62.0	78.51	46.56	46.03
c_{66} , ГПа	563.7	549.9	374.53	375.45
E , ГПа	1187	1182	794	795
ν	0.05	0.07	0.06	0.06

Методом молекулярной динамики были получены константы упругости диаманта двух морфологий D-AA и D-AB с водородом и без него. Показано, что морфология диаманта не влияет на значения констант упругости. Установлено, что наличие водорода уменьшает жесткость диаманта, что связано с изменением его гибридизации. Для всех структур получены достаточно высокие значения констант упругости, что хорошо согласуется с результатами из литературы [3,4]. Предложенная методология может в дальнейшем быть применена к различным двумерным структурам для расчета констант упругости.

Работа Поляковой П.В. и Галиахметовой Л.Х. проводилась при финансовой поддержке гранта Республики Башкортостан Российской Федерации для молодых ученых. Работа Баимовой Ю.А. и Мурзаева Р.Т. проводилась в рамках госзадания молодежной лаборатории ИПСМ РАН.

Литература

1. L.A. Chernozatonskii, P.B. Sorokin, A.G. Kvashnin, D.G. Kvashnin // JETP Letters. 2010. V. 90. P. 134–138.
2. P.V. Polyakova, L.K. Galiakhmetova, R.T. Murzaev, D.S. Lisovenko, J.A. Baimova // Letters on Materials. 2023. V. 13. № 2. P. 171–176.
3. T. Pakornchote, A. Ektarawong, B. Alling, U. Pinsook, S. Tancharakorn, W. Busayaporn, T. Bovornratanarak // Carbon. 2019. V. 146. P. 468–475.
4. F. Cellini, F. Lavini, T. Cao, W. Heer, C. Berger, A. Bongiorno, E. Riedo // FlatChem. V. 10. P. 8–13

ПОРИСТАЯ КЕРАМИКА НА ОСНОВЕ МАТЕРИАЛОВ СЕМЕЙСТВА ТИТАНАТА КАЛЬЦИЯ МЕДИ

С.Г. Пономарев, М.В. Корнюшин, А.В. Смирнов, М.Н. Кормилицин

ФГБОУ ВО "МИРЭА - Российский технологический университет", г. Москва
psgpsg1@ya.ru

Керамические материалы на основе титаната кальция меди $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (ССТО) остаются в центре внимания исследователей в течение последних 20 лет [1– 2]. Для таких материалов характерны экстремально высокие значения относительной диэлектрической проницаемости ϵ ($10^4 - 10^5$) в широком интервале температур (-50 до +200°C). Однако при высоких частотах электромагнитного поля (более 100кГц) значение ϵ падает на несколько порядков. При этом наблюдается значительный рост диэлектрических потерь. Работы по модификации ССТО в подрешетках А и В катионами переходных и редкоземельных металлов привели к получению широкого спектра материалов с уникальными свойствами. Эти материалы считаются весьма перспективными для разработки всевозможных сенсоров, датчиков, суперконденсаторов, поглотителей паразитных электромагнитных полей [3].

Исследование свойств ССТО, как правило, проводится на образцах керамики, имеющей незначительную открытую пористость (< 1%). Было продемонстрировано, что в зависимости от метода синтеза материала и методов формования, спекания возможно получение керамики с плотностью от 90 до 99% от теоретической величины. С другой стороны, пористая, проницаемая керамика на основе ССТО имеет значительные перспективы в инженерных приложениях [4].

Цель данной работы – это продемонстрировать возможность получения образцов пористой проницаемой керамики на основе ССТО без использования порообразователя и исследовать их свойства.

Для синтеза материала ССТО использовались компоненты (CaCO_3 , TiO_2 , CuO) квалификация не ниже ХЧ. Рентгенофазовый анализ проводился на порошковом дифрактометре PowDIX600 (LINEV ADANI, Белорусь, излучение $\text{CuK}\alpha_1$, шаг съемки 0,02°, напряжение/ток на трубке — 40кВ/15мА) с применением программных комплексов Crystallographica Search-match, Xrdserverfp, база данных ICDD PDF2. Гранулометрические характеристики порошков определялись на лазерном анализаторе частиц Fritch Analysette22 NanoTec plus. Поровое пространство исследовалось методом капиллярной порометрии на установке LEP-100A (PMI США). Кажущаяся плотность ρ_k , и открытая пористость $P_{\text{отк}}$ определялись методом гидростатического взвешивания (метод Архимеда). Измерения диэлектрических характеристик выполнялось на LCR GWINSTEK 78110G и гигаометре Fluke 1507.

Синтез материала ССТО, как и в большинстве работ по ССТО (см.[2]), проводился твердофазным методом по спековой технологии согласно уравнению.



Смешивание и механоактивация исходных порошковых компонентов выполнялось в планетарной мельнице в течение двух часов. С помощью гидравлического пресса из шихты формовались гранулы объемом несколько кубических сантиметров. Гранулированную шихту нагревали до температуры 900 – 950°C и выдерживали при этой температуре в течение 8 – 10 часов. Остывшие гранулы измельчали до требуемой дисперсности. На рисунке 1 представлена дифрактограмма полученного материала «ССТО-1».

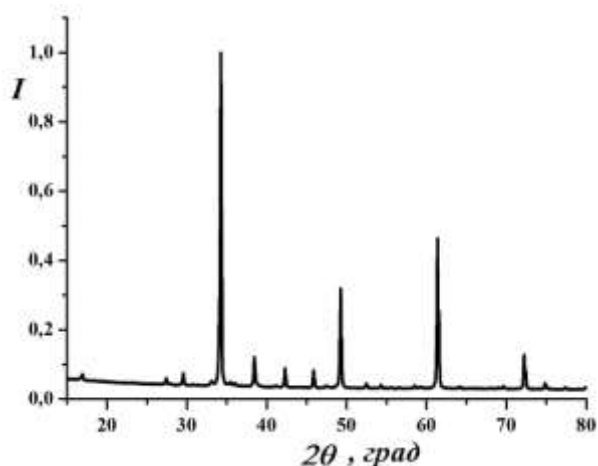


Рис. 1– Дифрактограмма материала ССТО-1.

В этом образце кристаллическая часть представлена одной фазой $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (карточка №000-75-2188 базы данных ICDD PDF2) и практически отсутствует аморфная фаза.

Синтезированный материал ССТО-1 использовался для изготовления нескольких видов образцов керамики. Образцы ССТО-2 были получены из мелкодисперсного (средний размер частиц $d_{50} = 1,2\text{мкм}$) материала ССТО-1 при температуре спекания $T_{\text{сп}}=1100^\circ\text{C}$. Шихта для образцов ССТО-3 состояла из 9мас.% ССТО-1 и 91% гранул со средним размером $d_{50} = 100\text{мкм}$. Состав ССТО-4: 25% ССТО-1 и 75% гранул со средним размером $d_{50} = 10\text{мкм}$. Указанные гранулы получались с помощью измельчения до нужной дисперсности спеченных образцов ССТО-2. Формование образцов диаметром 18мм, толщиной 2 – 3мм выполнялось методом вибро прессования [5] (частота 50Гц, амплитуда 60мкм, прижимное давление до 0,1МПа). В таблице 1 указаны параметры полученных образцов керамики. Средний размер пор D , R - удельное электрическое сопротивление на постоянном токе, относительная диэлектрическая проницаемость ϵ измерялась на частоте 1кГц.

Таблица 1– Характеристики образцов композитов

Обозначение	$T_{\text{сп}}, ^\circ\text{C}$	$R \cdot 10^{-5}, \text{ Ом} \cdot \text{ м}$	ϵ	$\Pi_0, \%$	$\rho_k, \text{ г/см}^3$	$D, \text{ мкм}$
ССТО-2	1100	0,3	32300	0,6	4,66	--
ССТО-3	1080	14	5340	35	2,32	50
ССТО-4	1080	12	5720	33	2,40	7

Для образцов ССТО-2 открытая пористость практически отсутствует. Кажущаяся плотность составляет 91% от теоретического значения. Значение относительной диэлектрической проницаемости ϵ для этих образцов составляет 32300, что соответствует результатам полученным ранее [1, 2]. Остальные образцы керамики обладают значительной открытой пористостью 30 - 35%. Это является следствием выбора состава шихты и условий спекания. Во всех случаях один из компонентов смеси (гранулы) образует жесткий каркас, элементы которого соединяются за счет спекания другого компонента (мелкодисперсного ССТО-1). Конечно, ϵ таких материалов значительно меньше, чем для 100% ССТО, однако при этом уменьшается удельный вес керамики и увеличивается ее удельное электрическое сопротивление R . Кроме того образцы ССТО-3, ССТО-4 проницаемы для жидкостей и газов. Поровое пространство этих образцов представляет собой сеть сквозных каналов щелевого вида, образованных твердыми гранулами. В этом случае размер таких каналов определяется гранулометрическими характеристиками используемых порошков.

В работе представлены результаты исследований образцов керамики на основе $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. Были получены образцы керамики с различными значениями открытой

пористости (от 0,6% до 35%). Для пористой керамики наблюдалось уменьшение диэлектрической проницаемости в 50 раз и увеличение удельного электрического сопротивления в 40 раз по сравнению с соответствующими параметрами ССТО. Средний размер сквозных пор образцов пористой керамики составлял 7 мкм и 50 мкм в зависимости от размеров частиц шихты. Полученные образцы проницаемы для жидкостей и газов, что позволяет использовать их для различных приложений, например датчиков составов газов.

Работа выполнена в рамках учета индикаторов по проектам, финансируемым из гос. бюджета или других внешних источников: Национальный проект «Наука и университеты» для достижения результата «Создание новых лабораторий, в том числе под руководством молодых перспективных исследователей (нарастающий итог)». FSFZ-2022-0003. Использовалось оборудование ЦКП РТУ МИРЭА с привлечением оборудования ЦКП «Наукоемкие технологии в машиностроении» Московского Политеха.

Литература

1. M.A.Subramanian, Dong Lia N.Duan, B.A.Reisner, A.W.Sleight High Dielectric Constant in $ACu_3Ti_4O_{12}$ and $ACu_3Ti_3FeO_{12}$ Phases. *Journal of Solid State Chemistry*. 2000. V. 151. Is. 2. P. 323–325.
2. Gecil Evangeline T. , A. Raja Annamalai, T. Bonnisa Magdaline Modern Synthesis and Sintering Techniques of Calcium Copper Titanium Oxide ($CaCu_3Ti_4O_{12}$) Ceramics and Its Current Trend in Prospective Applications: A Mini-Review. *Nanomaterials*. 2022. V. 12. 3181.
3. S. Kawrani, M. Boulos, D. Cornu, M. Bechelany From synthesis to applications: copper calcium titanate (CCTO) and its magnetic and photocatalytic properties. *Chemistry Open* 2019. V. 8(7). 922
4. J. Yu, R. Ran, Y. Zhong, W. Zhou, M. Ni, Z. Shao Advances in porous perovskites: synthesis and electrocatalytic performance in fuel cells and metal–air batteries. *Energy Environ. Mater.* 2020. V. 3(2). P.121–145.
5. S.G.Ponomarev, A.V.Smirnov, A.V.Reznichenko, A.A.Vasin, V.P.Tarasovskii, A.D.Shlyapin, I.S.Solov'ev Vibrocompaction of lead-free piezoceramic material Based on solid solutions of potassium and sodium niobates. *Glass and Ceramics*. 2020. V. 76, N. 9/10. P. 346 – 350.

СИНТЕЗ И ЗАРЯДОВОЕ СОСТОЯНИЕ ИОНОВ ЖЕЛЕЗА В СЛОЖНЫХ ПЕРОВСКИТАХ

Попов А. М.¹, А.В. Королева², В.Г. Семенов², Жук Н. А.¹

¹*Сыктывкарский государственный университет им. П. Сорокина, Сыктывкар*

²*Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург*

alex_popov_86@list.ru

Материалы с низкими диэлектрическими потерями, высокой диэлектрической проницаемостью и малым температурным коэффициентом резонансной частоты требуются для использования в качестве диэлектрических резонаторов. Наилучшим образом этим требованиям удовлетворяют соединения со структурой перовскита, толерантного к различного рода изо-и гетеровалентным замещениям в обеих катионных подрешетках. Традиционно, кубические перовскиты описываются общей формулой ABO_3 (пр. гр. $Rm-3m$), в которой крупные катионы А (Pb^{2+}, Na^+) занимают кубоктаэдрические пустоты в каркасе из связанных аксиальными вершинами октаэдров BO_6 . Октаэдрические позиции В занимают катионы переходных элементов (Nb^{5+}, Ta^{5+}). Гибкость кристаллической структуры перовскита к различного рода изоморфным замещениям как в А, так и в В-катионных подрешетках, высокая толерантность к дефектам, обуславливают возможность образования множества комбинаций составов с разнообразными физико-химическими свойствами, открывая перспективы и возможности химического дизайна материалов на основе перовскитов. В связи с этим, известны смешанные перовскиты $AB'_{1/2}V''_{1/2}O_3$ and $AB'_{1/3}V''_{2/3}O_3$, в которых 1/2 или 1/3 октаэдрических позиций В занята катионами с близкими поляризационными свойствами ($B'-Mg, Ln, 3d$ -ионы). В частности, известны перовскиты состава $A(Fe_{1/2}Ta_{1/2})O_3$ ($A = Ba, Sr$ и Ca), проявляющие микроволновые диэлектрические свойства. В данной работе впервые показана возможность твердофазного синтеза сложных перовскитов $Pb_{1/3}Na_{1/3}Sr_{1/3}Fe_{1/3}Ta_{2/3}O_{3-\delta}$, $Pb_{1/3}Na_{1/3}Sr_{1/3}Fe_{1/3}Nb_{2/3}O_{3-\delta}$ и $Pb_{1/3}Na_{1/3}Ca_{1/3}Fe_{1/3}Ta_{2/3}O_{3-\delta}$, в которых большие по размеру ионы свинца, натрия, кальция и стронция занимают позиции А, а октаэдрические позиции В заняты ионами тантала, железа или ниобия в отношении 2:1. Методом РФЭС и мессбауровской спектроскопии исследована степень окисления ионов железа в составе оксидной керамики.

Сложные оксиды синтезированы твердофазным методом из оксидов железа (III), тантала(V), ниобия(V) и нитрата свинца (II), карбоната кальция или стронция и гидрокарбоната натрия квалификации х.ч. Навески прекурсоров тщательно гомогенизировали в яшмовой ступке в течение одного часа. Полученную шихту запрессовывали в форме дисков и прокаливали в тиглях на воздухе. Термообработка образцов осуществлялась в несколько этапов при 650, 950 и 1050 °С соответственно. На каждом этапе прокаливания образцы вновь тонко растирали и компактировали. Рентгенофазовый анализ проведен с использованием рентгеновского дифрактометра Shimadzu 6000 ($CuK\alpha$ -излучение; $2\theta = 10 - 70^\circ$; скорость сканирования 2.0°/мин). Исследования морфологии поверхности препаратов и локальный количественный элементный анализ проведен методом сканирующей электронной микроскопии и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (электронный сканирующий микроскоп Tescan VEGA 3LMN, энергодисперсионный спектрометр INCA Energy 450). XPS-анализ проводили на рентгеновском спектрометре Thermo Scientific ESCALAB 250Xi. В качестве источника ионизирующего излучения использовалась рентгеновская трубка $AlK\alpha$ (1486,6 эВ). Для нейтрализации заряда образца использовалась система компенсации ионно-электронного заряда. Все пики были откалиброваны относительно пика C 1s при 284,6 эВ.

По данным рентгенофазового анализа образцы кристаллизуются в структурном типе кубического перовскита (пр. гр. $Rm-3m$), рефлексов примесных фаз не обнаружено. Параметр элементарной ячейки синтезированных сложных перовскитов близок параметрам

элементарной ячейки известных перовскитов KTaO_3 ($a=3.989 \text{ \AA}$), $\text{SrFe}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3$ ($a=3.9730 \text{ \AA}$). Как показали исследования методом сканирующей электронной микроскопии, микроструктура образца пористая, образована зернами с продольным размером $0.5 - 1.0 \text{ мкм}$. ЭДС анализ подтвердил соответствие экспериментального состава образцов заданному. Элементное картирование по поверхности образцов показало равномерное распределение входящих в состав керамики элементов.

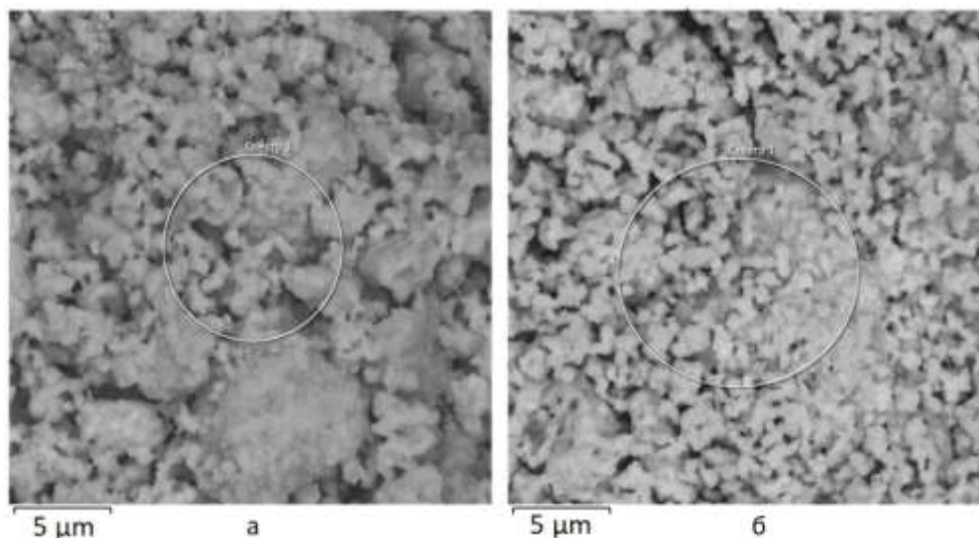


Рис. 1 - Микрофотография поверхности (а) - $\text{Pb}_{1/3}\text{Na}_{1/3}\text{Sr}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_{3-\delta}$ и (б) - $\text{Pb}_{1/3}\text{Na}_{1/3}\text{Sr}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_{3-\delta}$

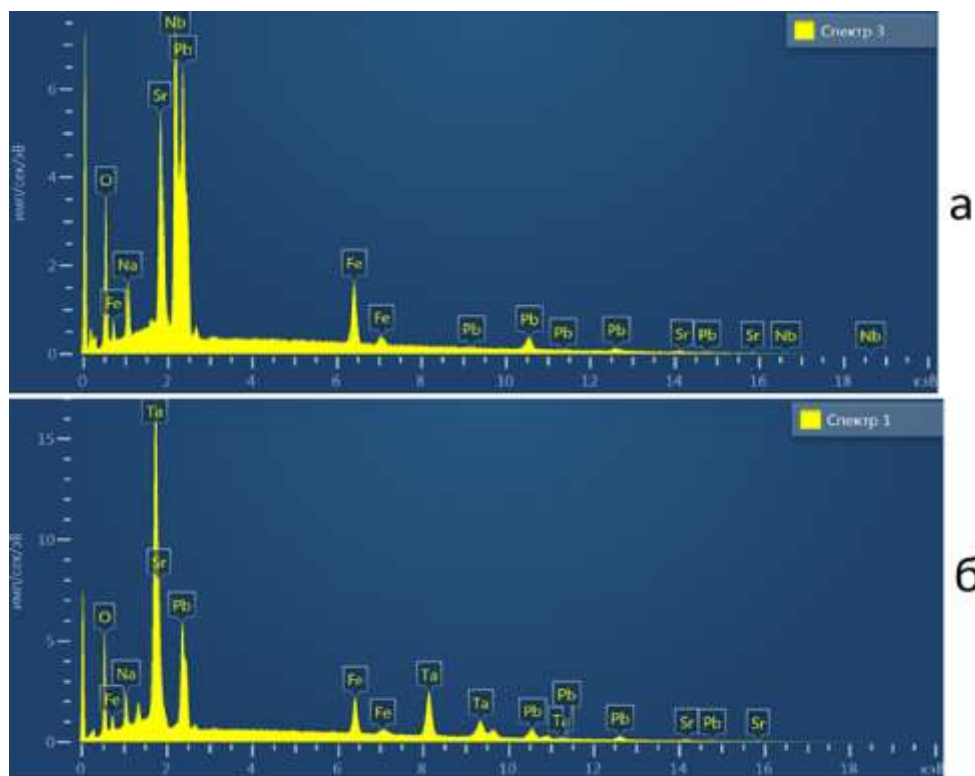


Рис. 2 – ЭДС спектры (а) - $\text{Pb}_{1/3}\text{Na}_{1/3}\text{Sr}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_{3-\delta}$ и (б) - $\text{Pb}_{1/3}\text{Na}_{1/3}\text{Sr}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_{3-\delta}$

Определение зарядового состояния ионов железа и симметрии его локального окружения сделано на основании результатов спектров мёссбауэровской спектроскопии и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (рис. 3,4).

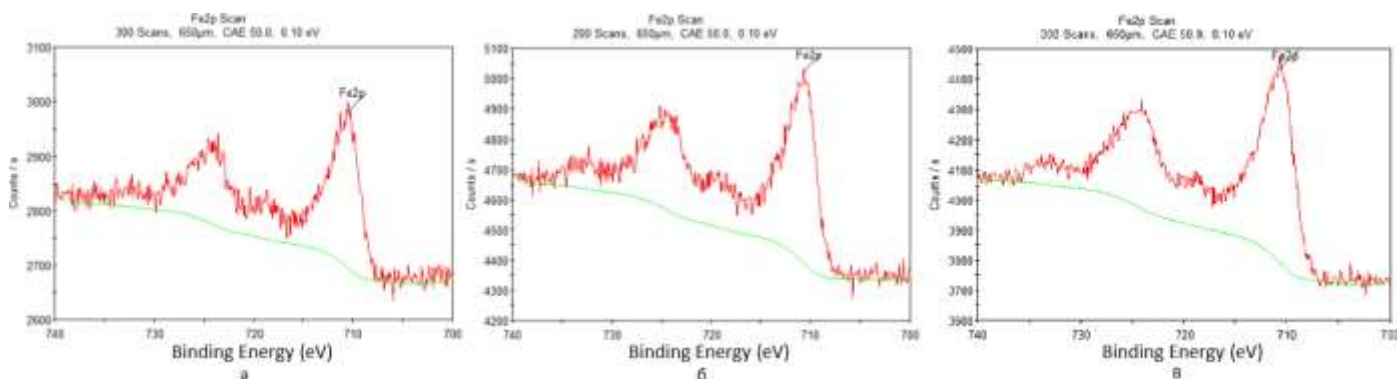


Рис. 3 - РФЭС для (а) - $\text{Pb}_{1/3}\text{Na}_{1/3}\text{Sr}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_{3-\delta}$; (б) - $\text{Pb}_{1/3}\text{Na}_{1/3}\text{Sr}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_{3-\delta}$; (в) - $\text{Pb}_{1/3}\text{Na}_{1/3}\text{Ca}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_{3-\delta}$

В РФЭС-спектре ионов железа зарегистрированы максимумы остовных уровней Fe 2p с характерным спин-орбитальным расщеплением на две компоненты 2p_{1/2} и 2p_{3/2} с энергиями связи \square 710-711 эВ и \square 724-725 эВ. При сравнении положения максимумов остовных уровней Fe2p в сложном оксиде и оксидах железа [1] установлено, что линии в спектре хорошо согласуются как по количеству, так и по энергетическому положению основных черт с оксидом железа(III), что свидетельствует о том, что атомы железа находятся в одинаковом зарядовом состоянии с эффективным зарядом +3. Исследование образца $\text{Pb}_{1/3}\text{Na}_{1/3}\text{Ca}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_{3-\delta}$ методом Мёссбауэровской спектроскопии показало, что катионы железа(III) имеют искаженную октаэдрическую координацию. Значение изомерного сдвига и квадрупольного расщепления соответственно составили 0.144 ± 0.009 мм/с и 0.600 ± 0.014 мм/с.

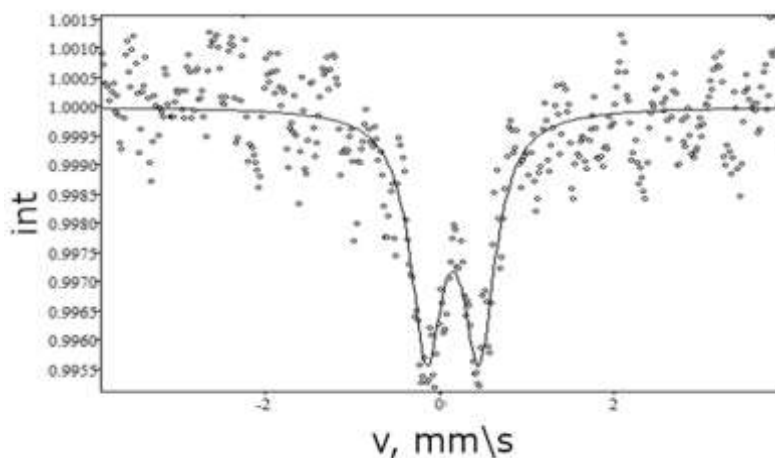


Рис. 4 – Мёссбауэровский спектр образца $\text{Pb}_{1/3}\text{Na}_{1/3}\text{Ca}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_{3-\delta}$

Литература

1. Yamashita T., Hayes P. Analysis of XPS spectra of Fe^{2+} and Fe^{3+} ions in oxide materials //Applied surface science. – 2008. – Т. 254. – №. 8. – С. 2441-2449.

ОСОБЕННОСТИ МОРФОЛОГИИ ЧАСТИЦ И СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫХ СВОЙСТВ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ FePt И CoPt

Ю.А. Захаров¹, А.Н. Попова¹, В.М. Пугачев^{1,2}, Н.С. Захаров¹, И.Н. Тихонова¹, Д.М. Руссаков², В.Г. Додонов^{1,2}, Д.Г. Якубик^{1,2}, Н.В. Иванова²

¹ФИЦ УУХ СО РАН, Кемерово

²Кемеровский государственный университет, Кемерово
h991@yandex.ru

Синтез и исследование свойств биметаллических взаимных систем MePt (Me = Fe, Co) в наноразмерном и наноструктурированном состояниях является одной из известных «горячих точек» материаловедения наносплавов, что можно объяснить в основном двумя обстоятельствами:

- фундаментальный аспект: ввиду сложностей фазовых диаграмм этих систем и больших различий окислительно-восстановительных потенциалов компонент,
- практический аспект: уникальность магнитных характеристик интерметаллидов с эквивалентным составом со структурой L10 (высокоупорядоченная структура), определяющей высокие перспективы использования их в наноматериаловедении, магнитооптике, при создании сред со сверхвысокой плотностью записи информации.

В работе впервые методами рентгеновской дифрактометрии (методы малоуглового рентгеновского рассеяния, рентгенофазового анализа, рентгеноструктурного анализа, в том числе in-situ при повышенных температурах, с прецизионным определением параметров решетки и выполненным на основе этого определением составов фаз), электронной микроскопии (методы аналитической сканирующей электронной микроскопии, просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения и микродифракции электронов), термического анализа в сочетании с методами дифференциальной сканирующей калориметрии и масс-спектрометрией газообразных продуктов, с дополнительным привлечением полученных данных инверсионной вольтамперометрии, адсорбиметрии и термопрограммированного окисления образцов, а также в сочетании с итогами расчёта стабильности нанокластеров с различной структурой методом молекулярной динамики рассмотрены вопросы синтеза и выявлены особенности свойств наноразмерных биметаллических взаимных систем FePt и CoPt. Установлен ряд нетривиальных особенностей морфологии и структурно-фазовых свойств – структурная блочность и архитектура типа «ядро-оболочка» нанокристаллов твёрдых растворов, богатых платиной, наличие верхних границ растворимости – Fe и Co в Pt при синтезе и нагревании исследуемых образцов твёрдых растворов, показано образование рентгенодифракционно ненаблюдаемых нанофаз – двух видов твёрдых растворов, обогащенных Me, и (или) интерметаллидов типа Me₃Pt при синтезе наноразмерных систем с концентрациями Me больше установленных верхних границ растворимости и при нагревании. Обнаружено формирование при нагревании MePt различных составов нескольких видов двухфазных областей. Предложены основанные на результатах экспериментов модели этих эффектов и процессов. В итоге разработана обобщенная схема формирования фазовых состояний при нагревании исследуемых наноразмерных систем MePt, соответствующих на фазовой диаграмме интерметаллидам, в том числе актуальных практически с эквивалентным составом с тетрагональной структурой L10.

Работа выполнена с использованием оборудования Кемеровского регионального центра коллективного пользования (КемЦКП) ФИЦ УУХ СО РАН.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-13-00356, <https://rscf.ru/project/23-13-00356/>.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ КАМЕННОУГОЛЬНОГО ПЕКА

А.Н. Попова¹, А.Н. Шмаков², С.А. Созинов¹, З.Р. Исмагилов¹

¹ФИЦ УУХ СО РАН, Кемерово

²ЦКП "СКИФ", Новосибирск

h991@yandex.ru

Несмотря на то, что каменноугольный пек (КУП) является перспективным источником получения функциональных углеродных материалов различного назначения [1], его эффективному использованию препятствуют сложные технологии обработки и высокое энергопотребление. Известно [2], что молекулярный состав КУП, состоящий в основном из полициклических ароматических углеводородов, гетероциклических соединений, мономеров, олигомеров и полимеров, может варьироваться в зависимости от способа его получения и используемого сырья, и, следовательно, формирует его физико-химические свойства. В работе рассматриваются основные физико-химические процессы, происходящих при карбонизации КУП, сочетанием методов рентгеновской дифракции и термического анализа *in situ*. Понимание процесса карбонизации КУП имеет решающее значение для оптимизации производства различных функциональных углеродных материалов, таких как графит, электроды для электродуговых печей, уплотнительные материалы, углеродные подшипники, токосъемники и углеродные волокна на основе пека. Установленные закономерности протекающих при карбонизации КУП процессов будет способствовать более эффективному использованию КУП. При термическом разложении КУП его структура претерпевает изменения. На начальных стадиях карбонизации (до 100 °С) кривые ТГ показывают потери массы из-за испарения летучих компонентов, вследствие чего увеличивается средняя молекулярная масса остаточного пека. Дифракция рентгеновских лучей показывает снижение интенсивности характерных рефлексов отражений, связанных с графитовыми углеродными материалами. В результате дальнейшей термической обработки КУП в диапазоне температур 100-300 °С могут протекать процессы термической олигомеризации и полимеризации мономеров, приводящие к образованию полиароматических слоев полукокса, о чем свидетельствует повышение интенсивности дифракционных рефлексов отражений. На этой стадии вероятно образуется мезофаза, как промежуточное состояние, которое происходит после размягчения КУП. В состоянии мезофазы может протекать пространственная перестройка молекул, и соответствующие экзотермические эффекты были обнаружены методом дифференциальной сканирующей калориметрии. После нагревания до 1500 °С наблюдается уменьшение ширины дифракционных пиков за счет роста размера полиароматических слоев вследствие полимеризации и крекинга боковых цепей ароматических колец. Результаты термического анализа также демонстрируют, что выделение летучих газообразных продуктов разложения КУП происходит в течение всего процесса карбонизации, с максимумом в диапазоне температур 350-500 °С. В заключение следует отметить, что в результате предлагаемого систематического подхода с использованием методов рентгеновской дифракции и термического анализа установлены некоторые закономерности структурных преобразований и исследованы процессы деструкции, происходящие во время карбонизации КУП. Полученные данные необходимо использовать при разработке более эффективных и устойчивых технологий производства углеродных материалов из каменноугольного пека.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-13-00042, <https://rscf.ru/project/22-13-00042/>.

Литература

1. M. Zambrzycki, J. Tomala, A. Fraczek-Szczypta // *Ceram. Int.* 2018. 44 (16). P. 19282.
2. А.Н. Попова, С.А. Созинов, З.Р. Исмагилов // *Кокс и химия.* 2022. № 10. С. 23-27.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ МЕТАЛЛОКОМПОЗИТА НА ОСНОВЕ МОНОСЛОЯ ПИРОЛИЗОВАННОГО ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА, СОДЕРЖАЩЕГО ПАРНЫЕ АТОМЫ МЕТАЛЛОВ Fe—Co, Ni—Co, Fe—Ni И АМОРФИЗИРУЮЩУЮ ПРИСАДКУ ХРОМ

Д.П. Радченко, И.В. Запороцкова

Волгоградский государственный университет, ВолГУ, Волгоград
crystal_steel@bk.ru

В последнее время особенно актуальным является разработка новых материалов с улучшенными свойствами для использования в различных областях науки и техники. В данной статье рассматриваются перспективные металлокомпози́ты на основе монослоя пиролизованного полиакрилонитрила (ППАН). Такие металлокомпози́ты могут найти своё применение в виде электродов для эффективного выделения водорода [1], в качестве элементов, способных увеличить ёмкость аккумуляторов [2, 3]. в магнитных системах записи [4], высокочастотных устройствах [5], биомедицине [6], системах защиты от излучения [7].

Для исследования свойств перспективных структур были построены модели с использованием молекулярного кластера (МК), представленного на рисунке 1. Из центра кластера были удалены 6 атомов структуры для создания дефекта. Такая конфигурация МК соответствует ППАН, полученному при 800 °С. В центр полученного дефекта помещались пары атомов переходных металлов Fe, Co, Ni и атом хрома: Ni—Co—Cr/ППАН, Fe—Co—Cr/ППАН, Fe—Ni—Cr/ППАН. Полученные системы были полностью оптимизированы с помощью метода DFT с функционалом B3LYP и базиса 6-31G(d). Анализ полученных геометрий показывает встраивание атомов аморфизирующих присадок в монослой композитов. Далее были получены данные ширины запрещённой щели и энергии связи, представленный в таблице 1.

Анализ ширины запрещённой щели показал возможность существования несколько перспективных металлокомпози́тов, которые ранее не синтезировались и не изучались. В них ширина запрещённой щели существенно уменьшилась по сравнению с чистым ППАН. Наименьшим значением ширины запрещённой щели ΔE_g обладает структура Ni—Co—Cr/ППАН.

Таблица 1 – Электронно-энергетические характеристики металлоуглеродных нанокмпози́тов на основе ППАН с внедренными парами атомов металлов и аморфизирующими атомами: ΔE_g – ширина запрещенной щели, $E_{св}$ – энергия связи.

Наименование металлов в структуре	ΔE_g , эВ	$E_{св}$, эВ
Чистый ППАН	1.00	-9.93
Fe—Co—Cr	0.81	-8.62
Ni—Co—Cr	0.61	-8.61
Ni—Fe—Cr	0.83	-8.63

Далее был проведён анализ молекулярных орбиталей (МО). На рисунке 1 представлено наглядное сравнение молекулярных орбиталей, содержащих и не содержащих атом хрома [8, 9]. На рисунках «б» и «в» вклад атома хрома не выделяется из вкладов остальных атомов. На данных рисунках последняя занятая молекулярная орбиталь является верхней границей валентной щели и отмечена стрелочками. Сравнение структур показало, что добавление хрома способствует увеличению количества МО в образовании которых участвуют атомы металлов, а также величину их вклада.

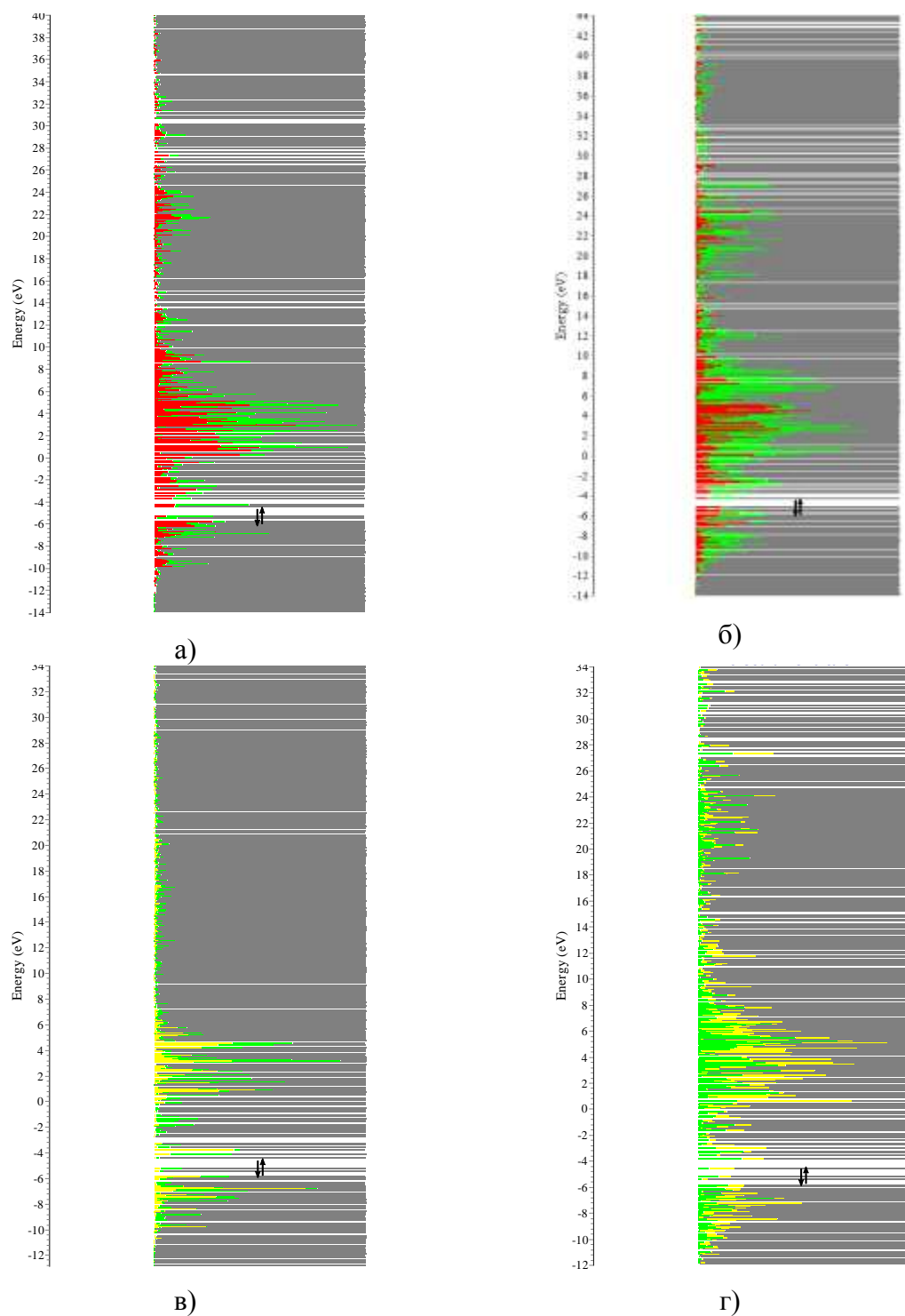


Рис 1. Вклад АО металлов в спектры металлокомпозитов на основе ППАИ:
 а) Fe-Co/ППАИ, б) Fe-Co-Cr/ППАИ, в) Ni-Co/ППАИ, г) Ni-Co-Cr/ППАИ. Цветовая
 градация: Fe – красный, Ni – жёлтый, Co – зелёный, остальные атомы – серый.
 Последняя занятая молекулярная орбиталь, являющаяся верхней границей валентной
 щели, отмечена стрелочками.

Таким образом, среди исследованных систем наиболее перспективным композитом является Ni-Co-Cr/ППАИ, обладающей наименьшим значением ширины запрещённой щели.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ (тема "FZUU-2023-0001).

Литература

1. Pyrolytic carbon supported alloying metal dichalcogenides as free-standing electrodes for efficient hydrogen evolution / X. Gan [et al.] // *Carbon*. – 2018. – Vol. 132. – P. 512-519.
2. Carbon Related Materials: Commemoration for Nobel Laureate Professor Suzuki Special Symposium at IUMRS-ICAM2017 : 1. Carbon Related Materials / eds. S. Kaneko [et al.]. – Springer Singapore, 2021. – 394 p.
3. Physics and Chemistry of Carbon-Based Materials: Basics and Applications. Physics and Chemistry of Carbon-Based Materials / ed. Y. Kubozono. – Springer Singapore, 2019.
4. Новые металлоуглеродные нанокompозиты и углеродный нанокристаллический материал с перспективными свойствами для развития электроники / Л.В. Кожитов [и др.] // *Известия Высших Учебных Заведений. Материалы Электронной Техники*. – 2012. – № 3.
5. Формирование нанокompозитов Ni/C на основе полиакрилонитрила под действием ИК-излучения / Д.Г. Муратов [и др.] // *Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники*. – 2015. – Т. 0. – № 1. – С. 61-65.
6. Novel metal carbon nanocomposites and carbon nanocrystalline material with promising properties for the development of electronics / L.V. Kozhitov [et al.] // *Russian Microelectronics*. – 2013. – Vol. 42. – № 8. – P. 498-507.
7. The magnetic properties of nanocomposites Fe-Co/C based on polyacrylonitrile / M.F. Bulatov [et al.] // *Journal of Nanoelectronics and Optoelectronics*. – 2015. – Vol. 9. – № 6. – P. 828-833.
8. New radar-absorbing metal composites based on pyrolyzed polyacrylonitrile containing atoms of transition metals Ni and Co / D.P. Radchenko [и др.] // 1062-8738, *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics*. – 2021. – Т. 85. – № 12. – С. 1348-1353.
9. *Запороцков, И.В.* Теоретическое исследование структуры и электронно-энергетического строения металлокомпозитов на основе монослоя ППАН, содержащего парные атомы металлов Ni-Co и Ni-Fe / И.В. Запороцков, Д.П. Радченко // *Сборник тезисов XXXI Симпозиума «Современная химическая физика» Современная химическая физика*. – Туапсе, 2019. – С. 236.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ СФЕРИЧЕСКОЙ НАНОЧАСТИЦЫ С МАТРИЧНЫМ МАТЕРИАЛОМ В НАНОКОМПОЗИТАХ

В.В. Решетняк^{1,2}, А.В. Аборкин²

¹Акционерное общество «Государственный научный центр Российской Федерации Троицкий институт инновационных и термоядерных исследований», Москва, Троицк.

²Владимирский государственный университет имени Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых, Владимир.

viktor.reshetnyak84@gmail.com

При построении теории упругости нанокompозитов с частицами размером до 10 нм, необходим учет вклада межфазной границы в полную свободную энергию системы. Такой учет возможен в рамках концепции поверхностных напряжений [1]. В работе [2] модель упругой деформации изотропной матрицы со сферическим включением была развита с учетом теории [1], а в работах [3] результаты обобщены для наночастиц в форме эллипсоида. Кроме упругих свойств веществ частицы и матрицы, а также объемной доли включений предложенная в [2,3] теория включает в качестве параметров упругие модули и коэффициент поверхностного натяжения межфазной границы. Необходимость введения обозначенных параметров возникает при учете разрывного характера полей смещения и деформаций вблизи межфазной поверхности и зависимости свободной энергии поверхности как от средних значений этих величин, рассчитанных слева и справа от поверхности, так и от их разрывов [1]. Современная теория позволяет рассчитать эффективные модули упругости композита и распределение полей напряжений и деформации в веществе матрицы, однако не дает алгоритма вычисления параметров интерфейса. Предполагается, что эти параметры могут быть рассчитаны численно, с использованием методов атомистического моделирования, либо определены аппроксимацией экспериментальных данных.

В настоящей работе предлагается аналитическая модель, позволяющая оценить значения обозначенных параметров. Модель использует приближение парного взаимодействия атомов и упрощенный вид двухчастичной функции распределения. Считается, что взаимодействие атомов вещества частицы и матрицы может быть описано с использованием потенциала Леннарда-Джонса:

$$u = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right], \quad (1)$$

где u — энергия взаимодействия пары атомов, r — расстояние между ними, параметры потенциала ε и σ определяют глубину и положение потенциальной ямы.

Расчет свободной энергии межфазной границы выполнялся с использованием выражения [4]:

$$F_i = \int_0^1 \left\langle \frac{\partial U}{\partial \lambda} \right\rangle d\lambda, \quad (2)$$

где λ — некий дополнительный параметр потенциала взаимодействия, при изменении которого от 0 до 1 в системе образуется межфазная граница, U — полная потенциальная энергия системы.

Вычисление интеграла (2) может быть выполнено с использованием методов молекулярной динамики или Монте-Карло. Такой расчет не содержит допущений о виде функции распределения и не предполагает использование малых параметров, поэтому характеризуется высокой точностью. В то же время, трудоемкость как самой вычислительной

задачи, так и анализа результатов ее решения существенно ограничивает применение численных моделей для постановки экспериментов и интерпретации их результатов.

Аналитический расчет свободной энергии требует введения дополнительных допущений о виде функции распределения атомов в конфигурационном пространстве. В настоящей работе предполагалось, что атомы наночастицы и матрицы распределены однородно, с плотностью, равной средней плотности вещества. При этом двухчастичная функция распределения имеет вид:

$$g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \begin{cases} 1, \mathbf{r}_1 \in V_m \cap \mathbf{r}_2 \in V_p, \\ 0, \mathbf{r}_1 \notin V_m \cup \mathbf{r}_2 \notin V_p. \end{cases} \quad (3)$$

Здесь \mathbf{r}_1 и \mathbf{r}_2 – радиус-векторы атомов 1 и 2 матричного вещества и наночастицы соответственно, V_m и V_p – объемы, занимаемые фазами матрицы и включения. При этом интеграл (2) берется аналитически, и окончательное выражение для свободной энергии межфазной границы имеет вид:

$$F_i = W_p - W_m, \quad (4)$$

где для сокращения записи введено обозначение функции

$$W_{p,m}(R, R_0) = N_{p,m} \pi \varepsilon_{p,m} \sigma_{p,m}^4 n_m \left[\left(\frac{\sigma_{p,m}}{R_0 - R} \right)^8 \frac{8RR_0 - R^2 - R_0^2}{180R^3} - \frac{2R_0}{R^2} \left(\frac{\sigma_{p,m}}{R_0 - R} \right)^2 \frac{R_0^2 + R^2}{(R_0 + R)^2} - \frac{\sigma_{p,m}^2}{R^3} \ln \frac{R_0 - R}{R_0 + R} \right], \quad (5)$$

Параметры с индексами p и m соответствуют частице и матрице, R – радиус частицы, определяемый средним расстоянием от атомов поверхности до центра масс, R_0 – радиус поверхности полости в матричном материале, определяемый из условия минимума свободной энергии, N – число атомов в объеме включения.

Объем межфазной границы соответствует области, ограниченной сферами радиусов R и R_0 . Дифференцируя выражение (5) нетрудно получить формулы зависимости давления от объема, разложение которых в ряд Тейлора дает значение объемного модуля межфазной границы. Также, зная свободную энергию, нетрудно получить другие характеристики поверхности, необходимые для теоретического анализа [2].

Работа выполнена в рамках государственного задания в сфере научной деятельности Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема FZUN-2020-0015, госзадание ВлГУ).

Литература

1. Gurtin ME, Weissmüller J, Larché F. // *Philosophical Magazine A*. 1998. Vol. 78, No 5. P.1093–1109.
2. Sharma P, Ganti S, Bhate N. // *Appl. Phys. Lett.* 2003. Vol. 82, No 4. P. 535–537.
3. Duan H l, Wang J, Huang Z p, Karihaloo B l. // *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*. 2005. Vol. 461, No 2062. P. 3335–3353.
4. Балеску Р. Равновесная и неравновесная статистическая механика. Т. 1. Москва: Мир; 1978. 405 с.

ВЫБОР МЕЖАТОМНОГО ПОТЕНЦИАЛА ДЛЯ СИСТЕМЫ ГРАФЕН/МЕДЬ НА ПРИМЕРЕ СВЕРНУТЫХ ЧЕШУЕК ГРАФЕНА, ЗАПОЛНЕННЫХ НАНОЧАСТИЦАМИ Cu

Е.А. Рожнова¹, Л.Р. Сафина², Ю.А. Баимова^{1,2}

¹*Уфимский университет науки и технологий, Уфа*

²*Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, Уфа*
rozhnova.elizavetaa@mail.ru

Несмотря на широкое применение меди, до сих пор существует необходимость в повышении ее механических, трибологических и тепловых характеристик в различных отраслях промышленности. Ранее было установлено, что армирование меди графеном повышает механические свойства металла и при этом сохраняется высокая электропроводность структуры [1]. На сегодняшний день экспериментальное исследование подобных композитных материалов затруднительно и не всем доступно, так как необходимо иметь специальное дорогостоящее оборудование, расходные материалы и т.п. Исследование композитов графен/медь и прогнозирование их свойств возможно методом молекулярной динамики (МД), который позволяет рассмотреть различные факторы, влияющие на получение композита. В исследовании таких материалов методом МД важен именно выбор межатомного потенциала, который играет ключевую роль в точности полученных результатов. Для структуры графен/медь необходимо подобрать потенциал, который будет учитывать ковалентные связи в графене, включать взаимодействия наночастиц металла с чешуйкой графена и взаимодействия между атомами металла внутри частиц. В данной работе методом молекулярной динамики рассматриваются потенциалы межатомного взаимодействия для описания взаимодействия в системе графен/медь с целью дальнейшего изучения процессов получения, а также оценки механических свойств таких структур.

Взаимодействие в системе графен/медь может быть описано потенциалом ВОР, который учитывает все три вида взаимодействий в системе (C-C, C-Cu, Cu-Cu) или комбинированным потенциалом Морзе для описания взаимодействия C-Cu и Cu-Cu [2, 3], и потенциалом AIREBO для описания взаимодействия C-C. Параметры потенциала Морзе для описания взаимодействия в системе графен/медь были выбраны следующие: $D_e = 0.3429$ эВ, $R_e = 2.8660$ Å и $\beta = 1.3588$ 1/Å для Cu-Cu и $D_e = -0.100$ эВ, $R_e = 2.220$ Å, $\beta = 1.700$ 1/Å для Cu - C.

Для анализа влияния потенциала на деформационное поведение структуры графен/медь рассматривается предшественник композита, полученный из свернутых чешуек графена, заполненных наночастицами Cu, выдержанный при комнатной температуре, как в случае для композита графен/никель [4]. Моделирование проводится с использованием пакета LAMMPS.

На рис. 1 показана структура предшественника композита до и после выдержки, смоделированной разными наборами потенциалов. Из рис. 1 видно, что в случае использования потенциала ВОР наночастицы Cu притягиваются к чешуйкам графена. Для структуры, моделируемой потенциалом Морзе, наночастицы Cu движутся в противоположных направлениях от чешуек графена, взаимодействуют друг с другом и коагулируют. Во всех случаях чешуйки графена открыты, но для структуры, моделируемой с помощью потенциала ВОР можно увидеть, что некоторые наночастицы Cu прикрепляются к чешуйкам графена, в то время как при использовании потенциала Морзе, наблюдаются только слои графена с коагулированными наночастицами. Поведение структуры, моделируемой с помощью потенциала ВОР, можно объяснить тем, что этот потенциал был разработан для исследования роста графена на медной подложке [5] и, следовательно, в этом случае показана довольно сильная связь между чешуйкой графена и наночастицей меди. Когда необходимо описать сложную систему, состоящую из скомканных чешуек графена и

наночастиц меди, не нужно воспроизводить такую сильную адгезию. Здесь гораздо больше подходит потенциал Морзе, что приводит к выводу, что разные потенциалы могут быть использованы для решения разных задач.

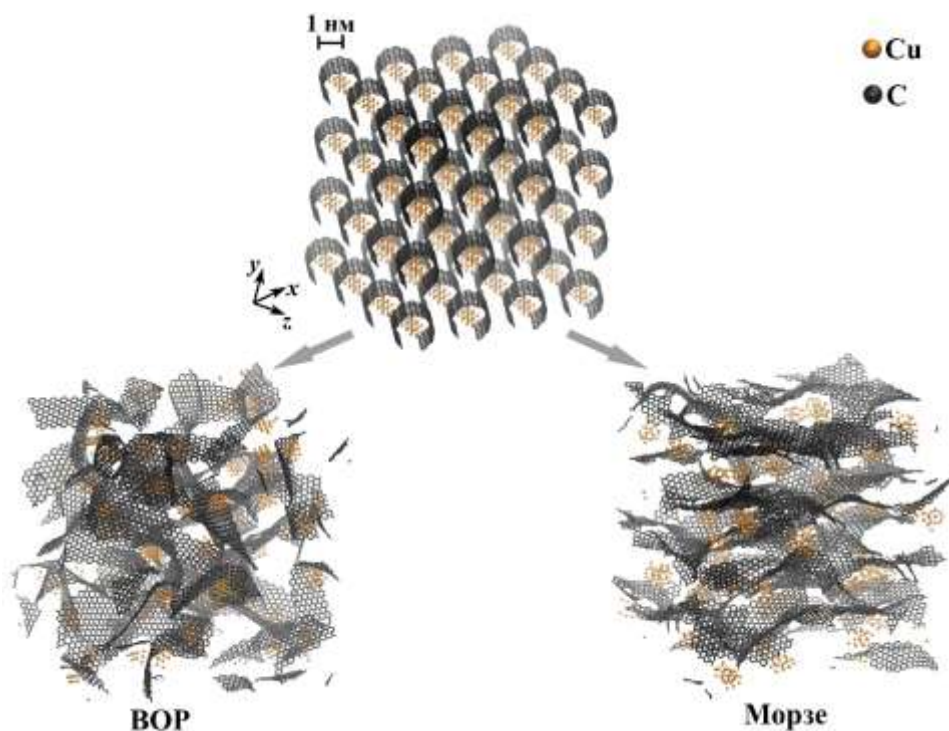


Рис. 1. Предшественник композита в начальном состоянии и после выдержки при 300 К, смоделированный разными межатомными потенциалами.

В данной работе с помощью МД моделирования изучено деформационное поведение структуры графен/медь, состоящей из графеновой сетки и наночастиц Cu. В работе показано, как потенциалы для одного и того же взаимодействия влияют на деформационное поведение структуры. Выявлено, что потенциал VOR показывает довольно сильную связь между металлической наночастицей и чешуйкой графена. За счет того, что потенциал VOR учитывает даже электронную систему атомов, расчет становится более сложным и занимает длительное время. В отличие от потенциала VOR комбинированный потенциал Морзе показывает более слабую связь между графеном и медью. Сделан вывод, что для моделирования большого количества атомов лучше использовать более простой потенциал Морзе. Данная работа показывает важность правильного выбора межатомного потенциала для конкретной задачи.

Литература

1. D. Chen, et all. Graphene Oxide: Preparation, Functionalization, and Electrochemical Applications. // Chem. Rev. 2012. V. 112. С. 6027–6053.
2. Y. Wang, S. Jing. Effects of water molecules on tribological behavior and property measurements in nano-indentation processes-a numerical analysis. // Nanoscale research letters. 2013. V. 8. №1. P. 1-14.
3. M. Mendeleev, A. King. The interactions of self-interstitials with twin boundaries. // Philos. Mag. 2013. V. 93. P. 1268–1278.
4. L.R. Safina., et all. Ni–Graphene composite obtained by pressure-temperature treatment: atomistic simulations. // Phys. Status Solidi RRL. 2021. P. 2100429.
5. L. Somlyai-Sipos, et all. Investigation of the Melting Point Depression of Copper Nanoparticles. // IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng. 2020. V. 903. P. 012002.

СВЕРХПЛАСТИЧЕСКАЯ ФОРМОВКА ТИТАНОВЫХ ГОФРИРОВАННЫХ КОНСТРУКЦИЙ С УЛЬТРАМЕЛКОЗЕРНИСТЫМ НАПОЛНИТЕЛЕМ

О.А. Руденко, А.А. Круглов, М.Х. Мухаметрахимов

Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, Уфа
mr.roa@mail.ru

Сверхпластическая формовка (СПФ) является эффективным методом формообразования тонкостенных конструкций. К ним относятся гофрированные конструкции из титановых сплавов, сочетающие легкость и жесткость. Из-за этих качеств они нашли применение в аэрокосмической технике. При этом, следует отметить, что гофрированные конструкции невозможно изготовить другими известными техническими методами.

С момента разработки первой гофрированной конструкции (Pat.US 3927817, 1975) и по сей день две проблемы снижают эффективность их производства и тормозят их применение в других отраслях промышленности.

Первая проблема – высокая температура обработки (~ 900 °С).

Вторая проблема – вероятность образования наружных складок.

Интересно, что указанные проблемы могут быть решены одним способом: использовать для наполнителя лист с ультрамелкозернистой (УМЗ) структурой. Почему только для наполнителя? В процессе формообразования гофрированной конструкции листы обшивки испытывают деформацию не более 10 %, а лист наполнителя, растягиваясь между обшивками и образуя ребра жесткости, деформируется на 150 - 250 % и должен иметь необходимый запас пластичности при пониженной температуре.

В работах [1, 2] показано, что при размере зерна ~ 0,2 мкм в листе заготовки наполнителя, гофрированные конструкции из титанового сплава ВТ6 (Ti-6Al-4V) можно получать при температуре 750 °С. Последнее могло бы означать существенное повышение рентабельности процесса производства конструкций и решение первой проблемы, если бы не одно обстоятельство. «Корпорация ВСМПО-АВИСМА» - крупнейший в мире производитель титана выпускает титановый прокат с размером зерна ~ 1,0 мкм двух сплавов ВТ6 и ВТ14.

Указанная структура промышленного проката лежит на границе УМЗ состояния. Тем не менее, как показали эксперименты гофрированные конструкции были получены при температуре 750 °С, как с наполнителем из сплава ВТ6, так из ВТ14 (рис. 1).

Вторая проблема была решена автоматически, поскольку обшивки конструкций выполнялись из сплава ВТ6 с мелкозернистой структурой (2-3 мкм) и, соответственно, при пониженной температуре материал обшивки имел более высокое напряжение течения.



Рис.1. Гофрированная конструкция с УМЗ наполнителем из титанового сплава ВТ6

Литература

1. Лутфуллин Р.Я., Круглов А.А., Мухаметрахимов М.Х., Руденко О.А. // Письма о материалах. 2015. 5(2), С. 185–188.
2. А.А. Kruglov, R.Ya. Lutfullin, R.R. Mulyukov et al. // Mater. Sci. Forum. 838–839 (2016) 610–614.

РОЛЬ ТЕМПЕРАТУРЫ ПРИ ГАЗОФАЗНОМ СИНТЕЗЕ НАНОКЛАСТЕРОВ Cu-Au

Д. А. Рыжкова, Ю. Я. Гафнер

Хакасский государственный университет, Абакан
bashkova.daria@yandex.ru

Задача получения нанопорошков металлов и сплавов решается в мировой науке и практике различными способами. В общем случае синтез может быть произведен либо из газовой фазы (аэрозольные процессы), либо из жидкой (химические процессы). Оба варианта широко используются при промышленном производстве наноструктурированных порошков, имея свои достоинства и недостатки. Синтез из газовой фазы является одним из основных физических методов получения нанопорошков [1]. Однако из-за того, что реакции формирования частиц происходят, как правило, в наносекундном интервале времени, а размеры объединяющихся начальных фрагментов лежат в нанометровом диапазоне, экспериментальный анализ происходящих при этом процессов является довольно затруднительным.

Решение данной проблемы может быть найдено использованием компьютерного моделирования. Была проведена имитация процесса синтеза из высокотемпературной газовой фазы нанокластеров Cu-Au различных целевых составов.

Основой для построения компьютерной модели синтеза из газовой фазы послужила экспериментальная установка, используемая в Институте ядерной физики им. Г.И. Будкера СО РАН (г. Новосибирск). В данной установке для реализации высокотемпературных химических реакций применяют мощный пучок электронов, обладающих энергией на «релятивистском» уровне. Источником электронов является промышленный ускоритель непрерывного действия с энергией 1,4 МэВ. Электроны в нем движутся с релятивистскими скоростями, и длина их свободного пробега в воздухе доходит до 6 метров. Концентрация мощности может достигать 5 МВт/см^2 , что позволяет переводить в газовую фазу любые тугоплавкие вещества.

Анализ процессов, происходящих при совместной конденсации атомов золота и меди, был проведен при помощи метода молекулярной динамики (МД) на основе модифицированного потенциала сильной связи TB-SMA [2]. Моделируемая область имела кубическую форму с длиной грани в 1350 Боровских радиуса и содержала суммарно 91124 атомов меди и золота, равномерно распределенных по объему. Начальная температура системы составляла 1000 К, что соответствует стадии транспортировки атомов испаренных веществ буферным газом в камеру синтеза. Для охлаждения газовой смеси до температуры жидкого азота ($T = 77 \text{ К}$) применялся термостат Андерсена с фиксированным темпом отвода тепловой энергии. Заданный нами в модели темп понижения температуры соответствует наносекундному диапазону получения нанопорошков CuAu, при котором размер синтезируемых частиц находится в диапазоне до 30–40 нм. При выбранном нами размере имитируемой системы такая скорость отвода тепла позволяет достаточно адекватно отразить ситуацию прямого эксперимента по отношению к среднему размеру производимых частиц.

На основе полученных данных сделаны выводы об основных этапах эволюции модельной системы. Найдено, что начальная стадия синтеза состоит из пяти различных этапов, постепенно приводящих к формированию наночастиц бинарного сплава CuAu с явным вытеснением атомов золота на поверхность (рис. 1).

На начальном этапе моделирования система некоторое время остается в состоянии перенасыщенного пара (1-ая стадия эволюции), что объясняется высоким значением температуры в ней за счет выделения энергии связи при попытке образования димеров или тримеров. Далее температура системы падает. В этот момент происходит 2-я стадия эволюции, сопряженная со спонтанным образованием мельчайших кластерных фрагментов, состоящих как из атомов одного сорта, так и атомов Au и Cu. Следующая 3-я стадия

наступает при еще большем снижении температуры, при которой термической энергии оказывается уже недостаточно для разделения кластерных фрагментов на отдельные атомы, и они начинают объединяться между собой, формируя уже полноценные бинарные кластеры. При этом внутреннее и внешнее строение данных кластеров еще не оптимизировано, из-за чего они имеют «рыхлую» форму. Далее происходит оптимизация поверхности полученных кластеров (4-я стадия). На пятом этапе начальной эволюции наблюдается уже стандартная для макроскопических тел ситуация большей устойчивости именно пар Au-Au или Au-Cu, что является противоположным для более ранних стадий формирования бинарных нанокластеров CuAu. Данное обстоятельство позволяет нам предположить, что на этом первичный этап синтеза завершается и далее создание наночастиц происходит уже по обычным законам, в основном свойственным объемным объектам.

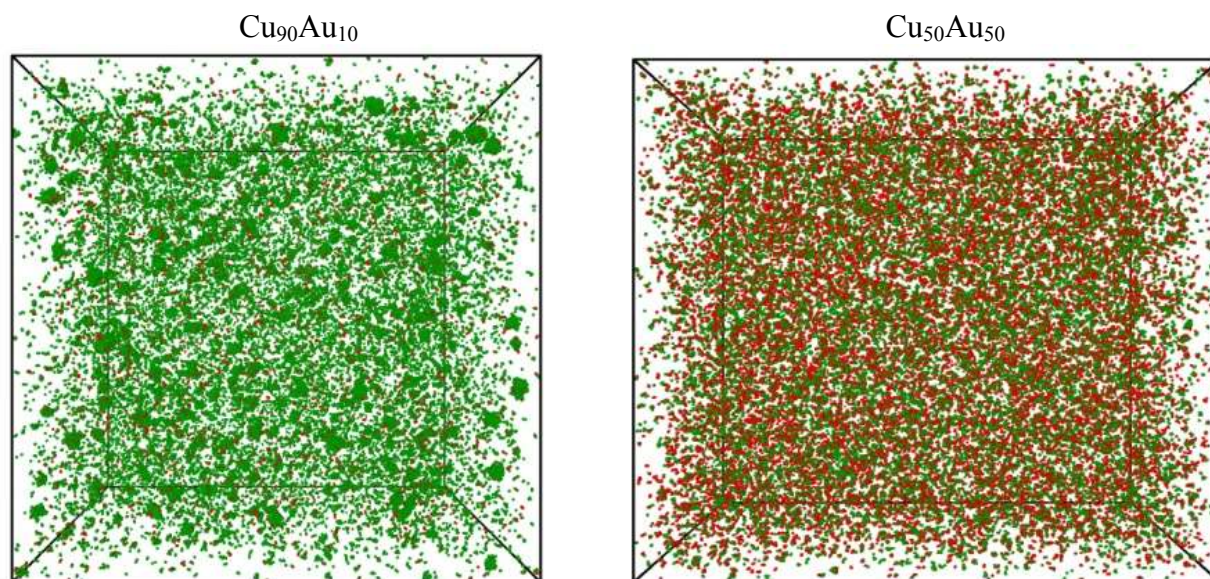


Рис. 1. «Мгновенные» снимки модельной системы разного целевого состава при времени эволюции $t = 2,0$ нс. Зеленым цветом показаны атомы меди, красным цветом атомы золота.

Также в ходе проведенного компьютерного моделирования было показано, что если в процессе синтеза необходимо получать идеальные сферичные частицы, то на заключительном этапе производства должен быть использован метод термической обработки частиц. То есть получаемые при синтезе наночастицы должны подвергаться термическому спеканию, приводящему к уплотнению до сферических нанообразований. Для этого в экспериментально-промышленных установках по синтезу ультрадисперсных порошков может использоваться метод термической обработки получаемых частиц, как заключительный этап синтеза из газовой фазы, следующий за коалесценцией и агломерацией.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-29-20018, <https://rscf.ru/project/22-29-20018/> при паритетной финансовой поддержке Правительства Республики Хакасия.

Литература

1. Kato, J. Ohyama, M. Machida, A. Satsuma // Catalysis Science and Technology Journal. 2019. Vol. 9. P. 2097-2102.
2. F. Cleri, V. Rosato // Physical Review B. 1993. Т. 48. № 1. С. 22-33.

ЭФФЕКТ УВЕЛИЧЕНИЯ ПЛАСТИЧНОСТИ ДЕФОРМАЦИЕЙ В УЛЬТРАМЕЛКОЗЕРНИСТОМ АІ И РОЛЬ ГРАНИЦ ЗЕРЕН В ЕГО ПРОЯВЛЕНИИ

Д.И. Садыков^{1,2}, Т.С. Орлова², Д.А. Кириленко², А.И. Лихачев², А.А. Левин²

¹ Университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия

² ФТИ им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург, Россия
dinislames@mail.ru

Алюминий (Al) и сплавы на его основе применяются в различных отраслях промышленности, в частности, в электротехнической для создания высоковольтных линий электропередач и обмоток силовых трансформаторов. Главным барьером на пути расширения их использования для современных нужд индустрии является их относительно низкая прочность. Одним из способов преодоления данного недостатка является формирование ультрамелкозернистых (УМЗ) структур методами интенсивной пластической деформации (ИПД). УМЗ материалы обладают повышенной прочностью, но, как правило, низкой пластичностью, что сильно ограничивает область их применения. В связи с этим, постоянно идет поиск новых, простых и эффективных способов повышения пластичности УМЗ материалов при сохранении их высокой прочности. Ранее [1] был предложен новый подход по увеличению пластичности для УМЗ технически чистого (ТЧ) Al, структурированного кручением под высоким давлением (КВД), путем проведения деформационно-термической обработки (ДТО), состоящей из низкотемпературного отжига и небольшой дополнительной деформации КВД. В результате пластичность УМЗ ТЧ Al увеличилась более чем в 20 раз, при сохранении высокого уровня прочности. Данный эффект получил название – эффект увеличения пластичности деформацией (УПД). С целью более глубокого понимания природы эффекта УПД, в рамках данной работы впервые было проведено исследование влияния вида и величины дополнительной ИПД на величину эффекта УПД в УМЗ ТЧ Al, структурированном методом КВД.

Исходная УМЗ структура ТЧ Al была получена методом КВД ($P = 6$ ГПа, $n = 10$ оборотов, при комнатной температуре (КТ) – состояние НРТ), часть УМЗ образцов подвергалась отжигу ($T = 150$ °С, $t = 1$ ч., состояние – НРТ+АН) и дополнительной деформации методом холодной прокатки (ХП) на величину обжатия 3-5% (состояния НРТ+АН+CR(3%) и НРТ+АН+CR(5%)) и КВД на 0.25-0.75 оборота (состояния НРТ+АН+0.25НРТ и НРТ+АН+0.75НРТ соответственно). Механические свойства (предел текучести $\sigma_{0.2}$, предел прочности σ_{UTS} , относительное удлинение до разрушения δ) исследовались путем проведения испытаний на одноосное растяжение при скорости деформации 5×10^{-4} с⁻¹ в условия КТ, электропроводность (ω) измерялась вихретоковым методом.

Результаты механических испытаний приведены на рис.1, основные механические характеристики, полученные путем анализа деформационных кривых приведены в таблице 1.

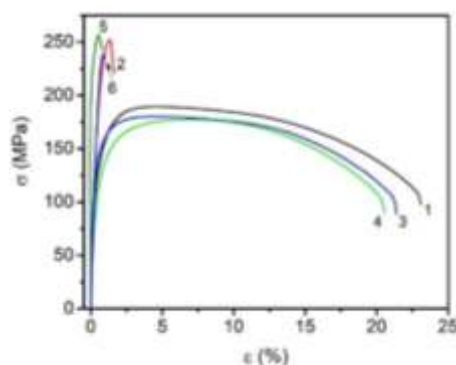


Рис. 1. Деформационные кривые УМЗ ТЧ Al в состояниях: 1 – НРТ, 2 – НРТ+АН, 3 – НРТ+АН+0.25НРТ, 4 – НРТ+АН+0.75НРТ, 5 – НРТ+АН+CR(3%), 6 – НРТ+АН+CR(5%)

Отжиг способствует увеличению прочности на $\sim 90\%$ по сравнению с состоянием НРТ (Таблица 1), но приводит к низкой пластичности ($\delta \sim 1\%$) – данное явление получило название эффект упрочнения отжигом (УО) [1, 2]. Проведение дополнительной КВД на 0.25 оборота, привело к проявлению значительного эффекта УПД (увеличение пластичности с ~ 1 до 23%), при сохранении высокой прочности ($\sigma_{UTS} \sim 180$ МПа). Дальнейшее увеличение степени КВД до 0.75 оборота практически не изменило величину эффекта УПД. Изменение вида дополнительной деформации с КВД на ХП (3%) привело к исчезновению эффекта УПД, пластичность осталась на низком уровне ($\sim 1\%$), а физико-механические характеристики в данном состоянии сравнимы с таковыми в состоянии НРТ+АН. Увеличение степени прокатки до 5% также не привело к проявлению эффекта УПД.

Таблица 1. Физико-механические свойства УМЗ ТЧ А1 в различных состояниях.

Состояние	$\sigma_{0.2}$, МПа	σ_{UTS} , МПа	δ , %	ω , %IACS
НРТ	112±10	191±5	23.1±0.1	60.9±0.2
НРТ+АН	211±6	251±5	1.0±0.2	61.6±0.2
НРТ+АН+0.25НРТ	122±6	182±5	22.5±1.7	61.1±0.2
НРТ+АН+0.25НРТ	108±8	177±5	21.8±1.9	60.7±0.3
НРТ+АН+CR(3%)	215±20	253±5	0.9±0.1	61.0±0.3
НРТ+АН+CR(5%)	233±5	237±5	0.4±0.1	60.9±0.3

Результаты микроструктурных исследований (Таблица 2), проведённых методом дифракции обратно рассеянных электронов (ДОРЭ) показали, что все исследуемые состояния характеризуются равноосной формой зерна со средним размером (D_g) ~ 1 мкм. Границы зерен (ГЗ) обладают преимущественно большеугловой разориентировкой (доля БУГЗ ($f_{\geq 15}$) составляет не менее 69%), со средним углом разориентировки $\langle \varphi_{mis} \rangle \sim 31^\circ$. Рентгеноструктурный анализ (РСА) показал (Таблица 2), что единственным микроструктурным параметром, который значительно изменяется в зависимости от состояния, является плотность дислокаций (L_{dis}). Отжиг способствует снижению величины плотности дислокаций, по сравнению с исходным УМЗ состоянием, а последующие дополнительные деформации обоих видов приводят к сопоставимому увеличению дислокационной плотности.

Таблица 2. Структурные и микроструктурные параметры, полученные методами ДОРЭ и РСА для УМЗ ТЧ А1 в различных состояниях.

Состояние	ДОРЭ				РСА		
	D_g , нм	$f_{\geq 15}$, %	$\langle \varphi_{mis} \rangle$, °	a , Å	D_{CDS} , нм	$\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2}$, %	$L_{dis} \times 10^{12}$, м ⁻²
НРТ	0.98	69.0	29.1	4.05013 ± 0.0002	213±2	0.0115±0.0007	6.5±0.4
НРТ+АН	1.06	75.6	31.5	4.05030 ± 0.0002	238±5	0.0097±0.0011	4.9±0.6
НРТ+АН+0.25НРТ	0.95	75.9	31.3	4.05044 ± 0.0001	264±14	0.0153±0.0016	7.0±0.8
НРТ+АН+CR(3%)	0.93	80.3	33.2	4.05141 ± 0.0003	156±1	0.0111±0.0007	8.6±0.5

Согласно результатам просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) [3], в состоянии НРТ дислокации практически не наблюдаются в теле зерна. ГЗ размыты, присутствуют ярко выраженные контуры экстинкции, что свидетельствует о неравновесном состоянии ГЗ. Отжиг способствует формированию более ярко выраженных/четких ГЗ и

уменьшению ширины контуров экстинкции, что говорит о процессе релаксации ГЗ и их переходе в более равновесное состояние.

Холодная прокатка на 3% практически не изменяет форму и четкость ГЗ по сравнению с состоянием НРТ+АН [3], однако наблюдается развитая дислокационная структура непосредственно в теле зерна (Рис. 2а). В то же время дополнительная деформация на 0.25 оборота приводит к совершенно иному результату. ГЗ становятся размытыми, наблюдаются многочисленные широкие контуры экстинкции (Рис. 2б), что косвенно указывает на повышение степени неравновесности ГЗ. Развитая дислокационная структура внутри зерен отсутствует, за исключением случаев, когда наблюдались отдельные дислокации, располагающиеся непосредственно у ГЗ (Рис. 2с), в связи с чем дислокационная плотность, вносимая дополнительной КВД, была отнесена к ГЗ и приграничным областям.

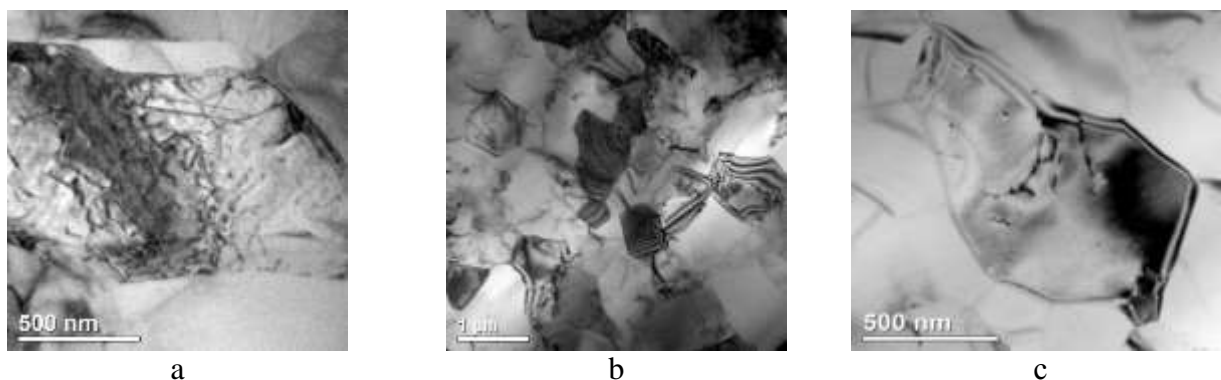


Рис.2. Типичные ПЭМ изображения, полученные для состояний: (а) – НРТ+АН+CR(3%), (б, с) – НРТ+АН+0.25НРТ

Таким образом, ключевое микроструктурное отличие в образцах после дополнительной ИПД обоих видов заключается в различном расположении дислокаций в структуре (внутри зерен после ХП и в ГЗ и приграничных областях после КВД), а также в степени неравновесности ГЗ, после ХП и КВД.

В результате проделанной работы были получены следующие результаты:

1. Впервые изучено влияние вида и величины дополнительной деформации на эффект УПД, обнаруженный в УМЗ ТЧ А1, структурированном КВД.
2. Показано, что изменение вида дополнительной деформации с КВД на ХП с величиной обжатия до 5% после соответствующего отжига не приводит к проявлению какого-либо эффекта УПД в УМЗ ТЧ А1, структурированном КВД.
3. Анализ микроструктуры показал, что оба вида дополнительной деформации после отжига приводят к введению сравнимых плотностей дислокаций без изменения других основных микроструктурных параметров. Ключевым отличием является расположение дислокаций, внедряемых в структуру материала при дополнительной деформации, а также степень неравновесности ГЗ при различных дополнительных ИПД, что, по-видимому, и определяет отсутствие или проявление эффекта УПД в УМЗ ТЧ А1, структурированном КВД.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда [номер гранта 22-19-00292].

Литература

1. T.S. Orlova, N.V. Skiba, A.M. Mavlyutov, M.Y. Murashkin, R.Z. Valiev, M.Y. Gutkin // *Rev. Adv. Mater. Sci.* 2018. № 57. P. 224-240.
2. X. Huang, N. Hansen, N. Tsuji // *Science*. 2006. № 312. P. 249-251.
3. T.S. Orlova, D.I. Sadykov, D.A. Kirilenko, A.I. Lihachev, A.A. Levin // *Mater. Sci. Eng. A*. 2023. № 875. P. 145122.

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ГАММАЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ РЕАКТОРНО ОБЛУЧЕННЫХ КРИСТАЛЛОВ СИЛИКАТА ГАДОЛИНИЯ GSO

И. Нуритдинов, К.Х. Саидахмедов, З.У. Эсанов

*Институт Ядерной Физики АН РУз, 100214, Узбекистан, г. Ташкент
skhahramon@yandex.ru*

Силикаты редкоземельных элементов относятся к эффективным люминофорам, которые успешно применяются в качестве детекторов в физике высоких энергий. Монокристаллы силиката гадолиния- $Gd_2SiO_5(Ce)$ (GSO(Ce)) также относятся к этой группе. В данное время этот монокристалл является очень перспективным материалом. О сцинтилляционном монокристалле Gd_2SiO_5-Ce , имеющему моноклинную симметрию с ее пространственной группой $P2_1/a$ было впервые сообщено Такаги и Фуказавой [1]. Так как, этот монокристалл GSO, широко используется в качестве детектора [2], то изучение люминесцентных свойств под воздействием ионизирующих излучений является очень актуальным как с научной, так и практической точки зрения.

В данной работе была исследована температурная зависимость люминесцентных (гаммалюминесценция-ГЛ) характеристик предварительно реакторно n^0 - γ -облученных монокристаллов Gd_2SiO_5-Ce , под воздействием γ -излучения источника ^{60}Co ($E_\gamma \sim 1,25$ МэВ, т.е. в стационарном поле γ -источника изотопа ^{60}Co).

На рисунке 1 приведены спектры ГЛ монокристаллов GSO n^0 - γ -облученных флюенсом $f \sim 5 \cdot 10^{16}$ н/см². Спектр люминесценции монокристалла GSO легированный с церием (содержание церия составляло 0,5 моль.%) при комнатной температуре представляет собой широкую полосу с максимумом при $\lambda = 440$ нм, с перегибом в длинноволновую область спектра. Следует отметить, что при больших флюенсах $> 5 \cdot 10^{16}$ н/см², наблюдается тушение люминесценции. Это может быть обусловлено тем, что при больших флюенсах образуется множество структурных дефектов как точечных так их комплексов, смещенные атомы и т.д. Они могут быть конкурентами при захвате зарядов, тем самым изменяя локальное окружение иона активатора Ce, приводя к уменьшению интенсивности люминесценции. Кроме того, если учесть, что люминесценция в основном обусловлена ионами Ce^{3+} [1], то в уменьшение интенсивности люминесценции есть вклад валентного изменения ионов церия $Ce^{3+} \rightarrow Ce^{4+}$ при n^0 - γ -облучении. Как известно [1], в церий легированных кристаллах (Gd_2SiO_5-Ce) ион активатор Ce, изовалентно замещая атомы Gd, занимает два кристаллографических положения относительно атомов кислорода девятичное CN(9) и семерное CN(7). Эти два центра свечения имеют свои полосы возбуждения и люминесценции, так называемые Ce(1) $\lambda_{воз} = 284$ и 345 нм люминесценции в области $\lambda_{люм} \sim 430-440$ нм, Ce(2) $\lambda_{воз} = 300$ и 378 нм люминесценции в области $\lambda_{люм} \sim 480$ нм [3]. В данном случае, с одним максимумом это связано со спектральной шириной и способом регистрации свечения. В большинстве случаев люминесценция с максимумом при $\lambda_{люм} \sim 430-440$ нм, доминирует. Хотя, на фоне интенсивного свечения при $\lambda_{люм} \sim 430-440$ нм, можно выделить слабовыраженные полосы люминесценции при $\lambda = 450$ и 510 нм (рис.1, кр.11). Как видно из рисунка, с понижением температуры до 80К (-193°C) наблюдается уменьшение интенсивности полосы свечения (рис.1, кр.1). Далее еще наблюдается уменьшение интенсивности свечения (кр.2) относительно (кр.1). Это обусловлено, тем что при охлаждении образца образуется слой ледяных кристаллов, благодаря испарениям на охлаждающейся поверхности, так называемый «инеет», которые поглощает свечение.

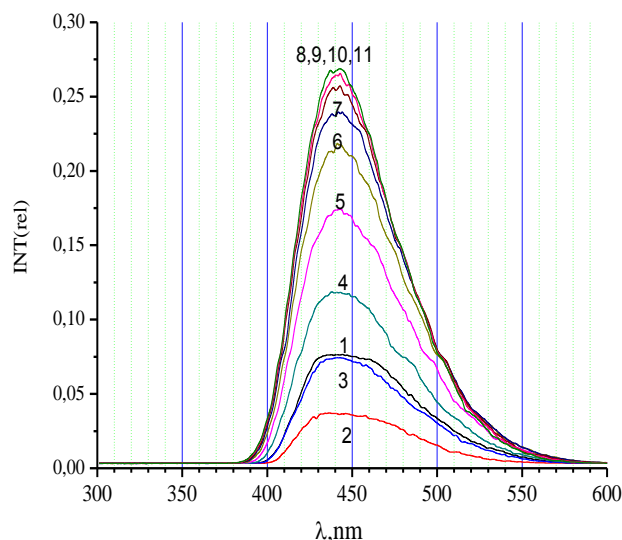
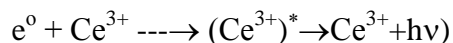
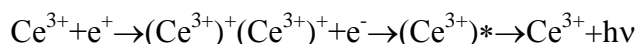


Рис.1. Температурная зависимость интенсивности ГЛ нейтронно-облученных ($5 \cdot 10^{16} \text{ н/см}^2$) кристаллов GSO. 1-при 80 К (-193°C); 2-при 99 К (-174°C); 3-при 127 К (-146°C); 4-при 162 К (-111°C); 5-при 192 К (-81°C); 6-при 216 К (-57°C); 7-при 235 К (-38°C); 8-при 249 К (-24°C); 9-при 261 К (-12°C); 10-при 271 К (-2°C). 11- $5 \cdot 10^{16} \text{ н/см}^2$.

С повышением температуры от 80 до 150К (-123°C) интенсивность полосы свечения существенно не изменяется. При дальнейшем нагреве наблюдается увеличение интенсивности свечения, а при температурах 249 К (-24°C) (рис.1, кр.8); она становится равной интенсивности свечения в исходном состоянии. После γ -облучения дозой $\sim 10^8 \text{ Р}$ интенсивность данного свечения существенно не изменяется. Наблюдаемое уменьшение интенсивности свечения иона активатора Се в спектрах ГЛ при понижении температуры до 80К (-196°C) можно объяснить автолокализацией электронных возбуждений (АЛЭВ), которая наблюдается в большинстве оксидных, в том числе и в силикатных, соединениях. Например, в работах [4,5] в сложных оксидных соединениях было обнаружено уменьшение примесной люминесценции при низких температурах, что объясняется автолокализацией электронных возбуждений. Можно предполагать, что при низкотемпературном облучении создаются автолокализованные экситоны (АЛЭ) и дырки [6,7]. С повышением температуры возрастает подвижность экситонов и дырок. При своем диффузионном перемещении они встречаются с активатором и путем обменного взаимодействия передают энергию возбуждения последним по схеме:



Автолокализованные дырки при высоких температурах также становятся подвижными и встречаясь с ионами Ce^{3+} , рекомбинируют, центром рекомбинации являются чаще всего дырочные центры типа $(\text{Ce}^{3+})^+$ образуемые при захвате дырки ионами Ce^{3+} в γ -поле, с образованием дырочных центров и испусканием свечения по схеме:



В случае диссоциации экситона, кроме указанных механизмов, возможен и другой рекомбинационный механизм свечения ионов Ce^{3+} (т.е. учитывая переменную валентность иона церия):



Это возможные механизмы свечения ионов церия.

Таким образом, из вышеизложенных результатов следует: люминесценция кристаллов силиката гадолиния обусловлена ионами Ce^{3+} , (так называемые Ce(1) и Ce(2) центрами). Уменьшение интенсивности в после реакторного n^0 - γ -облучения обусловлено образованием множества структурных дефектов, которые могут быть конкурентами при захвата зарядов, приводя к локальному изменению окружению иона активатора. Наблюдаемое понижение интенсивности свечения иона активатора Ce в спектрах ГЛ при низких температурах можно объяснить автолокализацией электронных возбуждений (АЛЭВ).

Литература

1. K. Takagi and T. Fukazawa //Applied Physics Letters V42. Issue 1, pp.43-45(1983).
2. M. Ishii and M. Kobayashi// Prog Crystal Growth and Charact.V23, pp. 245-311(1991).
3. H. Suzuki, N.A. Tombrello, L.C. Melcher, J.S. Schweitzer//Nucl. Instr. and methods in Physics Research A320. Issues 1–2, pp263-272(1992).
4. И. Нуриддинов. Влияние реальной структуры и примесного состава на электронные возбуждения и радиационное дефектообразование в оксидных и фторидных материалах. Автореф. дисс. д.ф.м.н.–Ташкент 1993.– 47с.
5. А.Р. Силинь, А.Н. Трухин. Точечные дефекты и элементарные возбуждения в кристаллическом и стеклообразном SiO_2 . Рига: Зинатне. 1985. 242 с.
6. Б.Ж. Таксенбаев, Е.А. Васильченко, А.М. Жунусбеков, А.Ч. Лущик, В.П. Нагирный, Т.Н. Нурахметов, Ф.А. Савихин//Вестник Национальной академии наук Республики Казахстан. 2009, №3, с10-13.
7. В.Ю. Иванов, Е.С. Шлыгин, В.А. Пустоваров, В.В. Мазуренко, Б.В. Шульгин // Физика твердого тела. 2008. Том 50. Вып. 9. С. 1628-1634.

СТРУКТУРА И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СЛОИСТОГО КОМПОЗИТА Ti6Al4V/Ti/Ti6Al4V, ПОЛУЧЕННОГО МЕТОДОМ ПРЯМОГО ЛАЗЕРНОГО ВЫРАЩИВАНИЯ

А.А. Саркеева¹, Ю.О. Кузьмина², М.О. Гущина³, С.А. Евлашин³

¹*Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, Уфа*

²*Санкт-Петербургский государственный морской технический университет, Санкт-Петербург*

³*Сколковский институт науки и технологий, Москва*
aigul-05@mail.ru

В настоящее время перспективным направлением развития науки и техники представляются аддитивные технологии (АТ), позволяющие создавать изделия сложной конфигурации из различных материалов, которые сложно реализовать, используя традиционные методы [1]. АТ набирают особую популярность в авиационной и аэрокосмической отраслях промышленности благодаря функциональности, экономии материала, снижению веса и сокращения сроков изготовления деталей. Широкое применение в данных отраслях промышленности получили титан и его сплавы, особенно двухфазный титановый сплав ВТ6 (аналог сплава Ti6Al4V), благодаря уникальному комплексу физико-механических свойств [2,3]. Исследованию данного сплава, полученного АТ, посвящено множество работ, в то время как композиционные материалы на основе титана и его сплавов остаются малоизученными. Известно, что основной интерес с механической точки зрения к слоистым металлическим композиционным материалам обусловлен возможностью повышения сопротивления динамическим нагрузкам, в том числе и ударной [4-6].

В настоящей работе изучены микроструктура и механические свойства слоистого композита Ti6Al4V/Ti/Ti6Al4V, полученного методом прямого лазерного выращивания.

В качестве исходных материалов были выбраны порошки чистого титана и двухфазного титанового сплава ВТ6 со средним размер частиц ~70 и ~60 мкм, соответственно. Материалы имели одинаковый фракционный состав ~30–160 мкм.

Образцы были изготовлены по технологии прямого лазерного выращивания на промышленном 3D-принтере Insstek MX-1000 при скорости выращивания 850 мм/мин и средней мощности лазера 250 Вт [7].

Для изготовления образцов на растяжение были напечатаны пластины трех видов, состоящие из: титана, титанового сплава ВТ6 и их комбинации (путем чередования слоев разных материалов толщиной 1 мм каждый). Для изготовления образцов на ударный изгиб были напечатаны пластины, состоящие из титанового сплава ВТ6 и расположенного посередине слоя титана разной толщины: 0,25, 0,50, 1 и 3 мм, а также пластины титанового сплава ВТ6. Все пластины были напечатаны в горизонтальном направлении, часть из которых подвергали дополнительной термообработке (ТО) при температуре 900°C в течении 2 ч.

Измерение микротвердости проводили на приборе ITV-1-AM при нагрузке 300 грамм. Испытания на растяжения проводили на универсальной электромеханической машине Instron 5969, используя плоские образцы рабочей длиной 25 мм и сечением 2x6 мм, а на ударный изгиб – на вертикальном копре Instron CEAST 9340 с записью диаграммы ударного нагружения, используя образцы размерами 10x10x55 мм³ и U-образным надрезом, расположенным вдоль и поперек поверхностей соединения. В образцах с “разветвляющим” трещину расположением поверхностей соединения трещина распространяется одновременно через все слои композита (рис. 1а), в образцах с “тормозящим” трещину расположением поверхностей соединения трещина распространяется последовательно из слоя в слой (рис. 1б). Все испытания проводили при комнатной температуре.

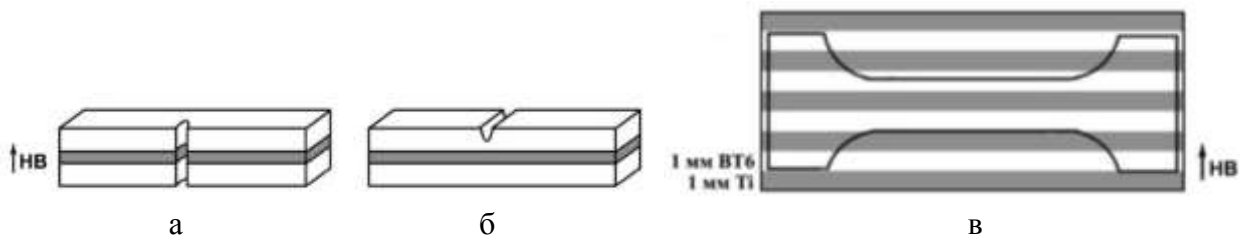


Рис. 1. Схематичное изображение образца для механических испытаний на ударный изгиб (а, б) и растяжение (в). (а) образец с “разветвляющим” и (б) с “тормозящим” трещину расположением поверхностей соединения

Микроструктурные исследования проводили на оптическом микроскопе DMI 5000 и сканирующем электронном микроскопе Tescan Mira3 в режиме вторичных электронов.

Металлографические исследования показали, что в результате 3D-печати формируется структура мартенситного типа, зерна первичной β -фазы вытянуты вдоль направления выращивания и прорастают через границу слоя титана. После ТО происходит преобразование игольчатой структуры в пластинчатую.

В результате проведения ТО распределение элементов в слоях не изменяется, значение микротвердости снижается на ~ 40 HV для слоя ВТ6 и на ~ 20 HV для слоя чистого титана.

Результаты испытаний на растяжение показали, что уровень прочности композита Ti6Al4V/Ti является промежуточным по сравнению с его составляющими, при этом пластичность находится на уровне сплава ВТ6 для напечатанных образцов. После термической обработки прочность композита незначительно снижается, а пластичность возрастает.

Все исследованные композиты характеризуются повышенной ударной вязкостью по сравнению с титановым сплавом ВТ6. Увеличение толщины титанового слоя в композите незначительно влияет на величину его ударной вязкости для всех исследованных типов образцов. Проведение ТО приводит к увеличению общей работы разрушения и работы распространения трещины, и не оказывает влияние на работу зарождения трещины.

Литература

1. T. DebRoy, H.L. Wei, J.S. Zuback, T. Mukherjee, J.W. Elmer, J.O. Milewski, A.M. Beese, A. Wilson-Heid, A. De, W. Zhang // *Prog. Mater. Sci.* 2018. Vol. 92. P. 112–224.
2. Б.А. Колачев, И.С. Польшкин, В.Д. Талалаев. Титановые сплавы разных стран. М.: ВИЛС. 2000. 316 с.
3. Л.Б. Гецов. Материалы и прочность деталей газовых турбин. М.: Недра. 1996. 591 с.
4. С.М. Cepeda- Jiménez, M. Pozuelo, J.M. Garcia-Infanta, O.A. Ruano, F. Carreno // *Metall. Mater. Trans. A.* 2009. Vol. 40. P. 69–79.
5. А.А. Саркеева // *Письма о материалах.* 2012. Т. 2. №3. С. 166-169.
6. А.А. Sarkeeva, A.A. Kruglov, R.Y. Lutfullin, S.v Gladkovskiy, A.P. Zhilyaev, R. Mulyukov // *Composites Part B.* 2020. Vol. 187. 107838.
7. Y.O. Kuzminova, O.N. Dubinin, M.O. Gushchina, A.P. Simonov, S.D. Konev, A.A. Sarkeeva, A.P. Zhilyaev, S.A. Evlashin. // *Materialia.* 2023. Vol. 27. 101684.

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОВЕРХНОСТИ Ni, ПОКРЫТОЙ КОМПОЗИТОМ ГРАФЕН/Ni ПРИ ОДНООСНОМ РАСТЯЖЕНИИ

Л.Р. Сафина, Ю.А. Баимова

²Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, Уфа
saflia@mail.ru

На сегодняшний день композиты на основе углеродных структур и наночастиц металлов рассматриваются как перспективные материалы для большого спектра применений [1]. Одним из направлений использования таких композитных материалов является применение их в качестве нанопокрытий для улучшения свойств поверхностного слоя металла, а также для защиты его от внешних воздействий. В данной работе методом молекулярной динамики при одноосном растяжении исследуются механические свойства поверхности Ni, покрытой композитом графен/Ni разной толщины.

В качестве поверхности рассматривается ГЦК образец Ni(111) размером $15.5 \times 15.2 \times 5.1$ нм. Поверхность Ni покрыта композитом графен/Ni разной толщины $h = \{1.0; 1.5; 1.8; 2.3; 3.5 \text{ и } 5.1\}$ нм. Механические свойства композита оцениваются в процессе одноосного растяжения при комнатной температуре.

Расчеты проводятся в свободно распространяемом пакете молекулярно-динамического (МД) моделирования LAMMPS. Во всех случаях используются периодические граничные условия, где вдоль направления y устанавливается большой размер ячейки, чтобы исключить взаимодействие с соседними ячейками моделирования. Для описания межатомных взаимодействий применяются три потенциала – потенциал AIREBO для взаимодействия углерод-углерод [2], потенциал Морзе для взаимодействия никель-графен [3,4] и потенциал метода погруженного атома (EAM) для описания взаимодействия никель-никель [5].

На рис. 1 показана зависимость напряжения от степени деформации после одноосного растяжения для поверхности Ni, покрытой композитом графен/Ni разной толщины. Величина напряжения нормирована на критическое напряжение разрыва для чистого бездефектного монокристаллического никеля, полученного методом МД. Как видно, наибольший предел прочности ($\sigma_{UTS} = 11.2$) обеспечивает толщина покрытия 5.1 нм.

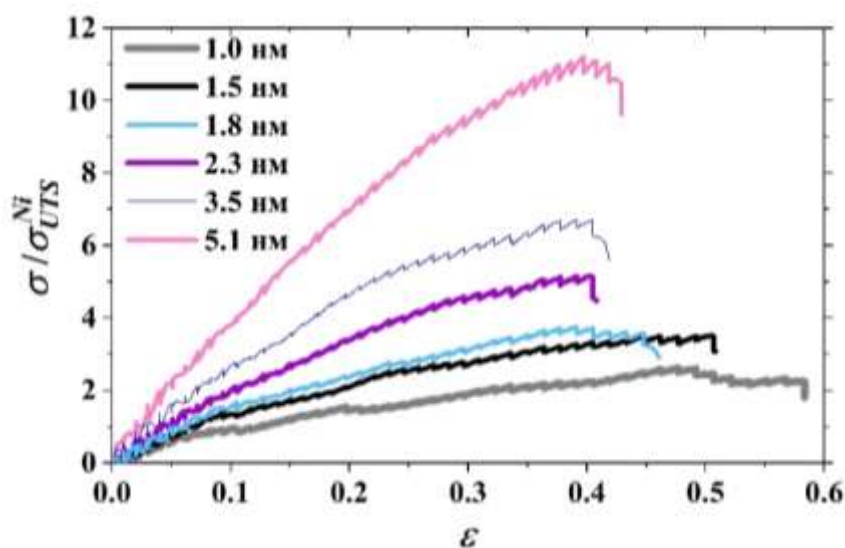


Рис. 1. Зависимость приведенного напряжения от степени деформации при одноосном растяжении Ni с композитным покрытием графен/Ni разной толщины

Отметим, что Ni, покрытый композитом толщиной $h < 2$ нм демонстрирует большую пластичность (см. рис. 1). Это можно объяснить тем, что композитное нанопокрывтие с толщиной менее 2 нм представляет собой тонкую углеродную сеть с равномерно распределенными атомами Ni в ней, и при растяжении основной вклад в пластичность обеспечивает Ni. Увеличение толщины нанопокрывтия уменьшает пластичность структуры, но увеличивает ее прочность.

На рис. 2 представлена структура Ni, покрытого композитом графен/Ni разной толщины ($h = \{1.0; 2.3 \text{ и } 5.1\}$ нм) в процессе одноосного растяжения. Из рис. 2 видно, что для всех соединений разрыв структур начинается именно в композитном нанопокрывтии.

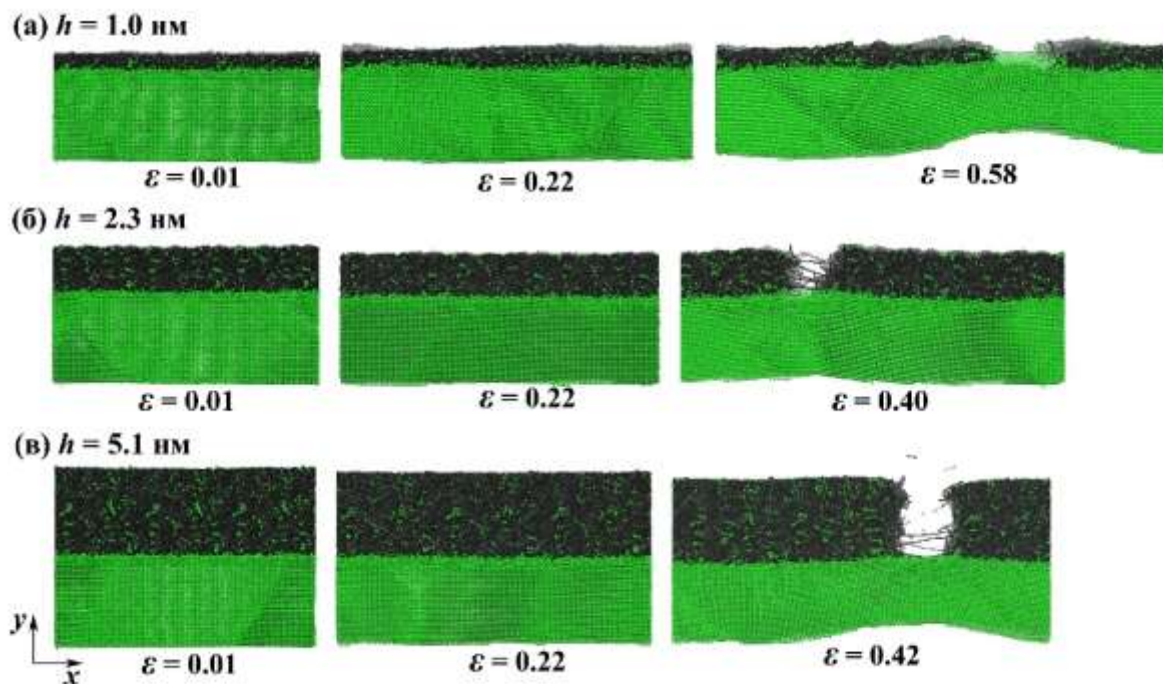


Рис. 2. (а) Структура Ni, покрытого композитом графен/Ni разной толщины в процессе одноосного растяжения. Атомы Ni показаны зеленым цветом, а атомы С – черным

В работе методом молекулярной динамики изучены механические свойства поверхности Ni, покрытой композитом графен/Ni при одноосном растяжении. В результате моделирования выявлено, что композит графен/Ni значительно увеличивает прочность поверхности металла, однако понижает пластичность.

Работа Сафиной Л.Р. выполнена за счет гранта Республики Башкортостан для молодых ученых. Работа Баимовой Ю.А. выполнена в рамках Государственного задания молодежной лаборатории ИПСМ РАН.

Литература

1. L.R. Safina, J.A. Baimova, K.A. Krylova et al. Simulation of metal-graphene composites by molecular dynamics: a review. // Lett. Mater. 2020. V.10(3). P. 351-360.
2. S. J. Stuart, A.V. Tutein, J.A. Harrison. A reactive potential for hydrocarbons with intermolecular interactions // J. Chem. Phys. 2000. V. 112(14). P. 6472.
3. A.Y. Galashev, K.P. Katin, M.M. Maslov. Morse parameters for the interaction of metals with graphene and silicone. Phys. Lett. A 2019. V. 383. P. 252-258.
4. K.P. Katin, V.S. Prudkovskiy, M.M. Maslov. Molecular dynamics simulation of nickel-coated graphene bending. Micro Nano Lett. 2018. V. 13. P. 160-164.
5. M. Mendeleev, M. Kramer, S. Hao, K. Ho, C. Wang. Development of interatomic potentials appropriate for simulation of liquid and glass properties of NiZr₂ alloy. Philos. Mag. 2012. V. 92(35). P. 4454-4469.

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ КОНСТРУКЦИЙ ЛЕТАТЕЛЬНЫХ АППАРАТОВ ИЗ ТИТАНОВЫХ СПЛАВОВ

Сафиуллин Р.В.

Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, Уфа
dr_rvs@mail.ru

Успех создания перспективной авиакосмической техники во многом определяется тем, насколько эффективно и всесторонне будут реализованы самые передовые научные достижения, прогрессивные конструкторские и производственные решения [1]. Разработка новых ресурсосберегающих технологических процессов, использующих материалы с высокими эксплуатационными свойствами и обеспечивающих получение облегченных полых жестких и прочных конструкций, открывает широкие возможности для создания перспективной авиакосмической техники. Проведенные в последние десятилетия в России и за рубежом исследования показывают, что высокую эффективность при изготовлении полых конструкций для авиакосмической техники обеспечивает технологический процесс, основанный на сочетании сверхпластической формовки с диффузионной сварки (СПФ/ДС). В настоящее время данная технология рассматривается как одна из наиболее перспективных, поскольку обеспечивает гибкость проектирования и изготовления сложных конструкций с экономией по массе до 30% при снижении стоимости изготовления на 50% [2].

Успешная разработка и развитие технологии получения облегченных тонколистовых конструкций совмещением сверхпластической формовки и диффузионной сварки во многом зависит от глубины понимания природы сверхпластичности, природы формирования твердофазного соединения, кинетики формообразования рассматриваемых конструкций и взаимосвязи между этими явлениями. Это в свою очередь приводит к необходимости проведения систематических исследований сверхпластических материалов, изучению их механических и технологических свойств и поведения в условиях сверхпластической деформации. Для исследования и реализации процесса СПФ/ДС разработан целый ряд методик исследований и специализированное оборудование. Разработанные методики позволяют изучить кинетику и механизм процесса образования соединения в твердом состоянии в условиях сверхпластичности, исследовать формообразование многослойных конструкций, определить режимы формовки и сварки, исследовать механические и эксплуатационные свойства получаемых конструкций, а также разработать технологические рекомендации по изготовлению конкретных изделий [3]. Для использования исследовательских методик, отработки опытных технологий и серийного изготовления полых конструкций разработаны, изготовлены, опробованы и успешно применяются специальные модельные технологические оснастки и специализированное оборудование (рис. 1-3).



а



б



в

Рис. 1 Исследовательские оснастки: а - для диффузионной сварки; б - для СПФ в конусную матрицу; для СПФ в клиновую матрицу.

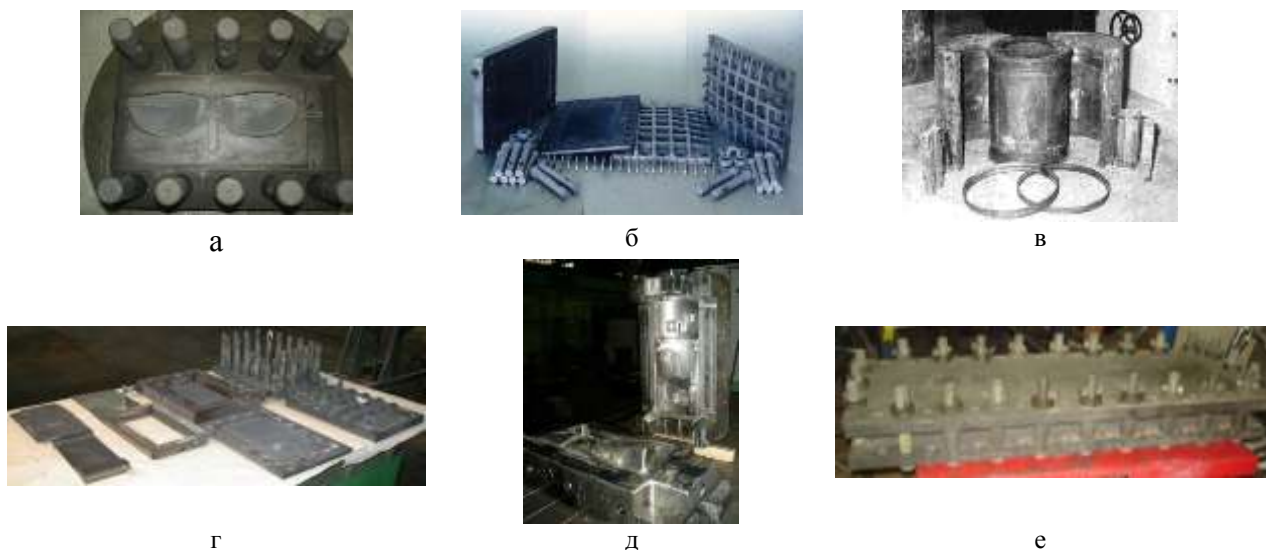


Рис. 2 Технологические оснастки: а - оснастка для изготовления лицевых пластин для гольфа; б - оснастка для изготовления изделия «Wing Slat»; в - оснастка для изготовления узла «Корпус»; г и д оснастки для изготовления лопатки-имитатора; е - оснастка для изготовления узла «Крыло».

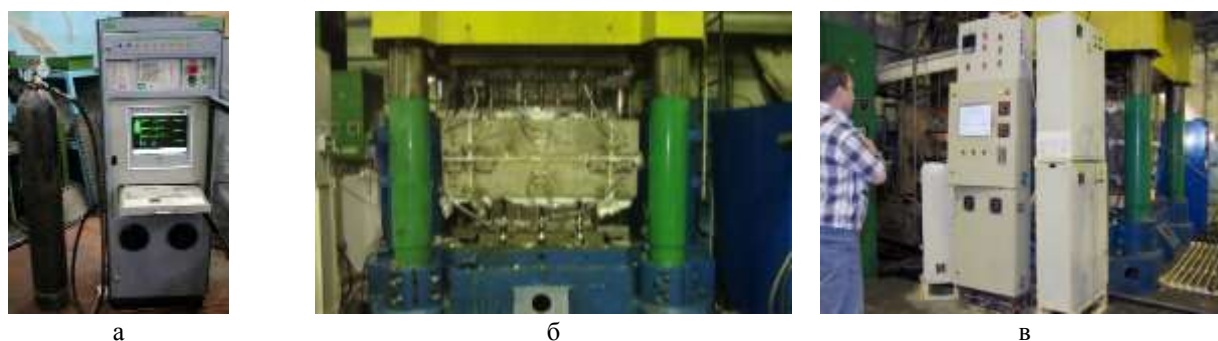


Рис. 3 Специализированное оборудование для процесса СПФ/ДС: а - автоматизированная система управления процессом СПФ/ДС; б - штамповый блок для изготовления полых рабочих лопаток вентилятора авиационного двигателя ПД-14, установленный на гидравлический пресс ПА-2642, усилием 1600т; в - автоматизированная система управления нагревом для проведения процесса СПФ/ДС.

Проведенные исследования позволили выделить ведущую роль сверхпластической деформации в образовании твердофазного соединения и выявить механизм его формирования [4]. Полученные научные результаты имеют значительную новизну и дают возможность разрабатывать перспективные технологии. Результаты экспериментальных исследований механизма формирования соединения в твердом состоянии и формообразования многослойных ячеистых конструкций послужили научной основой для разработки интегральных технологий. Для успешного освоения технологии СПФ/ДС был разработан типовой процесс изготовления многослойных ячеистых конструкций из листовых титановых сплавов. В работе описаны особенности разработки технологии получения элементов конструкции летательных аппаратов из титановых сплавов в ИПСМ РАН с использованием сверхпластической формовки и диффузионной сварки. На примере типовых изделий таких как элементы планера и двигателя летательных аппаратов (корпус, крыло, панели, полые лопатки) рассмотрены этапы разработки технологии (рис. 4). Полученные изделия охватывают практически все возможные варианты конструкций — это плоские и цилиндрические панели, детали переменной строительной высоты и со сложной криволинейной поверхностью.



Рис. 4. Изделия, полученные по технологии СПФ/ДС в ИПСМ РАН

Благодаря многолетнему опыту исследований и технологических разработок, а также подготовленным квалифицированным кадрам ИПСМ РАН обладает большим потенциалом для успешного развития производства многослойных полых конструкций в тесной кооперации с заинтересованными предприятиями для нужд авиакосмического комплекса России.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИПСМ РАН № НИОКР 122011900468-4 и 122011900474-5.

Литература

1. Иноземцев А.А. О программе создания авиационных газотурбинных двигателей пятого поколения семейства самолетов МС-21. Вестник пермского научного центра, № 4, 2010, с.28-46.
2. Петров Е.Н., Родионов В.В., Кузьмин Э.Н., Лутфуллин Р.Я., Сафиуллин Р.В. Ячеистые конструкции. – Снежинск: Изд-во РФЯЦ-ВНИИТФ, 2008. – 176 с.
3. Сафиуллин Р.В. Сверхпластическая формовка и сварка давлением многослойных полых конструкций Часть II. Опыт ИПСМ РАН Письма о материалах. 2012. Т. 2. № 1 (5). С. 36-39.
4. O.A. Kaibyshev, R.V. Safiullin, R.Y. Lutfullin, V.V. Astanin. Journal of Materials Engineering and Performance 8(2), 205 (1999).

СОЗДАНИЕ ТОНКИХ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ ТИТАНА МЕТОДОМ МАГНЕТРОННОГО РАСПЫЛЕНИЯ

С.З. Сахапов, Д.В. Сорокин, О.В. Зайцев

Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН, Новосибирск
sakhapov@gmail.com

Одним из широко используемых и эффективных методов физического осаждения из паровой фазы для выращивания тонких пленок является магнетронное распыление. Этот метод основан на распылении твердой мишени энергичными ионами из тлеющего разряда с усиленным магнитным полем [1]. Метод магнетронного распыления широко используется для получения пленок из различных материалов, в том числе пленок сложных многокомпонентных оксидов [2], пленок на подложках сложной формы [3]. Метод магнетронного распыления широко используется для получения пленок из различных материалов, в том числе пленок сложных многокомпонентных оксидов и на подложках сложной формы.

В данной работе проведены экспериментальные исследования магнетронного распыления, где в качестве распыляемого материала использовалась мишень чистого титана (Рис. 1). Подложкой являлась стекло очищенное в ультразвуке в спирте и дистиллированной воде, а затем под действием ионного пучка. Сильноточное импульсное магнетронное распыление использовалось для нанесения частиц титана на стеклянную поверхность. Измерено изменение краевого угла смачивания, после нанесения титанового слоя с различным временем напыления.

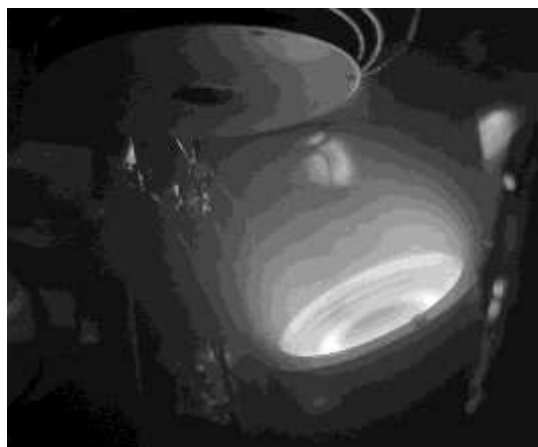


Рис. 1. Фотография свечения плазмы при магнетронном распылении.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (грант № 23-29-10130, <https://rscf.ru/project/23-29-10130>), и соглашения Министерства науки и инновационной политики Новосибирской области (соглашение № р-62).

Литература

1. Vacuum deposition onto webs, films and foils / С.А. Bishop 2016 UK: William Andrew 602.
2. Dhage S.R., Badgajar A.C. Transparent conducting Al:ZnO thin films on large area by efficient cylindrical rotating DC magnetron sputtering // J. Alloys Compd. 2018. V. 763 P. 504-511.
3. Verbeno C.H. Tungsten self-organization nanowires prepared by DC magnetron sputtering // Appl. Surf. Sci. 2019. V. 464 P.360-366

ВЛИЯНИЕ ОТЖИГА НА МИКРОСТРУКТУРУ ТИТАНОВОГО СПЛАВА ВТ6

С.П. Малышева¹, С.В. Семенов²

¹Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, Уфа

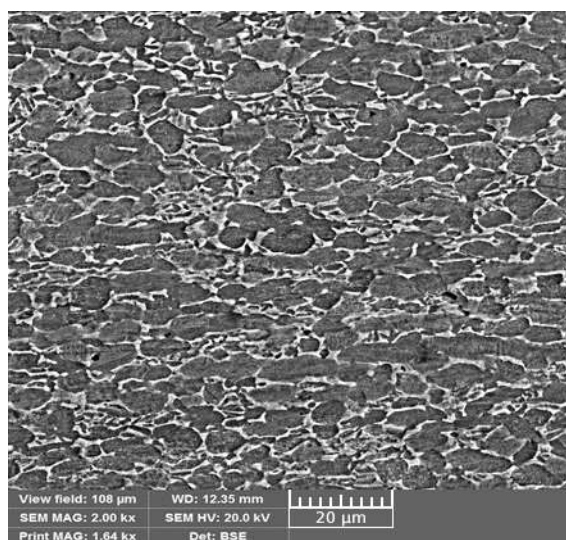
²ФГБОУ ВО Уфимский университет науки и технологий, Уфа

svufa@mail.ru

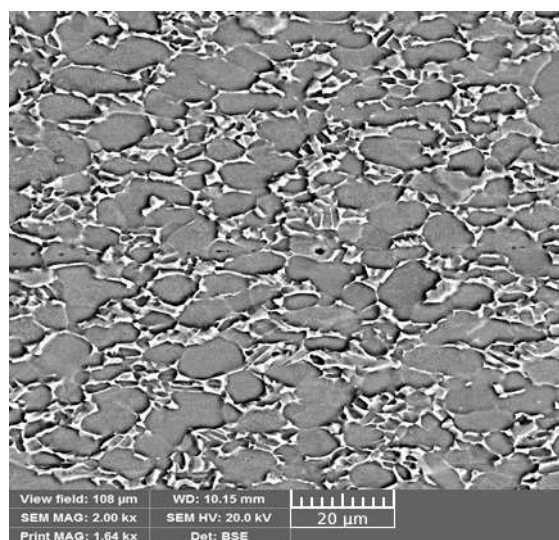
Двухфазный титановый сплав ВТ6 широко распространен в промышленности из-за хорошего сочетания механических и технологических свойств. Из него изготавливают трубы, профили, плиты, листы, штамповки и другие заготовки. В авиастроении сплав ВТ6 используется для изготовления высокопрочных, облегченных узлов и конструкций с использованием перспективной технологии сверхпластической формовки и диффузионной сварки. Для повышения эксплуатационных качеств проводятся термическая обработка, к примеру, отжиг. В работе были выполнены исследования изменения микроструктуры и микротвердости титанового сплава ВТ6 при отжиге в интервале температур 800-920.

Материалом исследования являлся двухфазный титановый сплав ВТ6 (вес. %: 6,5 Al; 5,1 V; 0,1 Fe; 0,03 Si; 0,02 C; 0,01 N, остальное Ti) с температурой полиморфного $\alpha \rightarrow \beta$ превращения $T_{пл} = 980^\circ\text{C}$. Для выявления изменения микроструктуры и микротвердости были взяты образцы в исходном состоянии и отожженные при 800, 850 и 920 °С. Отжиг проводили в вакуумной печи в течении 2 часов. Для выявления микроструктуры поверхность образцов готовили механическим шлифованием, полированием и травлением. Исследования микроструктуры проводили на растровом электронном микроскопе Mira3 фирмы TESCAN. Съёмку проводили при увеличениях 500, 1000, 2000 и 5000 крат. Средний размер структурных элементов определялся методом максимальных хорд. Замеры производили по 5 снимкам при увеличении 2000 крат. Средний размер зерна определяли как среднее арифметическое из 300 зёрен продольного и поперечного размера структурных элементов. Микротвердость образцов измеряли на твердомере TAURUS 3000, методом Виккерса. Нагрузка составляла 200 г, время выдержки 10 секунд.

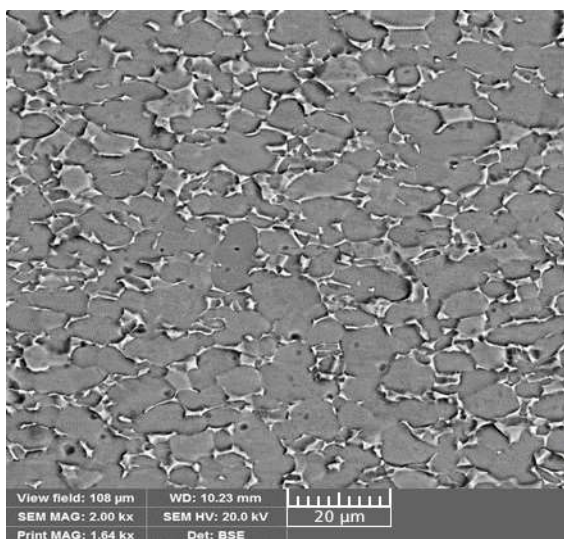
Микроструктура исходного образца титанового сплава ВТ6 и образцов, отожженных при 800, 850 и 920°С, представлена на рисунке 1.



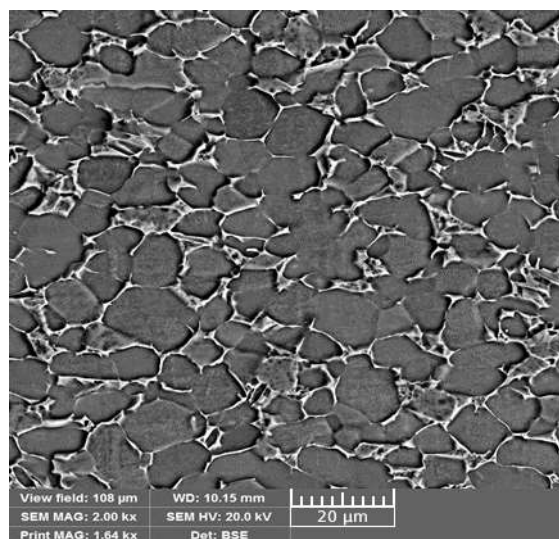
а



б



в



г

Рисунок 1 – Микроструктура образцов из титанового сплава ВТ6 (а - исходное состояние, б - отжиг при T=800 °С, в - отжиг при T=850 °С, г - отжиг при T=920 °С),

Результаты измерений размера зёрен и коэффициентов формы во всех исследованных состояниях титанового сплава ВТ6 приведены в таблице 1.

Таблица 1. Изменение размера зерен образцов сплава ВТ6 при отжиге

Состояние	Средний размер	продольное сечение	поперечное сечение	Коэффициент формы
Исходное	7,43±0,13 мкм	8,23±0,13	6,64±0,13	1,23
После отжига 800°С	9,68±0,16 мкм	10,39±0,21	8,98±0,11	1,15
После отжига 850°С	9,89±0,09 мкм	10,83±0,10	8,95±0,08	1,20
После отжига 920°С	10,99±0,11 мкм	11,54±0,12	10,45±0,11	1,10

Из данных таблицы 1 видно, что с увеличением температуры отжига размер зерна увеличивается, коэффициент формы снижается и после температуры отжига 920°С форма зёрен становится равноосной, границы зерен четкие и равновесные.

На рисунке 2 показана зависимость изменения размера зерна и микротвердости от температуры отжига образцов из титанового сплава ВТ6.

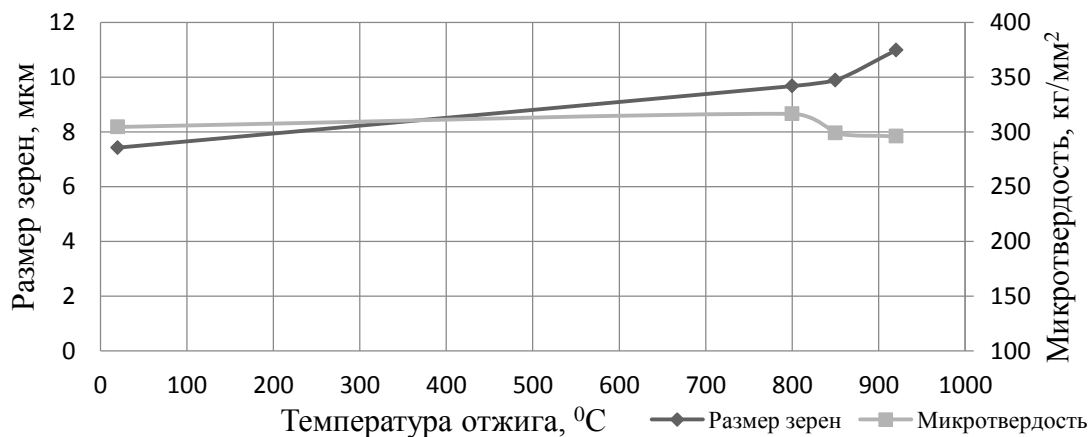


Рисунок 2 – Зависимость размера зерна и микротвердости образцов из титанового сплава ВТ6 от температуры отжига

По рис.2 видно, что с увеличением температуры отжига увеличивается размер зерна, причем до температуры отжига 850°C микротвердость растет не очень сильно, а после 850°C наблюдается существенный рост зерен. Обусловлено это собирательной рекристаллизацией.

С увеличением температуры отжига значения микротвёрдости уменьшаются. Причем, до температуры отжига 800°C понижение микротвёрдости происходит незначительно в пределах погрешности, а при дальнейшем увеличении температуры отжига до 920°C происходит резкий спад микротвёрдости.

Таким образом, в результате проведенного исследования установлено, что в исходном состоянии титанового сплава ВТ6 размер зерна первичной α -фазы равен $7,43 \pm 0,13$ мкм, объёмная доля равна 67,75% и микротвёрдость составляет $304,63 \pm 15,02$ кг/мм². Показано, что с ростом температуры отжига размер зёрен образцов сплава ВТ6 увеличивается. Так, размер зерна первичной α -фазы отожжённого образца при 800°C равен $9,68 \pm 0,16$ мкм, при 850°C равен $9,89 \pm 0,09$ мкм и при 920°C равен $10,99 \pm 0,11$ мкм. Выявлено, что с увеличением температуры отжига микротвердость уменьшается.

ИЗМЕНЕНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК СПЛАВА АК5М2, МОДИФИЦИРОВАННОГО ВАКУУМНО-ДУГОВЫМ МЕТОДОМ

Серебрякова А.А., Шляров В.В., Загуляев Д.В., Шлярова Ю.А.

*Сибирский государственный индустриальный университет, Новокузнецк
aserebrakova87@gmail.com*

Модификация свойств поверхностных слоев легких металлов и сплавов, таких как сплавы алюминия с кремнием [1], является актуальной задачей до настоящего времени [2], что связано с широким применением этих материалов в промышленности, например, в автомобилестроении [3]. Известно, что в процессе эксплуатации деталей, изготовленных из различных металлов и сплавов, в первую очередь нагрузку принимает поверхность материала.

В работе исследованы механические характеристики сплава АК5М2 упрочненного нанесением титанового покрытия. Покрытия различной толщины (1, 3, 5 мкм) нанесены вакуумно-дуговым методом на образцы в форме пропорциональных лопаток.

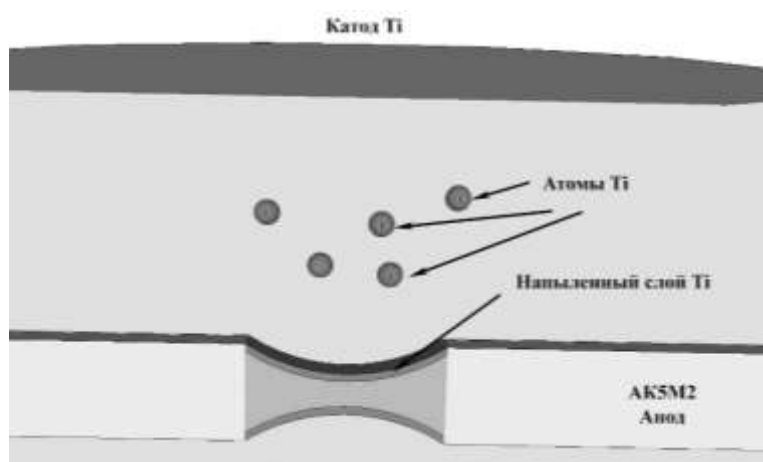


Рис.1 Формирование пленки титана вакуумно-дуговым методом на поверхности образцов силумина АК5М2

Образцы подвергали двум видам механических испытаний: одноосное растяжение с постоянной скоростью и усталостное нагружение. Состояние элементного и фазового состава, дефектной субструктуры системы «пленка/подложка» изучали методами сканирующей и просвечивающей дифракционной электронной микроскопии, выявлено, что вакуумно-дуговое напыление пленки титана сопровождается формированием многослойной системы.

Методами микрорентгеноспектрального анализа выявлено, что переходный слой обогащен атомами кремния и содержит атомы титана и алюминия. Индексирование микроэлектроннограммы, полученной с напыленной пленки, выявило присутствие, кроме рефлексов α -Ti, рефлексов кремния, алюминиды титана состава Al_3Ti , силицида титана состава Ti_5Si_3 . Данные микрорентгеноспектрального анализа выявили наличие термодиффузионных процессов, происходящих при напылении пленки титана на силумин.

Контактным нанопрофилометром были проведены исследования шероховатости напыленной поверхности, на основании которых установлено, что шероховатость Ra поверхности лопаток сплава АК5М2 после напыления пленки титана толщиной 5 мкм снижается в 2,6 раза по отношению к шероховатости лопаток силумина до напыления пленки титана. Конечным итогом исследования сплава АК5М2 упрочненного нанесением

титанового покрытия стали значительные качественные и количественные преобразования исследуемых характеристик.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 19-79-10059, <https://rscf.ru/project/19-79-10059/>

Литература

1. Шляров, В.В. Увеличение механических характеристик сплава АК5М2, упрочненного методом вакуумно-дугового нанесения металлических покрытий/ В.В. Шляров, А.А. Серебрякова, Д.В. Загуляев, Иванов Ю.Ф., Устинов А.М.// Инженерная физика. – 2023. - №4. - С. 38-47.
2. Основы фрактографического анализа изломов образцов из конструкционных сплавов: учеб. пособие / М.К. Чегуров, С. А. Сорокина; НГТУ им. Р. Е. Алексеева. – Н. Новгород, 2018. – 79 с
3. Inkson B.J. Scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM) for materials characterization, in: Materials Characterization Using Nondestructive Evaluation (NDE) Methods / K. Dos Santos (Ed.). – Elsevier Ltd, 2016. – Pp. 17-43.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОФИЛЯ ФРОНТА ДЕТОНАЦИИ В ГРАНУЛИРОВАННЫХ ВЗРЫВЧАТЫХ ВЕЩЕСТВАХ

С.А. Серопян¹, А.Ю. Малахов¹, И.В. Денисов¹, Н.Н. Ниезбеков¹, Д.В. Шахрай²,
В.А. Сосиков²

¹ *Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мерджанова
РАН, Черноголовка*

² *Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии
РАН, Черноголовка
stepan.seropyan@yandex.ru*

Сварка взрывом является перспективным методом получения соединений из разнородных материалов, которые другими методами сварки получить невозможно. Существует большое количество параметров, влияющих на получение равнопрочного и сплошного соединения материалов сваркой взрывом [1]. Одним из важных параметров данного метода является скорость детонации взрывчатого вещества (ВВ), а также вид профиля распространения фронта детонации [2, 3].

Для исследования детонационных процессов во ВВ применяются дискретные и непрерывные методы регистрации кинематических и динамических параметров. Высокоскоростная съемка быстропротекающих процессов с использованием электронно-оптических преобразователей реализуется в современных отечественных и зарубежных камерах [4].

В соответствии с гидродинамической теорией, возбуждение и передача детонации вызываются распространением во ВВ ударной волны. За фронтом ударной волны протекает интенсивная химическая реакция с постоянной скоростью, превышающей скорость звука во ВВ, в тонком слое, непосредственно прилегающем к фронту волны. Характер движения и очертание фронта детонации зависит от способа инициирования ВВ, что имеет большое значение при сварке взрывом. В связи с этим, при отработке режимов сварки взрывом необходимо измерять действительную скорость детонации заряда ВВ и выбирать подходящий способ инициирования для корректировки параметров процесса сварки взрывом.

Для определения влияния геометрических параметров фронта детонации на профиль границы соединения по всей площади биметалла были проведены эксперименты по фоторегистрации распространения фронта детонации в плоском заряде ВВ в зависимости от способа его инициирования. Поверхность плоского заряда ВВ накрывали прозрачным материалом с нанесёнными контрольными линиями для измерения скорости детонации в процессе фотосъёмки.

Цель работы заключалась в исследовании профиля фронта детонации в смеси гранулированной пористой аммиачной селитры с дизельным топливом (игданит). Установление зависимости между формой иницирующего заряда взрывчатого вещества и характером распространения фронта детонации.

В качестве основного заряда ВВ использовалась смесь пористой аммиачной селитры (ТУ 2143-073-05761643-2013) с 5,5 % дизельным топливом, для инициирования детонации применяли боевик из аммонита №6ЖВ (ГОСТ 21984-76). Взрывчатое вещество укладывалось на стальную пластину толщиной 3×200×300 мм. Высота исследуемого основного заряда ВВ составила 30 мм. Формирование профиля детонационной волны осуществляли конфигурацией укладки боевика из аммонита (полосой, дугой). Для фотофиксации процесса детонации сверху использовалось зеркало, расположенное под углом 45° к сборке. Для фоторегистрации профиля детонации в заряде ВВ использовалась высокоскоростная камера НАНОГЕЙТ 22/16. Схема проведения эксперимента представлена на рисунке 1.

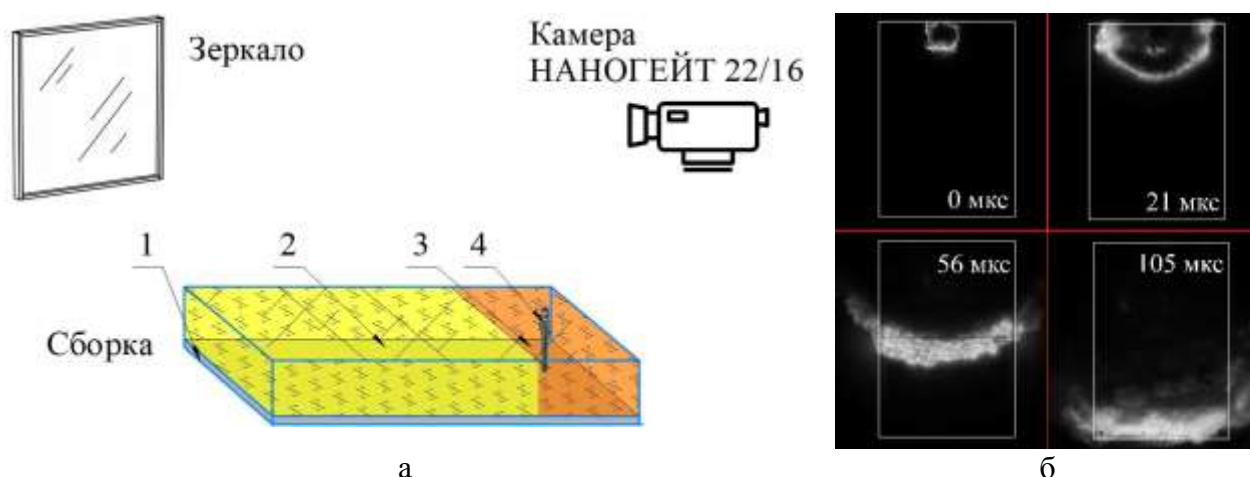


Рис. 1. Принципиальная схема и результаты эксперимента (а) 1 – стальная пластина, 2 – игданит, 3 – аммонит БЖВ, 4 – детонатор, (б) кадры регистрации профиля фронта детонации ВВ

Фоторегистрация процесса детонации ВВ позволила исследовать распространение зоны химической реакции в аммоните и смеси пористой аммиачной селитры с дизельным топливом.

В процессе исследования способа инициирования ВВ из смеси пористой аммиачной селитры установлены особенности распространения фронта детонации по всей площади заряда, а именно, нарушение сплошности зоны химической реакции в отличие от аммонита и обтекании ею гранул селитры, что влечёт развитию нестабильности процесса химической реакции на больших площадях.

Использование вышеописанного метода позволяет исследовать влияние различных параметров на структуру и форму детонационной волны во взрывчатых веществах.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-19-00446, <https://rscf.ru/project/23-19-00446/>.

Литература

1. Кузьмин С.В., Лысак В.И., Рыбин В.В., Пеев А.П. Особенности пластической деформации металла околошовной зоны при сварке взрывом разнородных металлов // Известия ВолгГТУ. – 2010. – Т.5, №4. – С. 4–11.
2. Меньшиков П. В., Кутуев В. А., Жариков С. Н. Анализ результатов исследований методик расчета скорости детонации взрывчатых веществ. Проблемы недропользования, №. 3, 2022, С. 91-103.
3. И. Ф. Кобылкин, В. В. Селиванов. Возбуждение и распространение взрывных превращений в зарядах взрывчатых веществ. Москва: Издательство МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2015. 354 с.].
4. Физика взрыва / Под ред. Л.П. Орленко. Изд. 3-е, перераб. В 2 т. – М.:ФИЗМАТЛИТ, 2002.
5. Баум, Ф.А. Физика взрыва. [Текст] /Ф.А. Баум, В.М. Кудинов - М.: Наука, 1975. - 704 с.

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПЕРЕМАГНИЧИВАНИЯ ТОНКИХ ПЛЕНОК С РЕШЕТКОЙ АНТИТОЧЕК

С.С. Симакова, И.В. Тихомиров, С.В. Белим

Омский государственный технический университет, Омск
sofyabelim@mail.ru

Тонкие пленки с массивом пор, расположенном в узлах прямоугольной или гексагональной решетки, являются перспективным материалом для устройств спинтроники [1]. Главная особенность этих метаматериалов состоит в возможности регулирования их магнитных свойств с помощью изменения геометрических размеров пор и расстояния между ними [2,3]. Для эпитаксиальных пленок, выращенных на подложках, экспериментально наблюдается присутствие оси легкого намагничивания, перпендикулярного подложке [4]. Эта же анизотропия наблюдается для тонких пленок с упорядоченным массивом пор [3]. В связи с этим магнитное поведение тонких пленок может быть описано с помощью модели Изинга. Каждому атому с номером i сопоставляется значение спина S_i , которое может принимать одно из двух значений (+1/2 или -1/2). Взаимодействие между спинами носит обменный характер. Так как расстояние между атомами меняется слабо, то обменное взаимодействие характеризуется константой обменного взаимодействия J , одинаковой для всех пар спинов. Гамильтониан такой системы:

$$H = -J \sum_{\langle i,j \rangle} S_i S_j + \mu_B h_0 \sum_i S_i.$$

В первом слагаемом суммирование выполняется только по парам ближайших соседей, так как обменное взаимодействие быстро убывает с расстоянием. Второе слагаемое описывает взаимодействие спинов с внешним магнитным полем. h_0 – напряженность внешнего магнитного поля. μ_B – магнетон Бора. При компьютерном моделировании удобнее работать с относительными единицами для температуры и напряженности магнитного поля.

$$T = k_B t / J, \quad h = \mu_B h_0 / J.$$

k_B – постоянная Больцмана. t – термодинамическая температура.

Моделирование проводилось для систем с кубической кристаллической решеткой размером $L \times L \times D$. D – толщина пленки в моноатомных слоях (ML). L – линейные размеры пленки. Пленка располагалась параллельно плоскости OXY и была ограничена плоскостями $z = 0$ и $z = D - 1$. Спины направлены вдоль оси OZ. Магнитное поле также было направлено вдоль оси OZ. В направлениях OX и OY накладывались периодические граничные условия для описания бесконечной пленки.

Целью моделирования была зависимость намагниченности системы от внешнего магнитного поля. Намагниченность системы вычислялась как среднее значение спина системы.

$$m = \left(\sum_i S_i \right) / N.$$

N – общее количество спинов в системе.

Для поиска состояния системы применялся метод Монте-Карло, алгоритм Метрополиса. Устанавливалось начальное значение напряженности магнитного поля h_{max} после чего система приводилась в равновесное состояние с помощью большого числа шагов Монте-Карло на спин. После этого магнитное поле изменялось на небольшой шаг Δh и система вновь приводилась в состояние равновесия. При малом изменении магнитного поля требуется небольшое количество шагов Монте-Карло. Последовательными шагами магнитного поля оно уменьшалось до значения $-h_{max}$. После этого магнитное поле увеличивалось обратно до значения h_{max} с тем же шагом Δh . Для каждого значения напряженности магнитного поля вычислялась намагниченность системы. График

зависимости намагниченности от напряженности магнитного поля представляет собой петлю гистерезиса. Точка пересечения петли гистерезиса определяет коэрцитивную силу для системы.

Компьютерный эксперимент выполнялся для систем с линейным размером $L = 64$. Толщина пленки изменялась от $D = 2 ML$ до $D = 16 ML$ с шагом $\Delta D = 2 ML$. Параметры магнитного поля: $h_{max} = 0.5$, $\Delta h = 0.01$. Система находилась при температуре $T = 2.5$, что обеспечивает ферромагнитную фазу. Сначала исследовались сплошные пленки. После этого в пленке делались поры с линейным размером $a \times a$. Изучались пленки с двумя значениями размера пор: $a = 4$ и $a = 8$. Поры размещались в узлах квадратной сетки с периодом $d = 16$. Примеры петель гистерезиса для непрерывной пленки и пленки с порами размером $a = 8$ при различной толщине пленки представлены на рисунке 1.

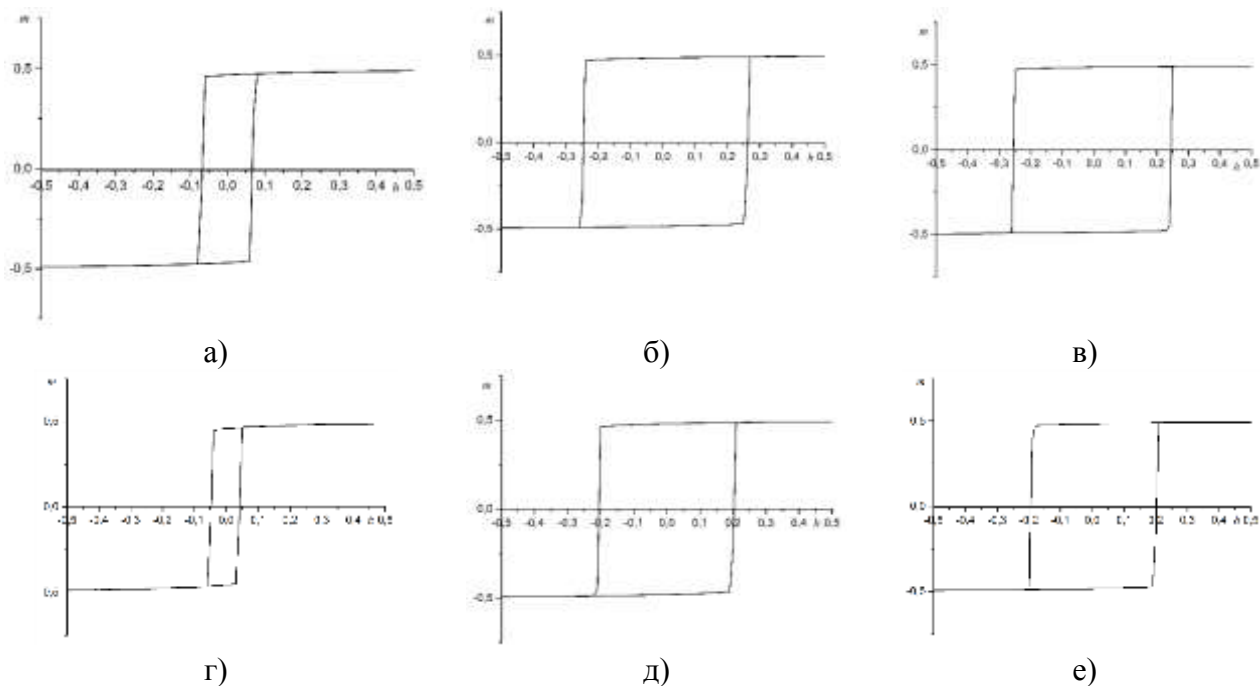


Рис. 1. Примеры петель гистерезиса для непрерывной пленки и пленки с порами размером $a = 8$ при различной толщине пленки: а) непрерывная пленка при $D = 2 ML$, б) непрерывная пленка при $D = 8 ML$, в) непрерывная пленка $D = 16 ML$, г) пленка с порами $a = 8$ толщиной $D = 2 ML$, д) пленка с порами $a = 8$ толщиной $D = 8 ML$, е) пленка с порами $a = 8$ толщиной $D = 16 ML$.

Как видно из рисунка 1 ширина петли гистерезиса увеличивается с ростом толщины пленки. Эта закономерность наблюдается как для непрерывных пленок, так и для пленок с массивом пор. При этом появление пор уменьшает ширину петли гистерезиса. Ширина петли гистерезиса определяет коэрцитивную силу. Значение коэрцитивной силы вычислялось по точке пересечения кривой намагничивания с осью абсцисс. Зависимость коэрцитивной силы H_c от толщины пленки D для сплошной пленки и пленок с массивом пор, имеющих линейные размеры $a = 4$ и $a = 8$ представлена на рисунке 2.

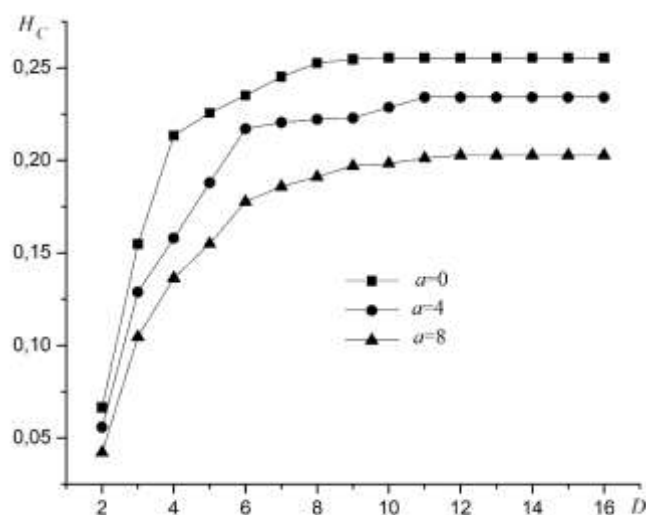


Рис.2. Зависимость коэрцитивной силы H_c от толщины пленки D для сплошной пленки ($a = 0$) и пленок с массивом пор, имеющих линейные размеры $a = 4$ и $a = 8$.

Как видно из рисунка 2 коэрцитивная сила растет нелинейно с увеличением толщины пленок для всех рассматриваемых систем. При этом увеличение размера пор снижает коэрцитивную силу. Во всех случаях коэрцитивная сила выходит на насыщение, начиная с пленок толщиной $D = 12 ML$. Отсюда следует, что, меняя геометрические размеры системы, можно влиять на магнитные свойства пленки.

Работа выполнена при поддержке Российского Научного Фонда, грант № 23-29-00108.

Литература

1. D.C. Leitao et al. //J. Phys.: Condens. Matter. 2013. V. 25. P. 066007. DOI: 10.1088/0953-8984/25/6/066007
2. C.C. Wang, A.O. Adeyeye, N. Singh. // Nanotechnology. 2006. V. 17. P. 1629-1636. DOI: 10.1088/0957-4484/17/6/015
3. S.V. Belim, I.V. Bychkov. // Nanomaterials. 2022. V. 12. P. 3705. DOI: 10.3390/nano12203705
4. S. Tacchi et al. //IEEE Transactions on Magnetics. 2010. V.46, N.6. P. 1440-1443. DOI: 10.1109/TMAG.2009.2039775

ИЗМЕНЕНИЕ СТРУКТУРЫ СПЛАВА Al-3 вес.%Cu В ПРОЦЕССЕ РАВНОКАНАЛЬНОГО УГЛОВОГО ПРЕССОВАНИЯ ПРИ 400°C (0,75 T_{пл})

Ситдигов О.Ш., Загитов Р.Р., Автокротова Е.В., Маркушев М.В.

*Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, Уфа,
sitdikov.oleg@imsp.ru*

Известно, что материалы с (ультра)мелкозернистой структурой имеют ряд преимуществ перед своими крупнозернистыми аналогами, поэтому разработка методов получения такой структуры становится все более актуальной. Равноканальное угловое прессование (РКУП) является распространенным методом интенсивной пластической деформации для измельчения зерен, в том числе при высоких температурах. Повышение температуры целесообразно, например, при обработке труднодеформируемых и/или хрупких материалов. Однако, из-за ограниченного числа исследований, имеющиеся данные не дают полного представления о структурных изменениях при высокотемпературном РКУП.

В данной работе было проведено исследование эволюции микроструктуры в ходе РКУП при температуре 0,75 T_{пл} модельного бинарного сплава Al-3 вес.%Cu, являющегося типичным представителем сплавов матричного типа с высокой энергией дефектов упаковки.

Сплав был получен литьем в металлическую изложницу. Перед деформацией слитки сплава гомогенизировали при температуре 520°C в течение 4 часов с последующим охлаждением в печи со скоростью 1°C/мин. РКУП прутков диаметром 20 мм и длиной 100 мм проводили по маршруту А в изотермических условиях при температуре 400°C до степени деформации $\epsilon=12$ с охлаждением в воде и перенагревом перед последующей деформацией на каждом переходе.

Структура гомогенизированного слитка состояла из равноосных зерен диаметром от 200 до 400 мкм (рис. 1а). Наряду с грубыми (до 3 мкм) избыточными интерметаллидными фазами на основе примесей Fe и Si, в матрице присутствовали выделения фазы Θ (Al₂Cu), сформировавшиеся при медленном охлаждении слитка до комнатной температуры. При выполнении первого цикла РКУП часть выделений растворялась, а оставшиеся коагулировали (рис. 1б, в), и этот процесс продолжался на последующих проходах.

Установлено, что:

1) при деформации со степенью $\epsilon < 4$ исходные зерна вытягивались в направлении сдвига (рис. 2а-в). При этом происходило образование деформационных полос, фрагментирующих структуру (рис. 3а). Дальнейшее увеличение числа и разориентировки границ полос от мало-/среднеугловых до высокоугловых значений приводило к формированию новой зеренной структуры сплава.

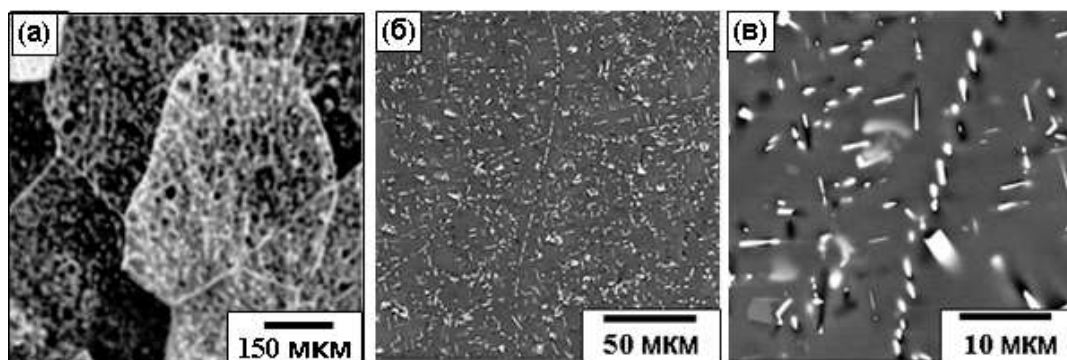


Рис. 1. Структура сплава Al-3 вес.%Cu после гомогенизации (а) и последующего нагрева и часовой выдержки перед РКУП (б, в)

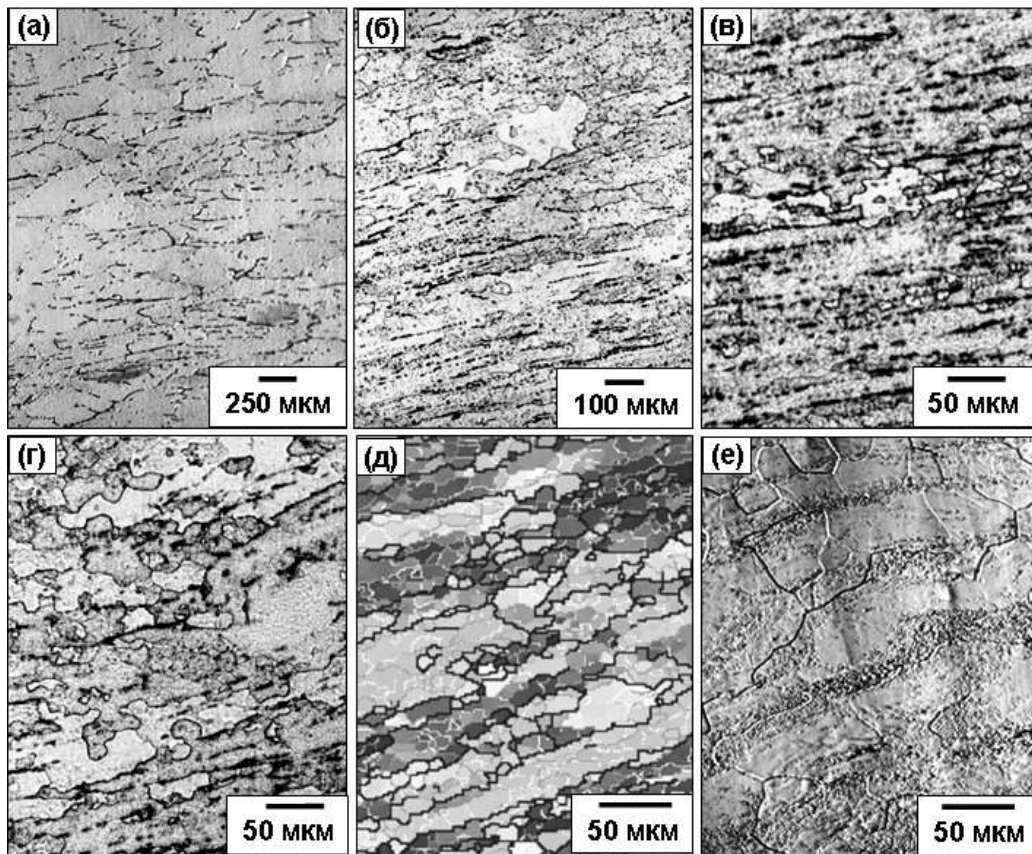


Рис. 2. Структура сплава Al-3 вес.%Cu, подвергнутого РКУП: (а) $\epsilon=1$; (б) $\epsilon=2$; (в) $\epsilon=4$; (г-е) $\epsilon=12$. (а-г) оптическая металлография; (д) EBSD анализ (карта IPF); (е) сканирующая электронная микроскопия

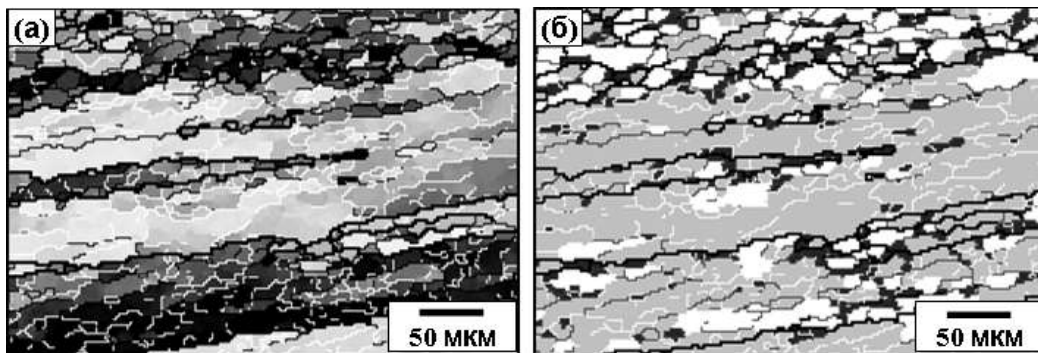


Рис. 3. IPF EBSD карта (а) и карта рекристаллизованной структуры (б) сплава Al-3 вес.%Cu после РКУП до $\epsilon=2$

2) изменение структуры матрицы при РКУП также происходило в результате развития статической рекристаллизации, которая имела место при пребывании заготовки в выходном канале РКУ-оснастки после прохождения зоны деформации и при повторном нагреве заготовки между проходами. Статически рекристаллизованные зерна (белые области), сформировавшиеся в сплаве после 2 проходов РКУП, показаны на рис. 3б.

3) при деформации со степенями $\epsilon \geq 2$ фиксировали интенсивный рост отдельных зерен (рис.1б, в), количество которых резко возрастало при $\epsilon > 4$. Такие anomalно выросшие зерна вовлекались в деформацию при последующих проходах и, как и исходные зерна, вытягивались и подвергались фрагментации с формированием в них новых (суб)зерен. При $\epsilon=8-12$ устанавливалось «динамическое равновесие» и формирующая структура примерно на 20% состояла из мелких зерен размером около 15 мкм и деформированных крупных зерен

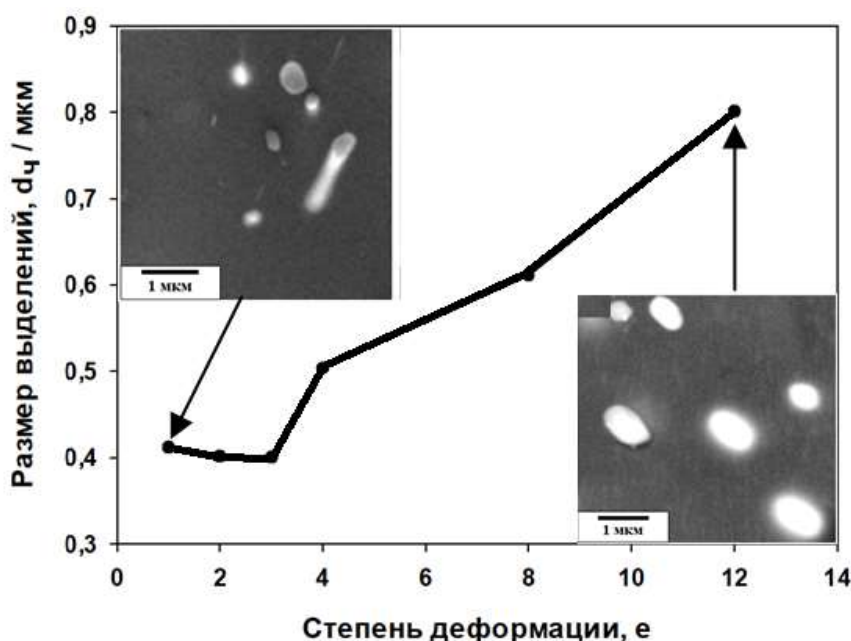


Рис. 4. Изменение среднего размера мелких гомогенно распределенных фаз в процессе РКУП сплава Al-3 вес.%Cu

размером до 100 мкм, содержащих субструктуру (рис. 2г-д). Средний угол разориентировки и доля высокоугловых границ в такой структуре достигали практически постоянных значений около 16° и 30% соответственно.

4) на начальных стадиях РКУП ($e < 4$) выделения Θ фазы (рис. 1) сохраняли размер около 0,4 мкм (рис. 4) и стабилизировали формирующуюся микроструктуру. При этом они препятствовали перераспределению дислокаций на большие расстояния и их аннигиляции, а также ограничивали миграцию субзеренных и зеренных границ, замедляя рост кристаллитов и сдерживая развитие статического возврата и рекристаллизации. В ходе дальнейшего РКУП до 12 проходов выделения укрупнялись до 0,8 мкм и выстраивались в строчки (рис. 2 и 4), что приводило к снижению их стабилизирующего эффекта.

Сделано заключение, что при РКУП сплава Al-3 вес.%Cu даже при температуре около $0,75 T_{пл}$ (400°C) действовал тот же механизм измельчения зерен, связанный с фрагментацией, что и при более низких температурах. При горячей деформации реализация этого механизма была возможной благодаря наличию в матрице мелких вторичных выделений Θ -фазы, которые стабилизировали структуру. При этом трансформация микроструктуры сопровождалась развитием статической рекристаллизации, протекающей во время пребывания заготовки в канале РКУ-матрицы и в процессе межоперационных нагревов, а также коагуляцией и выстраиванием в строчки частиц Θ -фазы. В результате формировались anomalно крупные рекристаллизованные зерна, которые вовлекались в дальнейший процесс деформации. После $e=8-12$ это приводило к образованию смешанной "динамически равновесной" структуры, состоящей из крупных и мелких зерен.

Благодарности. Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ по государственному заданию ИМСП РАН (AAAA-A19-119021390107-8). Исследования проводились на базе Центра коллективного пользования «Структурные и физико-механические исследования материалов».

МОДЕЛИРОВАНИЕ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ УСЛОВИЙ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ МЕТАЛЛОМАТРИЧНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ФОРМИРОВАНИЯ В ИЗДЕЛИИ ТРЕБУЕМОЙ МИКРОСТРУКТУРЫ И УРОВНЯ ПОВРЕЖДЕННОСТИ

Смирнов А.С., Коновалов А.В., Смирнова Е.О., Канакин В.С., Спирина И.А.

Институт машиноведения им. Э.С. Горкунова УрО РАН, Екатеринбург
smirnov@imach.uran.ru

Снижение веса конструкций путем использования материалов с высокой удельной прочностью является современной тенденцией исследований, направленных на повышение энергоэффективности транспортных средств. Одними из таких материалов являются металломатричные композиты (ММК), которые в сравнении со сплавами демонстрируют более высокие характеристики прочности, усталостной долговечности, износостойкости, жёсткости, теплопроводности и электропроводимости.

Конструкционные металломатричные композиты обычно подвергают пластической деформации в условиях высоких температур для формирования требуемых механических свойств, а также придания необходимой формы изделия. Металломатричные композиционные материалы в процессе пластического деформирования при высоких температурах обладают сложным реологическим поведением, проявляющимся во влиянии истории нагружения на кривую сопротивления деформации. Это вызвано тем, что при повышенных температурах деформации в матрице композита происходят конкурирующие процессы упрочнения и разупрочнения. В связи с этим, для корректного описания реологического поведения металломатричных композитов в условиях высоких температур необходимо, чтобы математические модели, описывающие реологическое поведение ММК, учитывали влияние изменения условий нагружения в процессе деформации.

Для определения условий термомеханического воздействия на исследуемые композиты используется структурно-феноменологическая вязкопластическая модель сопротивления деформации, которая описывает реологическое поведение, эволюцию микроструктуры и поврежденности. В модель входят внутренние переменные, описывающие процессы накопления поврежденности, динамической рекристаллизации и возврата с учетом барьерного эффекта, вызванного внедрением армирующих частиц в сплав. Внутренние переменные в модели записаны в виде системы дифференциальных уравнений, куда входят неизвестные параметры, соответствующие текущему состоянию композита. Значения параметров получены по результатам идентификации экспериментальных диаграмм сжатия образцов и данных, полученных методом дифракции отраженных электронов и кинетического микроиндентирования.

В данной работе рассматриваются дисперсно-упрочненные алюмоматричные композиты системы В95-ТiС, произведенные по жидкофазной ex-situ технологии. На рис. 1 приведено изображение распределения частиц и зеренной микроструктуры в ММК В95\5% ТiС.

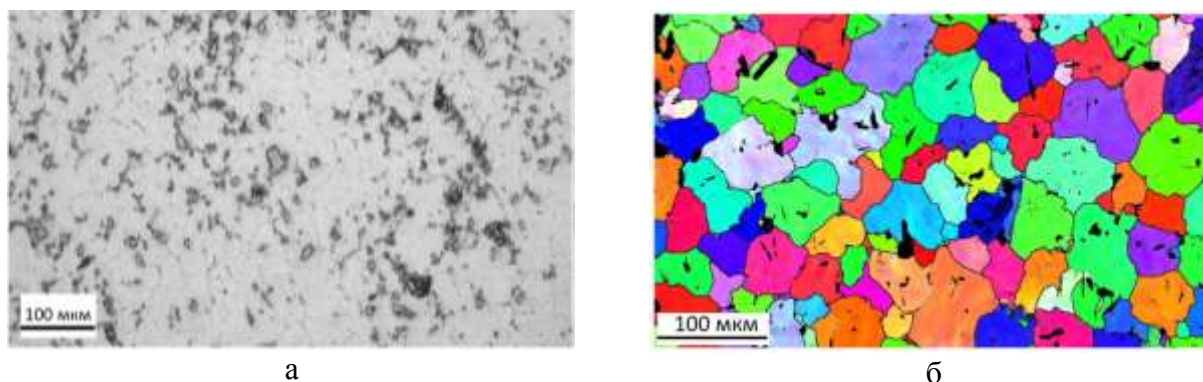


Рис. 1. Распределение частиц TiC с фракционным составом F800 (а) и зёрненная микроструктура в композите В95\5% TiC (б). Изображения микроструктур материалов соответствуют состоянию, полученному сразу после отливки расплава в изложницу, имеющей температуру 450 °С

Идентификация модели проведена с использованием теории идентификации динамических процессов. Для этого в эксперименте реализованы сложные законы нагружения образцов, при которых скорость деформации постоянно изменяется: участки возрастания скорости чередуются с участками ее уменьшения (рис. 2). Эксперименты проведены в диапазоне температур 300-500 °С и скоростном диапазоне 0,1–5 1/с. Для идентификации модели также требуется знать количественные характеристики процессов рекристаллизации, возврата и накопленной поврежденности. Количественные данные о процессах возврата и рекристаллизации были определены на основе данных метода дифракции отраженных электронов, а данные об эволюции поврежденности в композите в зависимости от термомеханических параметров деформирования были получены на основе данных микромеханических испытаний образцов с использованием техники кинетического микроиндентирования (рис. 3).

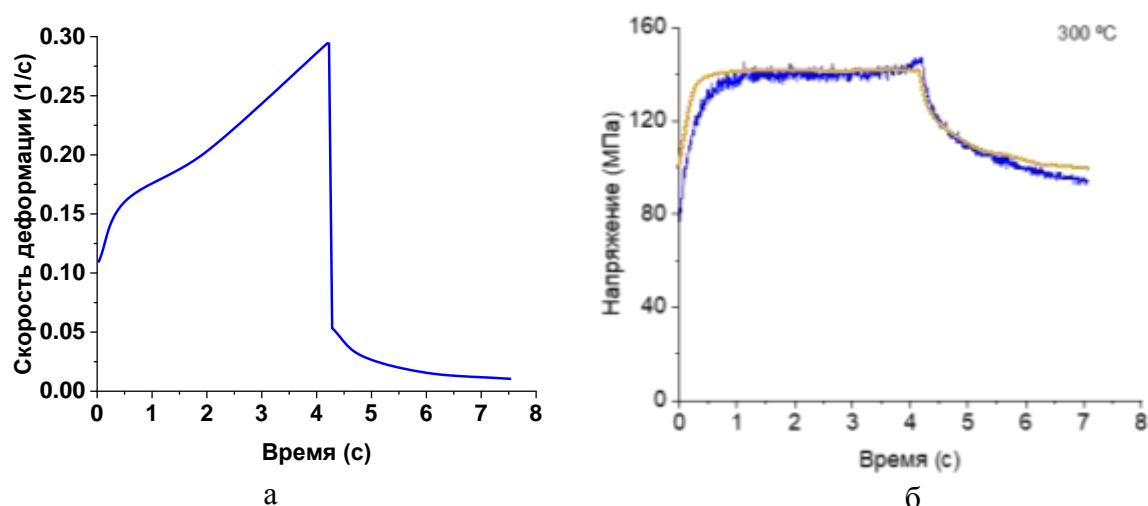
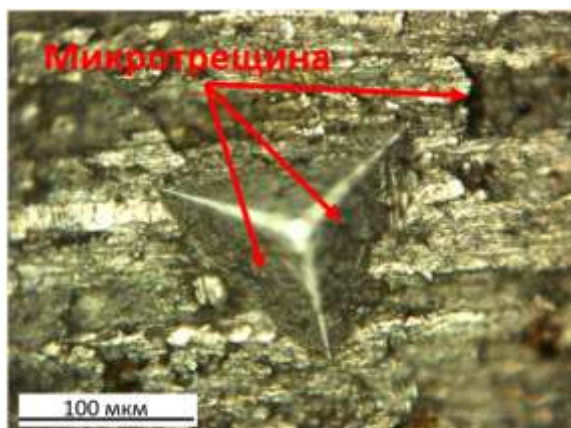
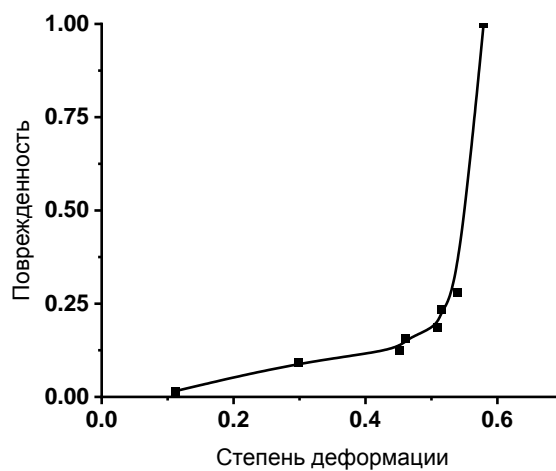


Рис. 2. Зависимость скорости деформации (а) и сопротивления деформации (б) от времени деформации для композита В95 с 5% TiC при температуре 300 °С. Синяя кривая соответствует экспериментальным данным, полученным для закона нагружения, приведенному на рис. (а); желтая кривая – результаты идентификации модели сопротивления деформации



а



б

Рис. 3. Отпечаток от индентера Берковича (а) при нагрузке 9Н на боковой поверхности образца из ММК В95\5 %TiC после сжатия при температуре 300 °С и уровне поврежденности, равном 0.28, а также зависимость накопления поврежденности ММК В95\5 %TiC от степени деформации при температуре 300 °С

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 22-29-00428.

АТОМНАЯ И ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА ЗОЛОТЫХ НАНОТРУБОК: DFT+U ПОДХОД

Е.Р. Созыкина, С.А. Созыкин

Южно-Уральский государственный университет, Челябинск
sozykinaer@susu.ru

Интерес исследователей к наноматериалам на основе золота связан с широким спектром их потенциальных и реальных применений, особое место среди которых занимают сенсорика и медицинские приложения [1, 2]. Золото на наномасштабе может быть структурировано по-разному и образовывать наночастицы, наносферы, наностержни, нанокластеры, наноцветы и нанопроволоки.

Золото [3], как и ряд других элементов, может существовать в форме нанотрубок [4]. При компьютерном моделировании свойств нанообъектов широко используются квантово-химические программы, реализующие теорию функционала плотности (DFT). Для систем с сильными корреляциями увеличения точности расчетов можно добиться, вводя эмпирический параметр, характеризующий кулоновское отталкивание электронов. Этот подход реализован в большом числе программ, и он ненамного требовательнее к вычислительным ресурсам, чем обычный DFT расчет. Ранее нами проводились исследования одностенных золотых нанотрубок (ОЗНТ) как в рамках теории функционала плотности [5], так и путем аналитического решения уравнений модели Хаббарда [6]. Цель настоящей работы – изучение зависимости структуры и электронных свойств золотых нанотрубок от параметра U в методе DFT+ U .

Объектами моделирования в данной работе выступали хиральные нанотрубки $(3, m)$ с $m = 1-2$; $(4, m)$ с $m = 1-3$; $(5, m)$ с $m = 1-4$; и нанотрубки с зеркальной симметрией $(4, 4)$, $(5, 5)$, $(n, 0)$, где $n = 4-15$. На рис. 1 показаны атомные структуры некоторых из них. Диаметры рассмотренных нанотрубок лежали в диапазоне от 0,4 до 1,3 нм. При проведении расчетов использовались периодические граничные условия. При этом элементарные ячейки моделей золотых нанотрубок $(n, 0)$ содержали $2n$ атомов, а для хиральных нанотрубок число атомов составляло от 14 для ОЗНТ $(4, 1)$ до 122 для ОЗНТ $(5, 4)$. Расчетная ячейка имела форму параллелепипеда, ребра которого параллельны осям декартовой системы координат. Ось нанотрубки параллельна одной из осей координат. Параметр трансляции вдоль оси каждой нанотрубки варьировался из условия минимума энергии для каждого из значений параметра U , а в двух других направлениях параметры трансляции составляли 5 нм, что исключало взаимодействие исследуемой нанотрубки со своими периодическими изображениями.

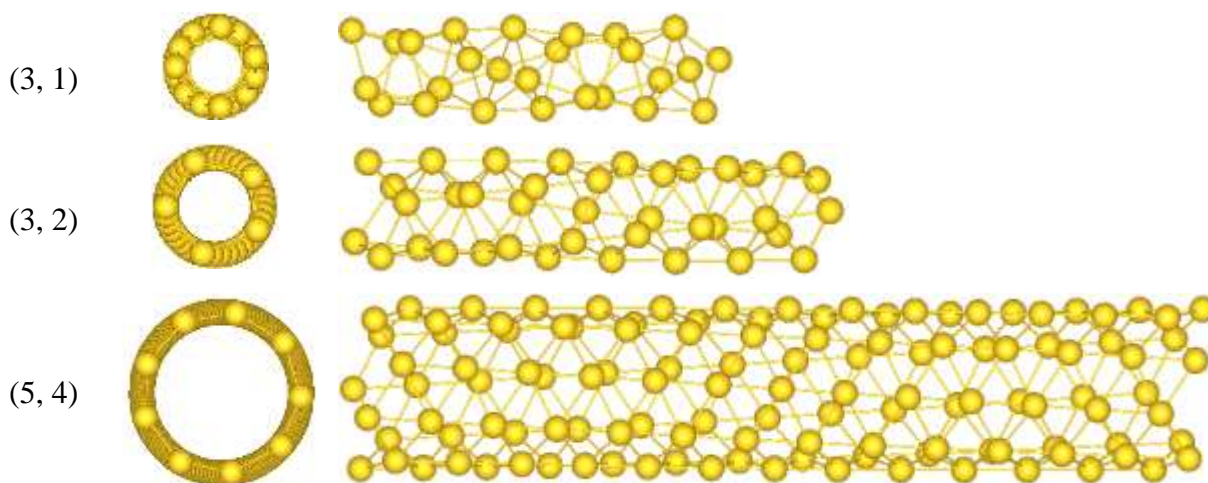


Рис.1. Атомная структура золотых нанотрубок

Существуют различные методики расчета параметра U , но наибольшее распространение получила его подгонка под наблюдаемый параметр. Для золотых нанотрубок экспериментально подтверждено лишь существование. Свойства не измерены. Соответственно, отсутствует параметр, под который можно было бы подгонять параметр U . Поэтому мы приведем результаты для величин U в широком диапазоне значений: от нуля до 9 эВ. Отметим, что параметр этот не является переносимым: он зависит от деталей расчетного метода, а не только от физической природы изучаемой системы. Таким образом, наша работа показывает диапазон возможных изменений результата моделирования от учета / не учета кулоновского отталкивания.

Межатомные расстояния Au-Au в нанотрубке не одинаковы для связей, ориентированных под разными углами к оси нанотрубки: связи, направленные под углом к оси длиннее тех, которые направлены в направлении оси. Разность этих величин уменьшается с ростом диаметра нанотрубки.

Золотые нанотрубки обладают металлическим типом электрической проводимости. Вклад в плотность состояний на уровне Ферми вносят 5d и 6s электроны. Несмотря на то, что на 5d уровне 10 электронов, а на 6s всего один, как правило, вклад 5d электронов лишь для нескольких исследованных нанотрубок втрое превышал вклад от 6s электронов. А для некоторых нанотрубок, например ОЗНТ (5, 4), эти вклады сопоставимы (см. рис. 2).

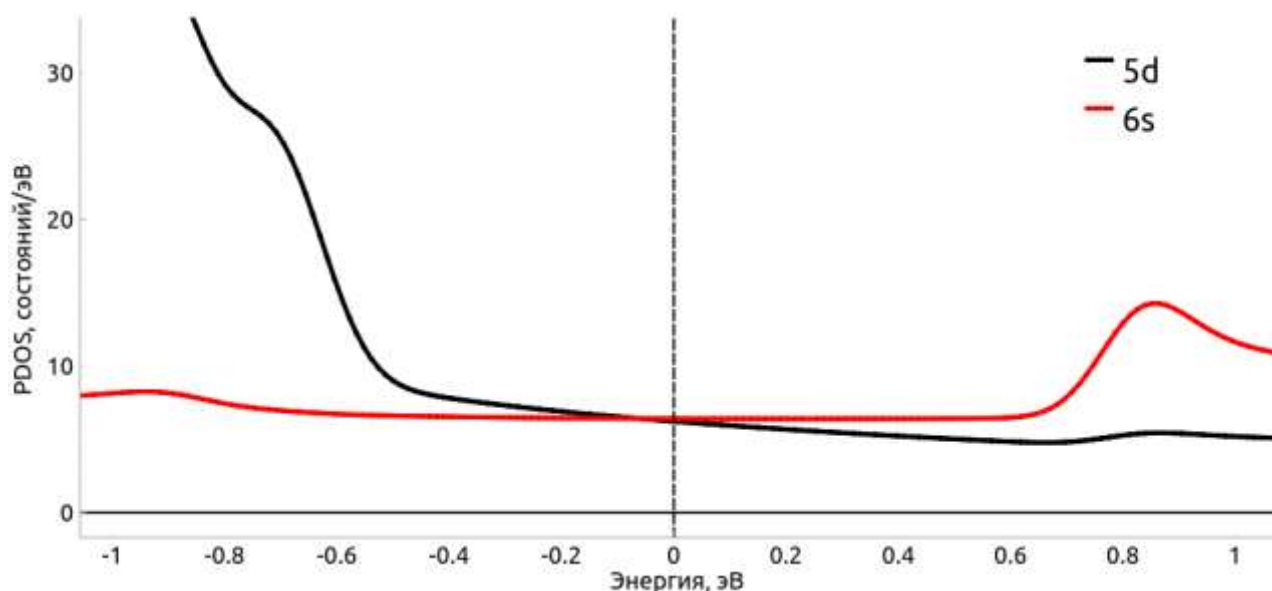


Рис. 2. Парциальная плотность состояний ОЗНТ (5, 4)

Учет кулоновского взаимодействия приводит к уменьшению расстояний между атомами золота: уменьшается и длина нанотрубки, и ее диаметр. Причем это уменьшение происходит практически линейно с увеличением параметра U в интервале от 0 до 9 эВ. В качестве количественного критерия влияния поправки Хаббарда на электронные свойства было выбрано отношение вклада 6s электронов в плотность состояний на уровне Ферми к вкладу 5d электронов. Это отношение за редким исключением увеличивалось на всем исследованном диапазоне значений U , но зависимость для ряда ОЗНТ оказалась нелинейной.

Литература

1. T. Xiao, J. Huang, D. Wang, T. Meng, X. Yang // *Talanta*. 2020. V. 206. Art. №. 120210.
2. S. Siddique, J.C.L. // *Applied Sciences*. 2020. V. 10(11). Art. №. 3824.
3. Y. Oshima, A. Onga, K. Takayanagi // *Physical Review Letters*. 2003. V. 91. Art. №. 205503.
4. M. Serra, R. Arenal, R. Tenne // *Nanoscale*. 2019. V. 11(17). P. 8073–8090.
5. S.A. Sozykin, V.P. Beskachko // *Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures*. 2020. V. 115. Art. №. 113686.
6. G.I. Mironov, E.R. Sozykina // *Low Temperature Physics*. 2019. V. 45(1). P. 113–117.

ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ И СТРУКТУРНЫХ АСПЕКТОВ ЛОКАЛИЗАЦИИ ПЛАСТИЧЕСКОГО СДВИГА ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ВИДАХ ВЫСОКОСКОРОСТНОГО НАГРУЖЕНИЯ

**М.А. Соковиков¹, М.Ю. Симонов², В.В. Чудинов¹, В.А. Оборин¹,
С.В. Уваров¹, О.Б. Наймарк¹**

¹*Институт механики сплошных сред УрО РАН, Пермь*

²*Пермский национальный исследовательский политехнический университет, Пермь*
sokovikov@icmm.ru

Целью данной работы является изучение одного из механизмов локализации пластической деформации обусловленного структурными переходами в ансамблях дефектов мезоуровня при различных видах нагружения [1].

Проводилось исследование механизма локализации пластического сдвига при динамическом нагружении на установке Гопкинсона – Кольского образцов специальной формы, обеспечивающих реализацию плоского деформированного состояния, образцов, в которых реализуется динамическое кручение, скошенных цилиндрических образцов (углы скоса $2^0, 5^0, 7^0$) [2] из сплава АМг6, рис 1.

На оригинальной баллистической установке по исследованию пробивания были нагружены образцы из сплава алюминия АМг6. При высокоскоростном взаимодействии ударника с мишенью реализуется разрушение в виде формирования и выноса пробки. Температурные поля в реализованных процессах высокоскоростного деформирования исследовались «in-situ» с использованием высокоскоростной инфракрасной камеры CEDIP Silver 450M [3-12]. Измеренная температура в зоне локализации не подтверждает традиционные представления о механизме локализации деформации, обусловленном термопластической неустойчивостью для исследуемых материалов и реализованных режимах нагружения, рис 1.

Проведены динамические испытания образцов, специальной формы из сплавов АМг6, Д16 и Сталь 3, на разрезном стержне Гопкинсона-Кольского с применением DIC технологии. Построены поля перемещений и деформаций в образцах специальной формы из сплавов АМг6, Д16 и Сталь 3. Сравнение экспериментально полученных полей температур и полей деформаций с результатами проведенного численного моделирования, проведенного с учетом особенностей кинетики накопления мезодефектов в материале, дает удовлетворительное соответствие с точностью ~20%.

Сохраненные после эксперимента образцы подвергались микроструктурному анализу с помощью оптического интерферометра-профилометра и сканирующего электронного микроскопа. Структурный анализ показал коррелированное поведение ансамбля мезодефектов, которое может быть классифицировано, как структурный переход, обеспечивающий локализацию деформации.

Данные экспериментальных исследований и численного моделирования, проведенного с учетом особенностей кинетики накопления микродефектов в материале, позволяют предполагать, что один из механизмов локализации пластической деформации для исследованных материалов при реализованных условиях нагружения обусловлен скачкообразными процессами в дефектной структуре материалов [3-12].

Исследование выполнено при частичной поддержке гранта Российского научного фонда (проект №21-79-30041).

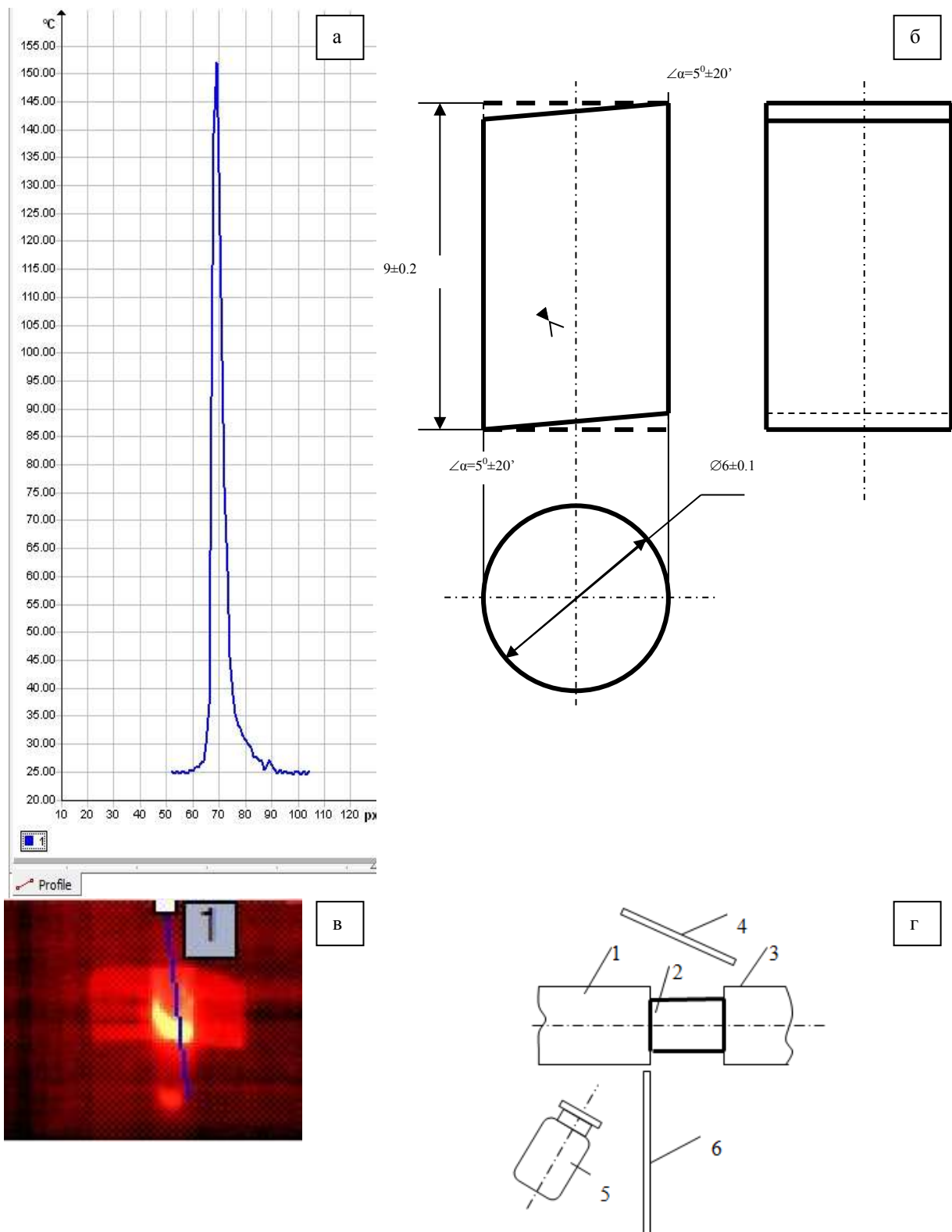


Рис. 1. Зависимость температуры вдоль показанной координаты в выбранный момент времени. Максимальная температура $\sim 142^{\circ}\text{C}$ (а).

Скошенный образец из сплава АМгб для изучения локализации пластической деформации (б)

Изображения скошенного образца из сплава АМгб при в инфракрасных лучах в процессе эксперимента (в).

Схема проведения эксперимента 1- опорный стержень, 2 –образец, 3- нагружающий стержень, 4- зеркало, 5 - инфракрасная камера, 6 – защитный экран (г).

Литература

1. Наймарк О.Б. Коллективные свойства ансамблей дефектов и некоторые нелинейные проблемы пластичности и разрушения // Физическая мезомеханика. 2003. Т. 6. № 4. С. 45-72.
2. Gianfranco D'Anna and Franco Nori Critical Dynamics of Burst Instabilities in the Portevin-Le Châtelier Effect // Physical Review Letters. 2000. V. 85. № 19. P. 4096 – 4099.
3. Соколов М.А., Билалов Д.А., Чудинов В.В., Уваров С.В., Плехов О.А., Терехина А.И., Наймарк О.Б. Неравновесные переходы в ансамблях дефектов при динамической локализации пластической деформации // Письма в Журнал технической физики. 2014. Т. 40. Вып. 23. С. 82 -88.
4. Билалов Д.А., Соколов М.А., Чудинов В.В., Оборин В.А., Баяндин Ю.В., Терехина А.И., Наймарк О.Б. Исследование локализации пластического сдвига в алюминиевых сплавах при динамическом нагружении // Вычислительная механика сплошных сред. 2015. Т. 8. № 3. С. 319-328.
5. Билалов Д.А., Соколов М.А., Чудинов В.В. Многомасштабные механизмы локализации пластической деформации при пробивании преград // Деформация и разрушение материалов. 2017. № 5. С. 43-47.
6. Билалов Д.А., Соколов М.А., Чудинов В.В., Оборин В.А., Баяндин Ю.В., Терехина А.И., Наймарк О.Б. Численное моделирование и экспериментальное исследование локализации пластической деформации при динамическом нагружении образцов в условиях близких к чистому сдвигу // Вычислительная механика сплошных сред. 2017. Т. 10. № 1. С. 103-112.
7. Соколов М.А., Чудинов В.В., Оборин В.А., Уваров С.В., Наймарк О.Б. Изучение механизма разрушения сплавов локализованным сдвигом при динамическом нагружении // Вычислительная механика сплошных сред. 2019. Т. 12, № 3. С. 301-312.
8. Билалов Д.А., Соколов М.А., Баяндин Ю.В., Чудинов В.В., Оборин В.А., Наймарк О.Б. Описание эффекта падения прочности сплава АМг6 с ростом температуры при динамическом нагружении // Вестник ПНИПУ. Механика. 2019. № 5. С. 5-14.
9. Sokolov M.A., Uvarov S.V., Simonov M.Yu., Oborin V.A., Chudinov V.V., Naimark O.B. The study of mechanical and microstructural aspects of localized shear fracture in metals under dynamic loading // Science Direct Procedia Structural Integrity. 2019. V.18. P. 262-267.
10. Соколов М.А., Симонов М.Ю., Билалов Д.А., Ю.Н. Симонов Ю.Н., Наймарк О.Б. Локализация пластической деформации в сплаве АМг6 при динамическом нагружении // Физическая мезомеханика. 2020. Т. 23. № 2. С. 45–57.
11. Соколов М.А., Симонов М.Ю., Оборин В.А., Чудинов В.В., Уваров С.В., Наймарк О.Б. Изучение разрушения локализованным сдвигом сплава амг6 при статическом и динамическом нагружении // Вычислительная механика сплошных сред. 2021. Т. 14. № 3. С. 300-311.
12. Соколов М.А., Оборин В.А., Чудинов В.В., Уваров С.В., Наймарк О.Б. Экспериментальное исследование локализации пластической деформации в сплаве АМг6 при различных видах динамического воздействия // Вестник ПНИПУ. Механика. 2021. №3. С. 154-162.

ПРИМЕНЕНИЕ СВЕТОТРАНСФОРМИРУЮЩИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СОЕДИНЕНИЙ ЛАНТАНОИДОВ В ФОТОВОЛЬТАИКЕ

М.Е. Соколов, А.А. Панченко

Кубанский государственный университет, Краснодар
sokolovme@mail.ru

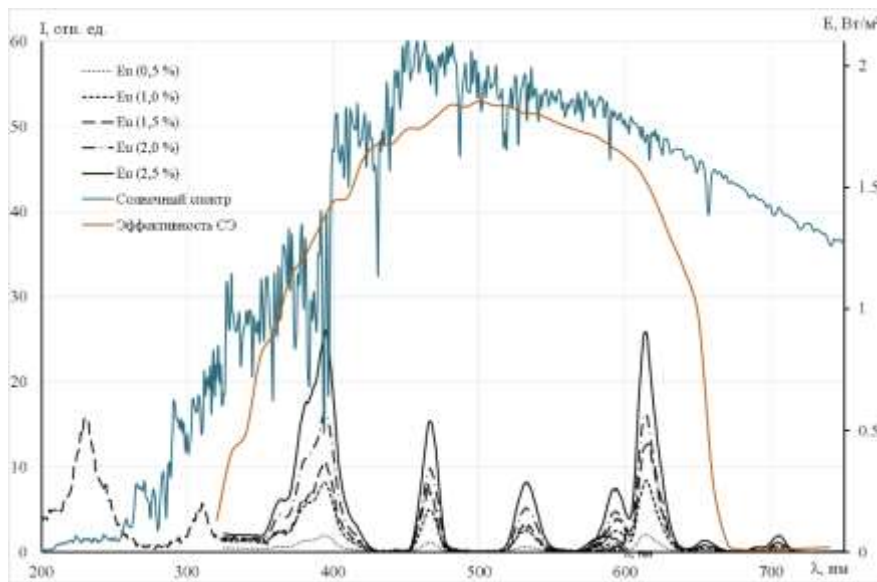
Солнечные батареи (СБ) являются основным источником энергии для разнообразных мобильных и автоматизированных систем и комплексов, требующих постоянного автономного электропитания. Развитие функциональных возможностей подобных устройств в настоящее время ограничивается выходной мощностью солнечных панелей, которая с рядом ограничений может регулироваться ее площадью. Однако ее увеличение во многих случаях приводит к уменьшению полезной нагрузки эксплуатируемых аппаратов, а в случае космических аппаратов на стоимость и возможность вывода их на орбиту. В связи с этим в настоящее время активно ведутся исследования по повышению эффективности фотопреобразователей используемых полупроводниковых солнечных элементов (СЭ).

Современные СЭ используют для генерации электрической энергии узкий диапазон электромагнитного излучения (от 400 до 600 нм), составляющий около 30 % всего оптического спектрального диапазона. Использование энергии УФ и ИК областей ограничивается спектральным несоответствием полупроводников. При условии невозможности дальнейшего увеличения ширины запрещенной зоны полупроводника, расширение рабочего спектрального диапазона СЭ возможно путем использования в структуре СБ светотрансформирующих материалов. Они должны обеспечивать эффективное поглощение энергии неиспользуемого СЭ электромагнитного излучения и переизлучать ее по механизмам восходящего (upper-conversion), нисходящего (down-conversion) или понижающего (down-shifting) светопреобразования, в рабочий спектральный диапазон СЭ. При этом предполагается, что с передней стороны СЭ располагается некий конверсионный или светопреобразующий элемент. Независимо от механизма светотрансформации удобной основой для подобных материалов являются соединения некоторых ионов лантаноидов.

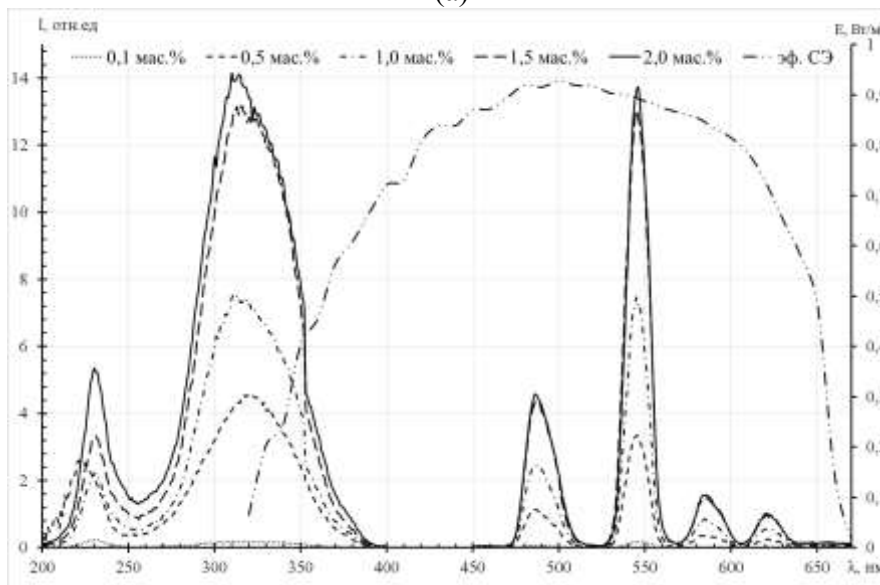
Ранее нами было обнаружено [1], что использование высокоэффективных люминофоров на основе комплексных соединений тербия (III) и европия (III) в ряде случаев приводит к увеличению эффективности фотопреобразования СЭ за счет понижающей светотрансформации. Однако данный эффект нивелируется при их использовании в структуре СБ под ее защитным стеклом. В настоящей работе нами было изучено влияние ионов тербия (III), европия (III) и эрбия (III), введенных в защитное стекло СБ на основные электрофизические характеристики (ток короткого замыкания, напряжение холостого хода и мощность) СЭ.

Как видно на рисунке 1 образцы модифицированных стекол имеют спектры испускания, характерные для соответствующих ионов лантаноидов в области эффективного фотопреобразования GaInP/GaAs/Ge СЭ (450 – 650 нм). Анализ спектров возбуждения, стекол, модифицированных ионами европия (III) и тербия (III), свидетельствует об переизлучении примесными ионами лантаноидов энергии УФ диапазона в область эффективного фотопреобразования СЭ по механизму нисходящего светопреобразования. В случае стекол, модифицированных ионами эрбия (III) возбуждение осуществлялось лазером с длиной волны 808 нм. Наличие полос испускания (352, 394, 413, 454, 486, 652 и 660 нм) в спектре данного стекла отвечающих переходам с $^4I_{13/2}$ на подуровни $^4F_{9/2}$, $^4S_{3/2}$, $^4F_{9/2}$, $^4F_{7/2}$, и $^2H_{11/2}$) связаны со способностью эрбия к повышающему преобразованию фотонов.

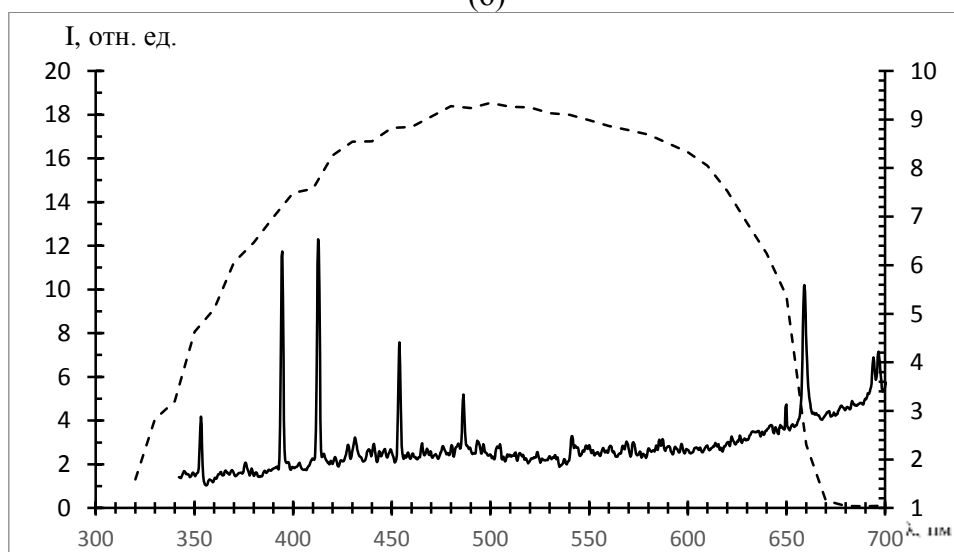
Для оценки влияния концентрации ионов лантаноидов в защитном стекле СБ на эффективность фотоэлектропреобразования солнечного элемента был проведен анализ результатов измерений тока короткого замыкания (I_{sc}) и напряжения холостого хода (U_{oc}) GaInP/GaAs/Ge СЭ (рис.2).



(а)



(б)



(в)

Рис. 1. Спектры люминесценции и возбуждения люминесценции образцов стекол, модифицированных ионами Eu^{3+} (а), Tb^{3+} (б) и Er^{3+} (в) различной концентрации (ω , мас.%)

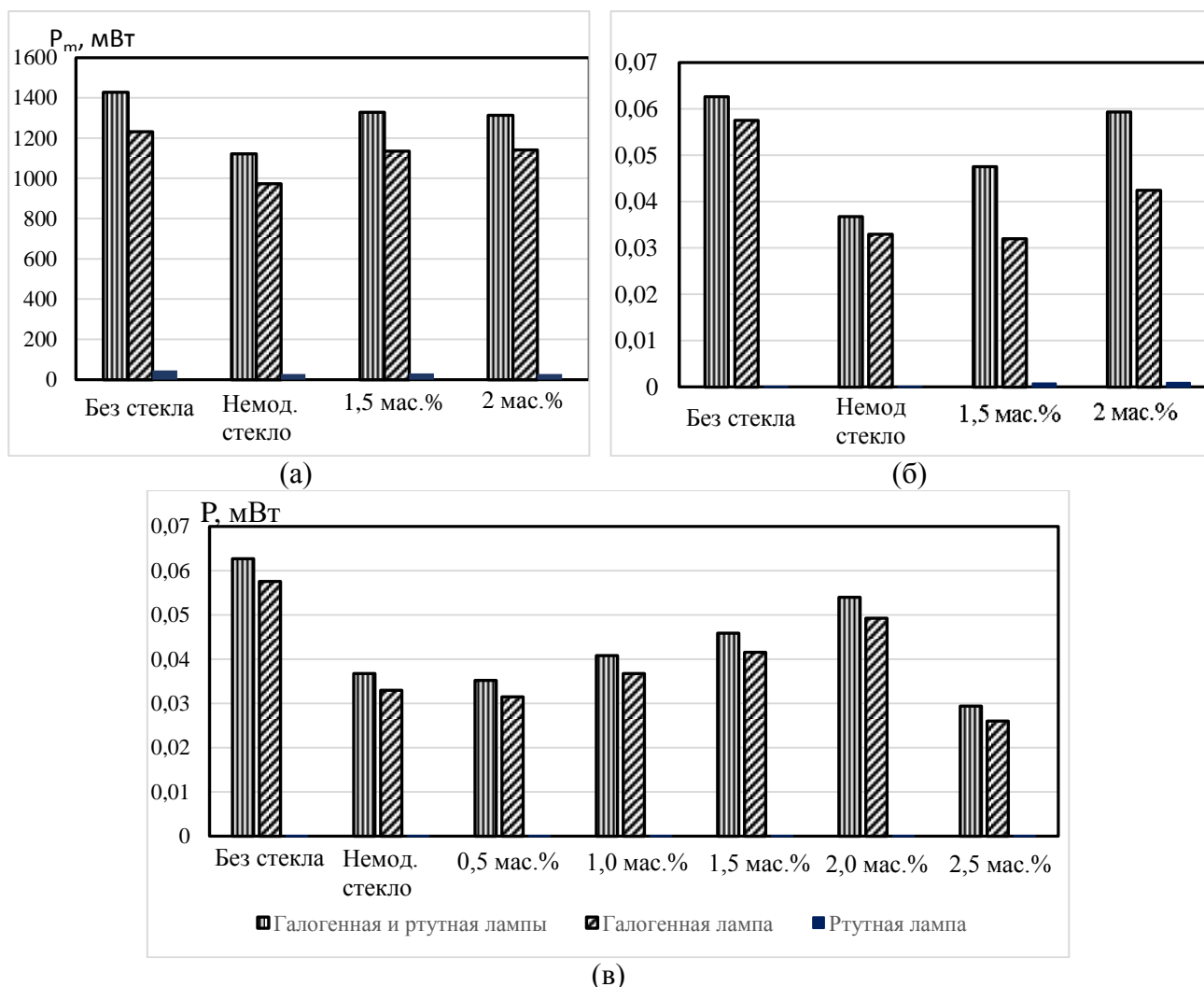


Рис. 2. Влияние концентрации (ω , мас.%) ионов Eu^{3+} (а), Tb^{3+} (б) и Er^{3+} (в) в составе защитного стекла СБ на выходную мощность СЭ

Видно, что модификация защитного стекла ионами тербия (III), европия (III) либо эрбия (III) обеспечивает повышение эффективности фотопреобразования СЭ, что делает подобные люминесцентные стекла перспективным для использования в составе СЭ с целью повышения эффективности их фотопреобразования. При этом стекла, модифицированные ионами тербия (III) и европия (III) работают по механизму нисходящего фотопреобразования, а в случае эрбия (III) – восходящего.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках проекта государственного задания № FZEN-2023-0006 от 13.01.2023 г. тема: «Перспективные вещества, материалы и современные методы исследования объектов и систем для решения задач обеспечения энергоэффективности и безопасности среды обитания»

Литература

1. Panyushkin V., Nikolaev A., Sklyarov D. et al. Light Conversion Properties of Thin Films Based on Terbium(III) 2-Phenyloxybenzoate // Journal of Applied Spectroscopy. 2019., V. 86., № 5., P. 908–911., DOI: 10.1007/s10812-019-00914-1.

САМОРАЗОГРЕВ ТИПОВЫХ ЭЛЕМЕНТОВ КОНСТРУКЦИЙ ИЗ УГЛЕПЛАСТИКА ПРИ ЦИКЛИЧЕСКОМ НАГРУЖЕНИИ

М.Ш. Нихамкин, Д.Г Соломонов

Пермский национальный исследовательский политехнический университет, Пермь
solomonov1198@yandex.ru

В последние годы расширяется применение полимерных композиционных материалов (ПКМ) в высоконагруженных конструкциях, работающих в условиях вибраций и, следовательно, подверженных опасности усталостного разрушения. Традиционный подход к прогнозированию усталостной долговечности ПКМ основан на использовании экспериментальных S-N кривых. Для их получения необходимы дорогостоящие длительные испытания, а использование полученных на стандартных образцах данных при проектировании реальных конструкций затрудняется влиянием многочисленных конструктивных и технологических факторов [1, 2]. Это заставляет, с одной стороны проводить испытания реальных конструкций или их элементов, с другой – пытаться использовать ускоренные методы испытаний. Одним из них является термографический метод, основанный на регистрации и анализе тепловыделения при циклическом нагружении. Основная идея метода: предел усталости может быть определен макроскопическим образом как такое значение напряжения, при котором повышение температуры или средняя скорость повышения температуры при циклическом нагружении на поверхности образца практически равна нулю [3]. В ряде работ продемонстрировано хорошее согласование характеристик сопротивления усталости различных материалов, полученных этим методом и традиционными усталостными испытаниями (см, например, [3, 4]).

Фланцевые соединения оболочек – пример типичного элемента конструкций из ПКМ. Они широко применяются в аэрокосмической технике, самолетных конструкциях и др. [5]. Проблема усталостной прочности фланцевых элементов конструкций из ПКМ остается в настоящее время практически не описанной в литературе.

В настоящей работе предпринята попытка использования термографического метода для оценки сопротивления усталости фланцевых элементов конструкций из ПКМ. Объектом исследования является образец, вырезанный из натурального Г-образного фланца (рисунок 1). Он состоит из двух склеенных между собой деталей: оболочки и собственно фланца, изготовленных из двух различных слоистых углепластиков.

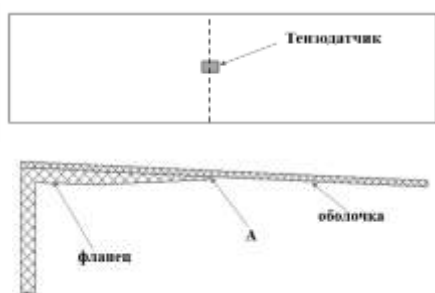


Рисунок 1. Объект исследования

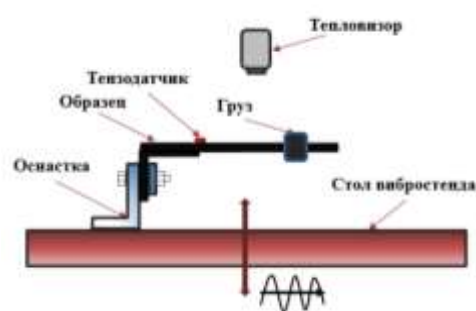


Рисунок 2. Схема нагружения образца

Методика исследования включает в себя традиционные усталостные испытания с построением кривой Веллера и ускоренные испытания с контролем поля температур на поверхности образца. В эксплуатационных условиях конструкция совершает колебания, при которых Г-образный фланец подвержен циклическому изгибу. Схема усталостных испытаний образцов на вибростенде (рис. 2) воспроизводит такое нагружение. Экспериментальная установка автоматически поддерживает резонансный режим колебаний с изгибной собственной формой. Для возбуждения колебаний используется вибростенд LDS V-850-400. В процессе испытаний реализуется симметричный цикл нагружения образца с

частотой $f=50-70$ Гц. Поле температур на поверхности образца регистрируется в процессе циклического нагружения с помощью прецизионной инфракрасной камеры NEC TH9100 WR. В процессе испытаний регистрируется частота колебаний, число циклов нагружения N и амплитуда деформаций ε_a по тензодатчику (см. рисунок 1).

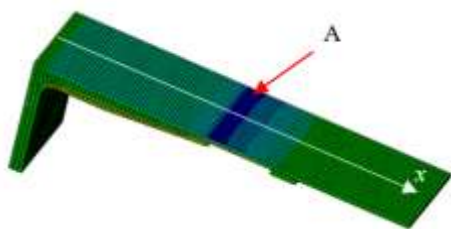


Рисунок 3. Интенсивность амплитуд деформаций на поверхности фланца

Конечно-элементное моделирование напряженно-деформированного состояния фланца при вынужденных колебаниях в условиях испытаний показало, что наиболее напряжённая область - локальная зона А (рисунок 3).

С точки зрения использования ускоренного термографического метода оценки характеристик сопротивления усталости представляют интерес закономерности саморазогрева образца в процессе циклического нагружения. На рисунке 4 представлены полученные экспериментально поля температуры ΔT (точнее - повышение температуры по сравнению с исходной вследствие саморазогрева) на поверхности образца при различных значениях относительной усталостной наработки N/N_f (N – текущее число циклов нагружения, N_f – число циклов до разрушения); показана часть поверхности образца в зоне соединения оболочки с фланцем.

В процессе циклического нагружения происходит повышение температуры в локальной зоне 1 на поверхности образца (см.рис.4). Оно обусловлено двумя основными процессами выделения тепла: (а) вследствие гистерезисных явлений в материалах (вязкоупругость, микродеформации волокна, скольжение его в матрице) и (б) вследствие трения берегов макроскопической трещины после ее появления. Оба механизма видны на рисунке 4. На начальном этапе (до $N/N_f = 0,59$ включительно) температура в локальной зоне 1 постепенно повышается до $\Delta T_{cp} = 10,5^{\circ}\text{C}$. В этой зоне наиболее высока амплитуда циклических деформаций (см. рисунок 3). Затем, при $N/N_f > 0,8$ эта зона постепенно смещается по оси x влево, что связано с продвижением в этом направлении трещины-расслоения в склейке, возникшей изначально в зоне А (см. рисунок 3); далее температура в этой зоне несколько снижается вследствие снижения жесткости образца.

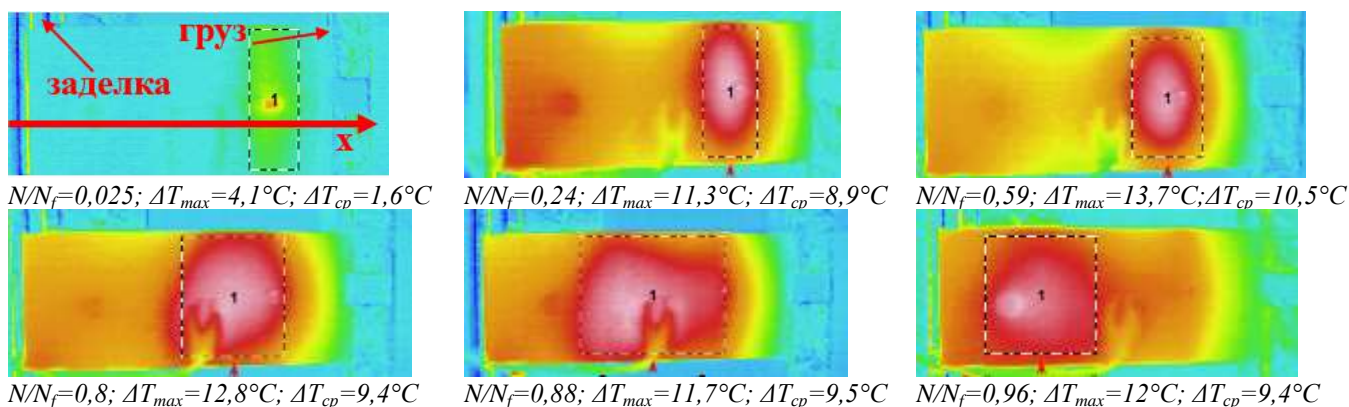


Рисунок 4. Эволюция поля температуры ΔT на поверхности образца при различных значениях относительной усталостной наработки N/N_f

Изменение средней температуры ΔT_{cp} в зоне локального нагрева образца по мере увеличения относительной усталостной наработки N/N_f показано на рисунке 5. Здесь же показано изменение относительной собственной частоты колебаний образца f/f_0 (f – текущее значение собственной частоты, совпадающей с резонансной частотой, f_0 – ее начальное

значение). Видно, что при $N/N_f > 0,8$ собственная частота, а значит и жесткость образца, резко снижаются вследствие роста трещины-расслоения. Это согласуется с данными термографии о смещении локальной зоны нагрева на этой стадии усталостной наработки (см. рисунок 4).

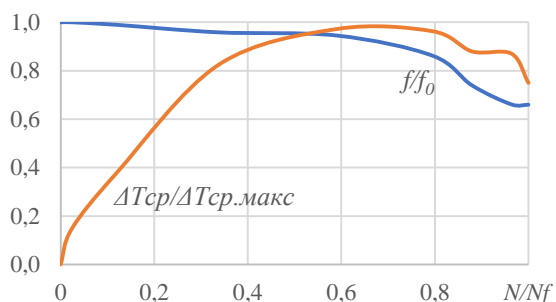


Рисунок 5. Изменение средней температуры ΔT_{cp} в зоне 1 на поверхности образца и относительной собственной частоты колебаний f/f_0 с усталостной наработкой N/N_f

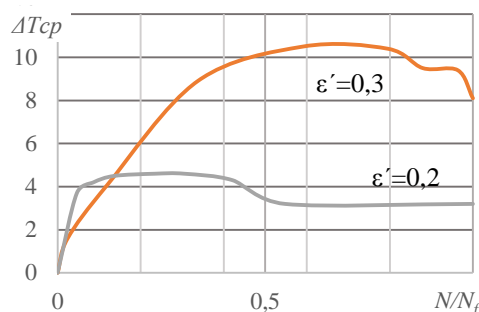


Рисунок 6. Зависимости ΔT_{cp} в зоне 1 от относительной усталостной наработки N/N_f

На рисунке 6 сравниваются зависимости ΔT_{cp} в зоне локального нагрева от относительной усталостной наработки N/N_f для двух разных значений амплитуды деформации в цикле нагружения $\varepsilon' = \varepsilon_a / \varepsilon_{st}$ (ε_{st} – предельная деформация при статических испытаниях материала). Видно, что температура в зоне локального нагрева существенно снижается при уменьшении амплитуды деформации. Оценка значения амплитуды деформации, при котором саморазогрев практически отсутствует, в соответствии с идеологией термографического метода [3, 4], может служить оценкой предела усталости. Полученная таким образом оценка согласуется с полученной в рамках настоящей работы путем традиционных усталостных испытаний с построением кривой Веллера.

Таким образом, представляется перспективным использование ускоренного термографического метода для оценки характеристик сопротивления усталости типовых элементов конструкций из полимерных композиционных материалов. Применение термографического метода в этом случае требует детального анализа закономерностей саморазогрева конкретной конструкции в условиях усталостных испытаний.

Исследование было выполнено при частичном финансировании Российским научным фондом (грант № 21-79-30041).

Литература

1. Каримбаев Т.Д. Оценка усталостной долговечности изделий из композиционных материалов//Авиационные двигатели 14 (9) 1 2020. С.75 – 93.
2. Стрижиус В.Е. Некоторые закономерности усталостного разрушения элементов композитных авиаконструкций//Композиты и наноструктуры. Т.8 (2016). №4. С.265-271.
3. La Rosa G., Risitano A. Thermographic methodology for rapid determination of the fatigue limit of materials and mechanical components// International Journal of Fatigue 22 (2000) pp. 65–73.
4. Huang J., Garnier C., Pastor M.-L., Gong X.J. Investigation of self-heating and life prediction in CFRP laminates under cyclic shear loading condition based on the infrared thermographic data // International Journal of Fatigue 120 (2019), pp. 87–95.
5. Соломонов Д.Г., Нихамкин М.Ш., Торопицина А.В. Выбор конструктивно-подобных элементов для испытаний на усталость авиационных конструкций из полимерных композиционных материалов // Вестник ПНИПУ. Аэрокосмическая техника. – 2022. – № 69. – С. 62–70.

ИССЛЕДОВАНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ТВЕРДОФАЗНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ИЗ НИКЕЛЕВЫХ СПЛАВОВ ЭК61 И ЭП975 С РАЗНЫМ ТИПОМ УПРОЧНЯЮЩЕЙ ФАЗЫ

Е.М. Степухов¹, Э.В. Галиева²

¹Уфимский университет науки и технологий, г. Уфа

²Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, г. Уфа

egorstepukhov@mail.ru

Жаропрочные никелевые сплавы (суперсплавы) различны по своему составу и свойствам. Никелевые сплавы способны растворять в себе тугоплавкие легирующие элементы. Однако это приводит к увеличению плотности [1]. Добавление таких легирующих элементов как Cr приводит к защите Ni от окружающей среды, а W и Mo вносят весомый вклад в твердофазное упрочнение [1].

Сплавы типа ЭП975 имеют существенный недостаток - они плохо свариваются методом сварки плавлением из-за большого содержания γ' -фазы, что приводит к образованию трещин и других хрупких включений. Одним из наиболее перспективных способов соединения сплавов с высоким содержанием алюминия и титана, который позволит избежать указанный ранее недостаток является сварка давлением с использованием сверхпластической деформации. В связи с этим целью данной работы являлось получение качественных твердофазных соединений из суперсплавов типа ЭК61 и ЭП975 с различным типом упрочняющей фазы.

В качестве материалов исследования были выбраны деформируемые жаропрочные никелевые сплавы: ЭК61 и ЭП975. Эксперименты по сварке давлением были проведены на цилиндрических образцах из сплавов ЭК61 и ЭП975, которые соединялись в вакууме посредством приложения давления по схеме одноосного сжатия на оригинальной установке, разработанной в ИПСМ РАН. Сварные образцы были подвергнуты термической обработке, включающей закалку и старение.

На рисунке 1 представлена микроструктура зоны твердофазного соединения сплавов в сочетании ЭК61//ЭП975 после сварки давлением при температуре 850°C и результаты энергодисперсионного анализа, на которых пунктирными линиями обозначены границы диффузионной зоны.

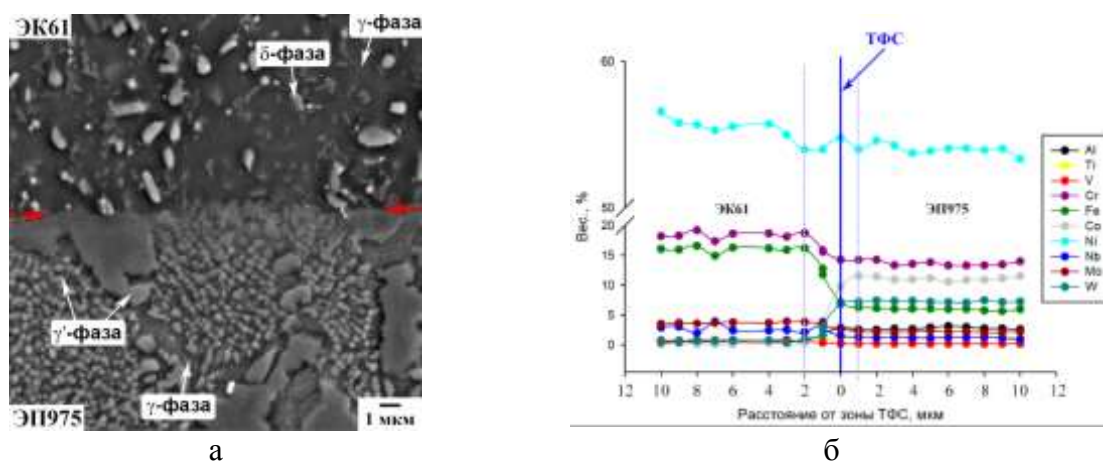


Рис. 1. Микроструктура (а) и энергодисперсионный анализ (б) сварных образцов в сочетании ЭК61//ЭП975 после сварки давлением при температуре 850°C

На рисунке 2 представлена микроструктура зоны твердофазного соединения сплавов в сочетании ЭК61//ЭП975 после сварки давлением при температурах 900 и 925°C, а также результаты энергодисперсионного анализа. Во всем исследованном интервале температур

сварки наблюдается аналогичная картина. Вся деформация локализуется в сплаве ЭК61. В результате воздействия температуры происходит диффузия легирующих элементов. Никелевый сплав ЭП975 обогащен Co (rat. =0,125 ат.), W (rat. =0,140 ат.), по сравнению со сплавом ЭК61, и обеднен Fe (rat. =0,127 ат.) и Cr (rat. =0,128 ат.). Поэтому, по-видимому, активно протекает диффузия Co (rat. =0,125 ат.) из никелевого сплава ЭП975 в сплав ЭК61. При этом наблюдается встречная диффузия железа и хрома.

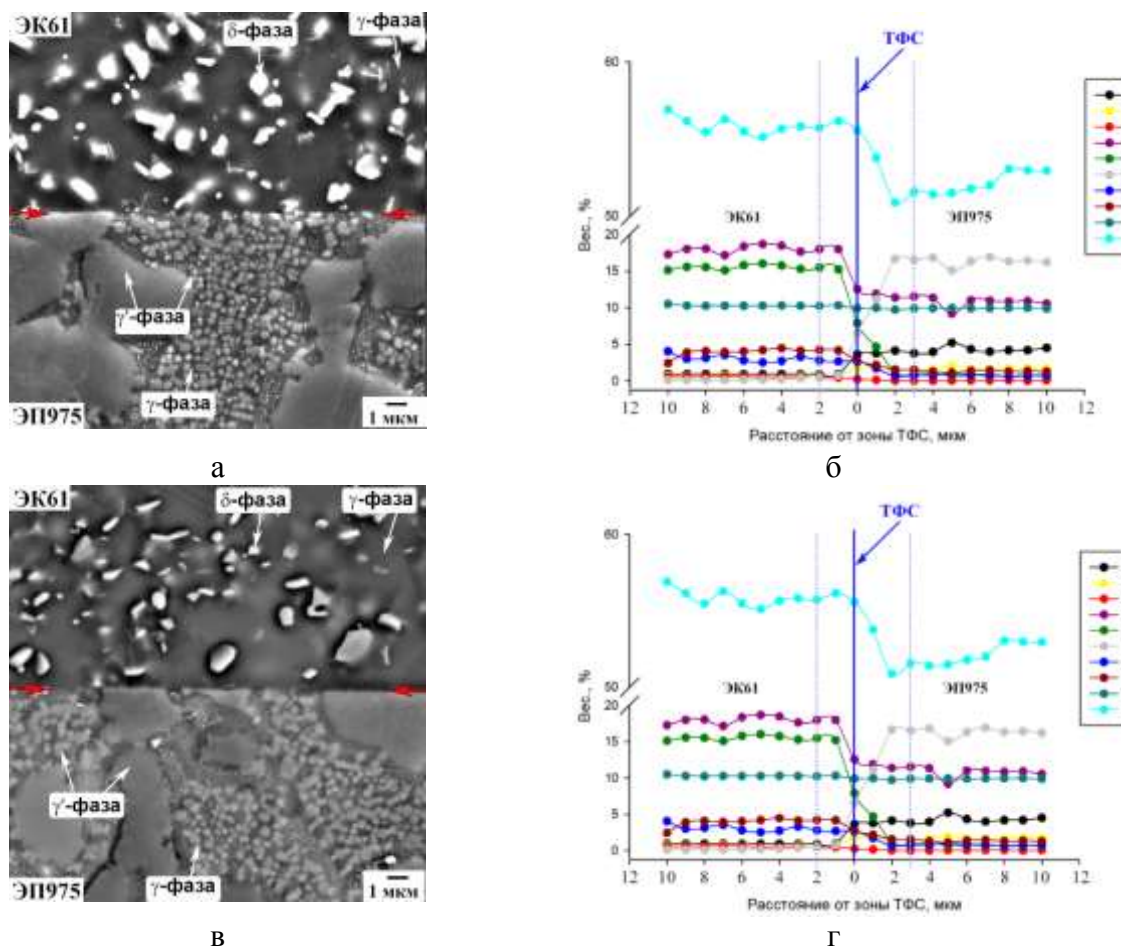


Рис. 2. Микроструктура (а, в) и энергодисперсионный анализ (б, г) сварных образцов в сочетании ЭК61//ЭП975 после сварки давлением при температурах (а, б) 900°C и (в, г) 925°C

После термической обработки также наблюдается аналогичная картина для всех сварных образцов. Во всех случаях структура сплава ЭП75 сохраняется мелкозернистой, а структура сплава ЭК61 трансформируется в крупнозернистую. Диффузионная зона расширяется. Хрупких частиц не выделяется. При этом прочность сварных соединений после термической обработки. Максимальная прочность достигает значений 1110 МПа, что составляет 0,85 от прочности сплава ЭК61.

Работа выполнена при финансовой поддержке Стипендии Президента РФ молодым ученым и аспирантам СП-4002.2022.1. Микроструктурные исследования осуществляли на оборудовании Центра Коллективного Пользования ИПСМ РАН.

Литература

1. Кишкин, С. Т. Создание, исследование и применение жаропрочных сплавов: Избранные труды (К столетию со дня рождения) / С. Т. Кишкин. – М.: Наука, 2006. – 407 с.

ТРИБОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ НАНОСТРУКТУРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

В.В. Столяров

Институт машиноведения РАН, Москва
vlstol@mail.ru

Трибологическое поведение материалов является одним из многих откликов твердого тела на внешнее воздействие, которое представляет важный научный и практический интерес [1]. Научное значение к данной теме связано с пониманием механизмов износа и возможностью его прогнозирования при длительной эксплуатации. Практическая важность экспериментального исследования износа предполагает разработку научных принципов повышения износостойкости, включая требования к структуре материала, контактной поверхности и ее механическим свойствам.

В этой связи данная работа посвящена обзору структурных факторов, влияющих на трение материалов – чистых металлов и сплавов. Среди чистых металлов, как объектов без фазовых превращений при комнатной и умеренно повышенных температурах, рассматриваются медь, никель, алюминий [2, 3] и титан [4]. Как пример более сложных объектов, рассмотрены сплавы на основе титана (интерметаллидное соединение с памятью формы TiNi) и алюминия (силумин Al-Si). Особое внимание сфокусировано на влиянии размера зерен в широком диапазоне, как одного из наиболее важных структурных параметров [5, 6, 7]. При этом акцент сделан на материалы с ультрамелкозернистой (УМЗ) структурой (с размером зерен в интервале 0.1-1 мкм) (рис.1), полученных интенсивной пластической деформацией методом равноканального углового прессования (РКУП) или электропластической деформацией с применением импульсного тока [6].

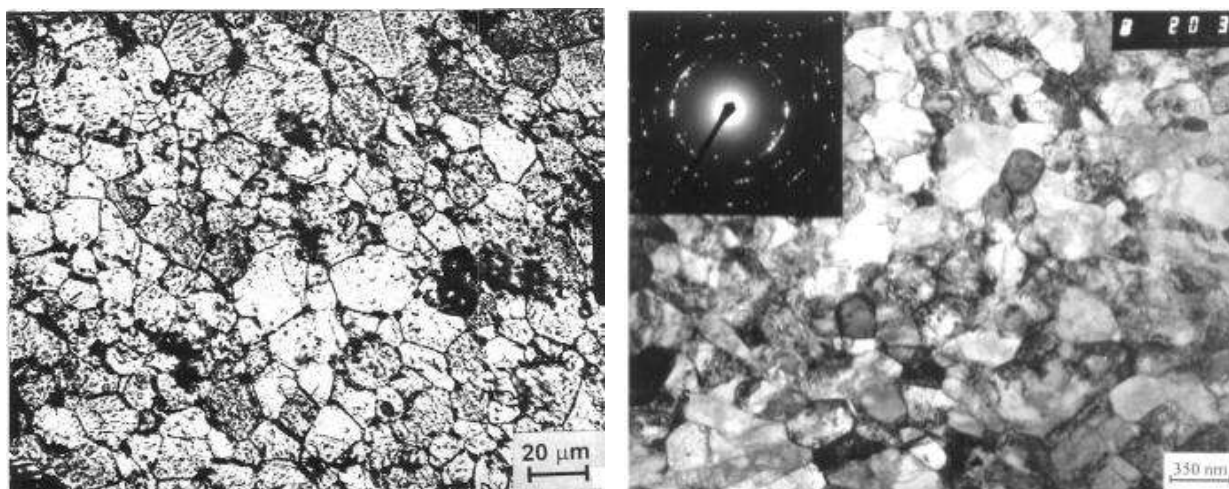
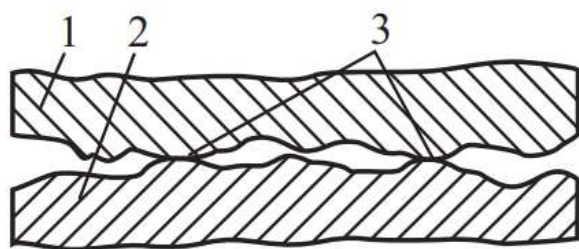
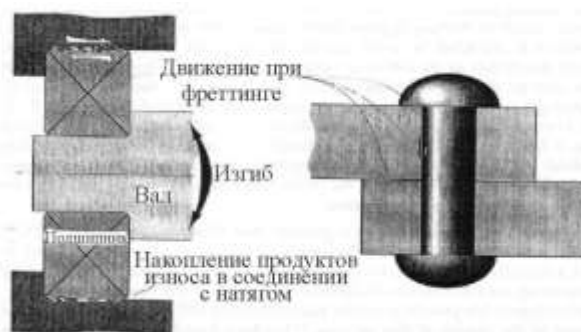


Рис. 1. Сравнение микроструктур технически чистого титана в крупнозернистом (а) и ультрамелкозернистом (б) состояниях [7]

В обзоре кроме классической схемы трения, в которой индентор на контактной поверхности осуществляет макроперемещения, рассматривается схема с амплитудой микроперемещения менее 0.1 мкм, соответствующая особому случаю трения на микроконтактах (рис.2а), называемому фреттинг-износом [8]. Литературные данные свидетельствуют, что в случае фреттинг-трения сопутствующие явления фреттинг-усталости и фреттинг-коррозии изменяют известные зависимости между прочностью, твердостью и износом и приводят к ускоренному разрушению. Примеры заклёпочных и болтовых соединений, в которых возможен фреттинг, показаны на рис. 2б.



а



б

Рис. 2. Механизм (а) и примеры (б) фреттинг-износа в заклепочном и болтовом соединении: 1, 2 — контактирующие детали; 3 — точки контакта поверхностей

Вследствие малой амплитуды перемещения соприкасающихся поверхностей повреждения сосредоточиваются на небольших площадках действительного контакта. Продукты изнашивания не могут выйти из зоны контакта, в результате чего возникает высокое давление и увеличивается их абразивное действие на основной металл.

Процесс трения скольжения УМЗ материалов на микроконтактах в условиях фреттинг-износа, высоких напряжений (близких к напряжению течения), повышенной температуры и интенсивной пластической деформации контактного слоя может сопровождаться структурными изменениями, которые в свою очередь приводят к деградации механических и физико-химических свойств приповерхностных слоев. К таким структурным изменениям относят образование дислокационных субструктур, полигонизацию, двойникование, динамическую рекристаллизацию, фрагментацию, измельчение и даже аморфизацию. Предполагается, что подобные изменения структуры при длительном воздействии практически не зависят от исходного состояния и определяются только внешними параметрами процесса [1].

Литература

1. В.Н. Лясников и др., под ред. Д.Л. Мерсона. Перспективные материалы: учебное пособие. Тольятти: ТГУ, 2013. Т. 5. 422с.
2. Wang C.T., Gao N., Wood R.J.K. et al. // J. Mater. Sci. 46. 2011.123-130.
3. C.T. Wang, N.G. Robert, J. K. Wood, T.G. Langdon // J.Mater.Sci. 2011. 46, 123–130
4. M. Pakhomov, D. Gorlov, V. Stolyarov // IOP Conf. Series: Mater. Sci. Eng. 996. 2020.01.2017.
5. N. Gao, C.N. Wang, R.J.K. Wood, T.G. Langdon // J. Mater. Sci. 2012. 47. 4779–4797.
6. A.A. Misochenko, S.V. Chertovskikh, L.Sh. Shuster, V.V. Stolyarov // Tribology Lett. 65 (4). 2017. № 131
7. С.В. Чертовских, Л.Ш. Шустер // Вестник УГАТУ. Т.20, №2 (72) 2016. С. 55-60.
8. В.В. Столяров, В.П. Кузнецов // Актуальные проблемы прочности. Монография, под ред. В.В. Рубаника. Молодечно: ОАО «Типография «Победа», 2020. 453 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ЗАМЕНЫ МОЛИБДЕНА НА ВАНАДИЙ В АМОРФНЫХ КВАЗИ-ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫХ СПЛАВАХ СИСТЕМЫ Fe-Co-Ni-Cr-(Mo,V)-В НА СТРУКТУРУ И ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Строчко И.В.^{1,2}, Убийвовк Е.В.¹, Пархоменко М.С.^{1,2}, Базлов А.И.^{1,2}

¹Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

²Университет МИСИС, Москва, Россия

istrochko@icloud.com

Стремительное развитие электронных устройств привело к высокому спросу микроэлектромеханических систем (МЭМС). МЭМС состоят из механического устройства и электронных компонентов, объединенных в одном корпусе [1]. Для достижения малых размеров данных систем требуются материалы с высокой удельной прочностью и гомогенной структурой. Исходя из данных требований, использование кристаллических сплавов в МЭМС исключено, структурная неоднородность, сохраняющаяся на микроуровне, оказывает негативное воздействие на механическую составляющую изделия снижая его свойства [2]. Одним из доступных решений данной проблемы – металлические стекла. Данный класс материалов отличается тем, то не имеет кристаллической решетки, следовательно не имеет и ее дефектов[3]. Аморфные металлы известны тем, что обладают высокими механическими свойствами, а благодаря гомогенной структуре, обладают изотропными свойствами на микро- и субмикроуровнях. Высокоэнтропийный состав металлических стекол повышает их механические свойства и термическую стабильность, что открывает большой потенциал для промышленного использования[4].

Целью данной работы является исследование влияния замены молибдена на ванадий в быстрозакаленных квазивысокоэнтропийных сплавах системы Fe-Co-Ni-Cr-(Mo,V)-В на структуру, термические свойства. Применение многокомпонентного легирования аморфных сплавов позволит увеличить их стеклообразующую способность, улучшить термическую стабильность.

Сплавы системы Fe-Co-Ni-Cr-(Mo,V)-В были получены путем плавки в аргонодуговой печи с медным водоохлаждаемым тиглем. Методом закалки расплава на вращающийся медный диск были получены ленты толщиной 25-30 мкм. Структура сплавов в литом состоянии была исследована методами рентгеновской дифракции, сканирующей и просвечивающей электронной микроскопией. Характеристические температуры сплавов определяли методом дифференциального термического анализа.

Были получены ленты с аморфной структурой с молибденом и композитной структуры при частичной и полной замене молибдена на ванадий. Определено, что кристаллическая составляющая в сплавах с добавлением ванадия является плохо растворимым, тугоплавким нитридом с температурой плавления около 2000 °С. Установлено, что нитриды образуются в кристаллическом слитке и не растворяются при нагреве под закалку в аморфное состояние. Увеличение содержания бора в составе сплавов приводит к снижению доли кристаллов нитридов ванадия в структуре. Содержание бора в кристаллах приводит к обеднению им аморфной фазы, что приводит к снижению термических свойств. При полном растворении всех легирующих элементов в аморфной фазе замена молибдена на ванадий приводит к повышению термической стабильности исходной аморфной матрицы, стабилизации и расширению интервала переохлажденной жидкости.

Благодарность. Исследование выполнено при поддержке гранта РФФИ № 22-79-10055.

Литература

1. Judy J.W. Microactuators, in: MEMS // Elsevier. 2006. P. 751–803.
2. Sharma P., Inoue A. Metallic Glass, in: Handb. Silicon Based MEMS Mater. Technol. // Elsevier. 2010. P. 447–472.
3. Greer A.L. Metallic Glasses in: Phys. Metall. // Elsevier. 2014. P. 305–385.
4. Ashby M., Greer A. Metallic glasses as structural materials // Scr. Mater. 2006. V. 54. P. 321–326.

EDS ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В КОМПОЗИТЕ Al+NiO, ПОДВЕРГНУТОМ ОБРАБОТКЕ ТРЕНИЕМ С ПЕРЕМЕШИВАНИЕМ

**И.С. Сугоняко¹, Д.Б. Кабирова², Н.Ф. Хайретдинов²,
Р.Ф. Фазлыяхметов², М.Ф. Имаев^{1,2}**

¹Уфимский государственный нефтяной технический университет, Уфа

²Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, Уфа
sgnilya@mail.ru

Одним из способов повышения прочности, микротвердости и износостойкости алюминиевых сплавов является формирование композитов на их основе. По способу получения композиты делят на два вида: *ex-situ* и *in-situ* композиты. В *ex-situ* композитах армирующие частицы не взаимодействуют с матрицей, в то время как в *in-situ* композитах происходит химическая реакция армирующих частиц с матрицей.

Перспективным способом формирования *in-situ* композита является обработка трением с перемешиванием (ОТП). В данном методе композит создается путем ввода мелкодисперсного порошка армирующих частиц в предварительно вырезанные в заготовке канавки (или глухие отверстия) и последующей многопроходной ОТП. Благодаря высоким температурам и сдвиговым деформациям, возникающим при ОТП, в композите протекает экзотермическая химическая реакция взаимодействия алюминия с армирующими частицами. Выделяющееся при каждом проходе ОТП тепло ускоряет протекание реакции при последующих проходах, в результате чего формируется высокая плотность упрочняющих частиц интерметаллида и оксида алюминия [1]. В качестве армирующих порошков для создания композитов на основе алюминиевых сплавов часто используют оксиды металлов, обладающих высоким модулем упругости, твердостью и высокой температурой плавления [2]. Одним из таких оксидов является NiO, химическая реакция взаимодействия которого с алюминием имеет высокое абсолютное значение энергии Гиббса [3]. Химическая реакция взаимодействия Al и NiO имеет следующий вид [4]:



Целью данной работы было исследовать методом энергодисперсионной спектроскопии (EDS) химические взаимодействия в композите Al+NiO, подвергнутом 4- и 10- проходной ОТП, соответственно.

В качестве исходной заготовки использовали листы алюминиевого сплава 6063 размером 100x100x3 мм³. Перед ОТП в листе вырезали 6 канавок размерами 1x1,5x90 мм³, в которые засыпали порошок NiO и трамбовали его вручную. Размер частиц порошка не превышал 40 мкм. Канавки с порошком закрывали плечом инструмента (без наконечника). Далее в ходе основного этапа ОТП осуществляли 4 и 10 проходов инструментом с выдвинутым на 2 мм наконечником. Использовали следующий режим ОТП: скорость вращения – 1000 об/мин, скорость подачи - 3 см/мин, осевое усилие – 2 кН, угол наклона инструмента 2°. EDS анализ образцов выполняли на растровом электронном микроскопе Tescan Vega.

На рис.1 показан агломерат частиц, а на рис. 2 показаны карты распределения химических элементов в нем после 4 проходов ОТП.

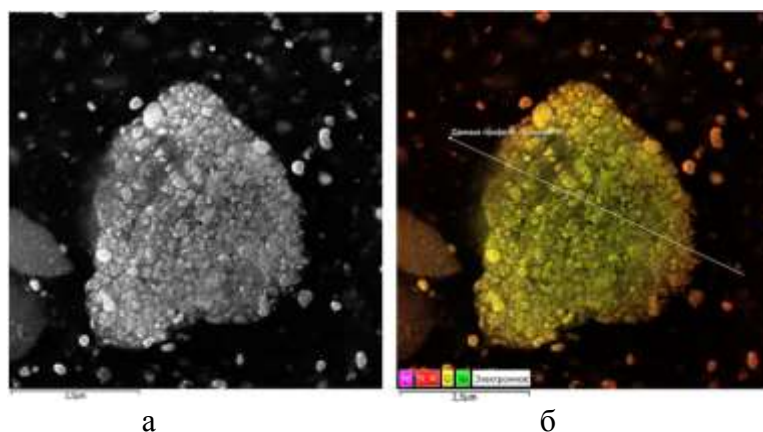


Рис. 1. Агломерат частиц в композите Al+NiO после 4 проходов ОТП:
а) изображение во вторичных электронах; б) общая карта химических элементов

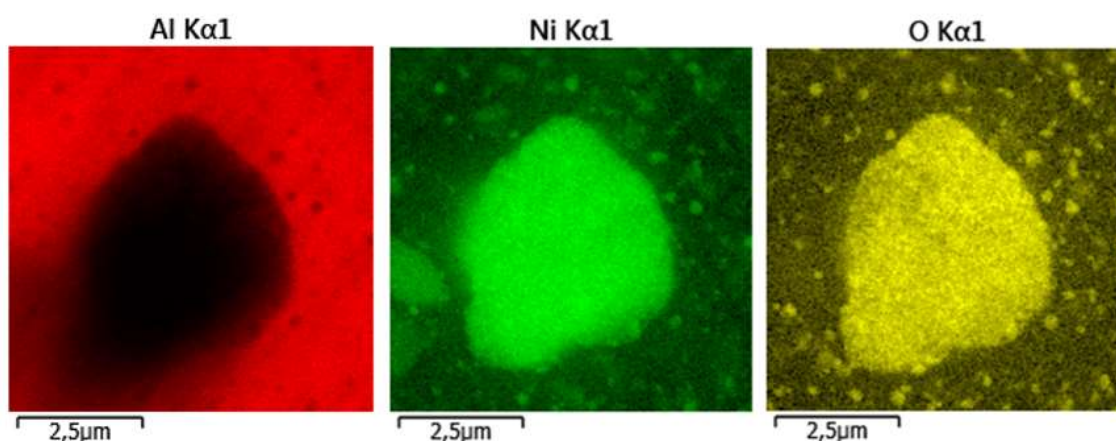


Рис. 2. Карты распределения Al, Ni, O в композите Al+NiO после 4 проходов ОТП.

Для определения состава агломерата были сняты карты распределения химических элементов, на которых красным цветом обозначено распределение атомов алюминия, зелёным - никеля, желтым – кислорода. Видно, что агломерат представляет собой скопление не прореагировавших частиц NiO. Кроме агломерата, в образце наблюдаются отдельные мелкие частицы оксида никеля на фоне алюминиевой матрицы. Частиц интерметаллида Al_3Ni в композите не обнаружено, что свидетельствует о том, что 4-х проходов ОТП для протекания реакции (1) недостаточно.

На рис. 3 представлены карты распределения Al, Ni и O в образце композита после 10 проходов ОТП.

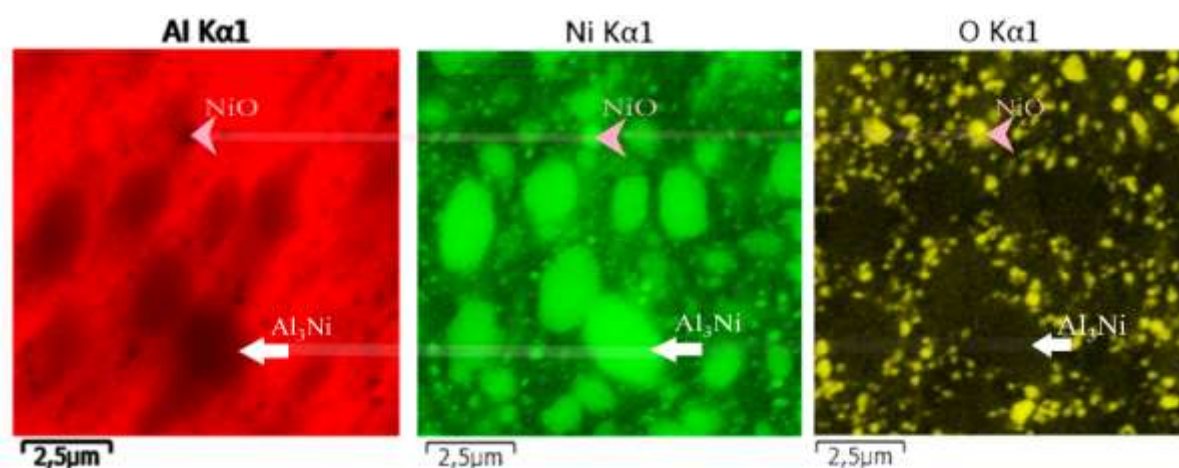


Рис. 3. Карты распределения Al, Ni, O в композите Al+NiO после 10 проходов ОТП.

На шлифе обнаруживаются три фазы – алюминиевая матрица, частицы NiO и интерметаллида Al₃Ni. После 10 проходов ОТП химическая реакция (1) практически полностью завершается: объемная доля частиц Al₃Ni составляет около 33 %, а частиц NiO – 4 %. Следует отметить, что внутри частиц Al₃Ni не обнаруживаются остатки NiO.

Вывод

По результатам EDS анализа установлено, что после 4-х проходов ОТП в композите наблюдаются только частицы NiO, что свидетельствует о том, что химическая реакция (1) с образованием частиц интерметаллида Al₃Ni и оксида алюминия не протекает. Между 4 и 10 проходами ОТП произошла химическая реакция (1). После 10 проходов ОТП в образце наблюдаются частицы Al₃Ni и NiO, и их количество составляет 33 и 4 % соответственно.

Литература

1. A. Shahi, M.H. Sohi, D. Ahmadkhaniha, N. Ghambari // Int. J. Manuf. Technol. 2014. – Vol. 75 – P. 1331-1337.
2. N. Gangil, A.N. Siddiquee, S. Maheshwari // Journal of Alloys and Compounds. – 2017. – Vol. 715. – P. 91-104.
3. A.Kh. Valeeva, M.F. Imayev // Letters on Materials. – 2021. – Vol. 11, No. 4(44). – P. 544-547.
4. F.A. Mehraban, F. Karimzadeh, M.H. Abbasi // JOM. 2015. – Vol. 67, No. 5. – P. 998.

ДЕМОНСТРАЦИЯ МЕХАНИЗМОВ ПЕРЕСТРОЙКИ МИКРОСТРУКТУРЫ В ДВУМЕРНЫХ ФОЛЬГАХ АЛЮМИНИЯ В ХОДЕ ИЗОТЕРМИЧЕСКОГО ОТЖИГА

В.Г. Сурсаева

Институт физики твердого тела, РАН, Черноголовка, Московская область, 142432, Россия
sursaeva@issp.ac.ru

Известно, что в ходе собирательной рекристаллизации происходят изменения в топологической структуре поликристалла. Эти изменения сопряжены с исчезновением зерна (такие перестройки называются «вынужденные»). Но есть и «спонтанные переключения» (не связанные с исчезновением зёрен), интенсивность которых существенно сказывается на структуре поликристалла и кинетике роста зёрен. Целью работы является демонстрация топологических перестроек в алюминиевой фольге в ходе роста зёрен, и сравнение скорости движения границ в ходе таких перестроек.

Микроструктура фольги представляет собой двумерную структуру, в которой все границы выходят на обе поверхности фольги и перпендикулярны им. Использовали алюминий высокой чистоты 99,999%. Алюминиевые фольги толщиной 0.1мм получали в четыре этапа: деформация прокаткой на 95% до толщины 2 мм, отжиг, прокатка до толщины 0.1мм, отжиг при 500°C 20 мин. Текстуальный анализ показал, что в фольгах имеется острая кубическая компонента $\{100\}\langle 100\rangle$. Это означает, поверхность фольги в текстурированной области близка к плоскости $\{100\}$. Имеются и другие компоненты, но менее сильные и с большим рассеянием.

В процессе исследования алюминиевые фольги отжигали в течение 15÷240 мин при 500°C в печи сканирующего микроскопа при одновременном анализе микроструктуры *in situ*. EBSD-анализ выполняли с помощью сканирующего электронного микроскопа CamScan X500 Crystal Probe с использованием программного обеспечения Channel 5. Условия анализа: ток пучка 50 нА, 5 полос Кикучи и 50 рефлексов. Угловая точность углов разориентации составляет $<0.5^\circ$. При реконструкции формы и размера зерна задается критический угол разориентации, который определяет границы зерна. Площадь зерна вычисляется по сумме точек анализа внутри области ограниченной границей зерна. После индексирования большой (размером примерно 10 мм²) области образца его нагревали до температуры 400±20 °C или 500 ± 20 °C. Выбранная область (размером примерно 1 мм²) кристаллографически расшифровывалась через каждые 10 ÷15 мин отжига и после него. Изучение эволюции микроструктуры с привязкой к изображению включало в себя:(а) определение кристаллографии каждого зерна, его топологический класс и размер; (б) пространственное положение границ (криволинейные, прямые, фасетированные); (в) определение скорости перемещения границ.

На Рис.1 имеет место исчезновение зерна с 5 сторонами и зерна с 3 сторонами за счёт движения большеугловых границ. Представлено изображение, созданное после индексирования микроструктуры до отжига (Рис.1а) и после отжига (Рис.1б), и рисунок границ зёрен до отжига (Рис.1в) и после отжига (Рис.1г). Толстые линии - большеугловые границы, тонкие линии - малоугловые границы. Нумерация границ, скорости движения которых помещены в Таблице 1, нанесена на Рис. 1в; Пунктирный рисунок - положение границ до отжига, а сплошной – после отжига. Скорости лежат в пределах 0.010÷0.0017мкм/с. Таблица 1. На Рис.2 представлена демонстрация переключения границ. Представлен рисунок границ зёрен до (Рис.2а) и после отжига (Рис.2б). Нумерация границ, скорости движения которых помещены в Таблице 2, нанесена на Рис.2а. Два тройных стыка образованы выпуклыми границами 3,4 и 1,2. Стыки перемещаются навстречу друг друга, образуется при слиянии неустойчивый четверной стык, который распадается на два тройных стыка, образованных выпуклыми границами 1,3 и 2,4. Этот процесс медленнее на порядок, чем на процесс исчезновения зерна на Рис.1. Скорости движения границ лежат в пределах

0.002±0.00054мкм/с. На Рис. 3 показано, как идёт рост зерна за счёт движения одной большеугловой границы 1, в результате исчезает зерно с 6 сторонами, растущее зерно увеличило свой топологический класс на 3. Скорости обозначенных на Рис.3 границ зёрен представлены в Таблице 3.

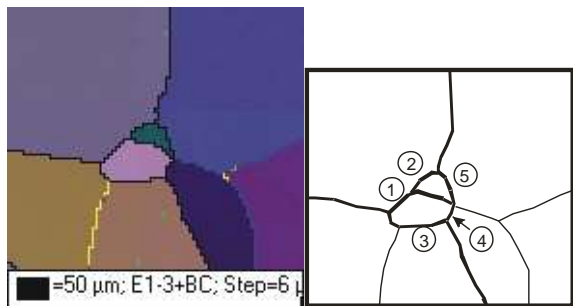


Рис. 1 а. EBSD карта расположения зёрен до отжига.

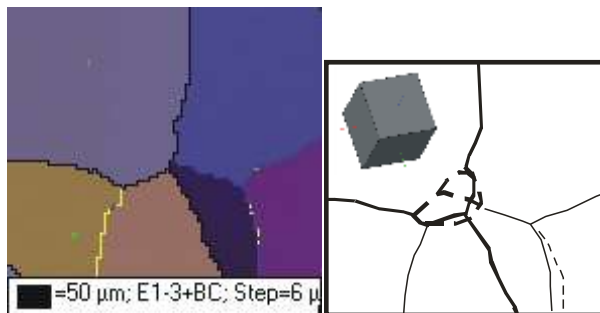


Рис. 1 б. EBSD карта расположения зёрен после отжига T=500°C, время отжига 4800 с

Таблица 1.

№ границы на Рис.1	Угол разориентации границ зёрен	Индексы оси разориентации зёрен	Отклонение истинной оси от табличной	Скорость движения мкм/с	Расстояние, пройденной границей, мкм
1	39.73	$[\bar{1}\bar{2}2]$	6.75	0,0087	41,67
2	47.82	$[\bar{1}\bar{2}1]$	5.42	0,0104	50,00
3	51.89	$[\bar{2}\bar{2}1]$	8.73	0,0017	8,333
4	42.50	$[\bar{4}\bar{1}2]$	1.69	0,0035	16,67
5	31.44	$[\bar{5}\bar{3}4]$	2.56	0,0017	8,333

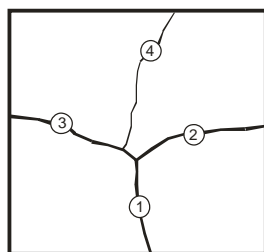


Рис. 2а. EBSD карта расположения границ зёрен до отжига



Рис. 2б. Наложение EBSD карт расположения границ зёрен до и после отжига при T=500°C, время отжига 5400 с.

Таблица 2.

№ границы на Рис.2	Угол разориентации границ зёрен	Индексы оси разориентации зёрен	Отклонение истинной оси от табличной	Скорость движения мкм/с	Расстояние, пройденной границей, мкм
1	38.56	$[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$	4.70	0,0021	11,76
2	57.75	$[\bar{5}\bar{2}\bar{6}]$	0.54	0,0033	17,65
3	21.27	$[\bar{7}\bar{3}\bar{6}]$	0.05	0,0005	2,941
4	6.12	$[\bar{1}\bar{1}0]$	7.22	0,0033	17,65

Анализируется место в микроструктуре, где 10 зёрен вовлечено в процесс движения границ и топологических перестроек:

1. Исчезает зерно с топологическим классом 6, окружённое границами 1,2,3,4,5;
2. Два зерна (с границами 5,7 и с границей 2) меняют топологический класс в сторону уменьшения числа сторон;

3. Наблюдаются канавки термического травления на большеугловых границах (1-7) шириной 10 мкм и малоугловых границах (9-8) шириной 1 мкм. В ходе изотермического отжига граница 1 отрывается от канавки и в результате зерно исчезает, а канавка остаётся.

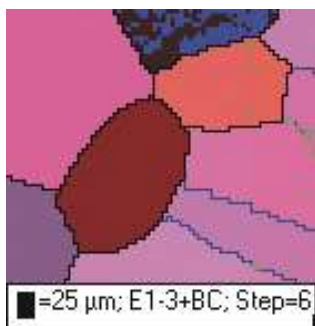


Рис. 3а. EBSD карта расположения зёрен до отжига.

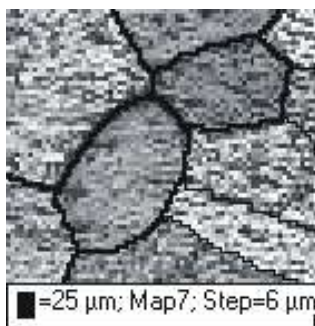


Рис. 3в. Фото расположения зёрен со сканирующего электронного микроскопа до отжига.

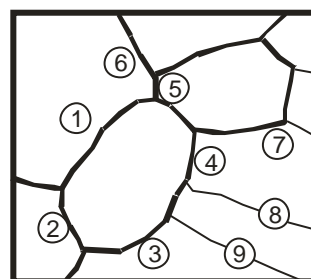


Рис. 3д. EBSD карта расположения границ зёрен до отжига.

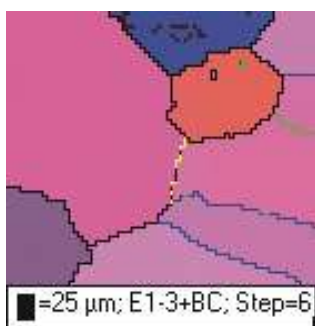


Рис. 3б. EBSD карта расположения зёрен после отжига $T=500^{\circ}\text{C}$, время отжига 4800 с.

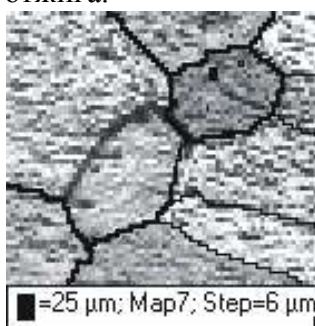


Рис. 3г. Фото со сканирующего электронного микроскопа после отжига $T=500^{\circ}\text{C}$, время отжига 4800 с.

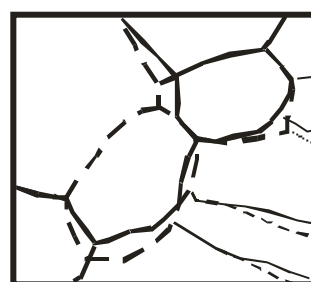


Рис. 3е. Наложение EBSD карт расположения границ зёрен до и после отжига при $T=500^{\circ}\text{C}$, время отжига 4800 с.

Таблица 3

Номер границы на Рис.3.	Угол разориентации границ зёрен	Индексы осей разориентации границ зёрен	Отклонение истинной оси от табличной	Скорость движения границы мкм/с
1	39.34	$[\bar{2}21]$	9.21	0,0260
2	46.72	$[2\bar{1}4]$	1.13	0,0035
3	53.09	$[\bar{1}2\bar{1}]$	7.97	0,0070
4	48.94	$[\bar{2}2\bar{1}]$	6.38	0,0035
5	17.69	$[\bar{4}3\bar{1}]$	3.12	0,0052
6	44.83	$[\bar{4}34]$	0.97	0,0053
7	17.58	$[\bar{1}1\bar{1}]$	6.20	0,0035
8	5.45	$[\bar{8}2\bar{3}]$	1.73	0,0017
9	6.57	$[\bar{1}20]$	4.83	0,0017

Заключение

Продемонстрированы механизмы изменения микроструктуры в ходе изотермического отжига. Измерены скорости движения границ в процессе перестройки микроструктуры по обоим механизмам. Скорости движения границ по механизму исчезновения зерна лежат в пределах $0.0017 \div 0.026 \text{ мкм/с}$, а по механизму переключения границ лежат в пределах $0.00054 \div 0.002 \text{ мкм/с}$. Этот процесс медленнее на порядок, чем процесс с исчезновением зерна.

Работа выполнена в рамках госзаказа ИФТГ РАН (тема 0032-2016-0004).

Автор выражает благодарность за содействие и помощь в проведении экспериментальных отжигов in situ на установке EBSD S. Piazzolo, D. J. Prior, Факультет науки о Земле, Университет Ливерпуля, Великобритания.

НЕОДНОРОДНОСТЬ ДВИЖЕНИЯ ГРАНИЦ ЗЁРЕН В ДВУМЕРНОЙ МИКРОСТРУКТУРЕ АЛЮМИНИЯ

В.Г. Сурсаева

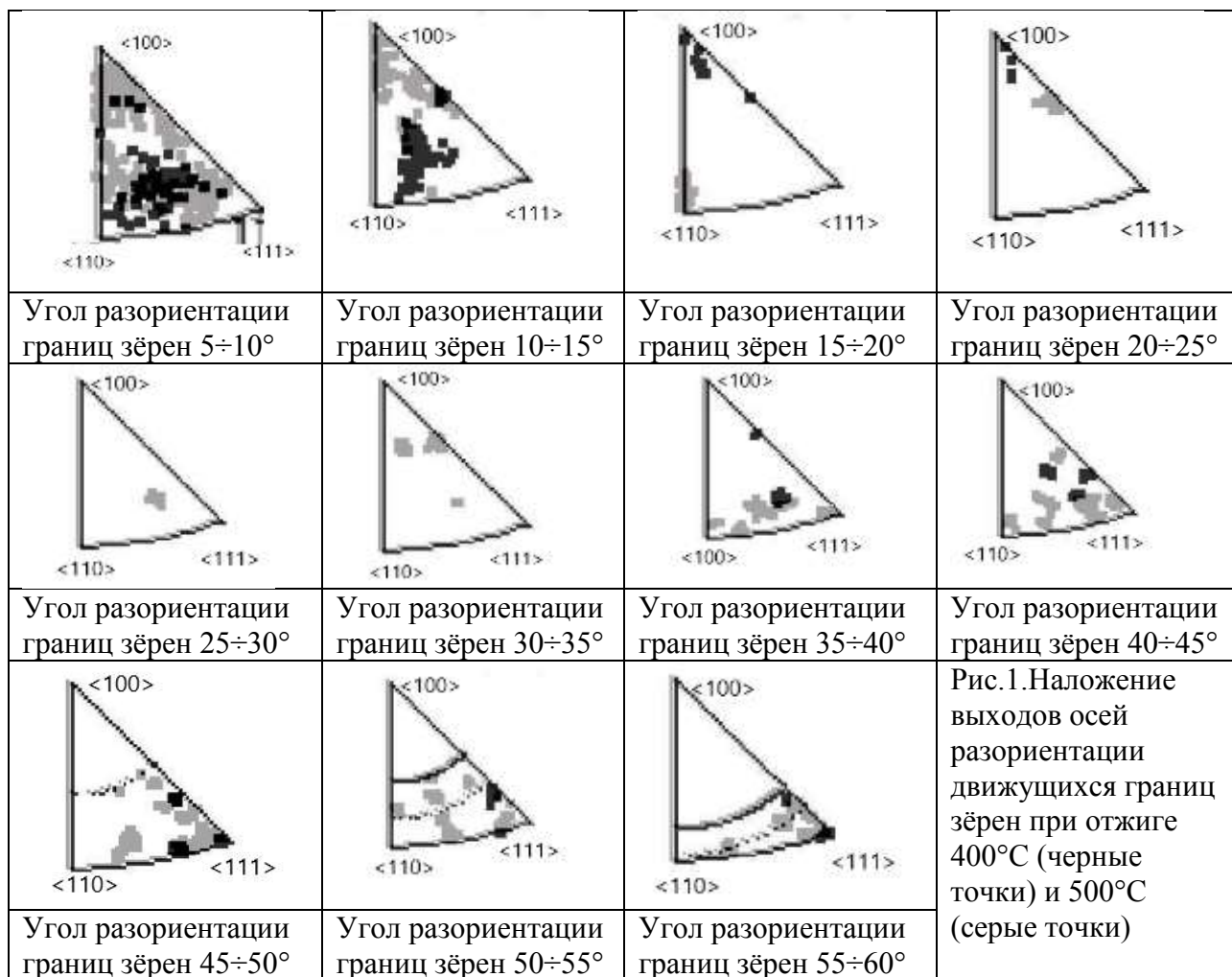
*Институт физики твердого тела, РАН, Черноголовка, Московская область, 142432, Россия
sursaeva@issp.ac.ru*

Хорошо развиты представления о структуре, энергии, фазовых переходах на границах зёрен и диффузии по границам. Данные по подвижности границ извлекали долгое время из экспериментов по рекристаллизации. Усреднение по большому числу зёрен размывало картину миграции по множеству по-разному движущихся границ. Переход к экспериментам на одиночных границах дал качественный скачок в изучении процесса участия границ в процессе роста зёрен. Накоплен большой экспериментальный материал по движению индивидуальных границ. В данной работе мы перешли к изучению роста зёрен учитывая свойства индивидуальных границ, но на этом этапе мы изучали движение границ не в трёхмерном поликристалле, а в двумерном. В процессе исследования алюминиевые фольги отжигали в течение 15÷240 мин при 500°C в печи сканирующего микроскопа при одновременном анализе микроструктуры *in situ*. EBSD-анализ выполняли с помощью сканирующего электронного микроскопа CamScan X500 Crystal Probe с использованием программного обеспечения Channel 5. Условия анализа: ток пучка 50 нА, 5 полос Кикучи и 50 рефлексов. Угловая точность углов разориентации составляет <0.5°. При реконструкции формы и размера зерна задается критический угол разориентации, который определяет границы зерна. Площадь зерна вычисляется по сумме точек анализа внутри области ограниченной границей зерна. После индексирования большой (размером примерно 10 мм²) области образца его нагревали до температуры 400±20 °С или 500±20 °С. Выбранная область (размером примерно 1 мм²) кристаллографически расшифровывалась через каждые 10÷15 мин отжига и после него. В ходе изучения исходной микроструктуры алюминиевой фольги обнаружено, что она состоит из областей двух видов. В первой области нормаль к поверхности зерна лишь слегка отклоняется от [100] и большинство границ малоугловые. Во второй области зерна случайно ориентированы, и большинство границ большеугловые.°

Изучение эволюции микроструктуры проводили на массиве из 2000÷5000 зёрен. Оно включало как построение изображения микроструктуры (EBSD карт) по результатам индексации ориентации зёрен и разориентации границ зёрен, так и построение распределения границ по углам разориентации границ зёрен.

Обнаружен интересный экспериментальный факт. Движение границ с разными осями и углами разориентации активизируется при разных температурах отжига. Наложение выходов осей разориентации для движущихся границ зёрен в двух структурах в ходе отжига при 400°C и при 500°C представлено на Рис.1 для различных интервалов углов разориентации. После отжига при 400°C перемещаются частично малоугловые границы, единицы среднеугловых и большеугловых. После отжига при 500°C приходят в движение большая часть малоугловых границ. До угла разориентации 35 градусов единичные границы приходят в движение. Начиная с угла разориентации 35 градусов начинается движение большеугловых границ с выходом осей разориентации, которые группируются около оси [111}. Наблюдается интенсивная перестройка структуры за счёт движения малоугловых границ и слабое изменение в области большеугловых границ несмотря на то, что подвижность большеугловых границ выше, чем малоугловых. Мы предполагаем, что это вызвано меньшим тормозящим влиянием на движение малоугловых границ канавок термического травления. Изучение распределения границ по углам разориентации от температуры и времени отжига показало, что оно отличается от хаотического спектра. Рис.2 и Рис.3. Явно наблюдаются максимумы в области большеугловых и малоугловых границ. Чем выше

температура отжига, тем меньше малоугловых границ в микроструктуре. Рис.2. На Рис.3 представлена зависимость доли границ зерен от угла их разориентации после отжига при 500 °С различной длительности. Как видно из Рис.3 со временем отжига растет число малоугловых границ и уменьшается число большеугловых границ. Показано, что скорости движения границы зерна с одним и тем же углом разориентации, как видно из Рис.4, лежат в интервале значений, отличающихся на нескольких порядков. Надо отметить, что большой процент границ вообще не двигался. На Рис. 5 представлено распределение границ зёрен по скоростям движения. Оно очень неоднородно. Самая большая доля границ составляет границы, перемещающиеся со скоростью меньше $5 \cdot 10^{-4}$ мкм/с. Предполагается, что отсутствие явной зависимости скорости движения границ от угла разориентации связано с неодинаковым взаимодействием разных границ зёрен с внешней поверхностью микроструктуры.



Границы зёрен по степени влияния канавок на их движение можно условно разделить на три группы. Малоугловые границы характеризуются низкой подвижностью и малой зернограницной энергией. Это означает, что канавка для малоугловых границ мелкая, и из-за низкой подвижности малоугловых границ перемещается с ней. Большеугловые границы высокоэнергетические, поэтому, образуют при встрече с поверхностью глубокие канавки, от которых границы даже при её большой подвижности трудно оторваться. Среди большеугловых границ необходимо выделить особые границы, которые характеризуются упорядоченной структурой, которую обычно характеризуют обратной степенью доли совпадающих атомов на границе Σ . Они демонстрируют высокую подвижность, но при этом низкоэнергетические, поэтому в месте выхода таких границ на поверхность образуются

мелкие канавки, которые практически не тормозят движение границы. В итоге торможение канавкой не всегда даёт возможность границе проявить высокую подвижность

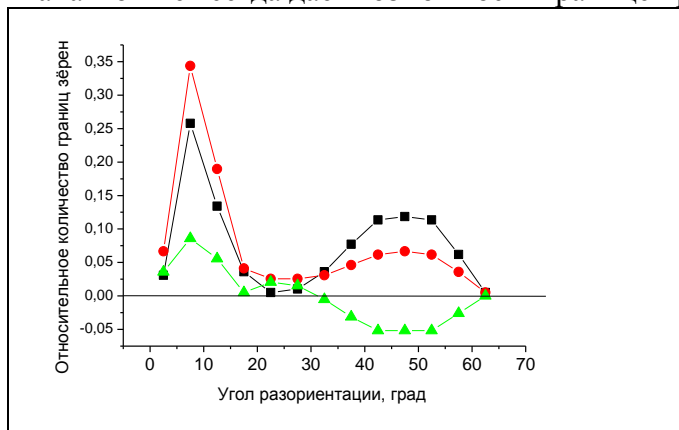


Рис. 2. Зависимость доли границ зерен от угла разориентации после отжига длительностью 2 ч при различных температурах:
 ■ – 500 °С; ● – 400 °С; ▲ – разница в значениях для отжигов при 500 и 400 °С [1]

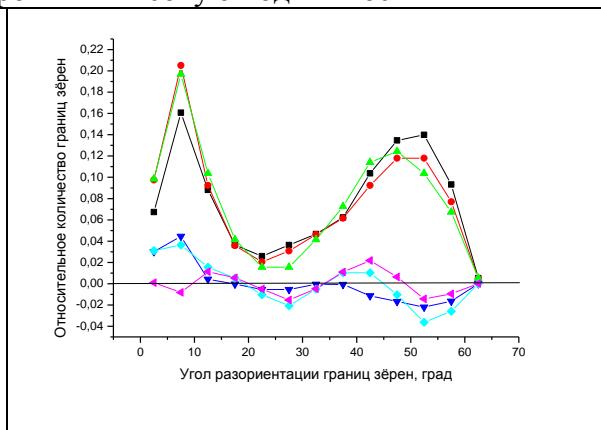


Рис. 3. Зависимость доли границ зерен от угла их разориентации после отжига при 500 °С различной длительности:
 ■ – 20 мин, ● – 150 мин, ▲ – 240 мин, ▼ – разница в значениях для отжигов длительностью 150 и 20 мин, ◆ – разница в значениях для отжигов длительностью 240 и 20 мин, ◀ – разница в значениях для отжигов длительностью 240 и 150 мин [1]

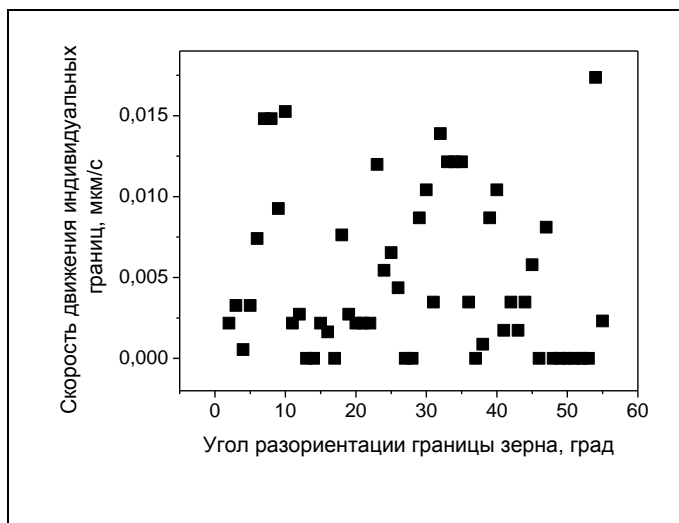


Рис. 4. Зависимость скорости движения индивидуальных границ зёрен (50 границ) от угла разориентации при $T=500^{\circ}\text{C}$ в течение 120 мин [2]

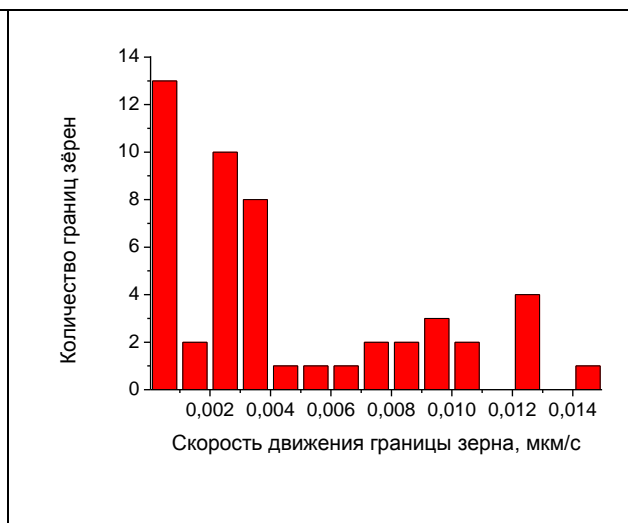


Рис. 5. Распределение границ зёрен (50 границ) по скоростям их движения в ходе отжига при $T=500^{\circ}\text{C}$ в течение 120 мин

Литература

1. Сурсаева В.Г. Эволюция границ зерен алюминия в процессе изотермического отжига // Деформация и разрушение материалов, 2023, в печати.
2. S. Piazzolo, V. G. Sursaeва, D. J. Prior Grain growth in Al: First results from a combined study of bulk and *in situ* experiments using a columnar structured Al foil *Recrystallization and Grain Growth*. Trans Tech Publication, Switzerland-Germany-UK-USA *Mater. Sci. Forum* **467-470** (2004) 929–934

Работа выполнена в рамках госзаказа ИФТТ РАН (тема 0032-2016-0004).

Автор выражает благодарность за содействие и помощь в проведении экспериментальных отжигов *in situ* на установке EBSD S. Piazzolo, D. J. Prior, Факультет науки о Земле, Университет Ливерпуля, Великобритания.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАРОЖДЕНИЯ И РОСТА ПОЛОСЫ ЛОКАЛИЗОВАННОЙ ДЕФОРМАЦИИ В СТАЛИ ТИПА Х80

О.Р. Тагирова¹, О.В. Селиванова², А.Н. Морозова¹, Д.И. Вичужанин³,
В.М. Фарбер²

¹Институт физики металлов имени М.Н. Михеева УрО РАН, Екатеринбург

²Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина, Екатеринбург

³Институт машиноведения имени Э.С. Горкунова УрО РАН, Екатеринбург
amorozova@imp.uran.ru

Материалом исследования являлась сталь 08Г2Б промышленной выплавки с гетерофазной ультрадисперсной структурой. После контролируемой прокатки образцы подвергались нагреву на 250 °С, с последующей выдержкой в течение 30 мин на воздухе.

После испытания на растяжения плоских образцов методом корреляции цифровых изображений (КЦИ) проводился анализ полей деформации по 11 трассам, расположенным вдоль рабочей части параллельно оси растяжения образцов на равном расстоянии друг от друга (~1,66 мм).

Целью настоящей работы явилось изучение с помощью метода КЦИ процесса локализованной пластической деформации на начальных стадиях зарождения и роста полосы деформации.

Диаграмма растяжения образца исследуемой стали имела выраженную стадию предтекучести (т.А – т.3 на рис. 1), благодаря этому на полях КЦИ четко прослеживается образование зародышевого центра и дальнейший рост из него зародыша полосы локализованной деформации.

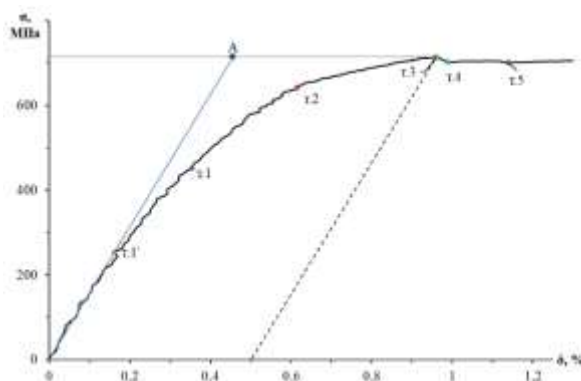


Рис. 1. Начальный участок диаграммы растяжения образца стали Х80 (КП + Т_н = 250 °С, τ_{выд} = 30 с, воздух)

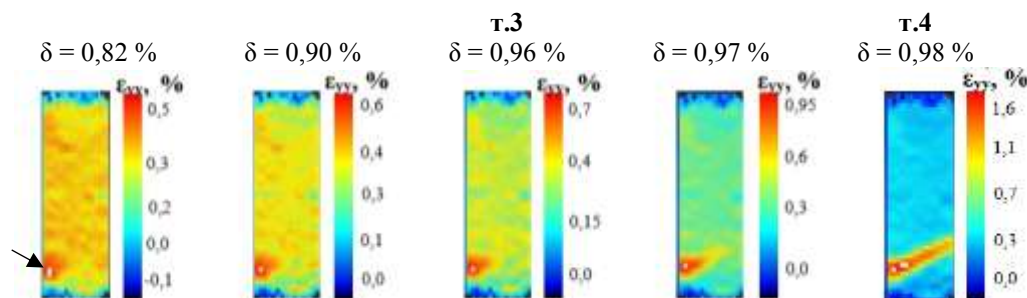


Рис. 2. Поля компонент (карты) продольной деформации ϵ_{yy}

С помощью метода КЦИ и полученных картах полей деформации ε_{yy} (рис. 2) можно наблюдать образование зародышевого центра (ЗЦ) (\uparrow на рис. 2), который формируется на стадии макроупругой деформации. С увеличением степени деформации он разрастается и при достижении критического напряжения (σ_{τ}^B) из него начнет формироваться зародыш полосы деформации. Вначале зародыш имеет клиновидную форму, далее он прорастает через всю ширину образца, образуя полосу локализованной деформации.

Установлено, что в зародышевом центре, как и в других точках полосы, идет неоднородное нарастание деформации. На кривых (рис. 3) можно выделить I и II период, характеризующиеся разной скоростью деформации. Для I периода характерно плавное нарастание примерно с одинаковой скоростью ($V_{\varepsilon_{yy}^{\max}}(I) = 0,1 \text{ \%}/\text{с}$). Для трасс 6-11 скорость нарастания деформации в зародыше полосы близка к нулю. Период II характеризуется более высокой скоростью порядка $V_{\varepsilon_{yy}^{\max}}(II) = 0,2 \text{ \%}/\text{с}$ для трасс 1-10 и скорости близкой к нулю для трассы 11.

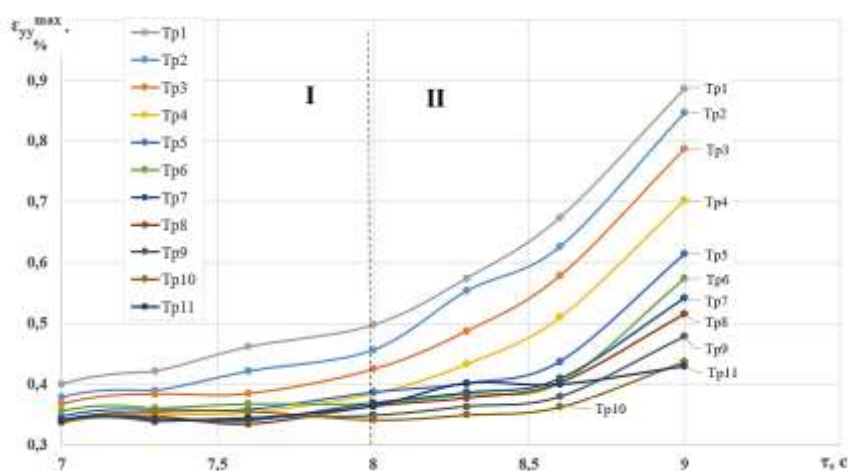


Рис. 3. Распределение максимальных значений компоненты деформации ε_{yy}^{\max} в различные моменты времени τ

Оценка скорости роста продольной деформации ε_{yy}^{\max} в зародышевом центре и полосе локализованной деформации позволила выделить несколько периодов – механизмов, реализуемых на различных этапах (времени) деформации.

CHARACTERIZATION AND APPLICATION OF GRAPHENE ENRICHED COCONUT OIL-BASED NANOFLUIDS IN THE MACHINING OF INCONEL 718 STEEL

Saurabh Tiwari¹, Amarnath M²

^{1,2}*Indian Institute of Information Technology, Design, and Manufacturing, Jabalpur, Madhya Pradesh, India*

saurabhgtiwari@gmail.com

Abstract: The inclusion of nano size particles in a based fluid create a nanofluid which possess excellent thermophysical and rheological properties. This makes them highly suitable for heat transfer applications. However, vegetable oil, such as coconut oil, lacks thermal and oxidative stability at high temperatures. To overcome this limitation, nano-additives are used to enhance its cooling and lubricating capabilities. The thermophysical characteristics of coconut oil enriched with graphene oxide (GO) nanoparticles were investigated, focusing on their significant impact on the machinability of AISI-1040 steel. Various weight percentages (0.25% to 1.50%) of nano-GO were dispersed in coconut oil to analyze wettability, dynamic viscosity, and thermal conductivity. Subsequently, turning experiments were conducted using different cooling methods: dry, flood, minimum quantity lubrication with pure coconut oil (MQL-CO), and nanofluid-based minimum quantity lubrication (NF-MQL). The results revealed that the incorporation of nanoparticles in coconut oil led to a remarkable 70% reduction in the contact angle, indicating improved wettability. Moreover, the addition of nanoparticles significantly enhanced the dynamic viscosity and thermal conductivity of the base fluid. NFMQL demonstrated substantial reductions in tool wear and surface roughness compared to other cooling methods.

Keywords: Nanofluids, Machining, Wettability, Dynamic viscosity, Thermal conductivity.

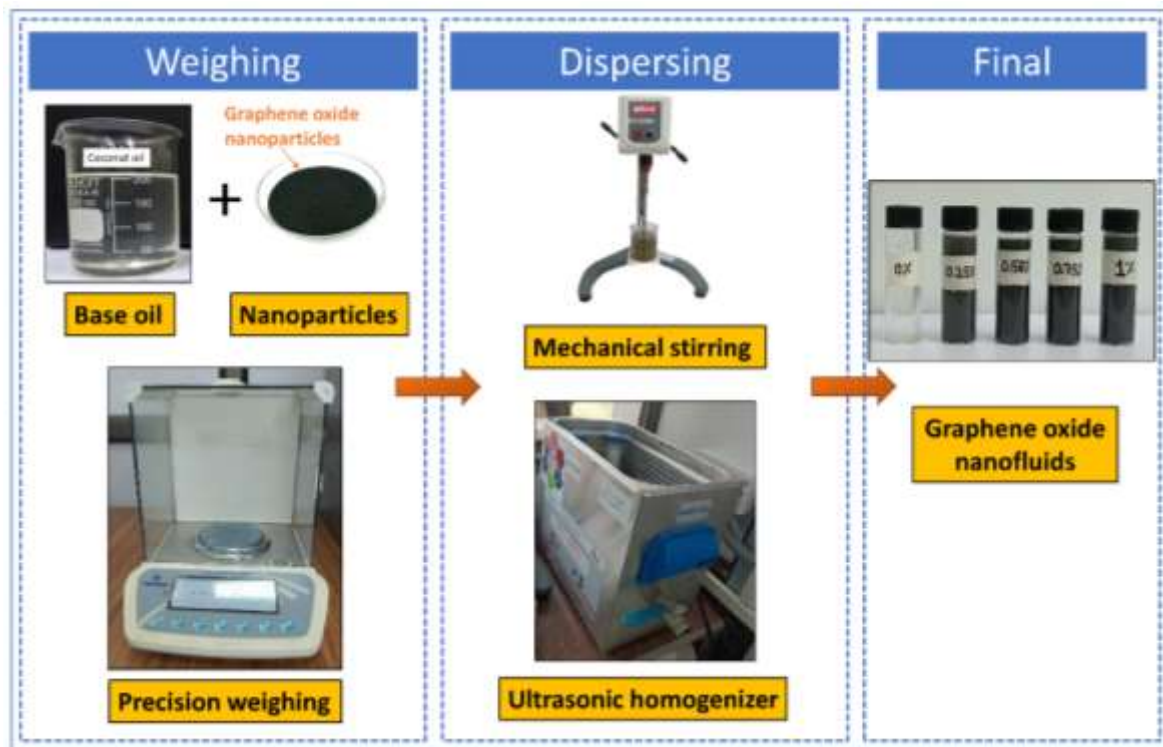


Fig. 1 Procedure adopted for the preparation of nanofluids.

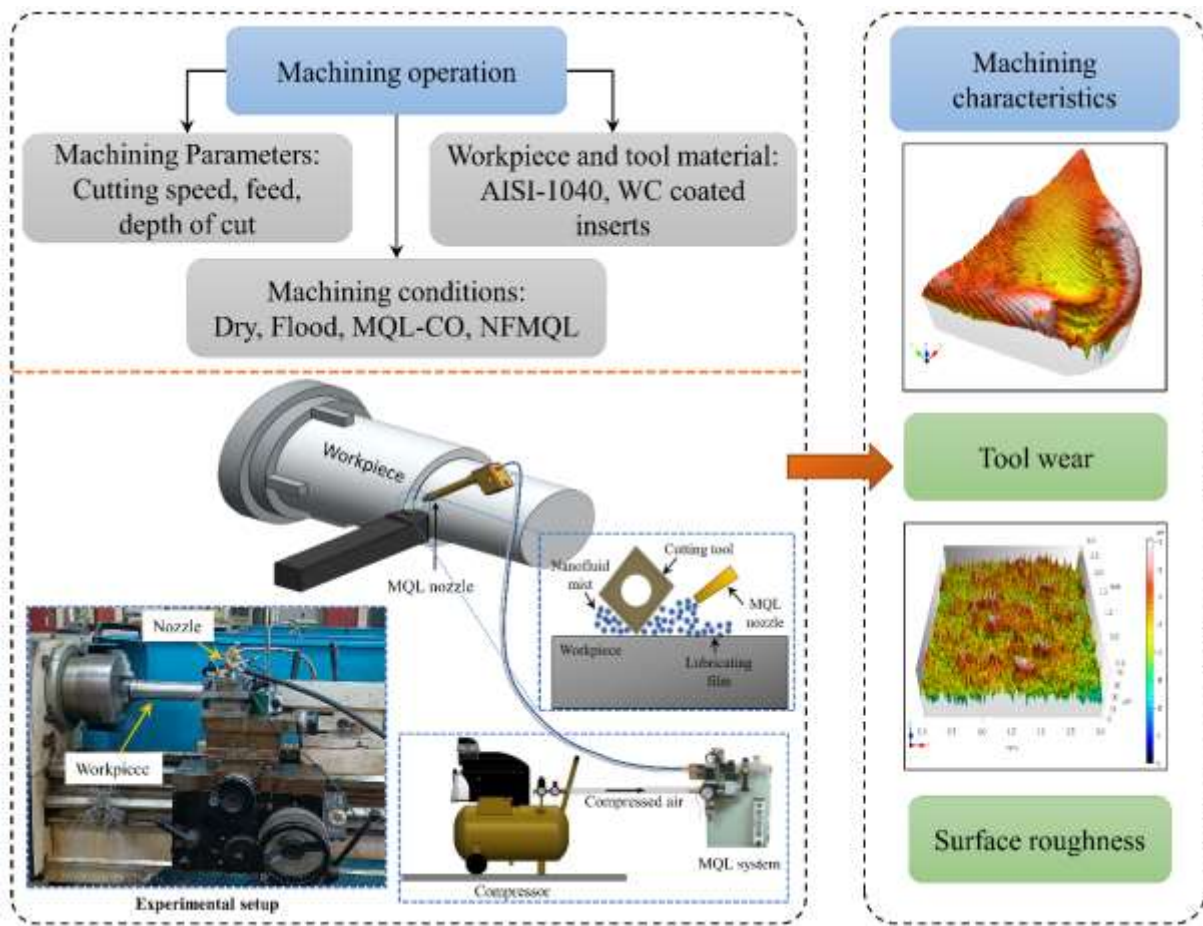


Fig. 2. Schematic representation of the experimental methodology

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭПИТАКСИАЛЬНЫХ ПЛЕНОК Fe НА ПОДЛОЖКЕ Cu (100)

И.В. Тихомиров, С.В. Белим

Омский государственный технический университет, Омск
ivtikhomirov@omgtu.tech

В последние десятилетия методы определения поверхностного потенциала привлекают внимание широкого круга исследователей. В частности, эти методы используются для описания процесса напыления эпитаксиальных пленок. Для нескольких первых слоев пленки, подложка оказывает существенное влияние на формирование кристаллической структуры пленки. Подложка действует как внешний периодический потенциал. Изменение положений атомов пленки влияет, в частности, на магнитные свойства пленки. Большой интерес вызывают пленки железа, содержащие несколько атомных слоев на монокристаллической подложке Cu (100). Основная особенность таких пленок состоит в том, что их магнитные свойства при комнатной температуре существенно отличаются от объемных образцов [1,2]. Такие пленки имеют гранецентрированную кубическую решетку (ГЦК) при комнатной температуре, то есть железо находится в фазе γ - Fe [3-9]. В то же время объемные образцы железа при комнатной температуре обладают объемно-центрированной кубической решеткой (ОЦК), то есть находятся в фазе α - Fe . Стабилизация ГЦК решетки в эпитаксиальных пленках происходит под действием подложки Cu . Медь при комнатных температурах обладает ГЦК решеткой. Причем период кристаллической решетки для меди равен 3.615 \AA . Для железа в фазе γ - Fe период ГЦК решетки равен 3.555 \AA . Близость этих значений приводит к тому, что атомы железа достраивают решетку меди при образовании эпитаксиальной пленки. При этом можно ожидать появления γ - Fe с ГЦК решеткой, обладающей небольшими деформациями.

В работе проведен расчет поверхностного потенциала подложки Cu (100) для атомов Fe на основе парного потенциала Леннарда-Джонса. Показано, что такой метод расчета приводит к правильной структуре эпитаксиальной пленки из нескольких атомных слоев. При напылении первого слоя атомов железа на поверхность подложки, они занимают положения минимумов потенциала взаимодействия с атомами поверхностных слоев меди. При расположении атомов следующего слоя учитывалось взаимодействие с атомами как подложки, так и предыдущих слоев атомов железа. Задание кристаллической структуры медной подложки проводилось согласно расположению атомов ГЦК решетки с периодом решетки $3,615 \text{ \AA}$ и поверхностью, ориентированной в плоскости (100). Параметры потенциала Леннарда-Джонса ϵ и σ для взаимодействия атомов Fe и Cu рассчитывались согласно правилам объединения Лоренца-Бертло. Эти правила являются наиболее широко применимыми и используются по умолчанию во многих пакетах молекулярного моделирования. Апробация метода и выбранных параметров потенциала Леннарда-Джонса проводилась для объемных образцов железа. Были получены минимумы энергии взаимодействия системы для ОЦК и ГЦК решеток с периодами, хорошо согласующимися с соответствующими значениями для альфа- и гамма-железа.

Результаты расчетов показали, что железная пленка на медной подложке (100) находится в γ -фазе при низких температурах и имеет ГЦК решетку. Объемные образцы железа при таких температурах имеют ОЦК решетку и находятся в α -фазе. При этом кристаллическая решетка железной пленки испытывает деформации растяжения. В плоскости подложки период кристаллической решетки пленки совпадает с периодом кристаллической решетки подложки. Растяжение вдоль подложки составляет 1.7%. В направлении перпендикулярном подложке формируется новый период кристаллической решетки. Этот период имеет промежуточное значение между периодом меди и периодом γ -

фазы железа. Деформация растяжения в направлении, перпендикулярном подложке равна 0.9%.

Наши результаты хорошо согласуются с экспериментальными данными [3-9]. Исследования с помощью просвечивающей электронной микроскопии поперечного сечения с высоким разрешением и рентгеновской дифракции [10] подтверждают существование ГЦК фазы в пленке железа. Экспериментальное значение периода кристаллической решетки такого железа равно 3.607 \AA . Среднее значение периода кристаллической решетки по нашим расчетам 3.602 \AA . Этот результат хорошо согласуется с экспериментальным значением. Также результаты нашего исследования согласуются с результатами вычислений методом функционала плотности [11]. Для первого атомного слоя эти расчеты дают значение периода в вертикальном направлении 3.65 \AA . Период на основе наших расчетов равен 3.645 \AA . Для второго слоя атомов железа метод функционала плотности дает значение 3.52 \AA . Наши расчеты показывают период 3.564 \AA . Метод функционала плотности дает период 3.635 \AA в плоскости подложки. Наши расчеты показывают период 3.615 \AA .

Таким образом, эпитаксиальная пленка из атомов железа находится в γ -фазе при низких температурах. В плоскости, параллельной подложке размеры ячейки совпадают с периодом кристаллической решетки подложки. В направлении, перпендикулярном подложке, элементарная ячейка деформирована. Первый слой атомов железа расположен на расстоянии большем, чем период кристаллической решетки подложки. Это связано с отличием энергии взаимодействия между атомами железа и меди от энергии взаимодействия атомов меди между собой. Расстояние между первым и вторым слоем меньше, чем период кристаллической решетки меди. Основной вклад в энергию взаимодействия этих атомов дают атомы железа первого слоя. Начиная с третьего слоя, расстояние между слоями выходит на асимптотическое значение.

Исследования выполнены при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 23-29-00108.

Литература

1. A. Biedermann, M. Schmid, and P. Varga // Phys. Rev. Lett. 2001. № 6. С. 464.
2. L. Sandoval, H.M. Urbassek, and P. Entel // New Journal of Physics. 2009. №11, С. 103027.
3. Zharnicov M, Dittschar A, Kuch W et al // J. Magn. Magn. Mater. 1997. № 174. С. 40.
4. Müller S, Bayer P, Reischl C et al // Phys. Rev. Lett. 1995. № 74. С. 765.
5. Müller S, Bayer P, Kinneet A et al // Surface Sci. 1995. № 322. С. 21.
6. Rauchbauer G, Buchsbaum A, Schiechl H et al // Surface Science. 2008. № 602. С. 1589.
7. Thomassen J, May F, Feldmann B et al // Phys. Rev. Lett. 1992. № 69. С. 3831.
8. Li D, Freitag M, Pearson J et al // Phys. Rev. Lett. 1994. № 72. С. 3112.
9. Shen J, Gai Z, Kirschner J // Surf. Sci. Rep. 2004. № 52. С. 163.
10. Ohtake M, Shimamoto K and Futamoto M // Journal of Applied Physics. 2013. № 113. С. 17C117.
11. Moroni E G, Kresse G and Hafner J // J. Magn. Magn. Mater. 1999. № 551. С. 198-199.

ВЛИЯНИЕ ЦИРКОНИЯ НА ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ЗАВИСИМОСТИ ЭЛЕКТРОСОПРОТИВЛЕНИЯ НАНОКОМПОЗИТОВ $(\text{Co}_{50}\text{Fe}_{50})_x(\text{MgF}_2)_{100-x}$ И $(\text{Co}_{47}\text{Fe}_{42}\text{Zr}_{11})_x(\text{MgF}_2)_{100-x}$

Т.В. Трегубова, О.В. Стогней, Н.А. Толстых, К.С. Габриельс, И.М. Трегубов

ФГБОУ ВО «Воронежский государственный технический университет», Воронеж
ttv1507@ya.ru

Методом ионно-лучевого распыления составных мишеней получены две системы тонкопленочных наноконкомпозитов $(\text{CoFe})_x(\text{MgF}_2)_{100-x}$ и $(\text{Co}_{47}\text{Fe}_{42}\text{Zr}_{11})_x(\text{MgF}_2)_{100-x}$. Элементарный состав контролировался с помощью рентгено-спектрального микроанализа. Концентрация металлической фазы в композитах $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})_x(\text{MgF}_2)_{100-x}$ и $(\text{CoFe})_x(\text{MgF}_2)_{100-x}$ меняется в диапазоне $18 \text{ ат.}\% \leq x \leq 65 \text{ ат.}\%$ и $12 \text{ ат.}\% \leq x \leq 40 \text{ ат.}\%$, соответственно. Структура исследовалась с помощью рентгенодифракционного анализа (BRUKER D2 Phaser). Магниторезистивные свойства исследовались в интервале напряжённости магнитного поля 0 - 9 кЭ. Температурные зависимости сопротивления измерялись в вакууме $1 \cdot 10^{-4}$ Торр с помощью двухзондового потенциометрического метода.

Анализ диффрактограмм показал, что, несмотря на различный элементный состав, структура кристаллической фазы в композитах одинакова - CoFe с одинаковым набором кристаллографических индексов: (110) и (200). Доперколяционные композиты проявляют магниторезистивный эффект, величина которого одинакова для двух систем и достигает 4 % в поле 9 кЭ.

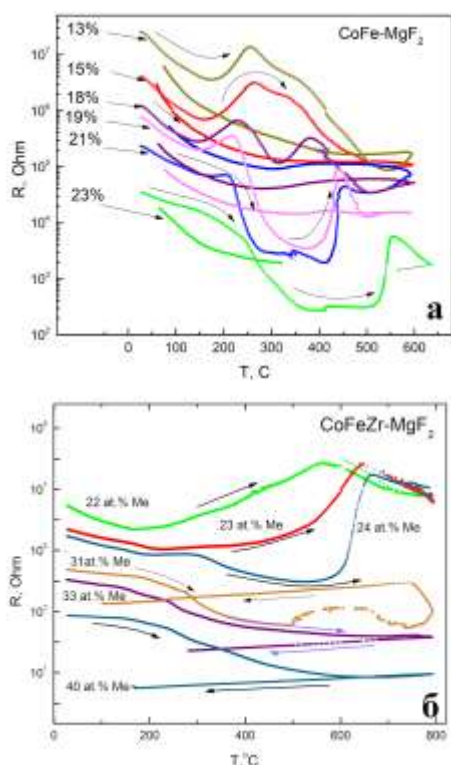


Рис 1 – Температурные зависимости электрического сопротивления наноконкомпозитов $(\text{CoFe})_x(\text{MgF}_2)_{100-x}$ (а) и $(\text{Co}_{47}\text{Fe}_{42}\text{Zr}_{11})_x(\text{MgF}_2)_{100-x}$ (б)

Установлено, что наличие циркония в композитах существенно влияет на температурные зависимости сопротивления, измеряемые при нагреве. В доперколяционных наноконкомпозитах, не содержащих цирконий ($(\text{CoFe})_x(\text{MgF}_2)_{100-x}$, рис.1а) наблюдается сложный характер зависимости с двумя максимумами сопротивления. С увеличением концентрации металлической фазы низкотемпературный максимум смещается в область низких температур (общее $\Delta T=50$ град.), в то время как высокотемпературный - значительно смещается в область высоких температур (общее $\Delta T=250$ град.). При достижении концентрации металла 23 ат.% низкотемпературный максимум полностью сглаживается. В системе с цирконием ($(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})_x(\text{MgF}_2)_{100-x}$ рис.1б) низкотемпературный пик отсутствует, в то время как высокотемпературный максимум наблюдается примерно при тех же температурах 550 – 650 °С. Рост концентрации металла так же сопровождается смещением максимума в область более высоких температур.

Предполагается, что различие в зависимостях связано с растворением атомов циркония в диэлектрической фазе MgF_2 и стабилизации её структуры. Для доказательства данного предположения проведены исследования влияния отжига на структуру композитных образцов.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта FZGM-2023-0006.

МИКРОСТРУКТУРА И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НОВОГО β -ЗАТВЕРДЕВАЮЩЕГО ИНТЕРМЕТАЛЛИДНОГО γ -TiAl СПЛАВА В ОБЛАСТИ ХРУПКО-ВЯЗКОГО ПЕРЕХОДА

Д.М. Трофимов, В.М. Имаев, Р.М. Имаев

Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, Уфа
denis@imsp.ru

Интерес к легким ($\rho=3.9-4.3$ г/см³) гамма алюминидам титана обусловлен тем, что в интервале температур 600-800°C они имеют самые высокие удельные прочностные и упругие свойства среди известных конструкционных материалов и могут быть использованы в газотурбинных двигателях вместо жаропрочных никелевых сплавов. В настоящее время γ -TiAl сплавы уже нашли применение в качестве материала лопаток турбины низкого давления (ТНД) [1]. К наиболее перспективным γ -TiAl сплавам, применяемым в качестве материала лопаток ТНД, относятся так называемые TNM сплавы состава Ti-(43-45)Al-(4-5)Nb-1Mo-(0.1-0.2)V (ат. %). Эти сплавы затвердевают полностью через β -фазу, что обеспечивает в сравнении с перитектически затвердевающими γ -TiAl сплавами улучшенную химическую однородность, относительно мелкозернистую структуру и отсутствие острой текстуры литья [1-3]. Однако из-за присутствия значительной объемной доли $\beta(\beta_0)$ -фазы (до 5% и более), оказывающей отрицательное влияние на жаропрочность и жаростойкость γ -TiAl сплава [1,4] (одновременно, положительное влияние на формирование мелкозернистой структуры при охлаждении и затвердевании слитка [2]), рабочая температура TNM-сплавов не превышает 750°C, что ограничивает их применение. Перспективной представляется идея легирования γ -TiAl сплава, обеспечивающего пониженную β -стабилизацию с тем, чтобы $\beta(\beta_0)$ -фаза могла быть растворена в процессе обработки. При этом легирующие элементы должны хорошо растворяться в интерметаллидных фазах (γ -TiAl и α_2 -Ti₃Al), не вызывая образования дополнительных фаз.

В последние годы в ИПСМ РАН был разработан новый γ -TiAl сплав на основе системы TiAl-(Nb,Zr,Hf,V), в котором Mo, являющийся сильным β -стабилизатором, заменили на слабые β -стабилизирующие элементы Zr и Hf, являющиеся изоморфными по отношению к титану, что исключило образование дополнительных фаз [5,6]. Настоящая работа была нацелена на изучение микроструктуры и механических свойств нового сплава.

В качестве исходного материала были взяты модельные слитки сплава Ti-44Al-X(Nb,Zr,Hf)-0.15V (ат. %) с примерным размером $\varnothing 45$ мм \times 16 мм. Слитки переплавляли не менее 10 раз, что обеспечило их высокую химическую однородность. Слитки сплавов подвергали одинаковой деформационной обработке – однократному сжатию в изотермических условиях при 950°C на степень $\epsilon \approx 25\%$ и разной термической обработке (ТО1-ТО3) либо только термической обработке (ТО1). В результате были получены микроструктурные состояния с дуплексной и пластинчатой структурой. Из полученных штампованных и термически обработанных заготовок сплава изготовили плоские образцы на растяжение и ползучесть. Испытания на растяжение были выполнены в интервале температур 20-850°C, испытания на ползучесть – при 750 и 800°C.

На рисунке 1 представлены микроструктурные состояния, полученные в сплаве. Микроструктурные параметры полученных состояний сплава, измеренные с помощью электронной микроскопии, в том числе ПЭМ, а также рентгеноструктурного анализа, представлены в таблице 1. Полученные пластинчатые состояния (1 и 4) имели средний размер колоний 41.5 и 61 мкм и близкое межпластинчатое расстояние. Полученные дуплексные состояния (2 и 3) имели близкие микроструктурные параметры за исключением межпластинчатого расстояния (Рис. 1, Табл. 1). Во всех полученных состояниях сплава содержание $\beta(\beta_0)$ -фазы было близко к нулю.

На рисунках 2 и 3 представлены полученные механические свойства. Состояния с пластинчатой структурой (состояния 1 и 4) и дуплексное состояние с наноразмерным ($\lambda_{cp} < 100$ нм) межпластинчатым расстоянием (состояние 3) показали пониженные значения пластичности и повышенное сопротивление ползучести (пониженную скорость ползучести) по сравнению с дуплексным состоянием 2, которое оказалось самым пластичным. Наиболее прочным оказалось дуплексное состояние 3 с наноразмерным межпластинчатым расстоянием. В целом, полученные свойства при растяжении и ползучести соотносятся с данными, полученными на различных γ -TiAl сплавах [3], в частности, на TNM-сплавах. С увеличением температуры деформации в сплаве развиваются термически активируемые процессы, такие как переползание и поперечное скольжение дислокаций, динамический возврат и рекристаллизация, которые обеспечивают хрупко-вязкий переход (ХВП) в сплаве [3,7]. Между тем ХВП в сплаве Ti-44Al-X(Nb,Zr,Hf)-0.15B наблюдается на 50-100°C при более высоких температурах, чем это обычно имеет место в γ -TiAl сплавах [3,5], что является важнейшим физическим условием повышения жаропрочности (сопротивления ползучести) γ -TiAl сплава. Сравнение с TNM-сплавом состава Ti-43.5Al-4Nb-1Mo-0.1B (ат. %) [4] показывает, что новый сплав заметно превосходит TNM-сплав по сопротивлению ползучести при 800°C (Рис. 3б).

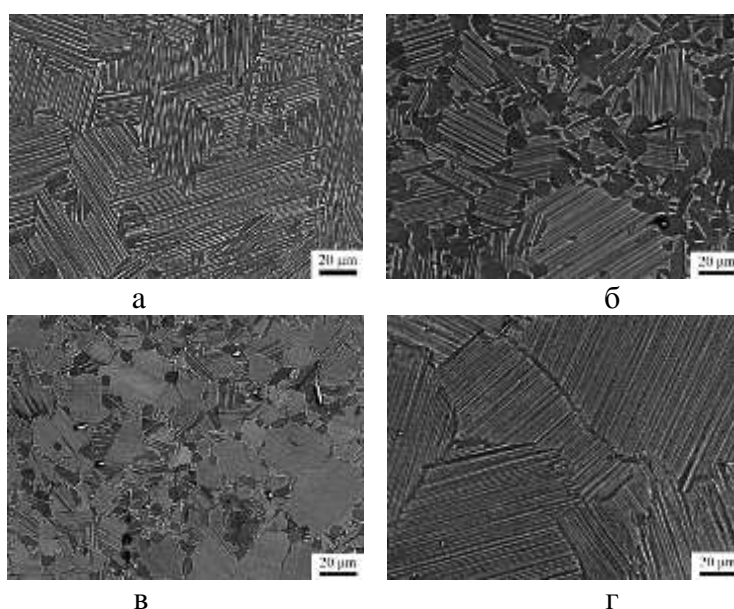


Рис. 1. Микроструктурные состояния, полученные в сплаве Ti-44Al-X(Nb,Zr,Hf)-0.15B (ат. %) (РЭМ, BSE): (а) литье + ТО1 (1), (б) изотермическая осадка + ТО1 (2), (в) изотермическая осадка + ТО2 (3), (г) изотермическая осадка + ТО3 (4).

Таблица 1. Микроструктурные характеристики сплава в состояниях 1-4.

Состояние	Микроструктурные параметры*: V_{II} (%), $V_{\beta(\beta_0)}$ (%), d_{II} (мкм), d_{γ} (мкм), λ (нм)
1 (пласт.)	$V_L \approx 95.5\%$, $d_L \approx 41.5$ мкм, $d_{\gamma} \approx 9$ мкм, $V_{\beta(\beta_0)} < 1\%$, $\lambda = 40-500$ нм, $\lambda_{cp} \approx 168$ нм
2 (дупл.)	$V_L = 65-75\%$, $d_L \approx 22$ мкм, $d_{\gamma} \approx 11$ мкм, $V_{\beta(\beta_0)} < 1\%$, $\lambda = 40-500$ нм, $\lambda_{cp} \approx 134$ нм
3 (дупл.)	$V_L = 75-85\%$, $d_L \approx 21$ мкм, $d_{\gamma} \approx 8$ мкм, $V_{\beta(\beta_0)} < 1\%$, $\lambda = 20-200$ нм, $\lambda_{cp} \approx 54$ нм
4 (пласт.)	$d_L \approx 61$ мкм, $V_{\beta(\beta_0)} < 1\%$, $\lambda = 50-700$ нм, $\lambda_{cp} \approx 158$ нм

* V_{II} – объемная доля пластинчатой составляющей, $V_{\beta(\beta_0)}$ – объемная доля $\beta(\beta_0)$ -фазы, d_{II} – средний размер пластинчатых колоний, d_{γ} – средний размер γ зерен, λ – межпластинчатое расстояние, измеренное с помощью ПЭМ.

Причины, обеспечившие смещение ХВП в сторону повышенных температур в сплаве Ti-44Al-X(Nb,Zr,Hf)-0.15B: i) повышенное твердорастворное упрочнение благодаря, прежде всего, легированию Zr и Hf [5]; ii) благоприятное межфазное распределение Zr [5]; iii) пониженное несоответствие параметров решеток интерметаллидных фаз γ -TiAl и α_2 -Ti₃Al

[8]. Таким образом, новый γ -TiAl сплав состава Ti-44Al-X(Nb,Zr,Hf)-0.15B (ат. %) показал, сравнимые со сплавом-конкурентом (TNM-сплавом) свойства при растяжении при более высокой жаропрочности и жаростойкости [6], что создает предпосылки для его применения при рабочих температурах выше 750°C.

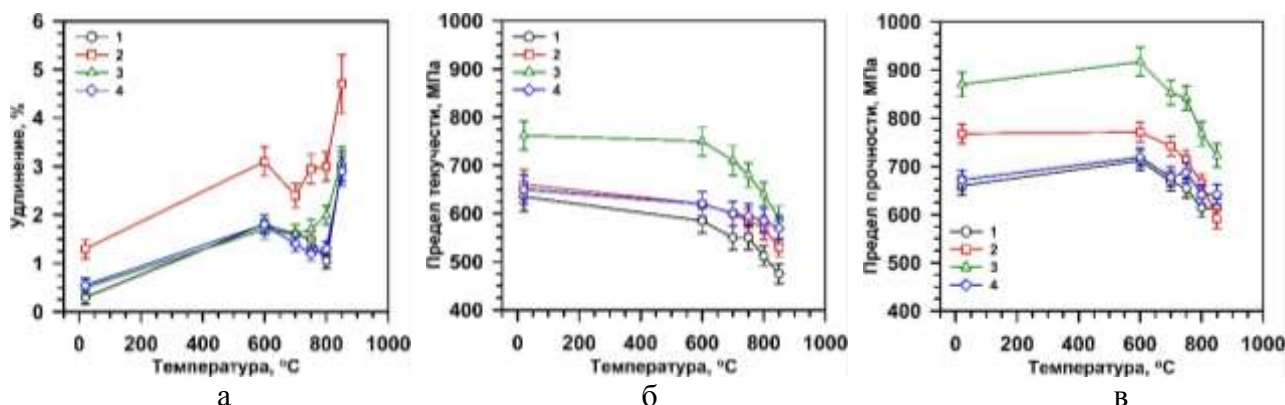


Рис. 2. Температурные зависимости свойств сплава Ti-44Al-X(Nb,Zr,Hf)-0.15B при растяжении в состояниях 1-4: (а) удлинение, (б) предел текучести, (в) предел прочности.

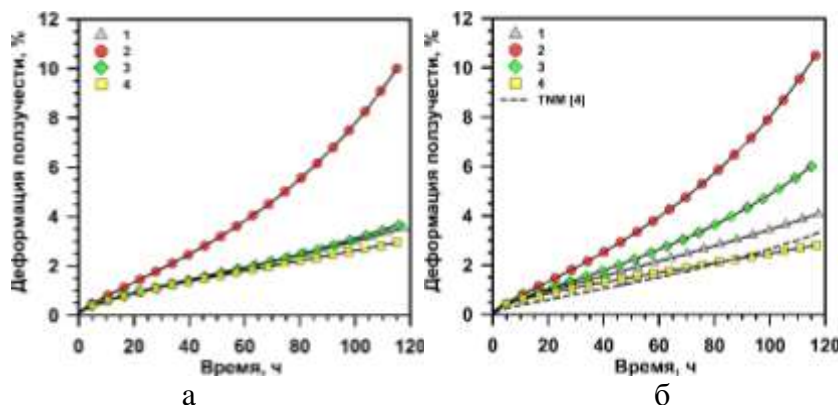


Рис. 3. Кривые ползучести, полученные для сплава Ti-44Al-X(Nb,Zr,Hf)-0.15B в состояниях 1-4: (а) 750°C/320 МПа, (б) 800°C/200 МПа. Пунктирная кривая (б) соответствует TNM-сплавом состава Ti-43.5Al-4Nb-1Mo-0.1B (ат. %), испытанному при 800°C/150 МПа в состоянии с преимущественно пластинчатой структурой. Данные взяты из работы [4].

Работа поддержана Министерством науки и высшего образования РФ в соответствии с Государственным заданием ИПСМ РАН (№122011900470-7). Работа выполнена на базе Центра коллективного пользования «Структурные и физико-механические исследования материалов» ИПСМ РАН.

Литература

1. S. Mayer, P. Erdely, F.D. Fischer, D. Holec, M. Kasthuber, T. Klein, H. Clemens // Adv. Eng. Mater. 2017. V. 19. P. 1-27.
2. R.M. Imayev, V.M. Imayev, M. Oehring, F. Appel // Intermetallics. 2007. V. 15. P. 451-460.
3. F. Appel, J.D.H. Paul, M. Oehring, Gamma Titanium Aluminide Alloys: Science and Technology (Wiley-VCH, Weinheim, 2011).
4. M. Kasthuber, B. Rashkova, H. Clemens, S. Mayer // Intermetallics. 2017. V. 80. P. 1-9.
5. V.M. Imayev, A.A. Ganeev, D.M. Trofimov, N.Ju. Parkhimovich, and R.M. Imayev // Mater. Sci. & Eng. A. 2021. V. 817. 141388.
6. L.R. Shaikhutdinova, V.M. Imayev, D.M. Trofimov, R.M. Imayev // Letters on Materials. 2022. V. 12(4). P. 343-349.
7. V.M. Imayev, R.M. Imayev, and G.A. Salishchev // Intermetallics. 2000. V. 8 P. 1-6.
8. V.M. Imayev, N.Y. Parkhimovich, D.M. Trofimov, and R.M. Imayev // J. Mater. Eng. Perform. 2022. V. 31(7). P. 5706-5711.

ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИТА УГЛЕРОДНОЙ СОТОВОЙ СТРУКТУРЫ С СОДЕРЖАНИЕМ НИКЕЛЯ

И.И. Тувалев^{1,2}, Р.Т. Мурзаев²

¹*Уфимский государственный нефтяной технический университет, Уфа*

²*Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, Уфа*

illumnus102@gmail.com

Современные чистые материалы уже прошли многолетние исследования и были изучены на предмет их свойств. Эксперты достигли предельных значений в отношении свойств этих материалов. Из-за этого, сегодня большой интерес вызывают композитные материалы и изучение их новых свойств. Одним из самых обещающих материалов считается композит, созданный из металла и графена. Графен хорошо известен своими высокими прочностными свойствами, в то время как металл помогает увеличить свойства, в которых графен недостаточно силен. В итоге, данный композитный материал имеет множество потенциальных применений, включая инженерное дело, электронику, медицину и другие отрасли. Предполагается, что такой композитный материал может быть использован для создания более прочных и легких конструкций, для увеличения эффективности электронных устройств и для улучшения медицинских имплантатов. Несмотря на то, что композитные материалы все еще находятся в стадии изучения, их разработка и применение являются важными направлениями в развитии науки и технологий.

Одним из таких материалов является композит, который получен в результате создания сотовых структур из листов графена, заполненных металлом. Такие композиты ранее не получали такого внимания и пока не были достаточно изучены. Создание столь инновационного материала открывает новые перспективы для различных индустрий. Композит из графена и металла обладает большим потенциалом и может использоваться во многих областях, включая технику, медицину, электронику. Но получение таких материалов экспериментальным путем весьма затруднительно и поэтому данные материалы следует изучать с использованием компьютерного моделирования. Это позволит за благовременно до получения данного материала экспериментальным путем оценить его свойства и характеристики. Поэтому данная работа посвящена созданию сотовых структур из листов графена с содержанием никелем.

Для достижения поставленных целей исследования мы воспользовались симулятором молекулярной динамики LAMMPS, признанным в научном сообществе ведущим инструментом для вычислительных задач данного типа. В качестве эмпирического потенциала для взаимодействия углерод-углерод был выбран Airebo, для никель-никель EAM, для взаимодействия атомов углерода и никеля был выбран потенциал Морзе. Для создания углеродных сотовых структур мы использовали графеновые листы различной длины и постоянной ширины, установив их под углом 120 градусов друг к другу.

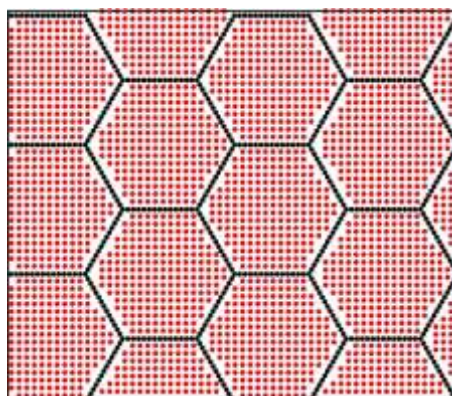


Рис.1. Исходная углеродная сотовая структура с содержанием никеля

Шестигранные полости в этих структурах были заполнены никелем с соблюдением минимального расстояния между атомами никеля и углерода. Ориентация никелевых вставок была унифицирована. Сформированный композитный материал представлен на рисунке 1 (а).

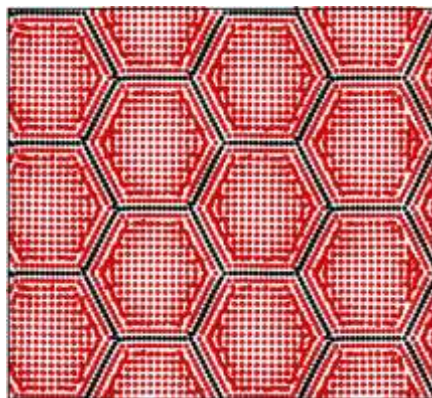


Рис.2. Углеродная сотовая структура после глубокой релаксации

Исходная структура была подвергнута глубокой процедуре релаксации при абсолютном нуле и последующей минимизации энергии. В результате этого процесса, наблюдается следующее явление: вдоль графеновых листов формируются 1-2 слоя никеля, расположенные параллельно графену, в то время как вблизи центральной части соты сохраняется типичная гексагонально-центрированная решетка никеля, и между ними образуется небольшой аморфный слой из никеля. Структура, полученная в результате, изображена на рисунке 2.

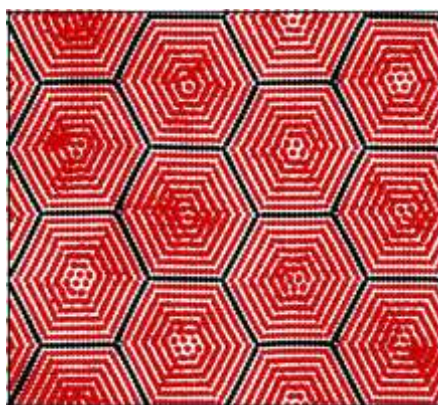


Рис.3. Углеродная сотовая структура после двусного сжатия.

Однако, стоит отметить, что данная структура проявляет абсолютно уникальное поведение, если исходную структуру (как показано на рисунке 1 (а)) подвергнуть небольшой деформации сжатия в плоскости рисунка (в пределах 5-10%). В этом случае наблюдается следующий феномен: исходная гексагонально-центрированная кристаллическая решетка внутри сот перестраивается, образуя многослойные шестигранные никелевые структуры. Эта структура представляет собой треугольные области с атомной решеткой, ориентированные на 120 градусов друг к другу. Это создает совершенно новый и уникальный материал. Таким образом, мы создали структуры с размерами сот в диапазоне от 12 до 60 ангстремов, и в каждом из этих случаев наблюдалось формирование шестигранных зерен внутри углеродных сот.

Этот материал может обладать уникальными механическими и физическими свойствами, что делает его объектом повышенного интереса в настоящее время, исследования над которым продолжаются.

СТРУКТУРА КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ Mg_2SiO_4 , ПОЛУЧЕННОЙ В СРЕДЕ ПЛАЗМЫ ДУГОВОГО РАЗРЯДА

В.В. Шеховцов, Н.К. Скрипникова, О.А. Кунц, А.Б. Улмасов

Томский государственный архитектурно-строительный университет, Томск
akhrorbek001@mail.ru

Материалы на основе оксида магния широко используются в футеровке высокотемпературных печей из-за их превосходных свойств, таких как высокая огнеупорность, хорошая теплоизоляция, устойчивость к жидкому шлаку и щелочной газовой коррозии [1]. Форстерит относится к магниезильно-кремнеземной огнеупорной системе. Форстерит (Mg_2SiO_4) был предметом интенсивных исследований из-за его потенциального применения в электронике, связи и огнеупорной промышленности, в основном из-за его низкой электропроводности и высокой температуры плавления [2]. Mg_2SiO_4 также может быть использован в качестве компонентов миллиметрового диапазона в будущем, потому что он предлагает низкую диэлектрическую проницаемость около 6,8 [3] и относительно высокое значение до 270 000 ГГц [4]. Для синтеза форстерита требуется температура свыше $1000^{\circ}C$.

Существует несколько методов синтеза форстерита, например, самораспространяющийся высокотемпературный синтез [5], золь-гель [6], твердофазная реакция [7] и механическая активация [8]. Производство форстерита с помощью перечисленных методов обычно требует высокой температуры и длительного времени реакции. В данной работе предложен плазменный метод получения форстерита.

Целью работы является исследование структуры керамики на основе форстерита (Mg_2SiO_4), полученной в среде плазмы дугового разряда.

В работах [9-11] представлена возможность синтеза форстеритовой керамики с применением плазменного дугового разряда на основе природных и некондиционных материалов. Представлены сырьевые материалы, составы и методы получения [9-11]. Состав для получения форстерита подобран по диаграмме состояния $MgO-SiO_2$ в стехиометрическом соотношении 1:5 ($MgO - 60\%$, $SiO_2 - 40\%$). Подготовка шихты проходила поэтапно: измельчение исходных материалов до фракции 0,14; смешивание материалов до гомогенного состояния со связующим веществом; грануляция размером 5-7 мм; сушка при комнатной температуре ($25 \pm 10^{\circ}C$); процесс плавления с применением плазмы (100 А, 120 В) [12].

Полученный продукт плавления был исследован на физико-химические свойства. По результатам рентгенофазового анализа установлено, что в полученном продукте плавления присутствуют кристаллические фазы форстерита ($d = 5,09; 3,87; 3,72; 3,47; 3,27; 2,99; 2,76$ нм).

На рисунке 1 представлены электронные снимки поверхности и скола полученного образца после плавления. Структура форстерита (рис.1-а) представлена плотной упаковкой кристаллов октаэдрической формы, сингония ромбическая бипирамида.

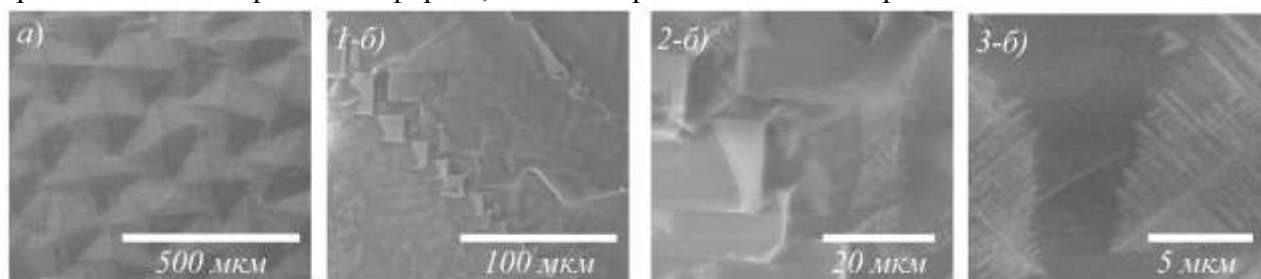


Рис.1. Электронные снимки полученного образца плавления
а) поверхность образца
б-1, 2, 3) скол образца при различном увеличении ($1000^{\times}, 4000^{\times}, 15000^{\times}$)

На рисунке 1-б), представлен скол образца при увеличении в 1000^{\times} видно, что структура несколько разветвлённая и переходит в рост кристаллов которая представлена ступенчатой гранью. Рисунок 2-б), скол образца при увеличении в 4000^{\times} , переходит в рост кристаллов в виде вытянутых игольчатых форм. Дальнейшее увеличение 15000^{\times} , это подтверждается четкими выраженными игольчатыми формами на рисунке 3-б).

Таким образом, установлено, что структура форстеритовой керамики на основе Mg_2SiO_4 с использованием плазмы дугового разряда, полученный образец будет обладать высоким содержанием кристаллической фазы форстерита, особенность морфологии представлена плотной упаковкой в виде формы октаэдра, которые переходят в рост игольчатых микрокристаллов, размер которых составляет не более 20 мкм.

Работа выполнена при поддержке государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ FEMN-2022-0001 и гранта Президента РФ МК-66.2022.4

Литература

1. Beiyue Ma, Wenyu Zan, Kun Liu, Xin Mu, Chengji Deng, Ao Huang. Preparation and properties of porous MgO based ceramics from magnesite tailings and fused magnesia. // *Ceramics International*.2023. V.49.P. 19072-19082.
2. Upik Nurbaiti, Darminto, Triwikantoro, Mochamad Zainuri, Suminar Pratapa. Synthesis and characterization of silica sand-derived nano-forsterite ceramics. // *Ceramics International*. 2018. V.44.P. 5543-5549.
3. Surapattanapong Kullatham, Tiwasawat Sirisoam, Siwat Lawanwadeekul, Sakdiphon Thiansem. Forsterite refractory brick produced by talc and magnesite from Thailand. // *Ceramics International*.2022. V.48.P. 30272-30281.
4. Siyu Ni, Lee Chou, Jiang Chang. Preparation and characterization of forsterite (Mg_2SiO_4) bioceramics. *Ceramics International*.2007. V.33.P. 83-88.
5. Witold Mielcarek., Dorota Nowak-Woźny, Krystyna Prociów. Correlation between $MgSiO_3$ phases and mechanical durability of steatite ceramics. // *Journal of the European Ceramic Society*. 2004. V. 24. P. 3817-3821.
6. M. El Hadri, H. Ahamdane, M.A. El Idrissi Raghni. Sol gel synthesis of forsterite, M-doped forsterite (M = Ni, Co) solid solutions and their use as ceramic pigments. // *Journal of the European Ceramic Society*. 2015. V. 35. P. 765-777.
7. Liugang Chen, Guotian Ye, Qingfeng Wang, Bart Blanpain, Annelies Malfliet, Muxing Guo. Low temperature synthesis of forsterite from hydromagnesite and fumed silica mixture. // *Ceramics International*.2015. V. 41. P. 2234-2239.
8. F. Tavangarian, R. Emadi. Mechanical activation assisted synthesis of pure nanocrystalline forsterite powder. *Journal of Alloys and Compounds*. 2009. V. 485. P. 648-652.
9. В. В. Шеховцов, Н. К. Скрипникова, О. А. Кунц Плазменная технология синтеза форстеритового материала // *Вестник Томского государственного архитектурно-строительного университета*. – 2023. – Т. 25, № 1. – С. 166-175.
10. В. В. Шеховцов, О. Г. Волокитин, В. А. Ушков, Д. А. Зорин Синтез стеклокерамики Mg_4SiO_2 в среде термической плазмы. // *Известия вузов. Физика*. – 2023. – Т. 66, № 1(782). – С. 3-8.
11. В. В. Шеховцов, Н. К. Скрипникова Плазмохимический синтез стеклокерамики Mg_2SiO_4 // *Функциональные стекла и стеклообразные материалы: Синтез. Структура. Свойства*. GlasSPSchool: Санкт-Петербург. 2022. – С. 106-108.
12. В. В. Шеховцов, Н. К. Скрипникова, А. Б. Улмасов. Синтез алюмомagneзиальной керамики $MgAl_2O_3$ в среде термической плазмы // *Вестник Томского государственного архитектурно-строительного университета*. – 2022. – Т. 24, № 3. – С. 138-146.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ МЕТОДАМИ СПЕКТРОСКОПИИ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ И РЕНТГЕНОВСКОЙ ДИФФРАКЦИИ

А.Г. Фазлитдинова, В.А. Тюменцев

Челябинский государственный университет, Челябинск

fazlitdinovaag@mail.ru

Применение углеродных материалов (УМ) обусловлено их уникальными свойствами, определяющие технический и технологический прогресс. В настоящее время в больших объемах производят так называемые графитированные материалы на основе нефтяных и пековых коксов, а также углеродные волокнистые материалы. Структурные превращения прекурсора углеродного материала в графит при высокотемпературной и термомеханической обработке, а также разрушения структуры графита в процессе нейтронного облучения или длительного механического диспергирования были предметом многочисленных исследований. Методом рентгеновской дифракции [1-3] показано, что в процессе высокотемпературной обработки наблюдается непрерывное уменьшение межплоскостных расстояний d_{002} углеродного материала. В то же время имеются данные о наличии ступенчатого изменения значений d_{002} , наблюдаются плато при значениях, равных 3.36, 3.37, 3.40, 3.425 и 3.44 Å [3].

В данной работе методами рентгеновской дифракции и спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) рассмотрены особенности структурных превращений углеродных материалов в процессе графитации.

Исследования проведены на образцах на основе высокосернистого кокса (содержание серы 1,3 масс.%). Часть образцов содержала добавку дисперсного Fe_2O_3 в количестве 0,75 масс.%. Высокотемпературную обработку проводили в интервале 1200 – 2600°C в течение 3 часов (скорость подъема температуры до заданной 300°C/ч).

Рентгеновские дифракционные исследования выполнены на фильтрованном $CuK\alpha$ излучении (дифрактометр D8 Advance, Bruker, инструментальное уширение максимума 002 составляет 0,06 градуса) в геометрии Брегга-Брентано (сканирование θ/θ , шаг по углу 0.025°). Образцы углеродных материалов исследованы методом лазерного КР-микрорентгенографии. КР спектры регистрировали в широком спектральном диапазоне 250-4000 cm^{-1} с помощью лазерного КР спектрометра фирма InSpectr с длиной волны 532 нм, оснащенного микроскопом и цифровой камерой.

Как показано в работе [4] профили дифракционных максимумов 002 образцов исследованного графитированного углеродного материала, прошедших термообработку при 1200 – 2600°C не симметричны. Это может быть обусловлено одновременным присутствием метастабильных углеродных фаз, отличающихся значением межплоскостного расстояния: $d^1_{002} = 0,335$, $d^2_{002} = 0,337$, $d^3_{002} = 0,340$, $d^4_{002} = 0,3425$, $d^5_{002} = 0,3440$ и $d^6_{002} = 0,355/0,368$ нм (обозначение компонент, соответствующие этим значениям межплоскостных расстояний, как $K_1, K_2, \dots K_6$).

С помощью программного обеспечения Origin профили характерного максимума 002 углеродного материала были разложены на компоненты. Дифракционный максимум может быть представлен в виде суперпозиции не более трех компонент, описываемых симметричными функциями. На рис.1 представлено изменение компонентного состава исследуемых графитированных материалов в процессе высокотемпературной обработки. Так для материала без добавки Fe_2O_3 в температурном режиме 1200 и 1400°C наблюдаются две компоненты K_5 и K_6 . При температуре 1600°C компонентный состав представлен состояниями K_1 и K_5 . При повышении температуры до 1800-2000°C наблюдается трехкомпонентная система: K_1, K_4 и K_5 . При более высоких температурах 2200-2600°C наблюдается фазовый ступенчатый переход к компонентам K_2 и K_3 . В углеродном материале

в присутствии дисперсного оксида железа также наблюдаются температурные интервалы существования метастабильных состояний (рис.1б).

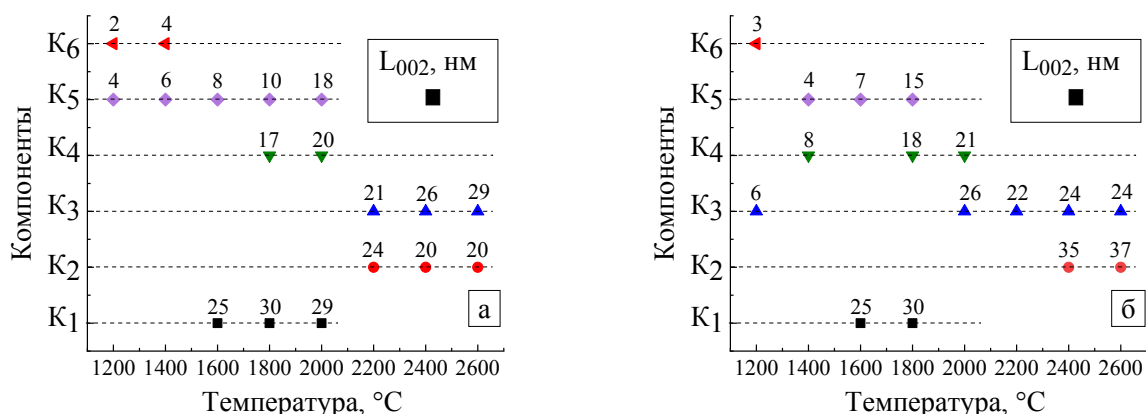


Рис. 1. Изменение компонентного состава углеродного материала, прошедшего термообработку от 1200 до 2600°C без добавки (а) и с содержанием добавки дисперсного Fe₂O₃ (б). Над маркером обозначены средние размеры ОКР (L₀₀₂), нм

В процессе высокотемпературной обработки при температурах 1200, 1400 и 1600°C на КР спектрах исследуемых образцов фиксируются характерные для углерода линии первого порядка D (~1350 см⁻¹), G (~1580 см⁻¹), а также линия второго порядка 2D (~2700 см⁻¹), рис.2а. При более высоких температурах (выше 1800°C) появляется линия D' (~1620 см⁻¹), как плечо на линии G, которую связывают с дефектами решетки. В процессе термообработки наблюдается уменьшение частоты G линии от ~1589 до 1580 см⁻¹ и одновременно уменьшение полуширины ($\Delta\nu_{1/2}$) от 73 до 23 см⁻¹. При этом частота линии D изменяется в пределах от 1345 до 1351 см⁻¹, значение $\Delta\nu_{1/2}$ уменьшается от 90 до 45 см⁻¹. Также в процессе повышения температуры увеличивается интенсивность и полуширина линии 2D, что свидетельствует о повышении концентрации sp² углерода.

Важным параметром является соотношение интенсивностей I_D/I_G, определяющее степень разупорядоченности материала и размеры кристаллитов [5]. В процессе картографирования по образцу с шагом 500 мкм (~ 60 измерений на каждый образец) наблюдается изменение соотношения I_D/I_G (рис.2б и в), что свидетельствует о неоднородности материала. Так для углеродного материала, прошедшего термообработку при 1200°C степень разупорядоченности составляет ~0,83. Разупорядочение материала сопровождается увеличением интенсивности линии D в спектре при температурах обработки до 1400 и 1600°C, значение I_D/I_G составляет ~0,88. По мере повышения температуры обработки значение I_D/I_G постепенно уменьшается, при температурах 2400 и 2600°C составляет ~0,31. В углеродном материале, содержащем добавку оксида железа, в процессе графитации значение I_D/I_G уменьшается медленнее. После термообработки при 2600°C степень разупорядоченности для материала, содержащего Fe₂O₃, составляет 0,35. Средние размеры ОКР L_a на начальных этапах термообработки (до 1600°C) практически не изменяются и составляют порядка 23 нм (рис.3). При повышении температуры наблюдается существенный рост средних размеров ОКР. При этом более активная перекристаллизация фиксируется в углеродном материале без добавки Fe₂O₃.

Таким образом, переход материала в более равновесное состояние развивается через ряд метастабильных состояний. Более активное формирование sp² углерода наблюдается в углеродном материале, не содержащем добавку оксида железа.

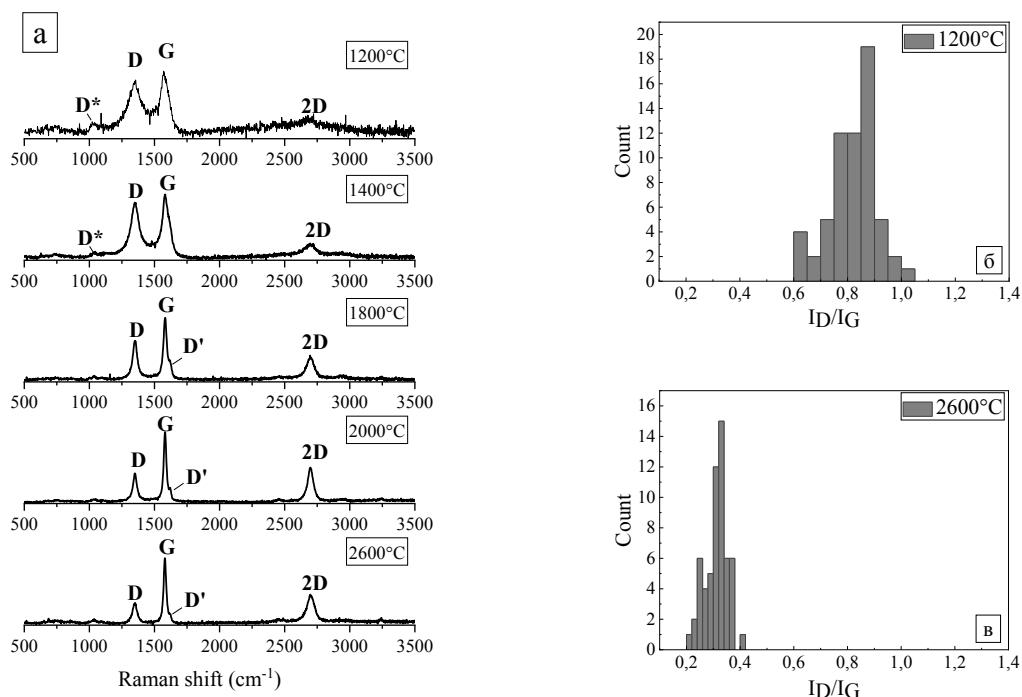


Рис. 2. Изменение спектров КР углеродных материалов в графитации (а), а также гистограммы распределения значений отношений I_D/I_G , полученные по результатам картографирования углеродных материалов, прошедших обработку при 1200 (б) и 2600°C (в) без добавки Fe_2O_3 .

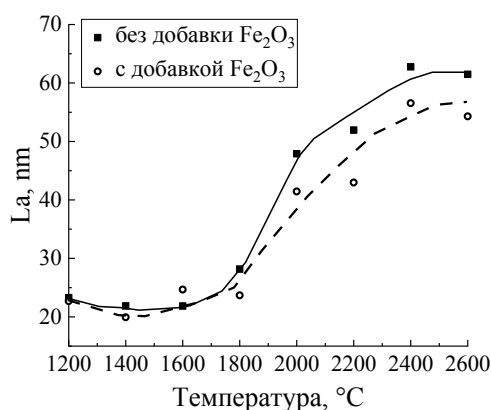


Рис. 3. Изменение средних размеров ОКР L_a в процессе графитации, вычисленные по данным КР спектроскопии

Литература

1. F. Liu F., H.Wang, L.Xue // Mater. Sci. 2008. V.43, N.10. P. 4316-4322
2. V.M. Samoilov, D.B. Verbets, I.A. Bubnenkov, N.N. Stepanyova, et al. // Inorganic Materials: Applied Research. 2018. V.9, N.5. P. 890-899
3. J. Lachter, R.M. Bragg // Phys. Rev. B. 1986. V.33, N.12. P. 8903-8905
4. В.А. Тюменцев, А.Г. Фазлитдинова // Известия Вузов, Серия «Химия и химическая технология».2022. Т.65, Вып.3. С.6-13
5. M.A. Primenta, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, et al // Physical Chemistry Chemical Physics. 2007. V.9. P.1276-1291

НАПРЯЖЕННОЕ СОСТОЯНИЕ БАЛКИ ПРИ ИЗГИБЕ В УСЛОВИЯХ ПОЛЗУЧЕСТИ И НАКОПЛЕНИЯ ПОВРЕЖДЕННОСТИ

К.А. Федотов^{1,2}, К.А. Хвостунков^{1,2}

¹*Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения
им. А.Г. Мерджанова РАН, Черноголовка*

²*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва
kafedotov.int@gmail.com*

Время до разрушения при постоянном нагружении определяется видом кинетического уравнения для меры поврежденности материала. Есть ряд классических решений задачи для нагруженной балки из однородного материала. Характерным для всех этих решений является наличие гипотезы плоских сечений. Обычно вид кинетического уравнения берется в форме аналогичной закону установившейся ползучести Нортона. В решении Работнова-Милейко [1] продольные напряжения в поперечном сечении балки предполагаются постоянными по координате, ортогональной нейтральной оси, аналогично распределению в идеально пластическом шарнире. Вариант с линейным распределением продольных напряжений по упругому закону рассмотрен в работе Локощенко-Печениной-Шестерикова [2] и в работе Кулагина-Локощенко [3], в которой в качестве кинетического уравнения была взята форма на основе дробно-линейного закона установившейся ползучести Шестерикова-Юмашевой.

Авторы данной работы рассматривают балку и исследуют величину продольных напряжений и времени до разрушения при трехточечном изгибе, а также вид функции параметра напряженности в зависимости от координаты, ортогональной нейтральной оси. Авторы данной работы не предполагают выполнения гипотезы плоских сечений для деформаций ползучести и поврежденности, только мгновенные упругие деформации представляются согласно данной гипотезе. Пластическими деформациями пренебрегаются,

В данной работе также приводится сравнение полученных результатов с ранее полученными аналитическими результатами [4] для случая однородной балки. Работа будет иметь прямое продолжение на случай двухслойной балки. Данное развитие представляет особый интерес, ведь на сегодняшний день в промышленности активно расширяется область применения многослойных композитов для решения конкретных технических задач. При их дизайне и проектировании учитываются как геометрические размеры, так и физико-механические свойства каждого слоя, что позволяет создать композиционный материал с заданными эксплуатационными характеристиками и дать качественный и количественные прогнозы по его работе в конкретных условиях. Особое внимание уделяется многослойным металлокерамическим композиционным материалам, свойства которых, зачастую, превосходят высоколегированные стали и твердые сплавы.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-19-00040, <https://rscf.ru/project/22-19-00040/>.

Литература

1. Работнов Ю.Н., Милейко С.Т. Кратковременная ползучесть. М. Наука – 1970г. – 224с.
2. Локощенко А.М., Печенина Н.Е., Шестериков С.А. Долговечность цилиндрического бруса при чистом изгибе. // Известия высших учебных заведений. Машиностроение. – 1988, 9.
3. Kulagin D., Lokoshchenko A. Analysis of the influence of aggressive environment on creep and creep rupture of rod under pure bending // Archive of Applied Mechanics. – 2005. June. – 74(8). – P. 518-525.
4. Хвостунков К.А., Федотов К.А. Двухслойная балка в условиях ползучести и роста поврежденности при трехточечном нагружении. // Проблемы машиностроения и надежности машин. – 2023, №3, с. 48-57.

ВЛИЯНИЕ ТЕРМООБРАБОТКИ ПОСЛЕ ОТП НА МИКРОСТРУКТУРУ И МИКРОТВЕРДОСТЬ СПЛАВА АК12Д

Н.Ф. Хайретдинов, Д.Б. Кабирова, А.Х. Валеева, Р.Ф. Фазлыяхметов, М.Ф. Имаев

Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, Уфа
dilara@imsp.ru

Сплавы на основе алюминия и кремния (силумины) являются литейными сплавами и получили широкое применение в различных отраслях промышленности. Существует две основные разновидности силуминов: простые, содержащие в составе только кремний (до 15%) и алюминий и специальные, включающие дополнительные легирующие элементы. Простые силумины являются термически неупрочняемыми и обладают низкими механическими свойствами. Специальные силумины наряду с Si и Al имеют в своем составе Cu, Mg, Ni, Fe, благодаря чему являются термически упрочняемыми. По этой причине специальные силумины обладают более высокими прочностными свойствами, чем простые. Однако, силумины имеют низкую пластичность, что обусловлено особенностями литой структуры [1-3]. Измельчение микроструктуры силуминов позволяет увеличить прочностные свойства и пластичность.

Одним из перспективных способов измельчения микроструктуры силуминов и улучшения их механических свойств является обработка трением с перемешиванием (ОТП) [4]. Преимуществом ОТП является то, что она осуществляется в твердофазном состоянии, в результате чего отсутствует усадка материала. Зона перемешивания состаренных алюминиевых сплавов имеет низкую твердость, что связано с растворением/укрупнением дисперсных частиц. Для восстановления (повышения) микротвердости необходимо провести закалку на твердый раствор и искусственное старение. Однако, как показали многочисленные исследования, выполненные на стареющих деформируемых алюминиевых сплавах серий 2xxx, 6xxx, 7xxx, высокотемпературный отжиг под закалку приводит к росту аномально крупных зерен, ухудшающих механические свойства [5-7]. В этой связи представляет интерес исследовать влияние высокотемпературного отжига и старения на микротвердость и микроструктуру силумина, подвергнутого ОТП.

Цель работы заключалась в исследовании влияния ОТП и последующих термообработок по режимам Т1 (искусственное старение) и Т6 (закалка сплава на твердый раствор и искусственное старение) на микротвердость и микроструктуру термоупрочняемого силумина АК12Д.

Коммерческий эвтектический сплав АК12Д состава (в масс. %) 12.6%Si, 1.91 %Cu, 0.979 %Mg, 0.945 %Ni, 0.494 %Fe, 0.353%Mn, 0.0646 % Ti, 0.0026 %Zr, <0.0250 %Ca и 82.32 %Al был подвергнут ОТП. Сплав использовали в форме пластин толщиной около 5 мм. Форма и размер инструмента для ОТП описаны в работе [8]. Однопроходную ОТП осуществляли по следующему режиму: давление 16 МПа, скорость вращения инструмента 1000 об/мин, скорость подачи инструмента - 3 см/мин. После ОТП пластины разрезали на электроискровом станке перпендикулярно направлению обработки. Отработку оптимальных режимов закалки на твердый раствор и искусственного старения проводили на образцах не подвергнутых ОТП. Температура отжига под закалку была выбрана постоянной - 520°C, а время отжига варьировали в интервале 1 - 5 ч. Закалку проводили в воду. Температуру искусственного старения варьировали в интервале 170 - 210°C, время старения составляло 10 ч. После ОТП образцы термообработывали. Часть образцов подвергали только искусственному старению (Т01), а другую - закалке на твердый раствор и искусственному старению (Т06). Металлографические образцы полировали на алмазных пастах различной зернистости и коллоидной суспензии оксида кремния. Микротвердость измеряли методом Виккерса (HV) под нагрузкой 0,5 Н и длительностью выдержки нагрузки 10 с. Микротвердость измеряли вдоль прямой линии, расположенной на расстоянии около 1 мм от

поверхности контакта образца с плечом инструмента. Микроструктуру исследовали в растровом электронном микроскопе Tescan Mira в режиме обратно-отраженных электронов.

На рис. 1 показано влияние режимов закалки на твердый раствор и искусственного старения на микротвердость образцов в исходном состоянии (не подвергнутых ОТП). В качестве оптимального режима Т6, обеспечивающего наибольшее значение микротвердости выбрали следующий: отжиг при 520°С 3 ч, закалка в воду, старение при 190°С 10 ч.

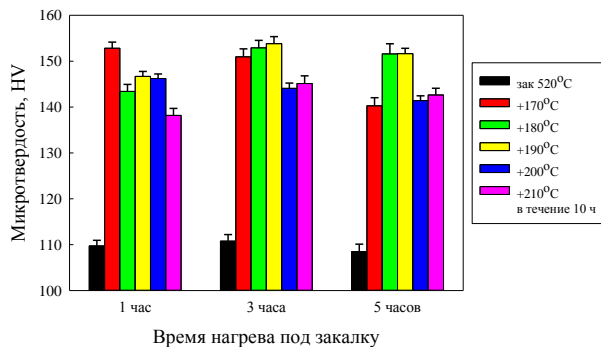


Рис. 1. Влияние режимов закалки на твердый раствор и искусственного старения на микротвердость недеформированных образцов сплава АК12Д

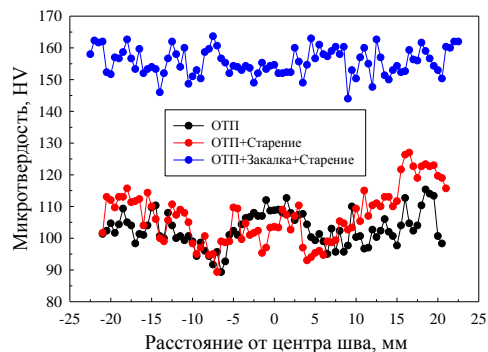


Рис. 2. Распределение микротвердости в образцах после ОТП и последующих термообработок сплава АК12Д

На рис. 2 представлены распределения микротвердости сплава АК12Д после ОТП и термообработок Т1 и Т6. После ОТП распределение микротвердости демонстрирует W-образную форму. Микротвердость в зоне перемешивания примерно соответствует микротвердости основного материала. Два локальных минимума на сторонах набегания и отхода расположены в зонах термического воздействия и обусловлены перестариванием сплава из-за нагрева, недостаточного для полного растворения дисперсных частиц. Такая форма распределения микротвердости характерна для стареющих алюминиевых сплавов [6,7]. ТО1 не привела к изменению распределения микротвердости: кривые микротвердости после ОТП и ТО1 практически совпадают. ТО6 привела к повышению и равномерному распределению микротвердости в образце.

Сплав в исходном состоянии (до ОТП) имеет дендритную структуру. Дендриты представляют собой зерна твердого раствора на основе алюминия, между которыми находятся прослойки эвтектики, состоящие из зерен твердого раствора на основе алюминия и частиц кремния (зона 3, рис. 3). ОТП привело к существенному изменению микроструктуры (рис. 3). Появились три характерные зоны: зона ядра (1), в которой ультрамелкозернистая микроструктура сформировалась в результате динамической рекристаллизации; зона термомеханического воздействия (2), состоящая из вытянутых зерен исходной литой микроструктуры; зона термического воздействия (3), подвергшаяся только тепловому воздействию и где сохранилась литая микроструктура. Не представляется возможным определить границу между зоной термического воздействия и зоной основного металла, т.к. в РЭМ они выглядят одинаково.

Микроструктура характеризуется высокой термостабильностью. Заметного отличия микроструктуры после ОТП и последующих термообработок не обнаружено. Стабильность микроструктуры связана с высоким содержанием частиц кремния, блокирующих рост зерен матричной алюминиевой фазы.

Таким образом, в результате исследования влияния термообработок Т1 и Т6 на микротвердость и микроструктуру сплава АК12Д, подвергнутого однопроходной обработке трением с перемешиванием, установлено, что ТО1 не приводит к изменению микротвердости

сплава, в то время как ТОБ приводит к равномерному по всем зонам образца увеличению микротвердости сплава. Заметного роста зерен твердого раствора на основе алюминия и частиц кремния после указанных термообработок не обнаружено.

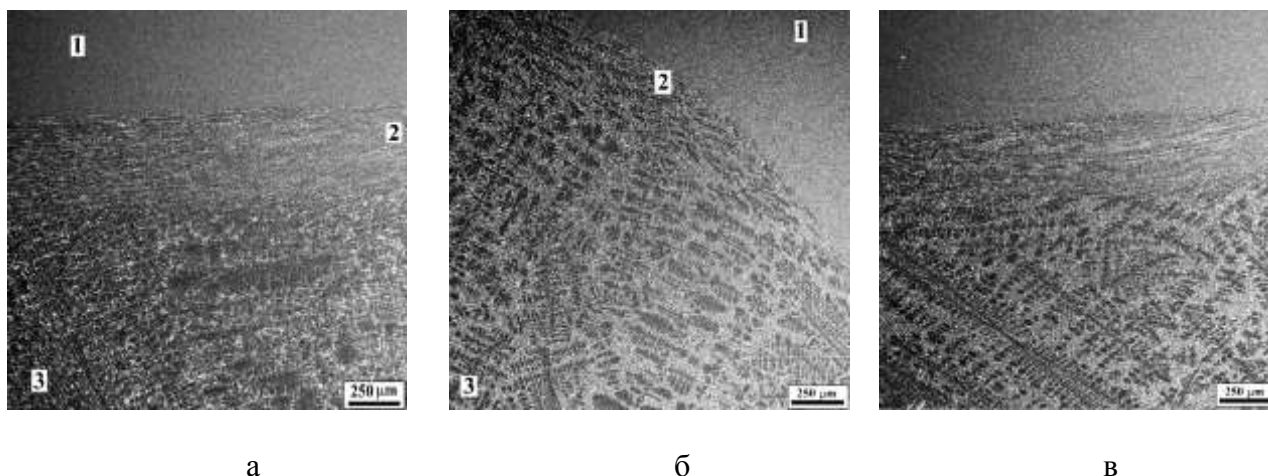


Рис. 3. Микроструктура сплава АК12Д после ОТП (а), ОТП+Т1 (б), ОТП+Т6 (в). 1 – зона ядра, 2 – зона термомеханического воздействия, 3 – зона термического воздействия и основного металла

Литература

1. Строганов Г. Б., Ротенберг В.А., Гершман Г. Б. Сплавы алюминия с кремнием. М.: Металлургия, 1977. 271 с.
2. P.N. Rao. Manufacturing Technology, McGraw-Hill Education (India), New Delhi, 2013.
3. S. Viswanathan, D. Apelian, R.J. Donahue, B. DasGupta, M. Gywn, J.L. Jorstad, R.W. Monroe, M. Sahoo, T.E. Prucha, D. Twarog (ed.). ASM Handbook Volume 15: Casting (ASM International, Materials Park, 2008)
4. Rajiv Sharan Mishra, Partha Sarathi De, Nilesh Kumar. Friction Stir Welding and Processing. Science and Engineering. Springer 2014. p.338.
5. M.A. Safarkhanian, M. Goodarzi, S.M.A. Boutorabi / Effect of abnormal growth on tensile strength of Al-Cu-Mg alloy friction stir welded joints // J. Mater. Sci. 44 (2009) 5452-5458.
6. Y. S. Sato, H. Kokawa / Distribution of tensile property and microstructure in friction stir weld of 6063 aluminium // Metallurgical and Materials Transactions A 32A (2001) 3023-3031.
7. I. Charit, R.S. Mishra / Abnormal grain growth in friction stir processed alloys // Scripta Materialia 58 (2008) 367-371.
8. A.Kh. Valeeva, A.Kh. Akhunova, D.B. Kabirova, M.F. Imayev, R.F. Fazlyakhmetov / Effect of the length of the tool pin on the hardening of 2024 aluminum alloy under friction stir processing // Letters on Materials 11 (2) (2021) 119-124.

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ МИКРОСТРУКТУРЫ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ АК4-1 И АК12Д ПОСЛЕ ИХ СОВМЕСТНОЙ ОБРАБОТКИ ТРЕНИЕМ С ПЕРЕМЕШИВАНИЕМ

Г.Р. Халикова, Р.А. Басырова, В.Г. Трифонов

Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, Уфа
gulnara.r.khalikova@gmail.com

Обработка трением с перемешиванием (ОТП) является одним из современных методов локального модифицирования поверхности алюминиевых сплавов в твердофазном состоянии, который обеспечивает диспергирование структурных составляющих. В термически упрочняемых алюминиевых сплавах со структурой матричного типа последующая после ОТП термообработка может приводить к аномальному росту зерен в зоне перемешивания. Однако в сплавах, структура которых близка к микроdupлексному типу, после обработки трением с перемешиванием и термообработки может сформироваться мелкозернистая структура. Данная работа направлена на оценку возможности повышения термической стабильности микроструктуры алюминиевого сплава АК4-1 (Al-Cu-Mg-Fe-Si-Ni) матричного типа. Для этого в исследуемый сплав обработкой трением с перемешиванием локально замешивался алюминиевый сплав АК12Д (Al-Si-Cu-Ni-Mg) со структурой близкой к микроdupлексному типу. Последующую упрочняющую термообработку проводили по стандартному режиму для сплава АК4-1. Исследования показали, что зона перемешивания имеет эллиптическую форму с луковично-кольцевой структурой (рис. 1).



Рис. 1. Макростроение алюминиевого сплава АК4-1 после замешивания в него сплава АК12Д обработкой трением с перемешиванием при скоростях деформации $\omega=1000$ об/мин и $v=30$ мм/мин. НС – наступающая сторона, ОС – отступающая сторона, ЗП – зона перемешивания, ЗТМВ – зона термомеханического влияния, ОМ – основной металл (исходный сплав). Оптическая металлография.

Микроструктура зоны перемешивания представляет собой чередующиеся кольца с разным количеством и размером избыточных фаз. При этом в центре зоны перемешивания ширина колец и средняя площадь избыточных фаз больше (рис. 2а), по сравнению с периферией зоны перемешивания, где ширина колец и средняя площадь частиц меньше (рис. 2б). Средняя площадь частиц избыточных фаз в кольцах с большим их содержанием меньше, по сравнению с кольцами, где их количество ниже. Такое распределение избыточных фаз приводит к формированию мелкозернистой микроструктуры, средний размер которой зависит от межчастичного расстояния в α -Al твердом растворе. Количественная оценка микроструктуры приведена в табл. 1

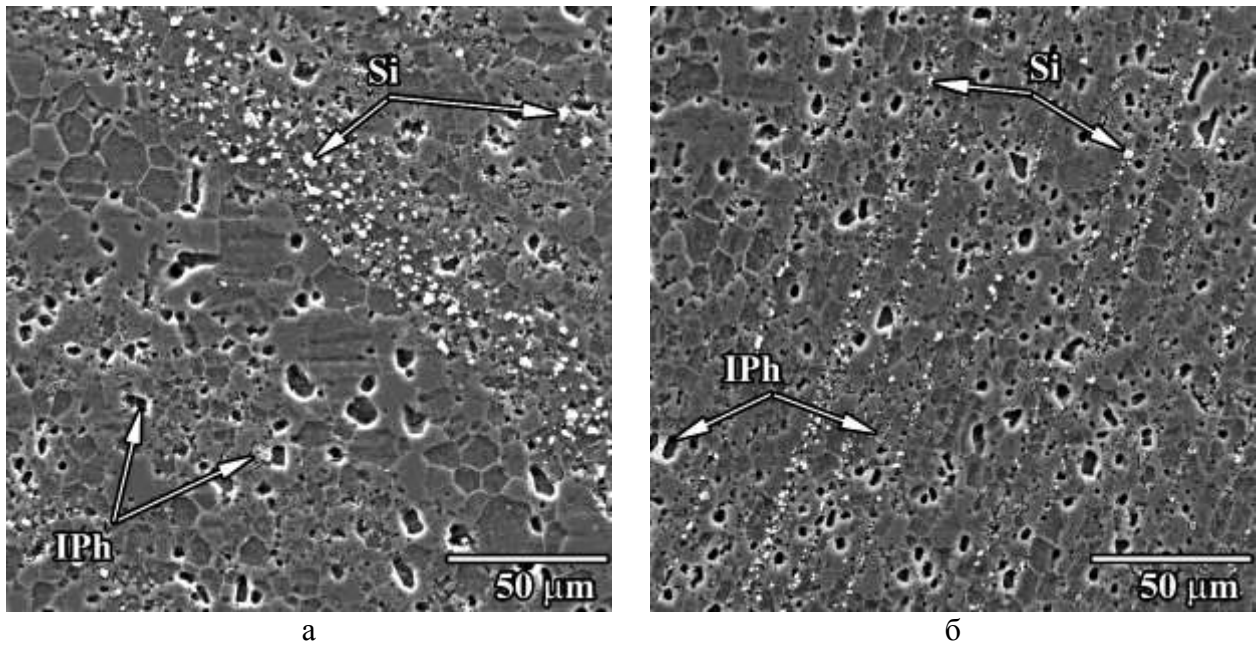


Рис. 2. Типичная микроструктура в центральной части (а) и периферии (б) зоны перемешивания. IPh – интерметаллидные фазы, Si – частицы кремния. SE-режим съемки.

Таблица 1. Количественная оценка микроструктуры алюминиевого сплава АК4-1 после замешивания в него сплава АК12Д обработкой трением с перемешиванием.

Сплав/ состояние		Исходное состояние		Обработки трением с перемешиванием			
				Зона перемешивания АК4-1/АК12Д			
		АК4-1	АК12Д	Центр		Периферия	
				ЗП	ЗП-1	ЗП	ЗП-1
IPh	мкм ²	12,8±1,0	39,9±4,0	13,5±0,4	0,17±0,01	10,3±0,3	0,13±0,01
Si	мкм ²	-	45,9±5,7		2,2±0,1		1,2±0,1
d	мкм	78,6±8,0	11,5±0,4	7,1±0,2	3,0±0,1	4,0±0,1	

Примечание: ЗП – кольца с малым содержанием избыточных фаз, ЗП-1 – кольца с большим содержанием избыточных фаз, S средняя площадь частиц Si и первичных интерметаллидных фаз IPh, d – средний размер зерен. Для сравнения приведена количественная оценка структуры в исходном термообработанном состоянии сплавов АК4-1 и АК12Д.

Благодарность. Обработка трением с перемешиванием, исследование макростроения и количественная оценка микроструктуры сплавов выполнены за счет гранта Российского научного фонда № 22-29-01318.

ПРЕДЕЛЬНАЯ НАГРУЗКА МНОГОСЛОЙНОГО СВС-КОМПОЗИТА ПРИ ТРЕХТОЧЕЧНОМ НАГРУЖЕНИИ

К.А. Хвостунков^{1,2}, Д.А. Патитин², П.М. Бажин¹

¹*Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мерджанова
РАН, Черноголовка*

²*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва
kirill.khvastunkov@math.msu.ru*

При разработке дизайна слоистого композиционного материала (СКМ) важной задачей является установление влияния пропорций толщин слоев и их упругих свойств на перераспределение напряжений и, как следствие, на предельные нагрузки [1]. С этой целью в настоящей работе проведено математическое моделирование процесса трехточечного нагружения СКМ в зависимости от введенных параметров слоистости материала TiB/Ti. Для оценки адекватности разработанной модели были проведены эксперименты по трехточечному изгибу образцов, полученных методом свободного СВС-сжатия [1, 2].

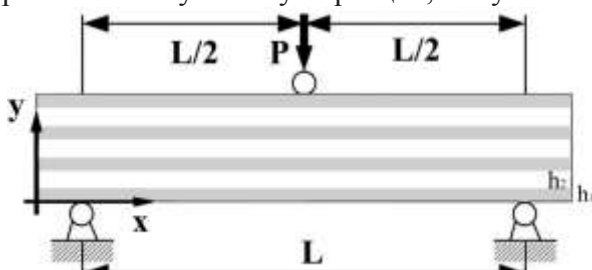


Рис. 1.а. Симметричный случай.

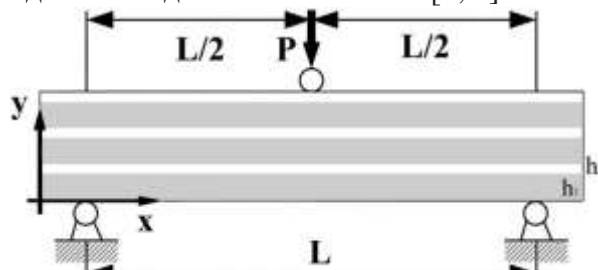


Рис. 1.б. Несимметричный случай.

Рассмотрим балку прямоугольного поперечного сечения S , состоящую из нескольких слоев двух различных упругих однородных материалов, чередующихся друг за другом симметричным (Рис.1.а.) или несимметричным образом (Рис.1.б.), в условиях трехточечного нагружения силой P . Нижний слой, противоположный стороне приложения нагрузки P обозначим индексом 1, следующий слой – индексом 2, далее 1, затем 2 и т.д. Толщина слоев и их пропорции могут быть различными, но сумма толщин ($m+1$ для симметричного случая А Рис.1.а. или m для несимметричного случая Б Рис.1.б.) слоев материала 1 и m слоев материала 2 равна фиксированной величине толщины балки b .

Введем три параметра слоистости – отношение модуля Юнга нижнего слоя к следующему $\gamma = E_1/E_2$, отношение толщины нижнего слоя ко всей толщине балки $\eta = h_1/b$ и отношение пределов прочности материала нижнего слоя к следующему $\lambda = \sigma_1^*/\sigma_2^*$.

Введем безразмерные координаты и параметры, где y_0 - положение нейтральной оси:

$$\gamma = \frac{E_1}{E_2}, \chi = \frac{x}{L}, \psi = \frac{y}{b}, \xi = \frac{y_0}{b}, \eta = \frac{h_1}{b}, \eta_2 = \frac{h_2}{b}, l = \frac{L}{b}, p = \frac{1}{2E_2} \frac{P}{S} \quad (1)$$

Из условия постоянства толщины балки выражаем относительную толщину второго слоя

$$\eta_2 = \frac{1}{m} - \left(1 + \frac{1}{m}\right)\eta \quad \text{— симметричный случай,} \quad \eta_2 = \frac{1}{m} - \eta \quad \text{— несимметричный случай} \quad (2)$$

Вследствие высокой прочности диффузионного соединения слоев, обусловленного СВС-технологией мы не будем рассматривать процесс расслоения. Также в силу жесткости получаемого материала задачу будем решать в рамках гипотезы плоских сечений для случая балки Бернулли. Мы также пренебрежем учетом поворота главных осей тензора напряжений и критерий разрушения как достижение максимального растягивающего напряжения предельного значения упростим до отслеживания максимума величин компонент тензора напряжений вдоль оси балки.

Условием первого разрушения второго снизу слоя будет неравенство

$$\frac{\sigma_1}{\sigma_2} < \lambda = \frac{\sigma_1^*}{\sigma_2^*} \quad (3)$$

Решая систему уравнений равновесия продольных сил и моментов в итоге, получаем

$$\sum_{k=0}^m \int_{k(\eta_1+\eta_2)}^{k(\eta_1+\eta_2)+\eta_1} \gamma(\xi-\psi) d\psi + \sum_{k=0}^{m-1} \int_{k(\eta_1+\eta_2)+\eta_1}^{(k+1)(\eta_1+\eta_2)} (\xi-\psi) d\psi = 0$$

$$\sum_{k=0}^m \int_{k(\eta_1+\eta_2)}^{k(\eta_1+\eta_2)+\eta_1} \gamma(\xi-\psi)^2 d\psi + \sum_{k=0}^{m-1} \int_{k(\eta_1+\eta_2)+\eta_1}^{(k+1)(\eta_1+\eta_2)} (\xi-\psi)^2 d\psi = \frac{pl\chi}{\kappa(\chi)} \quad (4)$$

Для симметричного случая.

$$\xi = \frac{1}{2}, \quad \kappa = 6pl \frac{m}{m + \eta(\gamma - 1)(m + 1)(m\eta^2 + (m + 2)(\eta - 1)^2)}, \quad \frac{\sigma_1}{\sigma_2} = \frac{\gamma}{(1 - 2\eta)} \quad (5)$$

Для несимметричного случая.

$$\kappa = 6pl \frac{(1 + (\gamma - 1)m\eta)m^2}{m^2 + (\gamma - 1)(1 + \gamma m^4 \eta^4 - (m\eta - 1)^4 + (m^2 - 1)(m^2(\gamma - 1)\eta^2 + 2m\eta))}$$

$$\xi = \frac{1}{2} \frac{1 + (\gamma - 1)(m\eta^2 + (m - 1)\eta)}{1 + m(\gamma - 1)\eta}, \quad \frac{\sigma_1}{\sigma_2} = \gamma \frac{(1 + (\gamma - 1)(m\eta^2 + (m - 1)\eta))}{(1 - 2\eta + (\gamma - 1)((m - 1)\eta - m\eta^2))} \quad (6)$$

Лемма. Максимальная величина силы будет достигнута при переходе неравенства (3) в равенство $\sigma_1/\sigma_2 = \lambda$ и определяется она при этом относительной толщиной и прочностью нижнего слоя.

А. Для симметричного расположения слоев.

$$P^* = \frac{2}{3} \frac{\sigma_1^* S}{\gamma l} \left(1 + \frac{1}{4} (\gamma - 1) \left(\frac{m + 1}{m} \right) \left(1 - \frac{\gamma}{\lambda} \right) \left(\frac{\gamma}{\lambda} + (m + 1) \left(\left(\frac{\gamma}{\lambda} \right)^2 + 1 \right) \right) \right) \quad (7)$$

Б. Для несимметричного расположения слоев

$$\left\{ \begin{array}{l} \gamma \frac{(1 + (\gamma - 1)(m\eta^2 + (m - 1)\eta))}{(1 - 2\eta + (\gamma - 1)((m - 1)\eta - m\eta^2))} = \lambda \\ P^* = \frac{2}{3} \frac{\sigma_1^* S}{\gamma l m^2} \frac{m^2 + (\gamma - 1)(1 + \gamma m^4 \eta^4 - (m\eta - 1)^4 + (m^2 - 1)(m^2(\gamma - 1)\eta^2 + 2m\eta))}{1 + (\gamma - 1)(m\eta^2 + (m - 1)\eta)} \end{array} \right. \quad (8)$$

В качестве экспериментального объекта исследования выбраны двухслойные образцы, состоящие из металлокерамического слоя TiB-40мас.%Ti (TiB/Ti) и слоя альфа-титана (α -Ti), которые были получены методом свободного СВС-сжатия. Данный метод позволяет за десятки секунд получать композиционные материалы из исходных порошковых компонентов (титана и бора) в результате совмещения процессов горения в режиме самораспространяющегося высокотемпературного синтеза [3,4] и сдвигового высокотемпературного деформирования [1,2].

Данные эксперимента представлены в Таблице 1.

В итоге мы получили пример двухслойной балки (формулы (6) и (8) для случая $m=1$) зависимости предельной нагрузки при заданных прочностях и модулях Юнга вида, представленного на Рис.2. Левая часть кривой соответствует разрушению верхнего слоя, а кривая после излома соответствует первому разрушению нижнего слоя.

Таблица 1. Свойства экспериментальных образцов и результаты эксперимента

Номер образца	Расстояние между опорами, L мм	Ширина образца, а мм	Толщина образца, а мм	Толщина нижнего слоя, h мм	$\eta = h/b$	Макс. усилие, Р* Н	Предел прочности верхнего слоя TiB, σ_2^* МПа	Предел прочности нижнего слоя Ti, σ_1^* МПа	E_2 ГПа	E_1 ГПа
S1	42,7	3,95	7,1	1	0,140	1486,2	564	1100	407	110
S2	42,7	3,95	7,1	1,1	0,155	1534,8	564	1100	407	110
S3	42,7	3,95	7,1	1,2	0,169	1782,4	564	1100	407	110
S4	42,7	3,95	7,1	3,5	0,493	2614,5	564	1100	407	110
S5	42,7	3,95	7,1	3,6	0,507	2651,8	564	1100	407	110
S6	50,65	3,76	7,1	0,98	0,138	1548,6	564	1100	407	110
S7	42,70	3,96	7,1	0,92	0,130	1821,8	564	1100	407	110
S8	42,70	3,95	7,1	0,85	0,120	1525,8	564	1100	407	110

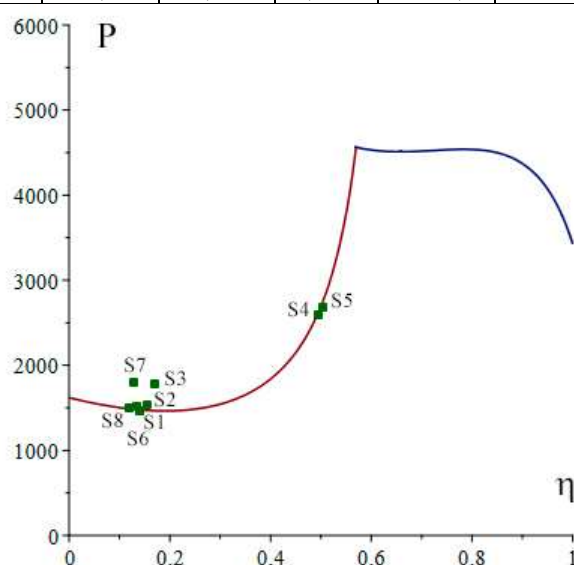


Рис. 2. Зависимость максимальной нагрузки от отношения толщины нижнего слоя ко всей толщине балки и экспериментальные данные для образцов S1-S8.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-19-00040, <https://rscf.ru/project/22-19-00040/>.

Литература

1. Хвостунков К.А. Последовательность разрушения слоев двуслойной балки при трехточечном нагружении // Вестник Самарского университета. Естественнонаучная серия. - 2022. - Т. 28. - №3-4. - С. 105-110.
2. M. A. Bazhina, A. Chizhikov, A. Konstantinov, N. Khomenko, P. Bazhin, V. Avdeeva, O. Chernogorova, E. Drozdova. Structure, phase composition and mechanical characteristics of layered composite materials based on TiB/xTi-Al/ α -Ti ($x = 1, 1.5, 3$) obtained by combustion and high-temperature shear deformation / Materials Science and Engineering: A. 2022. Vol. 858. № 144161
3. Bazhin P., Konstantinov A., Chizhikov A., Prokopets A., Bolotskaia A, Structure, physical and mechanical properties of TiB-40 wt.%Ti composite materials obtained by unrestricted SHS compression / Materials Today Communications. 2020.
4. Lapshin O.V., Boldyreva E.V., Boldyrev V.V. // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. № 3. P. 433. doi 10.1134/S0036023621030116
5. Tomilin O.B., Muryumin E.E., Fadin M.V., Shchipakin S.Yu. // J. inorg. Chem. 2022. V. 67. № 4. P. 1. doi: 10.31857/S0044457X22040195.

БЕЗРАЗМЕРНЫЙ ПАРАМЕТР СТРУКТУРНОГО УПОРЯДОЧЕНИЯ И ИЗБЫТОЧНАЯ ЭНТРОПИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СТЕКОЛ

А.С. Макаров¹, Г.В. Афонин¹, Р.А. Кончаков¹, Н.П. Кобелев², В.А. Хоник¹

¹ Воронежский государственный педагогический университет, Воронеж

² Институт физики твердого тела РАН, Черноголовка

v.a.khonik@yandex.ru

Стекла представляют неупорядоченное конденсированное состояние, склонное к самопроизвольным атомным перестройкам, приводящим к росту энтропии. Эта масштабная эволюция структуры получила обобщенное название структурная релаксация. В сравнении с различными типами стекол (оксидными, халькогенидными и др.) структурная релаксация металлических стекол (МС) выражена наиболее сильно. Вполне очевидно, что структурная релаксация связана со структурным упорядочением. Последнее, согласно статистической физике, должно быть связано с энтропией стекла. Эта простая констатация должна определить общий термодинамический способ изучения структурной релаксации и структурного упорядочения некристаллических систем. Однако, довольно многочисленные исследования на основе термодинамического подхода были направлены главным образом на определение избыточных термодинамических потенциалов переохлажденного жидкого состояния по отношению к материнскому кристаллу. Полученные результаты использовались главным образом для оценки стеклообразующей способности переохлажденных жидкостей и кинетики их кристаллизации. При этом термодинамические потенциалы собственно стекла по отношению к материнскому кристаллу оставались, как правило, вне поля зрения.

Между тем, общий термодинамический подход к описанию структурного упорядочения некристаллических веществ был предложен Немилым в 80-х годах прошлого века [1,2]. Он предположил, что степень структурной неравновесности в общем смысле определяется отношением $\alpha = \Delta S_0 / \Delta S_m$, где ΔS_0 - избыточная энтропия стекла по отношению к кристаллу при $T \rightarrow 0$ К и ΔS_m - энтропия плавления. Соответственно, параметр структурного порядка есть $\xi = 1 - \alpha$. Поэтому, если стекло полностью разупорядочено (структурно близко к расплаву), то $\Delta S_0 \approx \Delta S_m$ и параметр порядка $\xi = 0$. Для полностью упорядоченного стекла (кристалла) $\Delta S_0 = 0$ и параметр порядка $\xi = 1$. Немилев рассчитал параметр порядка для большого числа неорганических, органических и полимерных стекол и показал связь термодинамического подхода со структурными особенностями оксидных стекол. Однако, реализация такого подхода требует знания теплоемкостей стекла, переохлажденной жидкости и кристалла во всем интервале от $T \rightarrow 0$ К до температуры плавления T_m . Для МС такая информация, как правило, отсутствует и соответствующие исследования поэтому не проводились.

Указанный подход может быть упрощен путем использования избыточной энтропии стекла по отношению к кристаллу при некоторой температуре T , выбираемой как комнатная температура или выше. Тогда параметр структурного порядка есть

$$\xi(T) = 1 - \frac{\Delta S(T)}{\Delta S_m}, \quad (1)$$

где ΔS_m есть энтропия плавления, определяемая при нагреве от температуры солидус T_{sol} до температуры ликвидус T_{liq} . Параметр порядка меняется в пределах $0 < \xi < 1$ при изменении структуры от полностью разупорядоченного (жидкоподобного) состояния с $\Delta S \rightarrow \Delta S_m$ до

полностью упорядоченного состояния, характеризуемого $\Delta S \rightarrow 0$. Настоящая работа посвящена приложению этого метода для тринадцати металлических стекол (включая высокоэнтропийные) и одного халькогенидного стекла.

Метод определения избыточной энтропии ΔS стекла по отношению к кристаллу на основе калориметрических данных был недавно предложен в работах [3,4]. Если W_{gl} и W_{cr} есть тепловые потоки от стекла и кристалла, соответственно, фиксируемые дифференциальной сканирующей калориметрией (ДСК), то избыточная энтропия стекла по отношению к кристаллу есть

$$\Delta S(T) = \frac{1}{\dot{T}} \int_T^{T_{cr}} \frac{\Delta W(T)}{T} dT, \quad (2)$$

где $\Delta W(T) = W_{gl} - W_{cr}$ есть разностный тепловой поток, \dot{T} - скорость нагрева и T_{cr} - температура полной кристаллизации. На рис.1 показаны результаты расчета температурных зависимостей избыточной энтропии ΔS и параметра порядка ξ по данным ДСК для МС $Zr_{46}Cu_{46}Al_8$. В исходном состоянии ΔS примерно постоянна до 500 К, после чего снижается в результате структурной релаксации, а выше температуры стеклования T_g быстро растет, достигая максимума и далее падая до нуля при T_{cr} . В релаксированном состоянии стадия релаксации ниже T_g отсутствует. Параметр порядка в исходном состоянии $\xi = 0.43$ и примерно неизменен до температуры 500 К, при дальнейшем нагреве растет до $\xi = 0.54$ вблизи T_g в результате структурной релаксации, далее падает, достигая минимума $\xi = 0.37$ и затем растет до единицы при $T = T_{cr}$. В релаксированном состоянии стадия роста ξ ниже T_g отсутствует. Видно, таким образом, что параметр порядка ξ весьма чувствителен к изменениям структуры стекла.

Аналогичные результаты были получены для всех других стекол, составы которых

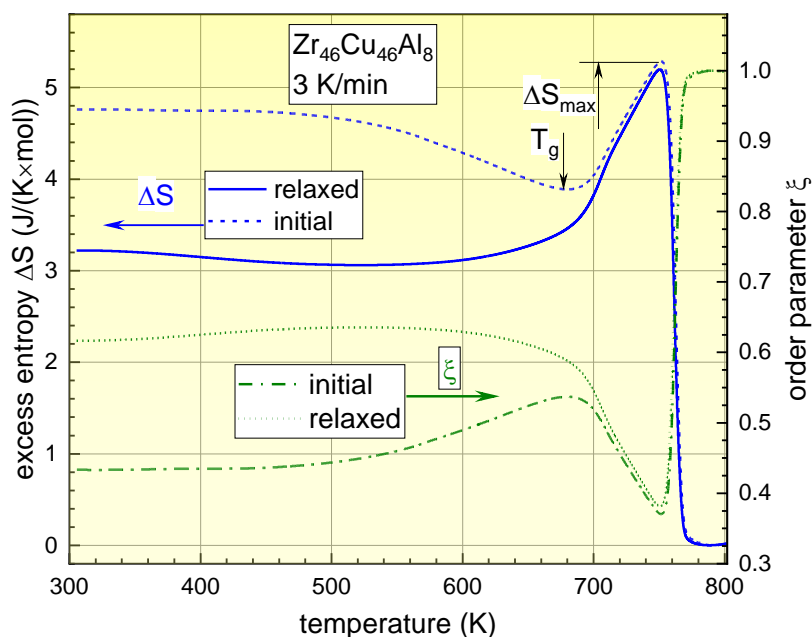


Рис. 1. Температурные зависимости избыточной энтропии ΔS и параметра порядка ξ для МС $Zr_{46}Cu_{46}Al_8$ в исходном состоянии и после релаксации путем нагрева в состояние переохлажденной жидкости. Температура стеклования T_g показана стрелкой.

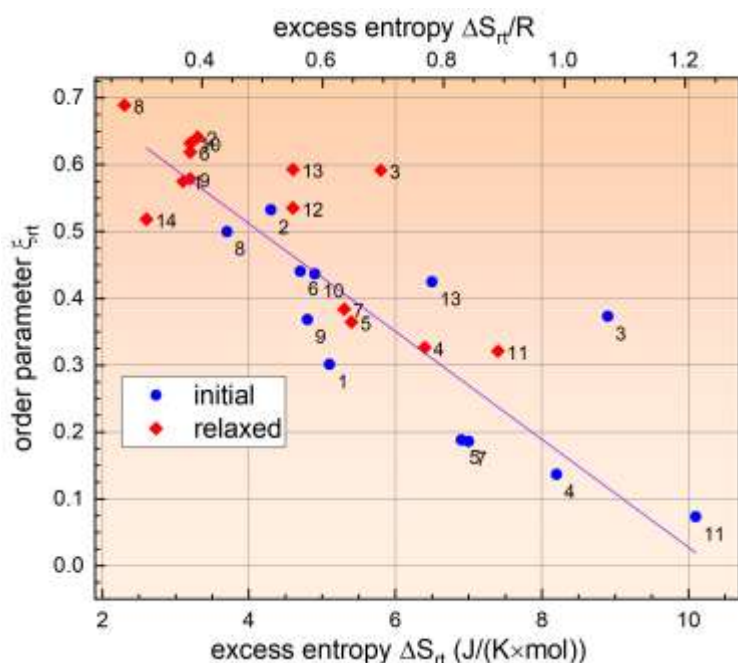


Таблица. Составы исследованных стекол (ат. %).

№	Состав стекла
1	Pd _{43.2} Cu ₂₈ Ni _{8.8} P ₂₀
2	Pd ₄₀ Cu ₃₀ Ni ₁₀ P ₂₀
3	Pd ₄₀ Ni ₄₀ P ₂₀
4	Zr ₆₅ Al ₁₀ Ni ₁₀ Cu ₁₅
5	Zr ₄₆ Cu ₄₅ Al ₇ Ti ₂
6	Zr ₄₆ Cu ₄₆ Al ₈
7	Zr ₄₇ Cu ₄₅ Al ₇ Fe ₁
8	Zr ₅₅ Co ₂₅ Al ₂₀
9	Zr _{52.5} Ti ₅ Cu _{17.9} Ni _{14.6} Al ₁₀
10	La ₅₅ Al ₃₅ Ni ₁₀
11	La ₅₅ Al ₂₅ Co ₂₀
12	Pt ₂₀ Pd ₂₀ Cu ₂₀ Ni ₂₀ P ₂₀
13	Pt _{42.5} Cu ₂₇ Ni _{9.5} P ₂₁
14	(TeO ₂) ₄₅ (V ₂ O ₅) ₅₅

Рис.2. Зависимость параметра порядка ξ_{rt} от избыточной энтропии ΔS_{rt} при комнатной температуре стекол в исходном и релаксированном состояниях. Цифры соответствуют номерам стекол в таблице.

приведены в таблице. Выбор стекол определялся наличием данных об энтропии плавления, входящей в уравнение (1).

Особенности зависимости $\Delta \xi_{rt}(\Delta S_{rt})$ на рис.2. состоят в следующем: а) некоторые МС в исходном состоянии имеют структурный порядок, близкий к таковому в жидком состоянии (см. составы 4,11); б) предварительная структурная релаксация вызывает значительный рост параметра порядка; в) стекла близких химических составов могут иметь существенно различный структурный порядок (составы 1 и 2); г) сильно различающиеся по составу стекла могут иметь близкий параметр порядка (составы 6 и 13); д) избыточная энтропия ΔS_{rt} варьируется в широких пределах $0.3 \leq R \leq 1.2$; е) данные по халькогенидному стеклу (состав 14) попадают в общую тенденцию, характерную для МС. Наконец, следует подчеркнуть, что полученные данные основаны на простой и ясной идее в виде уравнения (1), а входящие в него величины могут быть относительно легко получены калориметрическим методом.

Работа поддержана грантом РФФ № 23-12-00162.

Литература

1. С.В. Немилев // Физика и химия стекла. 1981. Т.7. С.575-582.
2. С.В. Немилев // Физика и химия стекла. 1982. Т.8. С.11-24.
3. A.S. Makarov, G.V. Afonin, J.C. Qiao, A.M. Glezer, N.P. Kobelev, V.A. Khonik // J. Phys.: Condens. Matter. 2021. V.33. P. 435701.
4. А.С. Макаров, М.А. Кретова, Г.В. Афонин, Ц.Ч. Цзiao, А.М. Глезер, Н.П. Кобелев, В.А. Хоник // Письма в Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики. 2022. Т.115. С. 110-116.

ДИНАМИКА РЕШЕТКИ СУПЕРИОННЫХ ПРОВОДНИКОВ НА ОСНОВЕ ХАЛЬКОГЕНИДОВ МЕДИ И СЕРЕБРА

Л.В. Цыганкова¹, Н.Н. Биккулова¹, Г.Р. Акманова², А.Р. Курбангулов¹

¹Стерлитамакский филиал Уфимского университета науки и технологий, Стерлитамак

²Уфимский университет науки и технологий, Уфа

blv-str@mail.ru

Изучение механизма ионного переноса в суперионных проводниках на основе детального исследования динамики решетки, кристаллической структуры, электронной зонной структуры представляет интерес, как с практической, так и фундаментальной точки зрения.

Исходными материалами для получения халькогенидов меди и серебра служили теллур (марки ХЧ), медь и серебро чистотой 99,99 %. Взвешивание элементов производилось с точностью $\pm 0,0001$ г, масса навесок составляла примерно 15 г. Синтез проводился прямым спеканием соответствующих эквимольных количеств элементов в кварцевых ампулах, вакуумированных до давления 10^{-3} Па. Полученная шихта растиралась и затем в агатовой ступке отжигалась для гомогенизации. Метод неупругого рассеяния медленных нейтронов позволяет получить экспериментальные данные по динамике ионной решетки. Эксперименты по неупругому рассеянию нейтронов проводились на двойном времяпролетном спектрометре прямой геометрии ДИН-2ПИ в Лаборатории Нейтронной Физики им. И.М. Франка ОИЯИ (г. Дубна).

Исследования динамики решетки халькогенидов меди и серебра Cu_2Te и Ag_2Te проводились впервые при комнатной температуре на образцах весом около 60 г., которые помещались в контейнеры из алюминиевой фольги размером $3 \times 70 \times 110$ мм³ и устанавливались под углом 60° к пучку падающих нейтронов.

Динамический структурный фактор и обобщенные спектры неупругого рассеяния нейтронов при температуре 300 К в зависимости от переданной энергии ϵ приведены на рис. 1, 2 для соединений Cu_2Te (а) и Ag_2Te (б) соответственно. Для улучшения статистической точности спектры суммировались по нескольким углам рассеяния для каждой группы детекторов.

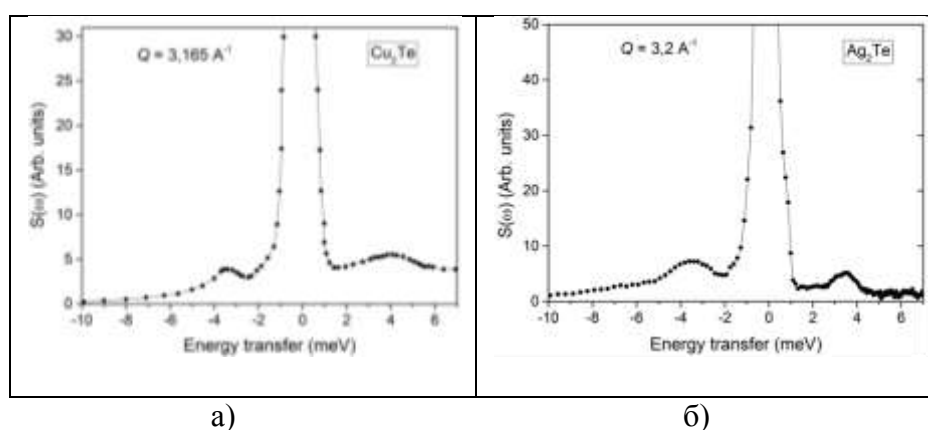


Рис. 1. Динамический структурный фактор соединений Cu_2Te (а), Ag_2Te (б) при температуре 300 К

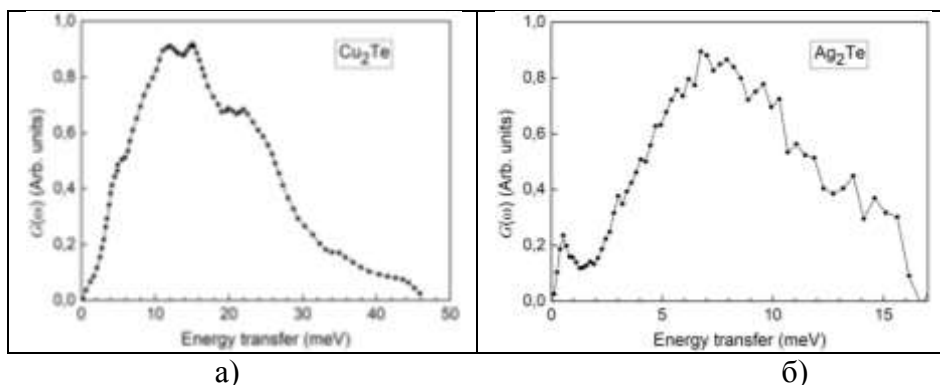


Рис.2. Плотность фононных состояний $G(\omega)$ при комнатной температуре соединения Cu_2Te (а) и Ag_2Te (б)

Результаты исследования динамики решетки соединения Cu_2Se были ранее опубликованы в [1]. Для всех халькогенидов при комнатной температуре в несуперионной фазе наблюдаются низкочастотные колебания с энергиями $\varepsilon \approx 3\text{--}5$ мэВ, соответствующие акустическим фононам.

Важность низкоэнергетических мод, которые дают основной вклад в тепловое движение из-за высокой плотности состояний и низкой энергии активации, является общепризнанным [2].

Фононные спектры исследованных соединений имеют особенности, характерные для структурно-разупорядоченных соединений.

Плотности фононных состояний $G(\omega)$ для исследованных халькогенидов характеризуются недебаевским поведением в области малых энергий и выраженными максимумами при комнатной температуре с энергией $\varepsilon \approx 10$ мэВ для Cu_2Te , энергией $\varepsilon \approx 8$ мэВ для Ag_2Te [3]. Низкоэнергетические возбуждения наблюдаются у всех соединений в виде отдельных максимумов (рис.1).

Впервые был выполнен расчет фононного спектра теллурида серебра в рамках теории функционала электронной плотности с помощью метода псевдопотенциала в базисе плоских волн, реализованный в программном пакете Quantum Espresso. При расчете были использованы ультрамягкие псевдопотенциалы для серебра, для теллурида псевдопотенциалы сохраняющие норму, которые сгенерированы данной программой. Энергия обрезки плоских волн имела величину 85–100 Ry. При расчетах данным методом учитываются валентные электроны атомов. Использовался автоматический выбор точек обратной решетки (k-точек) при помощи метода Монкхорста-Пака на сетке $8 \times 8 \times 8$.

Самыми замечательными особенностями расчетных акустических мод являются низкие частоты и нестабильность на большой площади взаимных колебаний (рис.3,4). Акустические моды нестабильны и переходят в отрицательные значения вблизи центра зоны Бриллюэна. Это указывает на то, что стехиометрическое соединение является динамически нестабильным.

Теоретические расчеты предсказывают нестабильность фаз из-за наличия отрицательных фононных частот на границе зоны Бриллюэна. В то время как, фононная дисперсия фаз стабильна во всей зоне Бриллюэна. Область вокруг точки Γ в структуре фононного спектра фаз показывает отрицательные частоты. Это указывает на динамическую нестабильность систем и предполагает, что при смещении ионов в соответствии с волновым вектором в точке Γ , в системе не возникает возвращающей силы, которая приводит систему в положение равновесия, также смещение ведет к снижению полной энергии. Для этих соединений характерен анизотропный характер колебаний и применение гармонического приближения, используемое при расчетах, приводит к появлению отрицательных частот в фононном спектре. Этот факт можно использовать как один из возможных критериев для оценки и предсказания наличия ионной проводимости в соединениях.

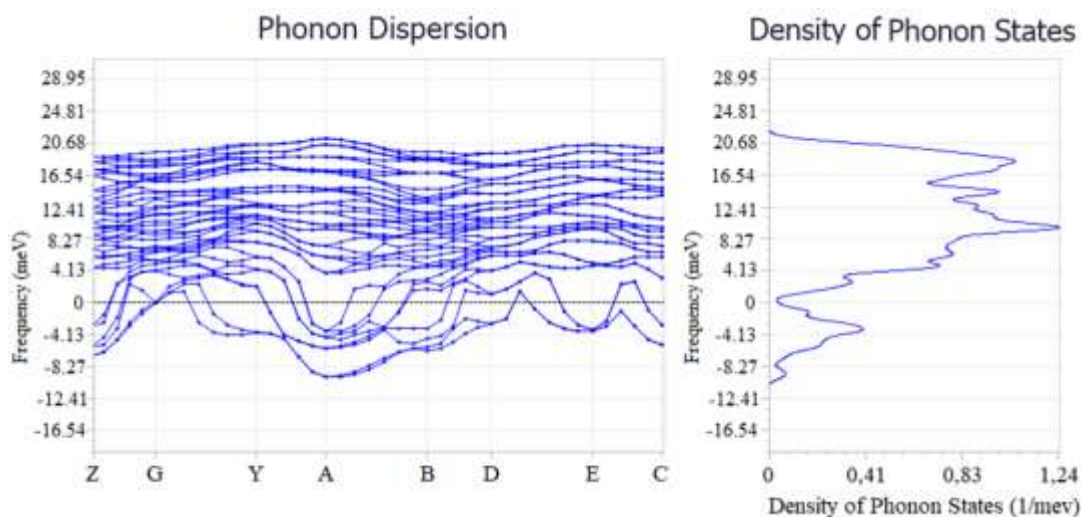


Рис. 3. Фононный спектр соединения Ag_2Te

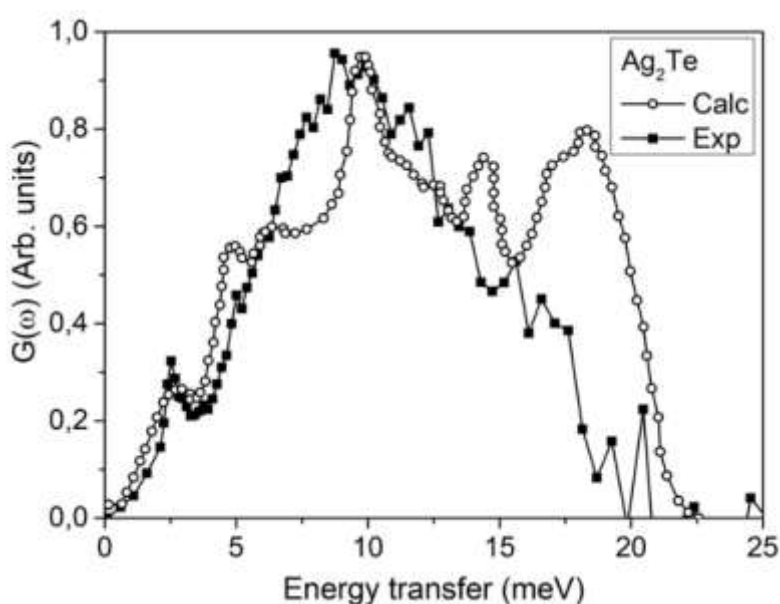


Рис. 4. Расчетная и экспериментальная плотности фононных состояний $G(\omega)$ при комнатной температуре соединения Ag_2Te

Впервые исследованы обобщенные плотности фононных состояний $G(\omega)$ для смешанных ионно-электронных проводников в зависимости от состава при комнатной температуре. Установлено, что в несуперионной фазе наблюдается высокая плотность фононов и линейная зависимость $G(\omega)$ от частоты в области малых частот. Вид фононного спектра в несуперионном состоянии определяется совместным влиянием локального окружения атомов и взаимодействием подвижной и жесткой подрешеток, находящихся в динамическом равновесии и обусловлено ангармонизмом колебаний.

Литература

1. Биккулова Н.Н., Степанов Ю.М., Давлетшина А.Д., Биккулова Л.В. // Письма о материалах. 2013. Т. 3. № 2. С. 87–90.
2. Биккулова Н.Н., Бескровный А.И., Ядровский Е.Л., Скоморохов А.Н., Степанов Ю.М., Миколайчук А.Н., Сагдаткиреева М.Б., Каримов Л.З. // Кристаллография. 2007. Т. 52. № 3. С. 474–476.
3. Bikkulova N.N., Goremychkin E.A., Akmanova G.R., Kurbangulov A.R., Bikkulova L.V., Safargaliev D.I., Nigmatullina G.R., Alymov M.I. Lattice Doklady Physics. 2021. V. 66. № 9. P. 249–252.

МИКРОСТРУКТУРА, МЕХАНИЧЕСКИЕ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА СПЛАВА $Ti_{49.0}Ni_{51.0}$ С ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫМИ МНОГОКРАТНЫМИ МАРТЕНСИТНЫМИ ПРЕВРАЩЕНИЯМИ

А.А. Чуракова^{1,2}, Э.И. Исхакова², Е.В. Воробьев², Э.М. Каюмова³

¹*Институт физики молекул и кристаллов УФИЦ РАН, Уфа, Россия*

²*Уфимский университет науки и технологий, Уфа, Россия*

³*Уфимский государственный нефтяной технический университет, Уфа, Россия*

Churakovaa_a@mail.ru

Сплавы с памятью формы (СПФ) часто используются в качестве рабочих элементов приводов благодаря их уникальной способности восстанавливать деформацию и генерировать напряжения [1,2]. В актюаторах элементы СПФ подвергаются многократным мартенситным превращениям (так называемому «термоциклированию») в интервале температур мартенситного превращения [3-6]. Термоциклическая стабильность свойств СПФ зависит от химического состава [7-9], предела текучести [6,10], величины приложенного напряжения [2,11,12] и размера элементов конструкции [10,13]. Термоциклирование эквиатомных сплавов $TiNi$ в свободном состоянии приводит к изменению температур мартенситного превращения и изменению их последовательности. Это связано с увеличением плотности дефектов, возникающих при охлаждении при прямом мартенситном превращении, сопровождающемся образованием высоких внутренних напряжений. Для компенсации высоких внутренних напряжений в материале происходит зарождение дислокаций и их скольжение, что, в свою очередь, увеличивает плотность дислокаций. Увеличение плотности дислокаций приводит к увеличению упругой энергии, что снижает температуру превращения. Один из подходов заключается в использовании в качестве метода повышения предела текучести многократных мартенситных превращений - термоциклирование, что, в свою очередь, также будет способствовать более равномерному образованию и распределению частиц старения на дислокациях. Результаты, полученные в различных работах, говорят о том, что параметры решетки мартенсита стареющего сплава $Ti-50,7\text{ат. \%Ni}$ смещаются к параметрам эквиатомного сплава $Ti-50,0\text{ат. \%Ni}$ при комнатной температуре вследствие изменения химического состава твердого раствора сплава $TiNi$ при выделении фазы Ti_3Ni_4 , то есть при обеднении твердого раствора никелем.

Данная работа посвящена изучению данного подхода при старении как в низкотемпературной области, так и в области классического старения и сравнению старения в сплаве $TiNi$ без термоциклирования. В качестве материала исследования был выбран двухкомпонентный сплав $Ti_{49.0}Ni_{51.0}$, имеющий при комнатной температуре структуру аустенита В2. Для формирования твердого раствора на основе $TiNi$ проводилась закалка сплава из области гомогенности (от 800 °С) в воду. Средний размер зерна закаленного сплава составил 50 ± 3 мкм. Термоциклирование образцов в различных исходных состояниях проводили следующим образом: образцы последовательно погружали в жидкий азот (-196 °С), затем нагревали до температуры 150 °С, что фактически ниже и выше температур M_s прямого и A_s обратного мартенситного превращения. Количество термоциклов нагрева-охлаждения колебалось от 0 до 100. Тонкую структуру материала изучали при комнатной температуре на просвечивающем микроскопе JEOL JEM-2100 с ускоряющим напряжением 200 кВ. Образцы в виде тонких фольг, вырезанных методом электроэрозионной резки, изготавливали двухсторонней струйной электролитической полировкой на установке «Тепрол-5» в растворе 10 % хлорной кислоты и 90 % бутанола. Механические испытания на растяжение малых плоских образцов проводились при комнатной температуре со скоростью деформации $1\cdot 10^{-3}$ с⁻¹ на Instron 5982 (ЦКП «Нанотех» ФГБОУ ВО УУНиТ).

В исходном состоянии структура сплава $Ti_{49.0}Ni_{51.0}$ представлена практически чистыми бездислокационными зернами аустенита В2. После РКУП формируется

ультрамелкозернистая структура с равноосными зёрнами со средним размером 400 ± 10 нм. Характер структуры подтверждается кольцевым видом микродифракции. Термоциклирование приводит к значительному увеличению плотности дислокаций и образованию несовершенных границ зёрен. В ультрамелкозернистом состоянии также наблюдается увеличение плотности дислокаций и уменьшение размера зёрна до 370 нм. Механические испытания проводились на образцах в крупнозернистом и ультрамелкозернистом состояниях до и после термоциклирования. Для каждого состояния испытывали по 3 образца. В закаленном состоянии сплав имел предел прочности 1045 МПа, однако старение при 400°C снижает его прочность до 910 МПа, фазовый предел текучести и пластичность также снижаются с 33 до 24 %, а дислокационный предел текучести увеличивается. Термоциклирование $n = 100$ привело к небольшому снижению предела текучести, что может быть связано с эффектом насыщения при термоциклировании.

Сплав $\text{Ti}_{49,0}\text{Ni}_{51,0}$ в исходном крупнозернистом состоянии имеет аустенитную структуру с размером зёрна 35 ± 2 мкм; после термоциклирования структура также аустенитная с незначительным уменьшением размера зёрна до 30 ± 5 мкм. Увеличение числа циклов до $n = 100$ привело к снижению предела текучести, что может быть связано с эффектом насыщения при термоциклировании. Значительное снижение при $n = 100$ может быть связано с высокой плотностью дефектов и частиц старения, которые приводят к разрушению образцов при более низких значениях предела прочности, затрудняя движение дислокаций.

Структура сплава $\text{Ti}_{49,0}\text{Ni}_{51,0}$, полученного методом РКУП, состоит из аустенитных зёрен/субзёрен размером около 400 нм. Результаты механических испытаний на растяжение показывают, что предварительное термоциклирование ($n=100$) при последующем старении способствует повышению предела прочности при растяжении и предела текучести в УМЗ состоянии.

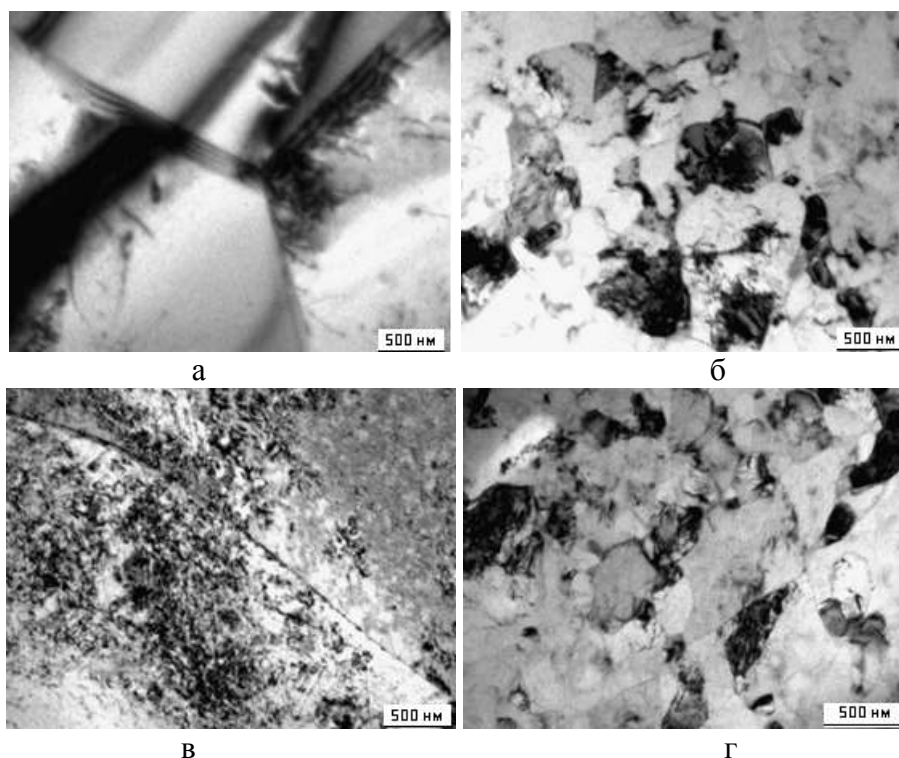


Рис. 3. ПЭМ-изображения микроструктуры сплава $\text{Ti}_{49,0}\text{Ni}_{51,0}$ в (а) в крупнозернистом состоянии, (б) в ультрамелкозернистом состоянии и после многократных фазовых превращений $n=100$ (в, г)

Исследование выполнено за счет гранта в области науки из бюджета Республики Башкортостан для государственной поддержки молодых ученых (НОЦ-ГМУ-2022, Соглашение №1 от 12.12.2022).

Литература

1. K. Otsuka. Physical metallurgy of Ti–Ni-based shape memory alloys / K. Otsuka, X. Ren // *Prog. Mater. Sci.* 2005. V. 50. Is. 5. pp. 511-678.
2. K. Yamauchi, Shape Memory and Superelastic Alloys: Technologies and Applications / K. Yamauchi, I. Ohkata, K. Tsuchiya, S.Miyazaki. - Woodhead Publishing, Cambridge, UK, 2011. 232 p.
3. L. Lecce, Shape Memory Alloy Engineering for Aerospace, Structural and Biomedical Applications / L. Lecce, A. Concilio. - Butterworth-Heinemann, Oxford, UK, 2015. 934 p.
4. J. Zhang. Leaf-like dislocation substructures and the decrease of martensitic start temperatures: a new explanation for functional fatigue during thermally induced martensitic transformations in coarse-grained Ni-rich Ti–Ni shape memory alloys / J. Zhang, C. Somsen, T. Simon, X. Ding, S. Hou, S. Ren, X. Ren, G. Eggeler, K. Otsuka, J. Sun // *Acta Mater.* 2012. V. 60. pp. 1999-2006.
5. M.L. Bowers. Characterization and modeling of defects generated in pseudoelastically deformed NiTi microcrystals / M.L. Bowers, X. Chen, M. De Graef, P.M. Anderson, M.J. Mills. *Scr. Mater.* 2014. V. 78–79. pp. 69-72.
6. H. Sehitoglu. Plastic deformation of B2-NiTi – is it slip or twinning? / H. Sehitoglu, Y. Wu, S. Alkan, E. Ertekin // *Philosophical Magazine Letters.* 2017. V. 97. pp. 217-228.
7. R. Delville. Transmission electron microscopy investigation of dislocation slip during superelastic cycling of Ni–Ti wires / R. Delville, B. Malard, J. Pilch, P. Sittner, D. Schryvers // *International Journal of Plasticity.* 2011. V. 27. Is. 2. pp. 282-297.
8. Y. Gao. / An origin of functional fatigue of shape memory alloys / Y. Gao, L. Casalena, M.L. Bowers, R.D. Noebe, M.J. Mills, Y. Wang // *Acta Mater.* 2017. V. 126. pp. 389-400.
9. H.M. Paranjape. Mechanisms for phase transformation induced slip in shape memory alloy micro-crystals / H.M. Paranjape, M.L. Bowers, M.J. Mills, P.M. Anderson // *Acta Materialia.* 2017. V. 132. pp. 444-454.
10. Richards, A. W. Interplay of martensitic phase transformation and plastic slip in polycrystals / Richards, A. W., Lebensohn, R. A., Bhattacharya, K. // *Acta Materialia.* 2013. V. 61. Is.12. pp. 4384-4397.
11. P. Sedmak. Instability of cyclic superelastic deformation of NiTi investigated by synchrotron X-ray diffraction / P. Sedmak, P. Sittner, J. Pilch, C. Curfs // *Acta Mater.* 2015. V. 94. pp. 257-270.
12. T. Simon. On the multiplication of dislocations during martensitic transformations in NiTi shape memory alloys / T. Simon, A. Kröger, C. Somsen, A. Dlouhy, G. Eggeler // *Acta Mater.* 2010. V. 58. pp. 1850-1860.
13. G. Eggeler. Structural and functional fatigue of NiTi shape memory alloys / G. Eggeler, E. Hornbogen, A. Yawny, A. Heckmann, M. Wagner // *Mater. Sci. Eng. A.* 2004. V. 378. pp. 24-33.

ПРИМЕНЕНИЕ ТЕРМОЭМИССИОННОГО ПОЛЯ ПРИ ХРОМИРОВАНИИ СТАЛЬНЫХ ДЕТАЛЕЙ

Н.А. Шабурова

Южно-Уральский государственный университет(НИУ), Челябинск
shaburovana@susu.ru

Проблемы создания защитных покрытий на изделиях из низко- и среднелегированных сталей не теряет своей актуальности. Наряду с новыми аддитивными технологиями нанесения покрытий традиционные технологии термодиффузионной металлизации по-прежнему широко востребованы на производственных предприятиях [1-2] благодаря своей простоте, надежности и возможности использования в массовом производстве. Примером тому является термодиффузионное хромирование, заключающееся в нагреве деталей в герметичном контейнере с засыпкой из смеси порошков: хрома (феррохрома), корунда и активаторов NH_4Cl , NH_4I при температуре 900-1000°C. В процессе выдержки при температуре нагрева происходит образование галогенидов хрома, их осаждение на поверхности детали, последующая диффузия атомарного хрома в металл детали и образование диффузионного хромированного слоя. Толщина формирующегося слоя зависит от температуры, длительности процесса, а также содержания углерода в металле [2-3].

Вместе с тем, нами экспериментальным путем было установлено [4-5], что при добавлении в технологическую засыпку второго металлического компонента или замене инертной разделительной добавки (оксида алюминия) на минералы-твердые электролиты в технологической засыпке возникает ток, направленный к насыщаемой детали. Для регистрации возникающего в технологических засыпках тока проводились прямые измерения тока между двумя электродами по схеме, показанной на рис. 1.

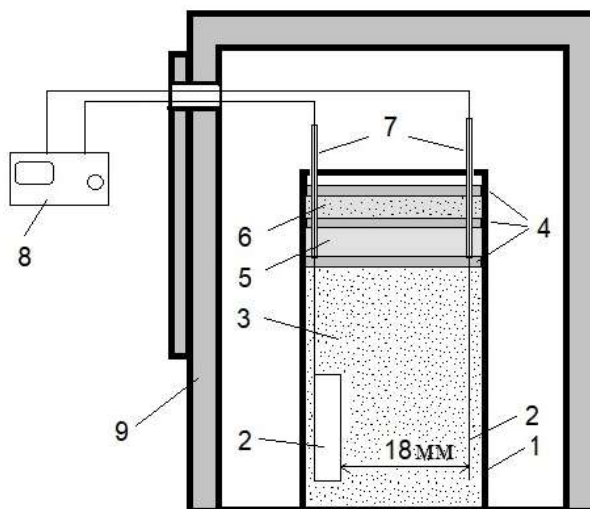


Рис. 1. Схема измерения электрического тока в технологических засыпках: 1 – корпус ячейки; 2 – электроды; 3 – технологическая засыпка; 4 – асбестовый лист; 5 – порошок силикокальция; 6 – порошок графита; 7 – изолирующие корундовые трубки; 8 – цифровой мультиметр; 9 – муфель

Измерения тока по приведенной схеме проводились в интервале температур от 500 до 1000°C в смесях различного состава. Вариации состава заключались в добавлении к основному насыщающему компоненту (хрому) металлических компонентов (составы 1-3 в таблице 1), обеспечивающих не только дополнительное легирование формирующегося диффузионного слоя, но и выступающие в качестве термоэмиттеров электронов. Составы 4-7

(таблица 1) формировались с учетом возможности замены традиционной инертной оксидной добавки (оксида алюминия Al_2O_3) на оксиды-эмиттеры анионов кислорода.

Таблица 1. Составы исследуемых технологических смесей и результаты измерений величины термоэмиссионного тока

№ смеси	Хром ЭРХ-1, (порошок, фракция 150 мкм), мас. %	Вид добавки	Количество добавки, мас. %	Корунд, (фракция 140 мкм), мас. %	NH_4Cl , (фракция 0,5-2,0 мм), мас. %	Ток, мА
1	50	Без добавки	0	50	4	0,027
2	40	W (150 мкм)	10	50	4	0,210
3	40	Ni (150 мкм)	10	50	4	0,162
4	45	$CaWO_4$	15	40	4	0,650
5	45	$MgO+2CaO \cdot SiO_2$	5+10	40	4	0,051
6	45	$WO_3+2CaO \cdot SiO_2$	5+10	40	4	0,003
7	45	$ZrO_2+Y_2O_3$	15	40	4	0,137

Зафиксированные в исследуемых технологических смесях различного состава значения силы тока приведены в таблице 1. Появление электрического поля обусловлено эмиссией электронов (металлическими компонентами засыпки) и анионов кислорода (твердыми оксидными электролитами). Микрорентгеноспектральный химический анализ поверхности образцов после насыщения позволил установить взаимосвязь между величиной возникающего термоэмиссионного тока и глубиной диффузии хрома в покрытие. Полученная зависимость имеет следующий вид:

$$h = 14,4 + 40 \cdot I - 24,7 \cdot I^2, \quad (1)$$

где h – глубина диффузионного слоя хрома, формирующегося за 1 час выдержки; I – величина термоэмиссионного тока, возникающего при температуре насыщения.

Эксперименты по 24 часовому насыщению образцов из стали 35Х2Н3 при температуре $1000^\circ C$ с использованием добавок-эмиттеров подтверждают ускорение диффузионных процессов и увеличение глубины диффузионного слоя хрома в 1,5-2,5 раза [6-7]. Эмиссионный поток вносит в процесс насыщения детали вклад, соизмеримый с диффузионным потоком, описываемым законами Фика.

Таким образом, впервые была зафиксирована работа термоэмиссионного поля в процессе термодиффузионного хромирования и оценена его эффективность. С теоретической точки зрения, есть основания считать, что в присутствии термоэмиссионного поля формируется дополнительный к диффузионному поток электронов и анионов кислорода. В результате общий поток приносимых частиц k определяется как:

$$J_k = J_k^{дифф} + J_k^{эл}, \quad (2)$$

где $J_k^{дифф}$ и $J_k^{эл}$ – вклад в общий поток диффузионных и электрических сил, соответственно.

Величина диффузионного потока $J_k^{дифф}$, как известно, регулируется количеством насыщающего компонента в смеси и температурой насыщения. Величина возникающего термоэмиссионного потока $J_k^{эл}$, как было экспериментально установлено, зависит от

температуры процесса, вида и количества добавки-эмиттера в технологической смеси. Сам процесс термоэмиссионного насыщения является управляемым, например, за счет применения кумулятивных решёток [8].

Литература

1. Samuel R.L., Lockington N.A. Metal Treatment and Drop Forging, 18, (1951) 354.
2. Ляхович Л.С. Химико-термическая обработка металлов и сплавов. М.: Металлургия. 1981. 424 с.
3. Bogdanov S.P., Khristiuk N.A., Sychov M.M. The structure of the chromium plating on steel fabricated using iodine transport // Journal of Physics: Conference Series. 2021. V. 1967. 012039
4. Шабурова Н.А., Пашкеев И.Ю. Способ контактного процесса химико-термической обработки сталей и сплавов на основе железа. Патент на изобретение 2778388 С1, 18.08.2022.
5. Шабурова Н.А., Пашкеев И.Ю. Способ термодиффузионного хромирования деталей из стали или сплавов на основе железа с добавкой эмиттера в насыщающую порошковую смесь. Патент на изобретение 2792514 С1, 22.03.2023.
6. Шабурова Н.А., Пашкеев И.Ю. Влияние условий совместного насыщения стали хромом и никелем на глубину диффузионного слоя // Черная металлургия. Бюллетень научно-технической и экономической информации. 2022. Т. 78. № 6. С. 542-548.
7. Шабурова Н.А., Пашкеев И.Ю. Распределение хрома и вольфрама в диффузионном слое стали 35Х2Н3 при совместном термодиффузионном насыщении // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия: Металлургия. 2022. Т. 22. № 2. С. 41-52.
8. Шабурова Н.А., Пашкеев И.Ю. Влияние технологии термодиффузионного хромирования на глубину диффузионного слоя // Черная металлургия. Бюллетень научно-технической и экономической информации. 2023. Т. 79. № 1. С. 63-70.

АНАЛИЗ ТОПЛИВНЫХ ГРАНУЛ

В.М. Зайченко ¹, М.А. Шавелкин ^{1,2}, М.Б. Шавелкина ¹

¹ Объединенный институт высоких температур РАН, Москва

² Московский энергетический институт, Москва

shavelkinm@gmail.com

Биотопливо – это возобновляемый энергоресурс, в основе которого – биомасса растительного происхождения. Ежегодный общемировой прирост биомассы в качестве отходов составляет около 220 млрд тонн, а ее энергетический потенциал выше потенциала ископаемого топлива. Наиболее эффективным способом производства твердого биотоплива является гранулирование, поскольку при этом конечная влажность готового продукта составляет порядка 8-12%, а исходный материал уплотняется в 5-10 раз. В основе технологии производства топливных гранул лежит процесс прессования измельченных отходов древесины, соломы, лузги и др. Сырьё (опилки, солома и т.д.) поступает в дробилку, где измельчаются до состояния муки. Полученная масса поступает в сушилку, из неё — в пресс-гранулятор, где древесную муку прессуют в гранулы. Сжатие во время прессовки повышает температуру материала, при этом лигнин, составляющий компонент растений, размягчается и склеивает частицы в плотные цилиндрики (пеллеты). При сжигании пеллет в атмосферу выбрасывается столько же углекислого газа, сколько образуется при естественном разложении древесины. Область применения – сжигание в специальных пеллетных котлах с целью получения тепловой и/или электрической энергии.

Пеллеты, как вид топлива, способен заменить бурый и каменный уголь, используемый в традиционных тепловых угольных электростанциях.

Качество и вид гранул зависят от сырья и технологии производства. В Российской Федерации топливные гранулы относятся к категории биотопливо твердое – ГОСТ Р 54220-2010 (ЕН 14961-1:2010). Производство пеллет напрямую связано с местом формирования сырьевой базы, точкой производства и логистикой доставки до потребителя [1].

Для исследования влияния торрефикации на потребительские свойства твердого биотоплива использовались пеллеты из древесины, соломы и торфа. Торрефикация проводилась на лабораторной установке в атмосфере азота, в интервале от 200 °С до 350 °С. В ходе экспериментов определялись такие характеристики исходных и прошедших торрефикацию пеллет, как влажность, содержание летучих и фиксированного углерода, зольность, предел гигроскопичности, элементный состав, теплота сгорания. Было установлено, что с ростом массовых потерь при торрефикации растет содержание углерода в составе перерабатываемого сырья. Одновременно сильно падает содержание кислорода. Указанные факторы являются основной причиной роста теплоты сгорания. Наибольшие массовые потери наблюдались для древесных пеллет, наименьшие для пеллет из торфа. Торфяные пеллеты как в исходном, так и в торрефицированном состоянии обладают наибольшими значениями теплоты сгорания по сравнению с пеллетами из других видов биомассы.

Литература

- 1 В. Никольская // Производство топливных пеллет в России ЛесПромИнформ. 2017. № 6 (128). С. 23-32.

ЭНЕРГОЭФФЕКТИВНАЯ ТОРРЕФИКАЦИЯ ГРАНУЛИРОВАННОЙ БИОМАССЫ

В.М. Зайченко¹, М.А. Шавелкин^{1,2}, М.Б. Шавелкина¹

¹ Объединенный институт высоких температур РАН, Москва

² Московский энергетический институт, Москва

mshavelkina@gmail.com

Способ, с помощью которого растительные остатки превращаются в биоуголь, получил название «torrefaction» (торрефикация) - «обжаривание». Торрефикация – низкотемпературный пиролиз, представляет собой нагрев биомассы с последующей выдержкой в температурном интервале 200-300 °С в бескислородной среде. При торрефикации происходит частичное разложение основных компонентов органической части высушенной биомассы с образованием конечного продукта (торрефиката) с низким пределом гигроскопичности и повышенной теплотой сгорания. Для изготовления топливных гранул используют древесные отходы (щепа, кора, опилки, горбыль), лузгу подсолнечника, солому, торф, бытовые отходы. Торрефицированные гранулы привлекательны как потенциальное топливо для котельных и электростанций, работающих на каменном угле. Они гидрофобны, а высокая плотность делает их удобными для транспортировки. Для сжигания торрефиката не нужно модернизировать мощности угольных электростанций и хранение, подготовка и подача в топку такого топлива должны обходиться дешевле, чем в случае традиционного топлива.

На пилотной установке торрефикации биомассы (рисунок 1) реализована концепция управляемой экзотермической реакции. В результате частичного использования тепла реакции и специального алгоритма работы заслонок, обеспечивающих движение биосырья по направлению от бункера-питателя к реакторной зоне достигнуто увеличение производительности в 4 раза по сравнению с традиционной схемой с подавлением экзотермических процессов при тех же энергозатратах. Температура торрефикации – основной параметр процесса – контролируется автоматическим регулятором смещения горячих и охлажденных продуктов сгорания, обеспечивающим минимальные колебания температуры на входе теплоносителя в реакторную зону. Система перегрузки сырья по высоте реактора, представляющая собой связку «термопара/датчик уровня» обеспечивает оперативное управление движением биомассы по высоте реактора. Автоматизация и оптимизация процесса торрефикации позволили получать высококачественное твердое топливо однородного элементного состава [1].

Топливные гранулы белого или оттенков коричневого цвета, обычно длиной от 10,00 до 30,00 мм, диаметром 6,00 и 8,00 мм (рисунок 2). Предельный диаметр гранул 25,00 мм. Неоднородность гранул связана с присутствием в структуре материала различных несгораемых остатков (пыли, земли, ряда других). На рисунке 3 представлено изображение торрефиката.

В России существует большое число регионов, значительно удаленных от мест добычи традиционного топлива (главным образом, угля), но в то же время обладающих достаточными собственными ресурсами для производства топливных гранул из местного сырья. Именно в таких регионах наиболее целесообразно сооружение предприятий сравнительно небольшой производительности, работающих по предлагаемой технологии и обогревающих в радиусе 50–150 км жилые здания, объекты коммерческого и промышленного предназначения [1].



Рис. 1. Пилотная установка торрефикации биомассы



Рис. 2. Топливные гранулы



Рис. 3. Торрефакат

Литература

1. В.М. Зайченко, В. Я. Штеренберг // Торрефикация древесных пеллет: новые решения Теплоэнергетика. 2017. № 10. С. 33–42.

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СТАРЕНИЯ НА МИКРОСТРУКТУРУ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО Re-СОДЕРЖАЩЕГО НИКЕЛЕВОГО СПЛАВА

Р.В. Шахов, Р.И. Зайнуллин, А.А Ганеев, Ш.Х. Мухтаров, В.М. Имаев

Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, Уфа
shakhov@imsp.ru

Высоколегированные поликристаллические жаропрочные никелевые сплавы используются в газотурбинных двигателях (ГТД) для изготовления деталей ротора, которые испытывают воздействие одновременно высоких температур и нагрузок. Для повышения эксплуатационных характеристик ГТД требуется разработка новых, более жаропрочных никелевых сплавов [1], что ведет к усложнению химического состава сплавов. В частности, тугоплавкий рений, ранее добавлявшийся только в монокристаллические сплавы [2], стал использоваться в качестве легирующей добавки в поликристаллических сплавах [1, 3, 4]. Недавно разработанный Re-содержащий сплав СДЖС-15 показал превосходные механические свойства при растяжении [5, 6]. Так, при прочности при комнатной температуре более 1750-1800 МПа, длительная 100-часовая прочность при 650 и 750°C составила более 1200 и 765 МПа, соответственно. Для слитка этого сплава были разработаны режимы гомогенизационного отжига, горячей деформации, определены оптимальные условия для прохождения динамической и постдинамической рекристаллизации, а также обработки на твердый раствор [5-7]. Механические свойства деформированного сплава были определены как с обработкой на твердый раствор, так и без нее, при этом все состояния были состарены по одному режиму. Следует отметить, что старение жаропрочных никелевых сплавов обычно проводится в один или несколько этапов для выделения дисперсных упрочняющих фаз [8]. При охлаждении после обработки на твердый раствор в γ зернах образуются выделения γ' (Ni₃Al) фазы, которые называют вторичными, в то время как дисперсные третичные выделения γ' фазы образуются во время последней части цикла охлаждения. Вторичные и третичные выделения γ' фазы создают упрочняющий эффект и придают сплаву требуемые механические свойства [9]. Однако для наиболее эффективного упрочнения требуется их определенный размер, морфология и объемная доля, которые обеспечиваются при старении сплава. Если старение проводится в 2 этапа, то высокотемпературная стадия старения вызывает рост обеих групп выделений γ' фазы, оставшихся от предшествующих циклов обработки и небольшое дополнительное выделение в соответствии с фазовой диаграммой [10]. Низкотемпературная стадия старения обычно проводится примерно на 100°C ниже и приводит лишь к небольшим изменениям в микроструктуре [11]. Длительность второй стадии может составлять около 30 ч., например для сплава Udimet 720Li [12], или до 16 ч., как для таких сплавов для дисков турбин, как AD730, LSHR, N19 [9, 13, 14]. Между тем в средне- и высоколегированных никелевых сплавах в процессе старения и эксплуатации в интервале температур 760-980°C могут выделяться зернограничные карбиды типа M₂₃C₆ в результате реакции с углеродом, растворенным в γ матрице. В состав карбидов M₂₃C₆ кроме углерода могут входить такие элементы, как Cr, Co, Mo, W, Ni, Nb, Ta [8]. В результате, при образовании значительной объемной доли выделений M₂₃C₆ содержание легирующих элементов в γ матрице и γ' фазе уменьшается. В результате может повышаться растворимость γ' фазы вблизи границ γ зерен, приводя к формированию зон, свободных от выделений [8]. Отметим, что подобный эффект наблюдался и в сплаве СДЖС-15 [6]. Таким образом, температура и время выдержки при старении влияют не только на выделение γ' фазы определенного размера и морфологии, но и выделение карбидов, что необходимо принимать во внимание. Целью настоящей работы является оценка влияния режимов двухступенчатого старения после деформационно-термической обработки на механические свойства сплава СДЖС-15.

Химический состав сплава СДЖС-15: Ni-28(Cr,Co)-12.5(Al,Ti,Nb,Ta)-9(Mo,W,Re)-0.17(C,La,Y,Ce,B) (вес. %). Температура полного растворения γ' фазы была определена как $T_s=1220\pm 5^\circ\text{C}$ [5-7]. Сплав в литом состоянии подвергали гомогенизационному отжигу, деформационно-термической обработке, включавшей в себя штамповку в толстостенном контейнере при температурах на $40-70^\circ\text{C}$ ниже температуры полного растворения γ' фазы с промежуточными отжигами, обработку на твердый раствор и двухступенчатое старение при 860 и 750°C [5-7]. Полученная микроструктура сплава состояла из γ зерен размером $5-15$ мкм, около 15 об.% первичных выделений γ' фазы по границам γ зерен размером $3-8$ мкм, вторичных выделений γ' -фазы размером $0,1-0,2$ мкм и незначительного количества карбидов (Рис. 1а). Сплав с такой структурой демонстрировал превосходные механические свойства, по прочности и жаропрочности превосходящие свойства известных сплавов [5, 6]. Было установлено, что карбиды образуются при старении при температуре 860°C (6 ч.) по границам в основном рекристаллизованных γ зерен в виде мелких светлых частиц (Рис. 1б), их объемная доля составила около $1,5\%$. С помощью энергодисперсионного (EDS) анализа они были идентифицированы как карбиды типа $M_{23}C_6$.

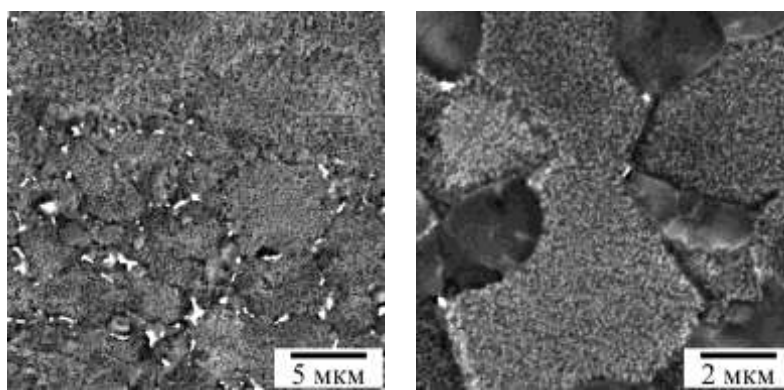


Рис. 1. Микроструктура сплава СДЖС-15 после гомогенизационного отжига, деформационно-термической обработки и двух- (а) или одноступенчатого (б) старения: (а) старение при 860°C (6 ч) и 750°C (32 ч), (б) старение при 860°C (6 ч) (РЭМ, BSE)

Известно, что карбиды $M_{23}C_6$ обычно выделяются не только при термической обработке, но и при эксплуатации [8]. Выделение относительно значительной объемной доли карбидов при старении, вероятно, связано с высоким легированием сплава СДЖС-15. Исследование механических свойств сплава обнаружило относительно низкие значения пластичности при повышенных температурах [5], что может быть связано с отрицательным влиянием карбидов, которые могли способствовать преждевременному разрушению образцов. В этой связи было проведено исследование влияния температуры старения в диапазоне $800-950^\circ\text{C}$ в течение 6 часов на объемную долю карбидов. Было установлено, что объемная доля карбидов увеличивается с повышением температуры до 900°C , а далее снижается. Сплав СДЖС-15 предполагается для использования при $T\leq 850^\circ\text{C}$, поэтому первую стадию старения рекомендуется проводить при 850°C .

Для второй стадии старения при 750°C изучали влияние длительности старения на механические свойства. В настоящей работе были сравнены механические свойства при растяжении в двух состояниях, полученных после идентичной гомогенизационной, деформационно-термической обработки и двухступенчатого старения и различающихся по времени старения на второй стадии. Время выдержки при 750°C было выбрано 16 и 32 ч. После указанных обработок были проведены механические испытания на растяжение при комнатной и повышенных (750 , 800 , 850°C) температурах. Результаты испытаний приведены на рисунке 2. Видно, что при продолжительности старения 16 ч. прочностные свойства при комнатной и повышенных температурах немного выше (хотя и в пределах ошибки), чем после старения в течение 32 ч. Пластичность сплава не приведена, поскольку она практически не менялась в зависимости от времени старения. Таким образом, по результатам

проведенной работы рекомендуемые режимы старения сплава СДЖС-15 должны быть скорректированы на следующие: 850°C (6 ч.), охлаждение на воздухе + 750°C (16 ч.), охлаждение на воздухе (вместо 860°C (6 ч.) и 750°C (32 ч.)).

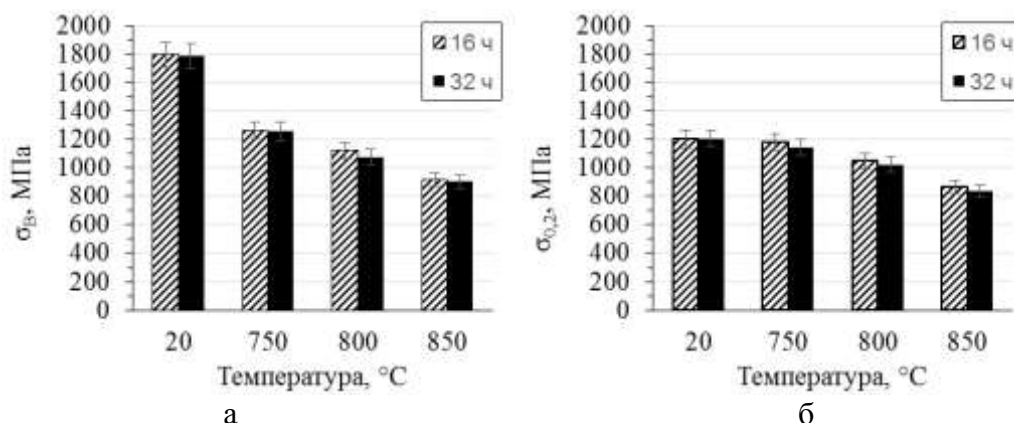


Рис. 2. Механические свойства при растяжении сплава СДЖС-15, подвергнутого идентичной деформационно-термической обработке и старению. Старение на второй стадии при 750°C различалось по времени (16 и 32 ч.)

Работа поддержана Министерством науки и высшего образования РФ в соответствии с Государственным заданием Института проблем сверхпластичности металлов Российской академии наук (№122011900470-7). Работа выполнена на базе Центра коллективного пользования «Структурные и физико-механические исследования материалов» Института проблем сверхпластичности металлов Российской академии наук.

Литература

1. А.В. Логунов. Жаропрочные никелевые сплавы для лопаток и дисков газовых турбин. Рыбинск: ООО «Издательский дом «Газотурбинные технологии». 2017. 854 с.
2. J.R. Li, Z.G. Zhong, D.Z. Tang, S.Z. Liu, P. Wei, P.Y. Wei, Z.T. Wu, D. Huang, M. Han // *Superalloys 2000*. 2000. P. 777-783.
3. H. Merrick, R.C. Benn, P.R. Bhowal // Patent US 6468368 B1. Publ. date: 22.10.2002.
4. Mottura, R.C. Reed // MATEC Web of Conferences. 2014. 14. 01001.
5. Sh. Mukhtarov, V. Imayev, A. Logunov, Yu. Shmotin, A. Mikhailov, R. Gaisin, R. Shakhov, A. Ganeev, R. Imayev // *Materials Science and Technology*. 2019. V. 35, P. 1605-1613.
6. V. Imayev, S. Mukhtarov, K. Mukhtarova, A. Ganeev, R. Shakhov, N. Parkhimovich, A. Logunov // *Metals*. 2020. 10. 1606.
7. Ganeev, R. Zainullin, R. Shakhov, Sh. Mukhtarov, V. Imayev // *Materials Physics & Mechanics*. 2021. V. 47. N. 5. P. 665-675.
8. Суперсплавы II: Жаропрочные материалы для аэрокосмических и промышленных энергоустановок / Под ред. Симса Ч.Т., Столоффа Н.С., Хагеля У.К.: Пер. с англ. В 2-х книгах. Кн. 1 / Под ред. Шалина Р.Е. М.: Металлургия. 1995. 384 с.
9. Devaux, A. Helstroffer, J. Cormier, P. Villechaise, J. Douin, M. Hantcherli, F. Pettinari-Sturmel // 8 th International Symposium on Superalloy 718 and Derivatives. 2014. P. 521-535.
10. <https://www.phase-trans.msm.cam.ac.uk/2003/Superalloys/superalloys.html>
11. N. Mrozowski, G. Hénaff, F. Hamon, A.-L. Rouffié, J.-M. Franchet, J. Cormier, P. Villechaise. // *Metals* 2020. 10. 426.
12. R.C. Reed. *The Superalloys: Fundamentals and Applications*. Cambridge: Cambridge University Press. MA. USA. 2006. 372 p.
13. T.P. Gabb, J. Gayda, J. Telesman, A. Garg // *Superalloys 2008*. 2008. P. 121-130.
14. D. Locq, L. Nazé, J.-M. Franchet, P. Caron, A. Dumont, A. Köster, J.-Y. Guédou // MATEC Web of Conferences. 2014. 14. 11007.

ПРОЧНОСТЬ СОЕДИНЕНИЙ НИКЕЛЯ, ПОЛУЧЕННЫХ УЛЬТРАЗВУКОВОЙ СВАРКОЙ ПО РАЗНЫМ РЕЖИМАМ

Э.Р. Шаяхметова, А.А. Мухаметгалина, М.А. Мурзинова, А.А. Назаров

Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, Уфа
elvina1408@yandex.ru

Одним из перспективных способов получения твердофазных соединений металлов и сплавов является ультразвуковая сварка (УЗС). К преимуществам УЗС относят энергоэффективность, короткое время цикла сварки, низкое и локализованное тепловыделение. Ультразвуком можно сваривать практически любые металлы и большинство их комбинаций. Однако наибольший опыт накоплен при сварке «мягких» металлов и сплавов на основе алюминия или меди. Данные о структуре и свойствах соединений более прочных металлов, в частности никеля, на сегодняшний день ограничены. В настоящей работе приводятся результаты исследования свойств соединений никеля, полученных по различным режимам.

Для выполнения экспериментов использовали листы технически чистого никеля НП2 толщиной 0,5 мм в состоянии поставки. Из листов вырезали пластины размерами $50 \times 20 \times 0,5 \text{ мм}^3$, длинная сторона которых была параллельна направлению прокатки листа. Свариваемые поверхности пластин шлифовали на абразивной бумаге зернистостью Р240 и промывали спиртом. УЗС проводили на лабораторной установке, изготовленной в ИПСМ РАН. Использовали сварочный наконечник с зубчатым рельефом. Размеры наконечника составляли $5 \times 5 \text{ мм}^2$ ($S=25 \text{ мм}^2$). УЗС выполняли с частотой и амплитудой колебаний 20 кГц и 17-20 мкм, соответственно. Длительность воздействия ультразвука (t) составляла 2,5 и 3,5 с, величина нормальной статической силы прижима (N) - 4,5 и 6,0 кН. Направление колебаний было перпендикулярно направлению прокатки листа. При заданных значениях N и t сваривали по 5–7 образцов. Для оценки качества полученных соединений проводили механические испытания образцов на срез при растяжении, которые выполняли в соответствии с рекомендациями ГОСТ 6996-66. Испытания проводили при комнатной температуре на универсальной испытательной машине Instron 5982 со скоростью движения траверсы 1 мм/мин. По результатам испытаний определяли максимальное усилие и работу разрушения. За величину статистической погрешности определения среднего значения принимали стандартную ошибку. Фрактографические исследования выполняли методами растровой электронной микроскопии в режиме вторичных электронов.

Результаты механических испытаний показали, что наиболее прочные соединения были получены после УЗС в течение 3,5 с под действием сжимающей силы $N=4,5 \text{ кН}$. Среднее значение усилий разрушения образцов, полученных по этому режиму, составило $1809 \pm 94 \text{ Н}$, а работа разрушения $A=1,56 \pm 0,53 \text{ Дж}$. Уменьшение времени воздействия ультразвука до 2,5 с, при той же величине $N=4,5 \text{ кН}$ привело к снижению усилия разрушения до $1470 \pm 82 \text{ Н}$, а работы разрушения – до $0,81 \pm 0,28 \text{ Дж}$, что связано с меньшим количеством подведенной энергии. Увеличение силы сжатия N с 4,5 до 6 кН тоже сопровождалось снижением усилия и работы разрушения соединений: до $1326 \pm 119 \text{ Н}$ и $0,37 \pm 0,13 \text{ Дж}$ после УЗС в течение 2,5 с и до $1366 \pm 157 \text{ Н}$ и $0,52 \pm 0,22 \text{ Дж}$ после УЗС в течение 3,5 с. Такое изменение прочности соединений, полученных под действием большей сжимающей силы, вероятно, обусловлено значительным уменьшением коэффициента трения и, соответственно, температуры в зоне контакта соединяемых листов, которое имеет место при увеличении нормального давления [1].

Дополнительную информацию о качестве соединений дает фрактографический анализ. При малых увеличениях микроскопа ($\times 20 \div 50$) четко различим волнообразный (шиферный) макрорельеф поверхности разрушения образцов, состоящий из выгнутых полос шириной около 1 мм, разделенных узкими вогнутыми полосами шириной около 250 мкм

(рис.1 а, б). Широкие выгнутые полосы на поверхностях разрушения образуются в результате вдавливания зубьев сварочного наконечника в соединяемые листы, а узкие вогнутые – в результате выдавливания металла в полости между зубьями наконечника в ходе УЗС. На мезоуровне, при средних увеличениях микроскопа ($\sim x100 \div 500$), на поверхностях разрушения выделяются гребни, вытянутые по направлению вибрации сварочного наконечника (рис. 1 б, в). В узких вогнутых полосах такие гребни окружены гладкими участками, на которых отчетливо видны следы рисок, нанесенных на поверхность пластин перед проведением УЗС (рис. 1 г). Очевидно, что на этих гладких участках сварное соединение не сформировалось. На микроуровне, при увеличениях $x1000 \div 2500$ хорошо видно (рис.1 д, е), что поверхности гребней имеет развитый ямочный рельеф. Ямки разного размера (от долей до нескольких микрометров) вытянуты по направлению действия сдвиговых напряжений, возникающих на поверхности контакта сваренных образцов при выбранной схеме испытаний. Ямочный микрорельеф характерен для вязкого разрушения, а значительная вытянутость ямок свидетельствует о развитии сдвиговой деформации, которая предшествует разрушению [2]. В зонах перегиба ямочный микрорельеф более сложный и очень неоднородный. Вершины гребней могут формировать острые изогнутые протяженные кромки, а ямки – чередоваться с гладкими или рифлеными фасетками. Наблюдаются участки с очень мелким ямочным рельефом и признаками вторичного растрескивания (рис. 1 е). Существенные различия микрорельефа поверхности разрушения позволяют полагать, что формирующиеся в процессе УЗС очаги схватывания металла не равнопрочные и по-разному сопротивляются и пластической деформации, и распространению трещин.

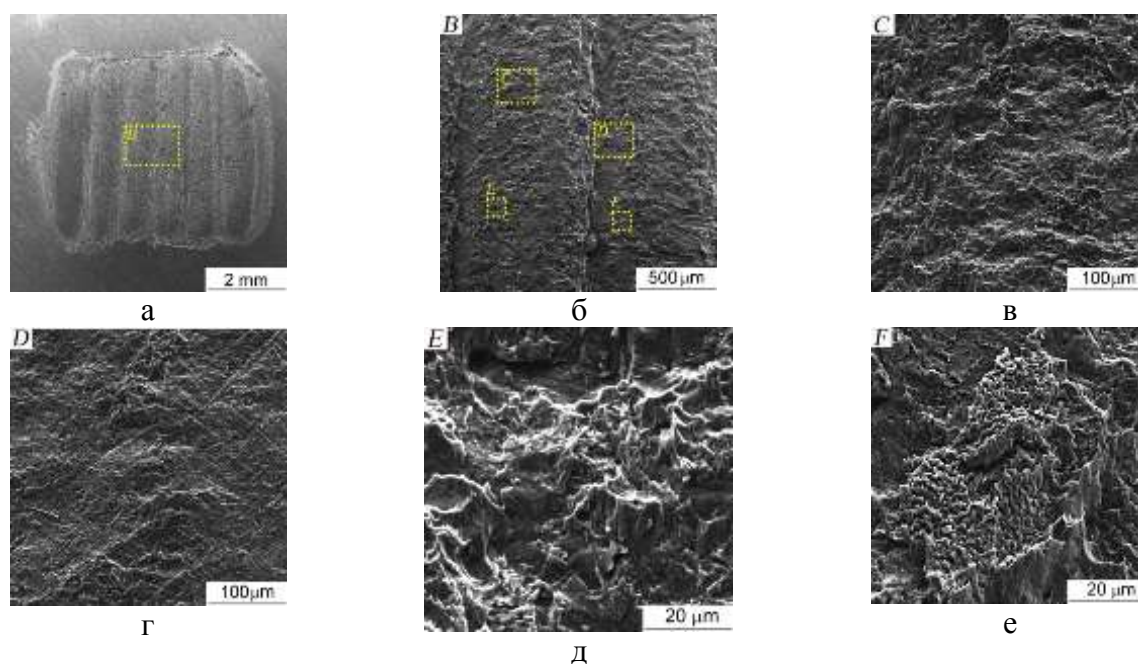


Рис. 1. Типичные изображения поверхностей разрушения образцов никеля, полученных УЗС: общий вид (а), область В (б), область С – выгнутая полоса (в), область D - вогнутая полоса (г), ячеистый микрорельеф поверхностей гребней (д), микрорельеф переходной области (е).

Литература

1. P.S. Kelly et al. // Journal of Materials Processing Technology. 2013. № 213. С.1835– 1845.
2. V. Kerlins et al. // Modes of Fracture. in ASM International: Materials Park, OH, USA, 1994; № 12. С.34–139.

Работа выполнена в рамках гранта Республики Башкортостан для государственной поддержки молодых ученых. Микроструктурные исследования проводились на базе ЦКП ИПСМ РАН "Структурные и физико-механические исследования материалов".

К ВОПРОСУ О ПАРАМЕТРАХ, УПРАВЛЯЮЩИХ ФАЗОВЫМИ ПЕРЕХОДАМИ «ТВЕРДОЕ ТЕЛО ↔ ЖИДКОСТЬ» В НАНОРАЗМЕРНЫХ ЧАСТИЦАХ (НА ПРИМЕРЕ СИСТЕМЫ $Si_x - Ge_{1-x}$)

А.В. Шишулин¹, В.Б. Федосеев², А.В. Шишулина³

¹*Pleiades Publ. Ltd, Москва, Россия*

²*ИМХ РАН им. Г.А. Разуваева, Нижний Новгород, Россия*

³*НГТУ им. Р.Е. Алексеева, Нижний Новгород, Россия*

chichouline_alex@live.ru

Использование объемных нанокристаллических материалов и комплекса их уникальных свойств является одним из основных подходов к созданию высокоэффективных и коммерчески доступных термоэлектрических преобразователей энергии и приборов на их основе [1]. Наноструктурирование позволяет достичь высоких величин термоэлектрической добротности путем выборочной модификации транспортных свойств материала (в частности, уменьшения фононной составляющей коэффициента теплопроводности [2]). В области высоких температур одним из наиболее эффективных термоэлектрических материалов являются наноструктурированные сплавы системы $Si_x - Ge_{1-x}$, обладающие широкой запрещенной зоной с возможностью ее плавного изменения, термической устойчивостью и рядом других свойств, обеспечивающих данным материалам крайне широкую область применения (например, радиоизотопные термоэлектрические генераторы космических модулей («Вояджер-2» и др.) [1]).

При получении современных функциональных материалов высокое значение приобрели методы порошковой металлургии и аддитивных технологий (в частности, электроимпульсное плазменное спекание (SPS) и особенно селективное лазерное сплавление (SLM)), в то время как современные физико-химические методы синтеза наноразмерных частиц позволяют получать порошки со средним размером частиц 50 нм и менее. Теплофизические свойства и фазовые превращения в большинстве «коммерческих» бинарных неорганических систем в макроскопическом состоянии детально изучены, однако рассмотрение фазовых равновесий в наноразмерных объектах (например, частицах нанопорошка или каплях расплава при SLM) требует учета ряда характерных особенностей. В случае фазового перехода «твердое тело ↔ жидкость» данные особенности проявляются как зависимость характерных температур фазовых переходов (точек ликвидуса и солидуса), равновесных составов и объемных долей сосуществующих фаз при заданной температуре от объема и формы наночастиц, а также целого ряда других факторов.

В настоящем докладе в рамках термодинамического подхода проанализировано влияние морфологии и исходного состава наночастиц системы $Si_x - Ge_{1-x}$ на фазовые равновесия в двухфазной области между температурами ликвидуса и солидуса [3, 4]. Морфология наночастиц задавалась величинами их эффективного диаметра (диаметра сферы, чей объем равен объему рассматриваемой частицы) и ее фрактальной размерности. Использование фрактально-геометрического подхода позволяет в рамках единого набора параметров описывать наночастицы, обладающие различным геометрическим обликом, но одинаковым соотношением площади поверхности и объема [5]. Предполагается, что при фазовом равновесии выше температуры солидуса в наночастице образуется *core-shell*-структура с *shell*-фазой, образованной расплавом. Критерием равновесного состояния системы является минимум функции Гиббса с учетом энергетического вклада всех границ раздела (применимость подобного термодинамического подхода к описанию наноструктурированных систем обсуждалась, например, в [6] и не вызывает сомнений). Система $Si_x - Ge_{1-x}$ в жидком и твердом состояниях описана в рамках модели регулярного раствора, в свою очередь, размерные зависимости температур, энтальпий и энтропий плавления получены в рамках модели Лианга–Лью–Чжанга (см. [3, 4] и ссылки там). В [3]

предложена геометрическая модель, позволяющая описывать зависимость фрактальной размерности межфазных границ наночастицы от температуры между температурами ликвидуса и солидуса (на разных стадиях плавления).

В докладе показано, что уменьшение объема наночастицы приводит к существенному снижению температур ликвидуса и «сжатию» области температур, при которых наночастица находится в гетерогенном состоянии. «Усложнение» формы частицы (уменьшение ее фрактальной размерности) приводит к дополнительному сужению температурного интервала области гетерогенности. При это зависимость состава фаз от объема наночастицы различна при различных температурах (например, для сферической частицы эквимольного состава диаметром 40 нм вблизи температуры ликвидуса уменьшение объема приводит к существенному падению равновесной доли Si в расплаве, в свою очередь, вблизи температуры солидуса – к росту [3]).

Еще одно специфическое свойство нанообъектов связано с влиянием исходного химического состава частиц на характеристики фазовых равновесий в области гетерогенности. Если в структурах макроскопического размера вариация состава смеси приводит лишь к изменению объемной доли сосуществующих фаз (в соответствии с правилом рычага), но не меняет состав фаз, то в наноразмерных частицах исходный состав определяет не только объемную долю фаз, но и их состав. Данный эффект проиллюстрирован на рис. 1, где красным приведены зависимости равновесной доли Si в жидкой фазе от температуры для наночастиц, содержащих долю Si (x) в 25 и 75% (соответствующая зависимость для макроразмерных фаз приведена черным). Верхний и нижний горизонтальные пунктиры соответствуют температурам ликвидуса и солидуса соответственно для рассматриваемых наночастиц. Ранее подобный эффект демонстрировался также на примере малоразмерных фаз бинарных органических и полимерных систем, а также в наноструктурированных тяжелых вольфрамовых псевдосплавах [5, 7, 8].

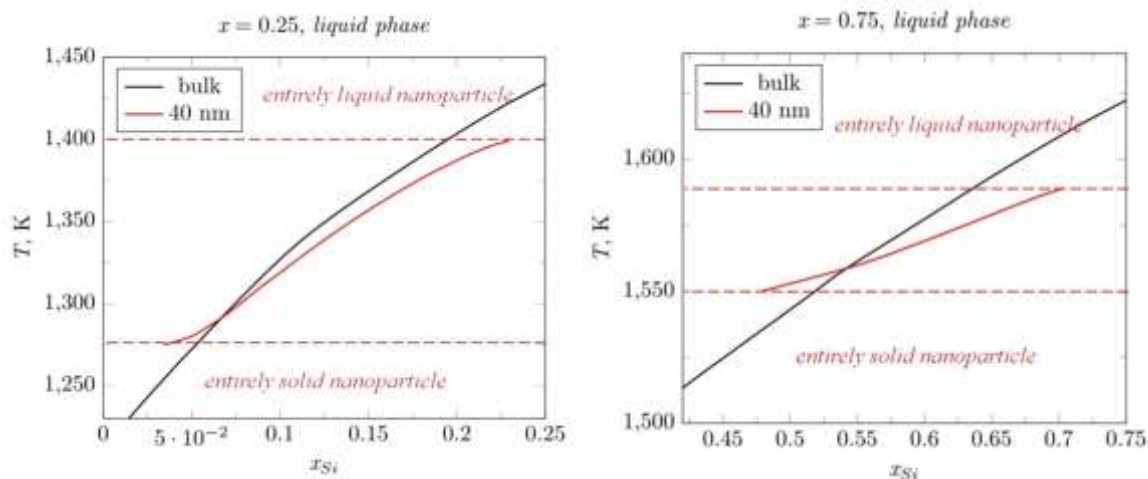


Рис. 1. Температурные зависимости доли Si в жидкой фазе для наночастиц, содержащих долю Si (x) в 25 (слева) и 75% (справа). Рассматриваются сферические наночастицы диаметром 40 нм.

Представленные результаты термодинамически интерпретированы на основе трех возможных механизмов понижения свободной энергии системы (*volume-controlled segregation*, *surface-energy-controlled segregation* и *suppression* в терминологии работы [4]), которые могут являться конкурирующими. В наночастицах различного объема, формы и состава, а также при различных температурах могут являться доминирующими различные механизмы, что приводит к качественно различающимся зависимостям равновесного фазового состава наночастиц (пример см. на рис. 2).

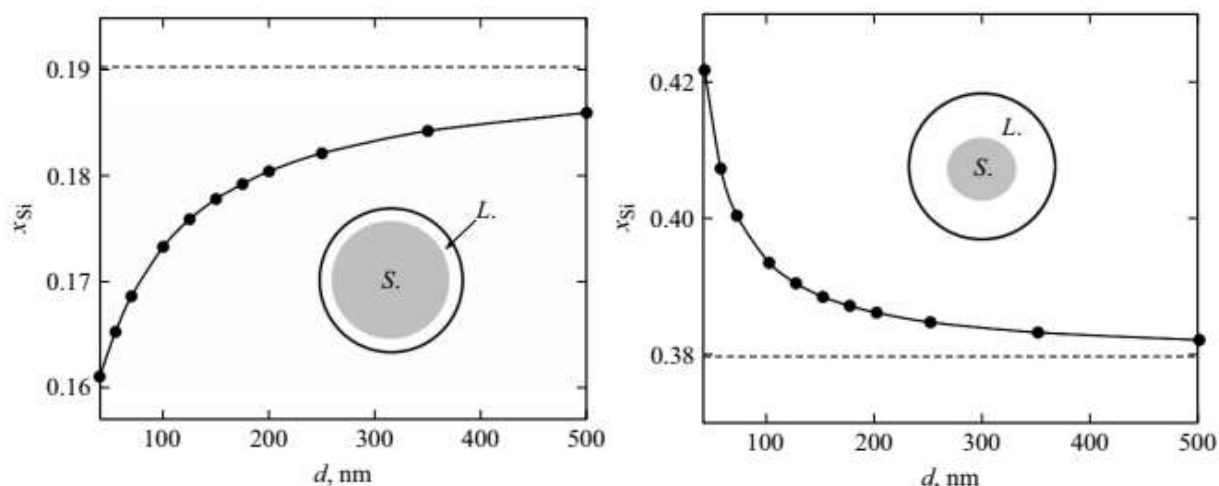


Рис. 2. Зависимости равновесного состава жидкой фазы от диаметра сферической наночастицы эквимольного состава при $T = 1400$ К (слева) и $T = 1500$ К (справа).

Пунктиром приведен соответствующий состав макроразмерных фаз.

На врезках: L – жидкая фаза, S – твердая фаза.

В заключительной части доклада кратко представлена предложенная авторами модель для оценки равновесных распределений по размерам наночастиц свободнодисперсной системы в зависимости от характеристик вещества и термодинамических условий, в которых находится система [9, 10]. Модель построена с использованием методов статистической термодинамики, фрактальной геометрии и теории чисел (теории разбиений и формулы Харди–Рамануджана–Радемахера). На основе полученных функций распределения произведены оценки средних размера и фрактальной размерности частиц в ансамбле, а также установлена взаимосвязь между ними, термодинамическими условиями, в которых находится система, и свойствами образующего ее вещества.

Литература

1. Ed.M.N. Rowe. Thermoelectric handbook macro to nano. Boca-Raton: CRC Press. 2006. 1022 p.
2. A.V. Shishulin, A.A. Potapov, A.V. Shishulina // Springer proceedings in complexity. Ed. by С.Н. Skiadas, Y. Dimotikalis. Cham: Springer. 2022. P. 421-432.
3. А.В. Шишулин, В.Б. Федосеев, А.В. Шишулина // ЖТФ. 2019. Т. 89. №9. С. 1420-1426.
4. A.V. Shishulin, A.A. Potapov, A.V. Shishulina // Eur. phys. tech. j. 2021. V. 18. №4(38). P. 5-13.
5. А.В. Шишулин. Дисс....канд. хим. наук. Нижний Новгород, 2023. 126 с.
6. В.М. Самсонов, Д.Э. Деменков, В.И. Карачаров, А.Г. Бембель // Изв. РАН. Сер. физ. 2011. Т. 75. №8. С. 1133-1137.
7. А.В. Шишулин, В.Б. Федосеев // Неорганические материалы. 2019. Т. 55. №1. С. 16-20.
8. А.В. Шишулин, В.Б. Федосеев // Письма в ЖТФ. 2020. Т. 46. №18. С. 52-54.
9. В.Б. Федосеев, А.В. Шишулин // ЖТФ. 2021. Т. 91. №1. С. 39-45.
10. A.V. Shishulin, A.A. Potapov, A.V. Shishulina // Eur. phys. tech. j. 2022. V. 19. № 3(41). P. 10-17.

ВЛИЯНИЕ ПОСТОЯННОГО МАГНИТНОГО ПОЛЯ НА СТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОВЕРХНОСТИ РАЗРУШЕНИЯ МЕДИ М1, ПОДВЕРЖЕННОЙ МЕХАНИЧЕСКИМ НАГРУЗКАМ

Шляров В.В., Серебрякова А.А., Загуляев Д.В.

Сибирский государственный индустриальный университет, Новокузнецк
shlyarov@mail.ru

Медные компоненты, такие как обмотки преобразовательного трансформатора, используемого для передачи сверхвысокого напряжения [1, 2], и рельсы в электромагнитном пуске [3, 4], часто подвергаются воздействию электрического тока высокой плотности и сильного магнитного поля. Например, плотность электрического тока, проходящего через медь, может достигать 10^4 А/см² и даже до 10^6 А/см² во время электромагнитного запуска, при этом индукция магнитного поля составляет несколько тесла (Тл) [5]. Из-за этих суровых условий ожидается нежелательная механическая деформация, которая может привести к раннему выходу оборудования из строя [6]. В последние годы было проведено множество исследований по изучению влияния отдельных электрических или магнитных полей на механическую деформацию металлических материалов [7-9]. Однако механические свойства проводящих материалов при одновременном воздействии электрического и магнитного полей недостаточно изучены, особенно с количественной точки зрения, учитывая сложность испытаний. В связи с этим необходимы дальнейшие исследования и анализ для лучшего понимания влияния комбинированных электрических и магнитных полей на механические свойства металлических материалов, в частности медных компонентов, используемых для передачи сверхвысоких напряжений и электромагнитного запуска. Такие исследования могут способствовать разработке более прочного и надежного оборудования и инфраструктуры, способных выдерживать суровые условия эксплуатации в этих приложениях.

Рассматриваемая область исследований имеет большое значение как с практической, так и с научной точки зрения. В ряде предыдущих исследований было показано, что механические свойства парамагнитных материалов изменяются при воздействии постоянных магнитных полей до 0,6 Т. Поэтому изучение этого явления может привести к значительному прогрессу в различных областях науки и техники [10-12].

Целью данной работы является проведение фрактографического исследования поверхности разрушения меди М1 в состоянии технической чистоты, подвергнутой воздействию непрерывного магнитного поля.

При исследовании поверхности разрушения гладких образцов при испытании на растяжение обычно выделяют три отдельные зоны: волокнистую, радиальную и зона среза. Волокнистая зона расположена в центре трещины и охватывает место разрушения, которое часто находится на оси растяжения или вблизи нее. Эта область соответствует области медленного роста трещины и характеризуется беспорядочно расположенными волокнами. По мере разрушения мостиков между микропорами трещина распространяется через волокнистую зону. Сам перелом возникает в центре этой зоны. Когда трещина переходит от медленного роста к быстрому или нестабильному распространению, образуются радиальные рубцы, совпадающие с общим направлением распространения трещины. Зона среза состоит из участка, примыкающего к свободной поверхности образца. Кроме того, зона среза также может предоставить ценную информацию о процессе излома. Зона среза обычно характеризуется гладкой поверхностью и часто используется для оценки пластичности материала. Если поверхность зоны среза шероховатая, это может указывать на внезапный и катастрофический выход материала из строя.

В структуре технической чистой меди, разрушенной в условиях ползучести в постоянном магнитном поле, были обнаружены ямки разрушения, которые, как правило,

разделяют на три группы – равноосные, ямки сдвига и ямки отрыва. Зона боковых скосов часто содержит систему овальных ямок, вытянутых в одном и том же направлении – направлении сдвига (это ямки сдвига) (рисунок 1 а). Ямки отрыва формируются в условиях внецентрального напряженного состояния, присущего, например, образцам с надрезом, испытываемых в условиях плоской деформации. В этих условиях образуются вытянутые ямки, имеющие вид парабол, развернутых в направлении зарождения трещины (рисунок 2 б, стрелкой указано направление зарождения трещины). Следует отметить, что в наших экспериментах ямки отрыва наиболее отчетливо наблюдались на поверхности разрушения образцов меди, деформированных при ползучести в магнитном поле. Равноосные (квазиравноосные) ямки разрушения в исследуемых образцах наблюдались преимущественно в волокнистой зоне в центральной области излома (рисунки 1 в, г).

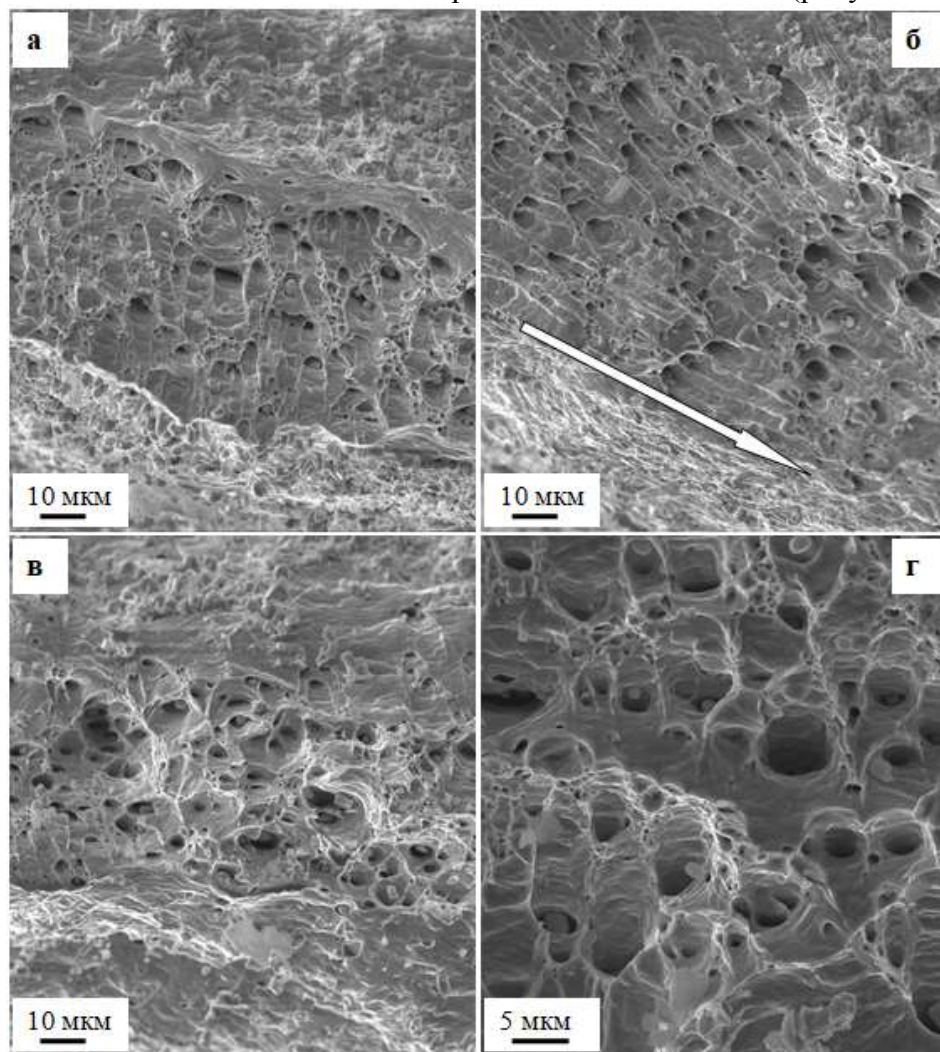


Рис. 1. Ямки разрушения, формирующиеся при ползучести плоских гладких образцов меди; а – ямки сдвига; б – ямки отрыва; в, г – равноосные ямки; на (б) стрелкой указано направление зарождения трещины.

На больших ямках разрушения часто видны признаки деформации в виде серпантинного скольжения и волнистости (рисунок 1), а также зоны вытяжки. Возникновение зоны вытяжки, т.е. сравнительно безрельфной поверхности разрушения, обусловлено так называемой вытяжкой, когда в процессе длительной деформации по существу стираются детали рельефа. Иногда в качестве причины образования таких областей рассматривается декогезия материала по плоскости скольжения или вязкий скол. Следует отметить, что ямки разрушения с элементами вытяжки присутствуют преимущественно в образцах меди, разрушенной при наложении магнитного поля.

В заключение, анализ поверхностей разрушения может дать ценную информацию о процессе разрушения материалов при испытаниях на растяжение. Каждая волокнистая, радиальная и зоны среза могут предоставить уникальную информацию о распространении трещин и условиях нагружения. Понимание характеристик этих зон может помочь в разработке более прочных и надежных материалов. В настоящее время проводятся работы по установлению усталостной долговечности технической чистой меди марки М1 в поле постоянного магнита.

Работа выполнена в рамках государственного задания (шифр темы 0809-2021-0013).

Библиографический список

1. H.M. Ahn, Y.H. Oh, J.K. Kim, J.S. Song, S.C. Hahn Experimental verification and finite element analysis of short-circuit electromagnetic force for dry-type transformer // IEEE Trans. Magn. 2012. Vol. 48(2). P. 819-822
2. H.M. Ahn, J.Y. Lee, J.K. Kim, Y.H. Oh, S.Y. Jung, S.C. Hahn Finite-element analysis of short-circuit electromagnetic force in power transformer // IEEE Trans. Ind. Appl. 2011. Vol. 47(3). P. 1267-1272.
3. H.D. Fair Progress in electromagnetic launch science and technology // IEEE Trans. Magn. 2007. Vol. 43(1). P. 93-98.
4. Q. Li, M. Wei, Q.A. Lv, H. Xiang, B. Lei Simulation on controlled strong magnetic environment for electronic fuze during railguns launching // 3rd International Conference on Information Science and Control Engineering (ICISCE) (2016). 2011. Vol. 47(3). P. 1121-1125.
5. B. Chen, X. Liang, Q. Xiao, Z. Liu, N. Zhang, D. Zhan Analysis on influence of winding layout on leakage magnetic field and electromagnetic force of high-frequency transformer // High Volt. Appar. 2022. Vol. 58(2). P. 95-102.
6. Y. Li, Q. Xu, Y. Lu Electromagnetic force analysis of a power transformer under the short-circuit condition // IEEE Trans. Appl. Supercond. . 2021. Vol. 31(8). P. 1-3.
7. G.R. Li, J.F. Cheng, H.M. Wang, P.S. Li, C.Q. Li Influence of a high pulsed magnetic field on the tensile properties and phase transition of 7055 aluminum alloy // Mater. Res. Express. 2016. Vol. 3(10).
8. G.-R. Li, F.-F. Wang, H.-M. Wang, R. Zheng, F. Xue, J.-F. Cheng Influence of high pulsed magnetic field on tensile properties of TC4 alloy // Chin. Phys. B. – 2017. – Vol. 26(4). – 046201.
9. Y. Guo, Y.J. Lee, Y. Zhang, H. Wang Magneto-plasticity in micro-cutting of single-crystal copper // J. Mater. Sci. Technol. – 2022. – Vol. 124. – P. 121-134.
10. В.В. Шляров, Д.В. Загуляев, А.А. Серебрякова Анализ изменения микротвердости, скорости ползучести и морфологии поверхности разрушения титана ВТ1-0, деформируемого в условиях действия постоянного магнитного поля 0,3Тл // Frontier Materials and Technology. – 2022. – № 1. – С. 91–100.
11. В.В. Шляров, Д.В. Загуляев, В.Е. Громов, А.М. Глезер, А.А. Серебрякова Особенности деформации технически чистого титана в постоянном магнитном поле // Деформация и разрушение материалов. – 2022. – № 3. – С. 25-31.
12. В.В. Шляров, Д.В. Загуляев, К.В. Аксенова Изменение механических характеристик технически чистого алюминия в условиях воздействия магнитного поля // Вестник СибГИУ. – 2022. – № 2 (40). – С. 10-16.

ФОРМИРОВАНИЕ ДЕФЕКТНОЙ СТРУКТУРЫ РЕЛЬСОВ ИЗ ЗАЭВТЕКТОИДНОЙ СТАЛИ ПРИ ЭКСПЛУАТАЦИИ

В.Е. Громов¹, Ю.Ф.Иванов², М.А Порфирьев¹, В.В. Шляров¹, О.А. Перегудов²

¹Сибирский государственный индустриальный университет (Новокузнецк, Россия)

²Институт сильноточной электроники СО РАН, Томск, Россия

²Омский государственный технический университет (Омск, Россия)

gromov@physics.sibsiu.ru

В настоящее время на железнодорожную отрасль приходится более 85% мирового грузооборота и более 50% пассажирских перевозок. В последнее время наблюдается значительный рост интенсивности железнодорожных перевозок и их грузоподъемности, что обуславливает высокий уровень эксплуатационной долговечности рельсов. Повышение эксплуатационных характеристик рельсов невозможно без тщательного изучения их поведения при длительной эксплуатации, выявления причин их удаления и выявления факторов, способствующих их повреждению. Перед производителями железных дорог стоит задача увеличить тоннаж при капитальном ремонте, увеличить эксплуатационные нагрузки вагонов, осевые нагрузки и массу грузовых поездов. Учитывая огромную роль железных дорог в национальной экономике, производство рельсов, отвечающих современным условиям эксплуатации (таким как низкие температуры, сложные профили путей и высокие скорости), приобретает все большее значение. Необходимо провести дальнейшие исследования по разработке инновационных железнодорожных технологий, способных обеспечить долговечные, эффективные и устойчивые железнодорожные системы, отвечающие требованиям современного мира. Поэтому важно уделить приоритетное внимание разработке новых материалов и конструкций для удовлетворения растущих потребностей железнодорожной отрасли. В основе совершенствования технологии производства рельсов должен лежать анализ механизмов формирования структуры, фазового состава и свойств при изготовлении, их эволюция при длительной эксплуатации [1]. Анализу природы деградации механических свойств рельсов в процессе эксплуатации и причин их изъятия посвящены многочисленные работы зарубежных исследователей [2-9].

Методами просвечивающей электронной дифракционной микроскопии проанализировано формирование дефектной субструктуры перлита в головке рельсов специального назначения категории ДТ400ИК повышенной износостойкости и контактной выносливости из заэвтектоидной стали Э90ХАФ после длительной эксплуатации (пропущенный тоннаж 187 млн тонн брутто). На расстояниях 0, 2, 10 мм от поверхности катания по центральной оси анализу подвергнуты 4 морфологических составляющих перлита: пластинчатый, фрагментированный, разрушенный, глобулярный. Определены скалярная и избыточная плотность дислокаций, размеры фрагментов и частиц цементита, внутренние поля напряжений и их немонокотное изменение по сечению головки. Установлены пути трансформации пластинчатого перлита, разрушение которого обеспечивает фрагментацию и образование субзеренной структуры, перераспределение частиц цементита в морфологических составляющих и формирование упругих искажений кристаллической решетки матрицы стали.

Объемная доля пластинчатого идеального перлита составляет в объеме материала 40 %. Однако, δ , в материале встречаются перлитные зерна (или их участки), в которых цементитные пластины дефектны. Это проявляется в виде заметной (изогнутости) пластин в пределах одного перлитного зерна или одной перлитной колонии. Кроме того, пластины цементита в пластинчатом перлите частично фрагментированы, то есть, разделены на отдельные области.

Во второй морфологической составляющей – фрагментированном перлите отмечено образование достаточно четких дислокационных стенок, ориентированных поперек

направления пластин α -фазы – дислокационных фрагментов. Образовавшиеся фрагменты имеют четко выраженную анизотропную форму, то есть длина фрагмента значительно больше его ширины. Средний размер фрагментов – 90×420 нм. Объемная доля δ фрагментированного пластинчатого перлита составляет 20% от общей доли материала.

Объемная доля разрушенного пластинчатого перлита составляет 35 % от объема всего материала. Средний размер частиц цементита – 20×365 нм, их объемная доля – 5 %.

Объемная доля четвертой морфологической составляющей перлита – глобулярного перлита, как и разрушенного перлита – невелика и составляет в объеме материала лишь 5 %. Такой глобулярный перлит представляет собой зерна с глобулярными частицами цементита, либо зерна, в которых наряду с частицами глобулярной формы присутствуют пластинчатые частицы цементита. Средний размер частиц глобулярной формы составляет 50 нм, пластинчатых частиц – 35×120 нм, объемная доля – 3.6 % и 4.8 % соответственно.

Наибольшие изменения происходят в неразрушенном перлите. Прямые, параллельные друг другу пластины цементита разрезаются в пластинчатом идеальном перлите дислокационным скольжением до отдельных частей различной величины, которые могут искривляться и смещаться на значительные расстояния. Исходный пластинчатый перлит постепенно превращается в разрушенный. Объемная доля пластинчатого идеального перлита постепенно уменьшается, и на поверхности рельсов он практически отсутствует.

Одновременно происходит двухэтапное интенсивное формирование и совершенствование фрагментированной структуры. Это наблюдается во всех морфологических составляющих. Сначала из разрезаемых пластин цементита мелкие частицы выносятся дислокациями на границы и в объем формирующихся фрагментов.

Библиографический список

1. Yuriev A.A., Ivanov Yu.F., Gromov V.E., Rubannikova Yu.A., Starostenkov M.D., Tabakov P.Y. Structure and properties of lengthy rails after extreme long-term operation. Millersville, PA, USA: Materials Research Forum LLC, 2021. 190 p.
2. Benoît D., Salima B., Marion R. Multiscale characterization of head check initiation on rails under rolling contact fatigue: Mechanical and microstructure analysis // *Wear*. 2016. V. 366-367. P. 383-391.
3. Chen H., Ji Y., Zhang C., Liu W., Chen H., Yang Z., Chen L.-Q., Chen L. Understanding cementite dissolution in pearlitic steels subjected to rolling-sliding contact loading: A combined experimental and theoretical study // *Acta Materialia*. 2017. V. 141. P. 193-205.
4. Ma L., Guo J., Liu Q.Y., Wang W.J. Fatigue crack growth and damage characteristics of high-speed rail at low ambient temperature // *Engineering Failure Analysis*. 2017. V. 82. P. 802-815.
5. Masoumi M., Sinatora A., Sietsma H.G. Role of microstructure and crystallographic orientation in fatigue crack failure analysis of a heavy haul railway rail // *Engineering Failure Analysis*. 2019. V. 96. P. 320-329.
6. Turan M.E., Aydin F., Sun Y., Cetin M. Residual stress measurement by strain gauge and X-ray diffraction method in different shaped rails // *Engineering Failure Analysis*. 2019. V. 96. P. 525-529.
7. Yoshikazu K., Naotaka U., Hu L., Motohide M., Shoji N. Influence of a decarburised layer on the formation of microcracks in railway rails: On-site investigation and twin-disc study // *Wear*. 2022. V. 504-505. 204427.
8. Cookson J.M., Mutton P.J. The role of the environment in the rolling contact fatigue cracking of rails // *Wear*. 2011. V. 271. P. 113-119.
9. Rui P., Yuda C., Hu L., Shiju E., Ruiming R. Investigation into the microstructure evolution and damage on rail at curved tracks // *Wear*. 2022. V. 504-505. 204420.

ЭЛЕКТРОННО-МИКРОСКОПИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ЗОНЫ КОНТАКТА ПОКРЫТИЯ ИЗ ВЫСОКОЭНТРОПИЙНОГО СПЛАВА ALFESOCrNi НА ПОДЛОЖКЕ ИЗ СПЛАВА 5083 ПОСЛЕ ОБЛУЧЕНИЯ ЭЛЕКТРОННЫМИ ПУЧКАМИ

М.О. Ефимов, В.Е. Громов, С.В. Коновалов, И.А. Панченко, Ю.А. Шлярова

Сибирский государственный индустриальный университет (Новокузнецк, Россия)
gromov@physics.sibsiu.ru

Ранее существенное улучшение комплекса конструкционных, функциональных и технологических параметров сплавов и интерметаллидов было связано с дополнительным микро- и макролегированием (третьими, четвертыми, пятыми, шестыми элементами), разработкой специальных упрочняющих и пластифицирующих технологий как синтеза, так и последующей обработки поли- и монокристаллов, модификации их микро- и субмикроструктур. Также легирование уже давно используется для придания желаемых свойств материалам. Как правило, это включает добавление относительно небольшого количества вторичных элементов к первичному элементу. Однако за последние полтора десятилетия в моду вошла новая стратегия легирования, которая включает в себя сочетание нескольких основных элементов в высоких концентрациях для создания новых материалов, называемых высокоэнтропийными сплавами. Многомерное композиционное пространство, с которым можно работать при таком подходе, практически безгранично, и до сих пор были исследованы только крошечные области. Тем не менее, уже было показано, что несколько высокоэнтропийных сплавов обладают исключительными свойствами, превосходящими свойства обычных сплавов, и, вероятно, в будущем будут обнаружены другие выдающиеся высокоэнтропийные сплавы [1-9]. Оригинальные результаты, полученные в области ВЭС до 2015 г. подробно рассмотрены в аналитических обзорах [10-14], где описана термодинамика ВЭС, рассмотрены результаты моделирования их структуры и обсуждены новые варианты методов получения многокомпонентных сплавов.

В данной работе, используя метод проволоочно-дугового аддитивного производства (WAAM-wire arc additive manufacturing), на подложке из алюминиевого сплава 5083, было сформировано покрытие из высокоэнтропийного сплава (ВЭС) AlCrFeCoNi неэквиатомного состава (масс %: 15,64 Al; 22,31 Fe; 7,78 Co; 8,87 Cr; 44,57 Ni). Методами сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии выполнен анализ структуры, фазового и элементного состава, дефектной субструктуры зоны контакта после облучения низкоэнергетическими электронными пучками с параметрами: плотность энергии пучка электронов 30 Дж/см², длительность импульса 200 мкс, количество импульсов 3, частота следования импульсов 0,3 Гц.

Показано, что облучение приводит к фрагментации материала микротрещинами. Выявлено образование многофазной многоэлементной субмикро-нанокристаллической структуры, сформированной преимущественно в подложке, которая имеет более низкую температуру плавления по сравнению ВЭС. Микродифракционным анализом с применением метода темнопольного изображения показано формирование зерен Al₃Ni и твердого раствора на основе Al. В объеме зерен Al₃Ni присутствуют частицы фазы Fe₂Al₅, размеры которых изменяются в пределах (35-70) нм. Анализ энергетических спектров, полученных с области поперечного сечения системы «покрытия-подложка», показывает, что основными элементами зоны контакта являются алюминий и кислород. Кислород распределен весьма неоднородно и формирует включения неправильной формы, привязанные к микротрещинам. Облучение системы «покрытие (ВЭС)/5083 подложка» импульсным электронным пучком приводит к существенному преобразованию структуры подложки в зоне контакта с ВЭС. Наблюдается формирование структуры игольчатого (пластинчатого) типа.

Установлено взаимное легирование покрытия и подложки. Облучение зоны контакта сплава 5083 и ВЭС импульсным электронным пучком сопровождается формированием в

зернах подложки включений второй фазы. Микродифракционный анализ структуры зерен с включениями пластинчатой морфологии показывает, что микрорентгенограмма, полученная с этих частиц, содержит рефлексы фаз: $\text{SiAl}_9\text{FeSi}_3$ и $\text{Ni}_{16}\text{Cr}_6\text{Si}_7$. Отмечено образование зерен сплава 5083, содержащих включения пластинчатой и глобулярной формы, сформированных как химическими элементами подложки, так и элементами ВЭС. В объеме зерен подложки выявлена сетчатая дислокационная субструктура; скалярная плотность дислокаций составляет $2,1 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$. Формирование дислокационной субструктуры в зернах подложки может быть обусловлено термическими напряжениями, возникающими в материале при высокоскоростной обработке, инициированной облучением импульсным электронным пучком. Методами ПЭМ анализа проведены исследования структуры зерен эвтектики, обогащенных химическими элементами ВЭС. Выявлено, что присутствуют наноразмерные (8-15 нм) включения, а включения больших размеров (30-60 нм) выявленные на границах данных областей.

Дислокационная субструктура, формирование которой обусловлено термическими напряжениями при облучении электронными пучками, представлена сетками со скалярной плотностью дислокации $2,1 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$. Электронно-микроскопический микродифракционный анализ зеренной структуры, содержащей включения второй фазы в виде прослоек, разделяющих зерна, показал, что зерна микронных размеров сформированы твердым раствором на основе алюминия, прослойки второй фазы, разделяющие зерна, имеют фазовый состав $\text{Al}_8\text{Si}_6\text{Mg}_3\text{Fe}$, зерна субмикронных (200-250 нм) размеров сформированы кремнием.

Работа выполнена за счет гранта Российского научного фонда, проект 23-49-00015.

Библиографический список

1. Tong C.-J. et al. Microstructure characterization of $\text{Al}_x\text{CoCrCuFeNi}$ high-entropy alloy system with multiprincipal elements // *Metall. Mater. Trans. A*. 2005. Vol. 36. P. 881–893.
2. Chen Y.Y. et al. Microstructure and electrochemical properties of high entropy alloys—a comparison with type-304 stainless steel // *Corros. Sci.* 2005. Vol. 47, № 9. P. 2257–2279.
3. Li A., Zhang X. Thermodynamic analysis of the simple microstructure of AlCrFeNiCu high-entropy alloy with multi-principal elements // *Acta Metall. Sin. (English Lett.)* 2009. Vol. 22, № 3. P. 219–224.
4. Tsai C.-W. et al. Effect of temperature on mechanical properties of $\text{Al}_{0.5}\text{CoCrCuFeNi}$ wrought alloy // *J. Alloys Compd.* 2010. Vol. 490, № 1. P. 160–165.
5. Braic M. et al. Characteristics of $(\text{TiAlCrNbY})\text{C}$ films deposited by reactive magnetron sputtering // *Surf. Coatings Technol.* 2010. Vol. 204, № 12. P. 2010–2014.
6. Huang P.-K., Yeh J.-W. Effects of nitrogen content on structure and mechanical properties of multi-element $(\text{AlCrNbSiTiV})\text{N}$ coating // *Surf. Coatings Technol.* 2009. Vol. 203, № 13. P. 1891–1896.
7. Hu Z. et al. Effect of rare earth Y addition on the microstructure and mechanical properties of high entropy AlCoCrCuNiTi alloys // *Mater. Des.* 2010. Vol. 31, № 3. P. 1599–1602.
8. Lin M.-I. et al. Evolution of structure and properties of multi-component $(\text{AlCrTaTiZr})\text{Ox}$ films // *Thin Solid Films.* 2010. Vol. 518, № 10. P. 2732–2737.
9. Dolique V. et al. Thermal stability of AlCoCrCuFeNi high entropy alloy thin films studied by in-situ XRD analysis // *Surf. Coatings Technol.* 2010. Vol. 204, № 12. P. 1989–1992.
10. Zhang Y. et al. Microstructures and properties of high-entropy alloys // *Prog. Mater. Sci.* 2014. Vol. 61. P. 1–93.
11. Cantor B. Multicomponent and High Entropy Alloys // *Entropy*. Multidisciplinary Digital Publishing Institute, 2014. Vol. 16, № 9. P. 4749–4768.
12. Miracle D.B., Senkov O.N. A critical review of high entropy alloys and related concepts // *Acta Mater.* 2017. Vol. 122. P. 448–511.
13. Zhang W., Zhang Y. Science and technology in high-entropy alloys // *Sci. China Earth Sci.* 2018. P. 2–22.
14. Осинцев К.А. et al. ВЭС: структура, механические свойства, механизмы деформации и применение // *Известия Вузов. Черная металлургия.* 2021. № 4. P. 1–8.

ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ НИКЕЛИДОВ АЛЮМИНИЯ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ФОСФОРНОЙ КИСЛОТОЙ

Шульпеков А. М.

Томский научный центр СО РАН
shulp@yandex.ru

Материалы, на основе алюминидов никеля используются в качестве жаростойких материалов и покрытий в авиационной технике. Рабочие и сопловые лопатки газотурбинных двигателей (ГТД) эксплуатируются при значительных напряжениях и температурах в условиях агрессивной среды при большом числе теплосмен. В этом случае наиболее перспективными высокотемпературными материалами являются алюминиды никеля Ni_3Al и $NiAl$. Алюминиды никеля имеют высокое сопротивление к окислению, обладают хорошими технологическими свойствами при синтезе и плавлении в вакууме, имеют широкую область гомогенности. Главным недостатком алюминидов никеля является их повышенная хрупкость при комнатной температуре, особенно $NiAl$. Интерметаллид Ni_3Al более пластичен, но его окислительная стойкость ниже.

Основным методом повышения окислительной стойкости интерметаллидов является их легирование такими элементами как Cr, Ti, Co, W, Mo и др. Таким способом получены сплавы ВКНА-2М, ВХН-1, ВКНА-1В, ЖС6У. Эти сплавы обладают хорошими механическими характеристиками и окислительной устойчивостью при температурах до 1300 °С. Однако они содержат большое количество дорогих легирующих добавок.

Другим методом повышения окислительной стойкости металлических сплавов является нанесение на поверхность изделия керамических оксидных покрытий. В этом случае используются методы плазменного напыления, электрохимического или электроискрового оксидирования и др. Такие покрытия помимо увеличения окислительной стойкости, повышают износостойкость и твердость изделий. Однако такие покрытия, как правило, имеют ненулевую пористость, что снижает защитные свойства. Кроме того, коэффициент термического расширения покрытия и основы часто отличаются друг от друга. Это приводит к растрескиванию и отслаиванию покрытия от основы.

Для защиты от электрохимической коррозии изделий из многих металлов и сплавов давно используют так называемый метод «фосфатирования». Для этого на изделие наносят «фосфатирующий» раствор, содержащий фосфорную кислоту, фосфаты металлов и другие добавки. В частности для стальных изделий используют алюмофосфатную смесь, которая получается растворением гидроксида алюминия в фосфорной кислоте. Смесь содержит гидрофосфаты алюминия и фосфорную кислоту. При обработке этой смесью с поверхности удаляется оксидный слой и образуется слой фосфата железа (для стальных изделий). Слой получается беспористый и нерастворимый в воде, солевых растворах. Это препятствует проникновению воды к поверхности изделия.

Учитывая, что фосфаты многих металлов, помимо малой растворимости в воде, обладают высокой температурой плавления и термостойкостью, подобный метод применен в данной работе для повышения термоокислительной устойчивости интерметаллидов $NiAl$ и Ni_3Al . Механизм термоокислительной коррозии этих соединений заключается в том, что кислород воздуха диффундирует сквозь поверхностный слой Al_2O_3 и под этим слоем образуется оксид никеля. Учитывая, что молярный объем никеля и его оксида значительно отличаются, слой оксида никеля не обладает защитными свойствами. Кроме этого, образование оксида никеля приводит к растрескиванию слоя оксида алюминия.

Суть предлагаемого метода заключается в обработке интерметаллидов $NiAl$ и Ni_3Al раствором фосфорной кислоты. Это позволит удалить примеси металлического никеля, «обеднить» поверхность материала никелем и создать на поверхности покрытие из фосфата алюминия.

Исходные интерметаллиды NiAl и Ni₃Al получали методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. Для этого смесь порошков никеля (ПНК-Л5) и алюминия (АСД4) (31 мас. % Al + 69 мас. % Ni) для NiAl и (13 мас. % Al + 87 мас. % Ni) для Ni₃Al прессовали в виде цилиндров диаметром 20 мм и высотой 40 – 50 мм. В верхний торец запрессовывали таблетку смеси Ti + В), к которой подводили электрическую спираль. Инициирование процесса проводили подачей напряжения на спираль. Синтез проводили на воздухе при температуре 25 °С. Продукт синтеза измельчали в фарфоровой ступке до дисперсности < 40 мкм.

Удельная поверхность порошков по БЭТ измеренная на приборе Sorbi-M (0.1 - 2000 м²/г.) составила 0,2 м²/г. Рентгенофазовый анализ порошков проведенном на портативном дифрактометре RIKOR, предоставленном Томским центром коллективного пользования СО РАН показал, что в образце состава Ni + Al присутствует единственная фаза NiAl. В образце состава 3 Ni + Al обнаружены фазы Ni₃Al, NiAl, Ni. Это связано с тем, что синтез проводился при комнатной температуре без подогрева. Для изучения термоокислительной устойчивости навеску порошка около 0,5 г. помещали в тигель, который устанавливали в муфельную печь. Обжиг проводили на воздухе при 1000 °С. Взвешивание тиглей, охлажденных до комнатной температуры, проводили на весах с погрешностью 0,001 г. Фосфатирование порошка проводили в водном растворе фосфорной кислоты (50 мас. %) в течение суток. Затем раствор кислоты удаляли от осадка декантированием, количественно переносили осадок на фильтр и промывали его на фильтре дистиллированной водой до pH = 7 промывной воды. Осадок сушили на фильтре при комнатной температуре.

Кинетические кривые, представленные на рис. 1, показывают, что окисление исходных порошков практически не отличается от окисления других металлов и сплавов и происходит по параболическому закону. Следовательно, окисление происходит за счет диффузии кислорода через поверхность порошка. Порошок NiAl после обжига содержит дополнительно фазу Al₂O₃. Окисление модифицированного порошка NiAl протекает по более сложному, двухступенчатому закону. Скорость увеличения привеса выше, чем у исходного образца, но затем привес стабилизируется и даже уменьшается. После обжига в порошке обнаружены фазы Al₂O₃, Al_{0.45}Ni_{0.58}, что вероятно является следствием взаимодействия порошка с кислотой. Для состава Ni₃Al после обжига образуется оксид никеля, связанный с окислением металлического никеля в образце.

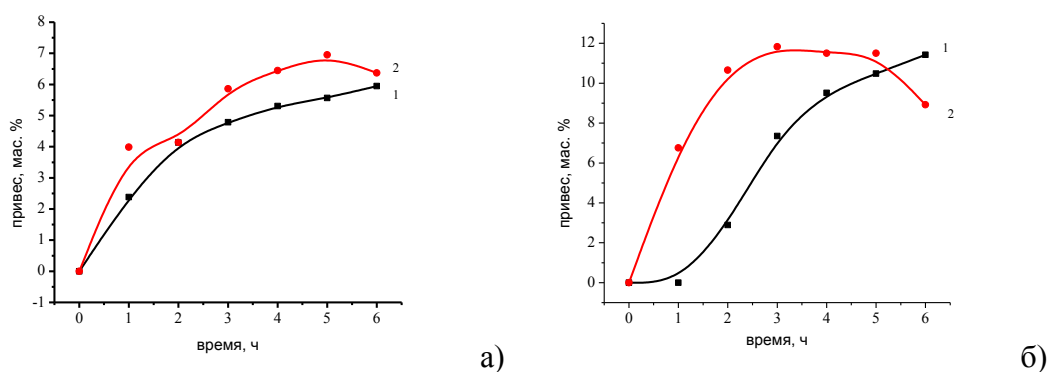


Рис. 1 Зависимость привеса образца от времени обжига на воздухе при температуре 1000 С: а) образец NiAl, б) образец Ni₃Al. Цифрой 1 обозначен исходный порошок, цифрой 2 – обработанный в фосфорной кислоте

Таким образом, в работе изучено влияние обработки никелидов алюминия фосфорной кислотой на их фазовый состав и термоокислительную устойчивость. Показано, что фосфатирование способствует стабилизации массы интерметаллидов при обжиге.

СИНТЕЗ СЛОЕВОГО КОМПОЗИТА TiC/Cr₂AlC И ЕГО ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ

Шульпеков А. М., Габбасов Р. М., Китлер В.Д., Лепаква О. К.

Томский научный центр СО РАН
shulp@yandex.ru

В последнее время большой интерес возник к МАХ-фазе Cr₂AlC. Эта фаза обладает необычной комбинацией свойств металлов и керамики. Соединение перспективно для использования в аэрокосмической, автомобильной и индустриальной сферах. Покрытия, наносимые на металлические изделия, обладают лучшими термобарьерными свойствами, чем у карбосилицидов титана. Кроме того, у покрытий Cr₂AlC обнаружен эффект «самозалечивания», восстановление разрушенного покрытия. Поэтому интерес к получению и исследованиям свойств непрерывно повышается.

Из способов получения МАХ-фазы Cr₂AlC используются методы горячего прессования и плазменно-искрового спекания. Однако эти методы энергоемки, требуют использования сложного оборудования. Более простым методом получения МАХ – фазы является самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС). Для проведения синтеза используются смеси порошков, в ходе реакции между ними образуются целевые продукты и выделяется значительное количество тепла. В отличие от печного метода, инициирование реакций проводят только у его торца, и по образцу распространяется самоподдерживающаяся волна реакции. Метод позволяет значительно сократить затраты энергии на проведение синтеза. Для синтеза Cr₂AlC методом СВС используются металлотермитные реакции, например: Cr₂O₃ + 3Al + C = Cr₂AlC + Al₂O₃. Однако в этом случае образуется побочный продукт – оксид алюминия.

Реакция синтеза МАХ – фазы из элементов является эндотермической, поэтому СВС – метод не позволяет получить ее из элементов в самораспространяющемся режиме. Синтез возможен при использовании метода термически – сопряженных систем (химическая печь). В этом случае используют две смеси: одна высокоэнергетическая (донор) а другая, где нужно получить целевой продукт, низкоэнергетическая или эндотермическая (акцептор). Смеси прессуют так, чтобы слои донорной и акцепторной смеси чередовались и имели между собой тепловой контакт. В данной работе использован именно этот метод для получения материала на основе МАХ фазы Cr₂AlC.

Целью работы являлось разработка метода получения Cr₂AlC и композитов (Ti, Cr)₂AlC с содержанием хрома более 50 мол. % по отношению к титану.

В качестве высокоэкзотермической (донорной) смеси использовали смесь Т + С, в результате реакции получается ценный продукт – карбид титана. В качестве акцепторной – смесь 2(Cr, Ti) + Al + С. Для приготовления смесей использовали порошки титана ПТМ (99,2 мас. % Ti, d < 40 мкм), хрома ПХ1 (99,6 мас. %, Cr, d < 150 мкм), сажу ПМ 15 (90 мас. % С, d < 0,015 мкм). Состав смеси 2Cr + Al + С (72,5 мас. % Cr + 19 мас. % Al + 8,5 мас. % С) соответствует стехиометрическому соотношению Cr₂AlC. Состав смеси 2Ti + Al + С 70 мас. % Ti + 20 мас. % Al + 10 мас. % С, соответствует стехиометрическому соотношению Ti₂AlC. Смесь порошков в виде суспензии в изопропиловом спирте наносили на керамические (ВК 1, 98 мас. % Al₂O₃, 6 мм x 50 мм x 2 мм) пластины через трафарет толщиной от 0,5 до 1,7 мм. Инициирование процесса проводили с помощью электрической спирали. Для измерения температуры и скорости распространения фронта волны горения в нижнем слое использовали термопары WR5/20. Термопары подсоединяли к АЦП ЛА20USB (ЗАО Руднев – Шилев) (12 бит, f = 50 кГц), которое подключали к персональному компьютеру. Скорость распространения фронта в верхнем слое проводили с помощью высокоскоростной видеокамеры «Motion ProX-3» (Imaging Solutions GmbH, Германия). Температуру волны горения в верхнем слое измеряли с помощью спектральной пирометрии с использованием

ПЗС-спектрометра (HR 4000, Ocean Optics) ($0,2 \div 1,1 \times 10^{-6}$ м, частота 220 Гц, длительность накопления сигнала в одном спектре - $4,5 \cdot 10^{-3}$ с). Рентгенофазовый анализ проводили на портативном дифрактометре RIKOR, предоставленном Томским центром коллективного пользования СО РАН. Микроструктуру покрытия изучали с помощью оптического микроскопа Axiovert (Karl Zeiss, Germany).

В результате проведенных экспериментов установлено, что распространение фронта волны реакции осуществляется за счет возникновения микро очагов и распространении их по слою смеси. Температура фронта в смеси Ti + C согласно данным спектральной пирометрии составила 2200 – 2400 °С, что совпадает с температурой для прессованных образцов. Увеличение толщины смеси Ti + C приводит к увеличению температуры и уменьшению скорости распространения фронта. Установлено, что при увеличении соотношения толщин слоев (Ti + C)/(2Cr + Al + C) температура закономерно повышается, а скорость распространения фронта уменьшается. Таким образом, выбирая нужное соотношение, мы можем получить необходимую температуру в нижнем слое.

По данным рентгенофазового анализа, верхний слой состоит из карбида титана, а нижний слой содержит исходные порошки хрома, алюминия и карбид хрома Cr₇C₃. Для завершения формирования фазы Cr₂AlC необходима температура не менее 1100 °С. В данном случае, температура в нижнем слое находилась около 1200 °С, но время протекания процесса слишком мало, что недостаточно для проведения синтеза. Интерметаллидная фаза Cr₂AlC образуется только в трехслойном покрытии, нижний и верхний слой состоит из смеси Ti + C, а средний из смеси 2Cr + Al + C. Повысить температуру в нижнем слое можно добавлением в смесь 2Cr + Al + C, высокоэнергетической смеси Ti + Al + C. При этом температура в слое 2(Cr, Ti) + Al + C повышается с 1260 до 1660 °С при увеличении содержания смеси 2Ti + Al + C от 0 до 80 мас. %. Термоокислительную устойчивость полученного материала проводили обжигом его в муфельной печи в среде воздуха при температуре 1000 °С (рис. 1). Для этого покрытие отделяли от подложки, затем разделяли оба слоя. Полученные пластинки измельчали в ступке.

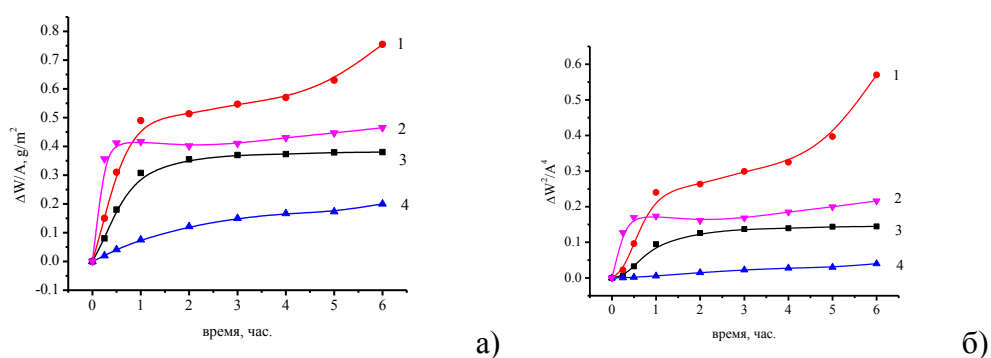


Рис. 1 Обжиг продуктов синтеза при 1000 °С, а) – относительный привес, б) квадрат относительного привеса. 1 - (0,5Cr0,5Ti)₂AlC; 2. – TiC; 3 - (0,8Cr0,2Ti)₂AlC; 4- слой Cr₂AlC.

Видно, что наибольшая скорость окисления у карбида титана, наименьшая у продукта из слоя Cr₂AlC, что связано с образованием карбида хрома. Добавка титана в исходную смесь так же увеличивает скорость окисления материала, однако окислительная устойчивость материала выше, чем у карбида титана.

Таким образом, в работе изучены процессы распространения фронта волны горения в двухслойных порошковых смесях (Ti + Cr + Al + C)/(Ti + C). Установлено, что температура в слое Ti + Cr + Al + C возрастает при увеличении толщины слоя Ti + C, а скорость распространения уменьшается. Увеличение содержания титана в смеси так же приводит к повышению температуры. Получены материалы на основе карбидов хрома, Cr₂AlC изучена их термоокислительная устойчивость при температуре 1000 °С. Показано, что добавка титана в смесь Ti + Cr + Al + C приводит к ухудшению термоокислительной устойчивости.

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ГЕОМЕТРИЧЕСКОЙ И ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ ЭНДОЭДРАЛЬНЫХ ФУЛЛЕРЕНОВ $M@C_{28}$ ($M=Li, Na, K$)

А. Р. Эль Занин, С. В. Борознин

Волгоградский государственный университет, Волгоград
nmtb-201_341523@volsu.ru

Фуллерены представляют собой соединения в форме выпуклых многогранников, в вершинах которых расположены атомы углерода. Открытые в 1985 году [1], они не перестают привлекать внимание исследователей, что связано с их уникальными свойствами (адсорбционными, электрическими и т.д.). Наиболее изученными являются фуллерены C_{60} и C_{70} , что обусловлено их стабильностью и, как следствие, возможностью их получения в достаточных для экспериментальных исследований количествах. Фуллерены, содержащие менее 60 атомов углерода и называемые низшими или малыми, исследованы хуже. Соответственно, существует необходимость их более глубокого и подробного рассмотрения. Предполагается, что они могут найти применение в наномеханических системах [2], в устройствах для хранения информации [3], в электронике [4]. Интерес также представляют фуллерены, модифицированные различными способами. Одним из таких является интеркалирование атомов или небольших молекул в полость фуллерена. Образующие комплексы называются эндоэдральными.

В настоящий момент исследователи уже рассчитали ряд параметров для фуллерена C_{28} : в работе [5] были определены, в частности, энергии нижней вакантной и верхней заполненной молекулярных орбиталей, ширина запрещенной зоны; в работе [6] были оценены эти же параметры, но на другом уровне теории (B3LYP/6-311G(d,p) против B3LYP/6-31G+(d) в первом случае). В работе [7] был рассчитан ИК-спектр для данного фуллерена. Отечественные ученые также не обошли данную тему стороной. Так, в работе [8] приведены результаты моделирования конденсированных фаз фуллерена C_{28} , его комплексов с Ti и Zn; исследователям удалось рассчитать упругие, электронные свойства, оценить энергии образования подобных систем.

Целью настоящей работы является исследование геометрической и электронной структуры эндоэдральных фуллеренов $Li@C_{28}$, $Na@C_{28}$, $K@C_{28}$. На основе данной цели были поставлены следующие **задачи**:

- получить оптимизированные структуры чистого фуллерена C_{28} и его комплексов с щелочными металлами Li, Na, K, определить полную энергию данных систем E_{tot} ;
- рассчитать среднюю длину связи углерод-углерод l_{cp} и среднее расстояние от атомов углерода до внедренного атома металла d_{cp} для рассматриваемых соединений;
- рассчитать энергию верхней заполненной E_{HOMO} и нижней вакантной E_{LUMO} молекулярных орбиталей и ширину запрещенной зоны E_g .

Методом, позволившим получить ключевые результаты, являлось компьютерное моделирование. Расчеты проводились в рамках теории функционала плотности на уровне теории B3LYP/6-311++G(d,p). Ширина запрещенной зоны определялась как разность между энергиями нижней вакантной и верхней заполненной молекулярных орбиталей:

$$E_g = E_{LUMO} - E_{HOMO}.$$

Результаты расчетов приведены в таблице 1. Как мы видим, средняя длина связей углерод-углерод и среднее расстояние от атомов углерода до внедряемого атома увеличивается от Li к K. Интерес представляет характер изменения ширины запрещенной зоны. Наблюдается нетипичная картина, которая заключается в резком увеличении ширины

запрещенной зоны при внедрении атома Li и последующем незначительном ее снижении при переходе к Na и K.

Таблица 1. Рассчитанные значения параметров, характеризующих геометрическую и электронную структуру исследуемых соединений.

Формула	$l_{cp.}, \text{Å}$	$d_{cp.}, \text{Å}$	$E_{LUMO}, \text{эВ}$	$E_{HOMO}, \text{эВ}$	$E_g, \text{эВ}$
C_{28}	1,448	-	-4,727	-6,300	1,573
$Li@C_{28}$	1,453	2,442	-3,726	-6,242	2,516
$Na@C_{28}$	1,460	2,454	-3,807	-6,299	2,492
$K@C_{28}$	1,475	2,467	-3,950	-6,418	2,468

Проведем также сравнение полученных нами результатов с результатами других исследователей, которые упоминались выше. В работе [5] значение ширины запрещенной зоны для C_{28} составляло 1,41 эВ, в работе [6] – 4,202 эВ при использовании в расчетах энергий альфа-орбиталей и 2,321 при использовании энергий бета-орбиталей. Различия в значениях обусловлены различиями в подходах к решению поставленной задачи. Во-первых, отметим, что в нашей работе и в двух упомянутых выше использованы разные базисные наборы. Также в работе [6], как мы предполагаем, применялся т. н. неограниченный метод Хартри-Фока (UHF), поэтому имеет место разделение на альфа- и бета-орбитали, и для оптимизации брался фуллерен с другой группой симметрии (T_d , в то время как в настоящей работе – D_2). В работе [8] исследователи рассчитали значение ширины запрещенной зоны для гипералмазов и автоинтеркалированных гипералмазов на основе C_{28} . Под гипералмазом понимается конденсированная фаза, в которой молекулы фуллеренов в решетке располагаются как атомы углерода в решетке алмаза. При этом в таких структурах имеет место процесс автоинтеркаляции – внедрения дополнительных молекул фуллеренов в полости решетки. В случае гипералмаза на основе C_{28} ширина запрещенной зоны составила 1,80 эВ, в случае автоинтеркалированного гипералмаза – 1,31 эВ. Различие в результатах в данном случае, очевидно, связано с тем, что мы рассматривали изолированную молекулу фуллерена, а авторы работы [8] – конденсированные фазы. Помимо этого, расчеты в работе выполнялись методом теории функционала плотности – сильной связи, так что можно отметить различия в методике. Тем не менее, учитывая столь значительные отличия в подходах, полученные результаты для фуллерена C_{28} можно назвать сопоставимыми. Также в работе [8] отмечалось, что при внедрении атомов металлов (Ti и Zn) исследуемые фазы проявляли металлический тип проводимости. В нашем же случае наблюдается противоположная картина – внедренные атомы металлов ухудшают проводящие свойства вещества.

В ходе настоящей работы мы получили оптимизированные структуры чистого фуллерена C_{28} и его эндодральных комплексов $Li@C_{28}$, $Na@C_{28}$ и $K@C_{28}$, рассчитали средние длины связей углерод-углерод и среднее расстояние от атомов углерода до внедренного атома металла, энергии нижней вакантной и верхней заполненной молекулярных орбиталей, ширину запрещенной зоны для каждого случая, сравнили полученные результаты с литературными, при наличии последних. Таким образом, мы можем сделать следующие выводы:

- параметры, характеризующие геометрическую структуру, увеличиваются в ряду $C_{28} < Li@C_{28} < Na@C_{28} < K@C_{28}$, что довольно типично и практически всегда наблюдается при внедрении в полость фуллерена атомов металлов;
- ширина запрещенной зоны увеличивается при внедрении в полость фуллерена атома Li, а при внедрении атомов Na или K незначительно снижается по сравнению с комплексом с Li;
- схожая закономерность наблюдается при рассмотрении энергии нижней вакантной молекулярной орбитали: значительное увеличение при внедрении Li и последующее

снижение при внедрении Na и K. Значения энергии верхней заполненной молекулярной орбитали изменяются незначительно.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ (тема “FZUU-2023-0001”).

Литература

1. Kroto, H. W. C60: buckminsterfullerene / H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley // *Nature*. – 1985. – V. 318. – P. 162-163.
2. Запороцкова И. В. и др. Исследование процесса адсорбции фуллеренов C20 на поверхности углеродных нанотрубок для создания наномеханических комплексов // *NBI-technologies*. – 2020. – Т. 14. – №. 1. – С. 37-44.
3. Spano C. E. et al. Electronic Transport Study of Bistable Cr@ C28 Single-Molecule Device for High-Density Data Storage Applications // *Proceedings of the 8th World Congress on New Technologies (NewTech'22)*. – 2022. – ICNFA 138
4. Kaur R. P., Sawhney R. S., Engles D. Electrical characterization of C28 fullerene junctions formed with group 1B metal electrodes // *Journal of Molecular Graphics and Modelling*. – 2017. – Т. 76. – С. 296-304.
5. Heidari Nezhad Janjanpour M. et al. Study of the ionization potential, electron affinity and HOMO-LUMO gaps in the small fullerene nanostructures // *Chemical Review and Letters*. – 2018. – Т. 1. – №. 2. – С. 45-48.
6. Soyarslan K. et al. An investigation into the structural, electronic, and non-linear optical properties in C_N (N= 20, 24, 26, 28, 30, 32, 34, 36, and 38) fullerene cages // *Journal of Molecular Modeling*. – 2022. – Т. 28. – №. 11. – С. 352.
7. Adjizian J. J. et al. Ab initio infrared vibrational modes for neutral and charged small fullerenes (C₂₀, C₂₄, C₂₆, C₂₈, C₃₀ and C₆₀) // *Philosophical Transactions Of The Royal Society A: Mathematical, Physical And Engineering Sciences*. – 2016. – Т. 374. – №. 2076. – С. 20150323.
8. Еняшин А. Н., Ивановский А. Л. Новые автоинтеркалированныегипералмазы C₂₈, Ti@C₂₈ и Zn@C₂₈: кристаллическая структура, упругие и электронные свойства // *Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики*. – 2007. – Т. 86. – №. 8. – С. 609-615.

ПОВЫШЕНИЕ ПРОЧНОСТНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ПОЛИКРИСТАЛЛА Ni_3Al ПУТЕМ АРМИРОВАНИЯ УНТ: МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

У.И. Янковская¹, М.Д. Старостенков¹, А.В. Маркидонов², П.В. Захаров³

¹Алтайский государственный технический университет им. Ползунова, Барнаул

²Кузбасский гуманитарно-педагогический институт Кемеровского государственного университета, Новокузнецк

³Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург
zalaevau@gmail.com

Моделирование изменений механических свойств поликристалла Ni_3Al , армированного углеродной нанотрубкой (УНТ), было проведено при растягивающей нагрузке с использованием гибридных функции при температуре 300 К. Сорость деформации композита составила 10^{-9} пс. Получены результаты, свидетельствующие о повышении прочности и пластичности в случае композита с внедренной УНТ по сравнению с образцом чистого поликристалла Ni_3Al .

Ключевые слова: поликристалл, моделирование, углеродная нанотрубка, дислокация

Успешная попытка использовать механические свойства УНТ как армирующего элемента была продемонстрирована в случае полимерных композитов с улучшенной прочностью на растяжение [1]. Это привело к экспериментам по армированию металлов (поликристаллических и нанокристаллических) с помощью УНТ, в результате чего были получены «композиты с металлической матрицей» [2, 3]. В данной работе механические свойства и механизмы разрушения композита Ni_3Al , армированного УНТ были исследованы с использованием моделирования МД в условиях одноосного растяжения.

Модель поликристалла Ni_3Al размером $20 \times 20 \times 20$ нм был создан методом Вороного с использованием AtomsK [4]. Далее в полученном образце вырезалось отверстие, в которое помещалась УНТ типа «зиг-заг» (8,0). Расстояние между атомами поликристалла и УНТ составляло 3 Å (рисунок 1).

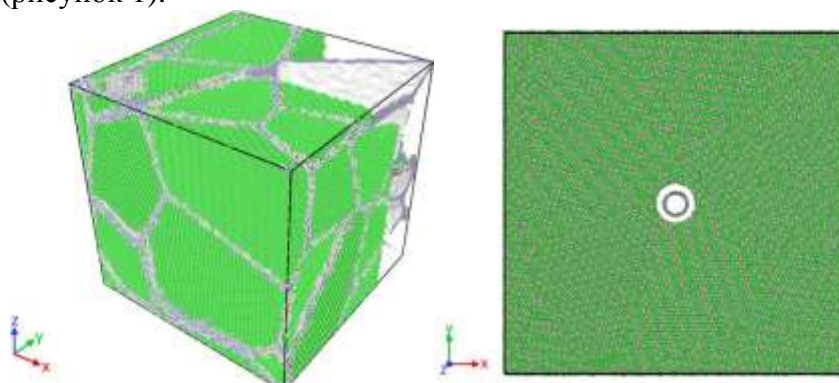


Рис. 1. Модель поликристалла Ni_3Al с внедренной УНТ

Периодические граничные условия применялись в направлениях X, Y и Z, а шаг по времени был принят равным 0,005 пс. Потенциал EAM и потенциал AIREBO были применены для взаимодействий Ni-Al и C-C соответственно. Взаимодействие Ni-C и Al-C моделировались потенциалом Леннарда-Джонса (LJ). Минимизация энергии была выполнена с использованием метода сопряженных градиентов, а последующее уравнивание было выполнено при 300 К с использованием ансамбля NPT. Релаксация структуры проводилась в течении 100000 шагов. Затем образцы подвергались одноосному растяжению в направлении Z в ансамбле NVT со скоростью деформации 10^{-9} пс.

МД-моделирование было выполнено с помощью LAMMPS [5], а постобработка с использованием OVITO [6]. Плотность дислокаций и их типы были исследованы с помощью анализа дислокаций DXA.

Для изучения механических свойств при упрочнении композита CNT-Ni₃Al кривая напряжение-деформация была разделена на составляющие композита, а именно матрицу Ni₃Al и УНТ соответственно, результаты приведены на рисунке 2.

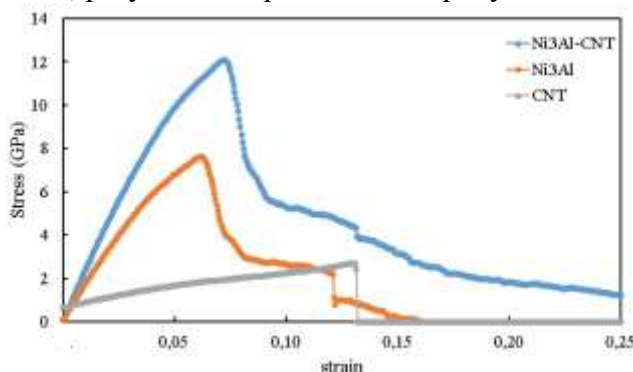


Рис. 2. Кривые напряжения-деформации в разбивке по компонентам поликристалла Ni₃Al с внедренной УНТ.

В результате моделирования было установлено, что модуль Юнга и предел текучести увеличиваются при армировании композита УНТ. Процент улучшения модуля упругости ~13% при температуре 300 К по сравнению с чистым поликристаллом Ni₃Al; увеличение предела текучести составляет ~20%.

Основное значение для механического поведения композита играют частичные дислокации Шокли и дислокации скольжения [7]. Было отмечено, что на начальных стадиях растягивающей деформации плотность как частичных дислокаций Шокли, так и дислокации скольжения сначала остается почти постоянной, затем увеличивается при деформации около 13%.

Данное исследование, основанное на моделировании МД, показало, что УНТ является хорошим армирующим элементом для повышения прочности и задержки разрушения при растяжении для поликристалла Ni₃Al. Аналогичные результаты нами получены для армирования монокристалла Pt₃Al [8]. Частичные дислокации Шокли вносят ощутимый вклад в деформацию. Благодаря включению УНТ плотность дислокаций выше, чем в чистом поликристалле Ni₃Al.

Литература

1. G. Lee, M. Sung, J.H. Youk, J. Lee, W.R. Yu // Improved tensile strength of carbon nanotube-grafted carbon fiber reinforced composites / *Compos. Struct.* 2019. № 220. pp. 580-591.
2. H.J. Choi, D.H. Bae // Strengthening and toughening of aluminum by single-walled carbon nanotubes / *Mater. Sci. Eng. A.* 2011. 528 (6). pp. 2412–2417.
3. A. Agarwal, S.R. Bakshi, D. Lahiri // *Carbon Nanotubes: Reinforced Metal Matrix Composites* / CRC Press. Boca Raton. 2018.
4. P. Hirel // Atomsk: a tool for manipulating and converting atomic data files / *Comput. Phys. Commun.* 2015. № 197. p. 212–219.
5. S. Plimpton // Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics / *J. Comput. Phys.* 1995. №117 (1). p. 1–19.
6. A. Stukowski // Visualization and analysis of atomistic simulation data with OVITO—the Open Visualization Tool / *Model. Simul. Mater. Sci. Eng.* 2009. №18 (1). p. 015012.
7. Шейнерман А. Г. Механические свойства металломатричных композитов с графеном и углеродными нанотрубками // *Физика металлов и металловедение.* 2022. Т. 123. № 1. С. 69-92
8. Yankovskaya, U.I., Korznikova, E.A., Korpusova, S.D., Zakharov, P.V. Mechanical Properties of the Pt-CNT Composite under Uniaxial Deformation: Tension and Compression // *Materialsthis link is disabled*, 2023, 16(11), 4140

Научное издание

**ФИЗИКА И ТЕХНОЛОГИЯ
ПЕРСПЕКТИВНЫХ МАТЕРИАЛОВ – 2023**

(PHYSICS AND TECHNOLOGY OF ADVANCED MATERIALS – 2023)

*Сборник трудов
Международной конференции
(г. Уфа, 2 – 6 октября 2023 г.)*

*За достоверность информации, изложенной в статьях,
ответственность несут авторы.
Статьи публикуются в авторской редакции*

Подписано в печать 18.09.2023 г. Формат 60x84/8.
Усл. печ. л. 24,15. Уч.-изд. л. 25,2.
Тираж 300 экз. (1-й завод 25 экз.). Изд. № 81. Заказ 243.

*Редакционно-издательский центр
Уфимского университета науки и технологий
450008, Башкортостан, г. Уфа, ул. Карла Маркса, 12.*

*Отпечатано в отделе полиграфии
редакционно-издательского центра
Уфимского университета науки и технологий
450008, Башкортостан, г. Уфа, ул. Карла Маркса, 12.*